

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Neues Handwörterbuch der Chemie

auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling
herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie

...

Elementaranalyse - Kyrtolith

Fehling, Hermann Christian von

1878

H

Die Gyrophoraflchte enthält nach Wittstein (I) 3,0 Proc., nach Knop (II) 4,3 Proc. Asche¹⁾; diese enthält in 100 Thln.:

	I	II		I	II
Kali	12,02	11,33	Thonerde . . .	4,07	8,00
Natron	0,21	—	Schwefelsäure .	1,72	6,67
Kalk	5,64	0,72	Phosphorsäure .	8,58	7,63
Magnesia	2,69	1,58	Kieselsäure . .	59,61	60,46
Eisenoxyd	1,03	2,81	Kohlensäure . .	2,31	—
Manganoxyd . . .	5,47?	—	Chlornatrium .	0,63	—

Gytge heisst in Norwegen ein in der Nähe der Küste sich findender Meeres-schlamm, der neben Sand und Thon (73,8 Proc.) organische Substanzen (9,9 Proc.) und in Wasser und in Salzsäure lösliche Mineralsubstanzen (16,3 Proc.) enthält (A. und H. Strecker²⁾. Fg.

H.

Haar s. unter Haut.

Haaramethyst ist Amethyst mit eingewachsenen faserigen Krystallen des Pyrrhosiderit.

Haarkies syn. Millerit.

Haarröhrchenanziehung syn. Capillarität s. Bd. II, S. 388.

Haarsalz, Haarvitriol ist faseriger Epsomit, Keramhalit und Halotrichit.

Haarsteine wurden Bergkrystalle genannt, welche Einschlüsse faseriger Kry-stalle enthalten.

Haarzeolith ist feinfaseriger Natrolith, Mesolith oder Skolezit.

Hämacyanin s. Bd. II, S. 112.

Hämaphäin, Blutbraun s. Bd. II, S. 112.

Hämatein s. unter Hämatoxylin.

Hämatin s. unter Blut (Bd. II, S. 111).

Hämatin syn. Hämatoxylin.

Hämatinamid s. unter Hämatoxylin.

Hämatinon. Eine von den Alten zu Mosaiken und Prunkgefäßen angewendete schön rothe Glasmasse, deren schon Plinius³⁾ erwähnt, deren Darstellung aber unbekannt blieb, bis es Pettenkofer⁴⁾ gelang, diese Glasmasse darzustellen, indem er 1000 Thle. Kieselerde, 110 Thle. Kalk, 10 Thle. Magnesia (*Magn. usta*), 330 Thle. Bleioxyd und 500 Thle. Soda zusammenschmolz. Zu dem geschmolzenen weissen Glase werden 250 g Kupferhammerschlag und 20 g Eisenhammerschlag und zuletzt etwas Kohle zugesetzt; die geschmolzene Masse wird längere Zeit stark erhitzt, worauf sie der sehr langsamen Abkühlung überlassen wird. Nach Kayser⁵⁾ wird das Glas leicht durch Reduction des Bleioxyds zu metallischem Blei bräunlich bis schwärzlich gefärbt; er nimmt daher statt Bleioxyd Borax nach folgenden Verhältnissen: 600 Thle. reinen Quarzsand, 100 Thle. calcinirte Soda, 100 Thle. gebrannten Borax, 100 Thle. Kupferoxyd und 30 Thle. Eisenoxyduloxyd. Fg.

Hämatinsalpetersäure syn. Pikraminsäure s. unter Trinitrophenol.

¹⁾ Wittstein, Arch. Pharm. [2] *III*, S. 14; Knop, Jahresber. d. Chem. 1865, S. 641. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. *95*, S. 186. — ³⁾ Historia natur. Lib. XXXVI, 67. — ⁴⁾ Dingl. pol. J. *107*, S. 78; *145*, S. 122. — ⁵⁾ Chem. Centr. 1876, S. 109.

Hämatit, hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch; Grundgestalt ein Rhomboëder R mit dem Endkantenwinkel = 86° , isomorph mit Korund. Die meist aufgewachsenen Krystalle sehr mannigfach ausgebildet, mit rhomboëdrischem, tafelfartigem oder pyramidalem Habitus, zeigen ausser R , stumpfere und spitzere Rhomboëder, die beiden Prismen ∞R und $R\infty$, die Basisflächen, die diagonale Pyramide $\frac{4}{3}P2$ mit den Endkanten = 128° und den Seitenkanten = $122^\circ 24\frac{1}{2}'$ u. a. Die in Drusenräumen aufgewachsenen Krystalle (der sog. Eisenglanz, Glanzeisenerz) einzeln oder gruppirt, die tafelfartigen rosetten- oder wulstförmig (die sog. Eisenrosen aus der Schweiz). Undeutlich krystallisirt bei lamellarer Bildung als Krystallblätter bis zu den feinsten Schüppchen herab (Eisenglimmer), die eingewachsen oder aufgewachsen, als Ueberzüge oder Anfüge (Eisenrahm) vorkommen. Ausser krystallisirt krystallinische derbe Massen mit krystallinisch-körniger, meist feinkörniger Absonderung (Rotheisenerz) bis ins Dichte übergehend, oder krystallinisch-blätterige bis schuppige Massen bildend (als Schiefer Eisenglimmerschiefer genannt), faserig (Blutstein), gewöhnlich dabei staktitisch, traubig, nierenförmig, zum Theil dabei mit krummschaliger, der äusseren Form entsprechender Absonderung; dicht (Rotheisenerz, Rotheisenstein) bis erdig (Rotheisenoher, Röthel).

Unvollkommen spaltbar parallel $0R$ und R , Bruch muschelrig, uneben, splittetrig, erdig. Eisenschwarz oder dunkel stahlgrau und dabei metallisch glänzend (der krystallisirte, Eisenglanz genannte) bis röthlichgrau, bräunlichroth, blut- bis kirschroth (der erdige), der schwarze oft bunt angelauten; metallisch- bis halbmetallisch glänzend, schimmernd bis matt, undurchsichtig, nur sehr dünne Krystallblättchen bisweilen roth durchscheinend. Strichpulver dunkel röthlichbraun bis kirschroth. Hat $H. = 6,5$ bis $5,5$ und spec. Gew. = $5,1$ bis $5,3$, ist selten etwas magnetisch. Fe_2O_3 , bisweilen etwas titanhaltig, $FeO \cdot TiO_2$ als Stellvertreter des Eisenoxyds oder TiO_2 als Beimengung enthaltend. In Säuren langsam löslich; vor dem Löthrohre unschmelzbar, in der Reductionsflamme magnetisch, die rothen Abänderungen dabei schwarz werdend.

Als Basanomelan trennte F. v. Kobell*) die sog. Eisenrosen, eigenthümliche rosettenförmige bis wulstige Gruppen tafelförmiger Krystalle, welche bei geringem wechselnden Gehalt an Titansäure fast schwarzes Strichpulver zeigen, im Uebrigen sich nicht von Hämatit unterscheiden. — Unreine Varietäten des dichten bis erdigen Hämatit enthalten besonders thonige oder kieselige Beimengung, wodurch sie in die rothen Thoneisensteine oder Kieseisensteine übergehen. Kt.

Hämatogen s. Blutbilder oder Eiweissstoffe (Bd. II, S. 1137).

Hämatoglobulin, **Hämatoglobulin** syn. Hämoglobin.

Hämatoidin s. unter Blut (Bd. II, S. 112).

Hämatokonit ist durch Rotheisenoher gefärbter Calcit.

Hämatokrystallin s. Hämoglobin.

Hämotosin nannten Chevreul und Lecanu den Blutfarbstoff, das Hämatin s. Bd. II, S. 111. Hämotosin nennen Paquelin u. Jolly**) den eisenfreien Blutfarbstoff, den sie durch Lösen des Farbstoffs in Essigsäure und Citronsäure, Verdünnen mit Wasser, längeres Sieden und Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak darstellen.

Hämatoxylin. Das Chromogen des Campechenholzes oder Blauholzes (von *Hämatoxylon Campechianum*), von Chevreul zuerst beobachtet und Hämatin, von Leblanc Chryshämatin genannt; zuerst von Erdmann¹⁾, dann von Hesse²⁾ und von Reim³⁾ untersucht. Seine Formel = $C_{16}H_{14}O_6$. Nach Reim³⁾ gehört Hämatoxylin zu den aromatischen Verbindungen.

Hämatoxylin ist im Blauholz enthalten, und findet sich darin zuweilen in krystallinischen Massen, besonders im Blauholzextract.

Zur Darstellung von Hämatoxylin wird der Blauholzextract des Handels mit hinreichend Quarzsand gemengt wiederholt mit 5 bis 6 Thln. wasserhaltendem

*) J. pr. Chem. 14, S. 411. — **) Compt. rend. 79, p. 918; Dt. chem. Ges. 1874, S. 1549.

Hämatoxylin: 1) Erdmann, J. pr. Chem. 36, S. 205. — 2) Hesse, Ann. Ch. Pharm. 109, S. 332. — 3) Reim, Dt. chem. Ges. 1871, S. 329. — 4) Ebend. 1874, S. 1535. —

5) Wagner, Dingl. pol. J. 223, S. 633. — 6) Weselsky, Ann. Ch. Pharm. 170, S. 100.

7) Schützenberger u. Paraf, Jahresber. d. Chem. 1862, S. 495; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, S. 42. — 8) Ann. Ch. Pharm. 178, S. 98. — 9) Chem. Centr. 1874, S. 807.

— 10) Ebend. 1863, S. 830. — 11) Zeitschr. anal. Chem. 1863, S. 423.

Aether ausgezogen, der Aether wird abdestillirt und der syrupsdicke Rückstand mit etwas Wasser gemischt in eine lose bedeckte Schale gebracht; die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Papier abgepresst, und dann aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefeliger Säure oder saurem schwefligsauren Ammoniak umkrystallisirt. Aus 1000 g Blauholzextract werden 100 bis 120 g Hämatoxylin erhalten.

Die Krystalle von Hämatoxylin enthalten 3 At. oder 1 At. H_2O . Aus einer übersättigten Lösung scheiden sich beim längeren Stehen bei Abschluss von Luft farblose oder hellgelbe rhombische Krystalle $C_{16}H_{14}O_6 \cdot H_2O$ ab, die an der Luft nicht verwittern, bei 100^0 bis 120^0 aber alles Krystallwasser verlieren. Aus einer nicht zu concentrirten Lösung scheidet sich Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3 H_2O$ oft in gelblichen oder weissen Krystallen ab, die in trockner Luft oder im Vacuum verwittern, schnell auf 100^0 erhitzt schmelzen und bei 100^0 bis 120^0 alles Krystallwasser verlieren ²⁾.

Hämatoxylin schmeckt stark und anhaltend süßholzartig, nicht bitter oder herbe; es löst sich wenig in kaltem reichlicher in heissem Wasser; es löst sich leichter in Alkohol als in Aether, und krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung erst auf Zusatz von etwas Wasser ¹⁾. Die wässrige Lösung hat das molekulare Drehungsvermögen = $+ 92^0$.

Hämatoxylin löst sich in heisser wässriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron und scheidet sich beim Erkalten als weisses amorphes Hämatoxylin ab. Krystallisirtes Hämatoxylin löst sich in gesättigter Boraxlösung leichter als in Wasser; in der Wärme löst es sich in grosser Menge, die Flüssigkeit ist dann bläulich fluorescirend und reagirt neutral; es bilden sich beim Verdampfen keine Krystalle, und Alkohol oder Aetherweingeist fällt die Lösung nicht. Wird die concentrirte Hämatoxylin-Boraxlösung mit etwas Säure versetzt, so erstarrt sie rasch zu einem Krystallbrei. Wird dagegen die Lösung mit gelöstem Chlornatrium, Chlorkalium, Salmiak oder Ammoniumbisulfid versetzt, so scheidet sich das Hämatoxylin amorph in kugelförmigen Massen ab, die sich nach dem Umrühren zu seideglänzenden fadenförmigen Massen vereinigen.

Auch aus der Lösung des Hämatoxylin in phosphorsaurem Natron scheidet es sich auf Zusatz von Chlorkalium und einigen anderen Salzen amorph ab. Das amorphe Hämatoxylin löst sich leicht in kochendem Wasser oder Weingeist, und scheidet sich beim Erkalten wieder amorph ab; wird die kochende Lösung nur mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, oder wird die kochende Lösung mit saurem schwefligsauren Ammoniak einige Zeit gekocht, so bilden sich Krystalle von Hämatoxylin ²⁾, gewöhnlich mit 1 At. H_2O .

Hämatoxylin verkohlt beim Erhitzen; es färbt sich am Licht röthlich; im trocknen Sauerstoff und bei Ausschluss von Ammoniak verändert es sich nicht; in Berührung mit Feuchtigkeit und Alkali nimmt es leicht Sauerstoff auf, und färbt sich bräunlich oder roth. Wird es in ammoniakfreier Luft in einer Platinschale gekocht, so färbt es sich nur bräunlichgelb; im Glase gekocht färbt es sich durch das Alkali des Glases sogleich purpurroth (Maschke ⁴⁾).

Bei Gegenwart von Wasser und Ammoniak färbt es sich roth und löst sich mit rosenrother oder purpurrother Farbe in Wasser (s. Hämatein-Ammoniak S. 545).

Manganhyperoxyd, Eisen und Nickeloxyd färben das Hämatoxylin violett, Bleihyperoxyd gelbbraun; die Salze von Uebermangansäure, Chromsäure und Vanadsäure bilden tief blauschwarze Dinten ⁵⁾.

Wird die Lösung von Hämatoxylin in Aether mit wenig Salpetersäure versetzt, so bildet sich Hämatein (s. S. 544); beim längeren Kochen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure ³⁾.

Bei Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Phosphorchlorid etc. bilden sich schmierige oder harzartige Producte. Selbst beim längeren Kochen mit Salzsäure wird es nicht zersetzt.

Bei Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd ⁶⁾ entsteht Hämatein (s. S. 544). Hämatoxylin reducirt alkalische Kuperlösung sowie Silbersalze in der Kälte, Goldchlorid sowie Quecksilberoxyd erst beim Erwärmen. Es reducirt Quecksilberchlorür und Platinchlorid nicht. Beim Erwärmen mit wenig Eisenalaun bildet sich ein schwarzvioletter Niederschlag, Hämatein und Eisenoxyduloxyd enthaltend, der sich in überschüssigem Eisenalaun mit tief violetter Farbe löst ¹⁾.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat ³⁾ bildet sich Essigsäure und Pyrogallol $C_6H_6O_3$. Durch Natriumamalagam oder durch Zink und Schwefelsäure wird das Hämatoxylin nicht verändert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet sich eine geringe Menge eines krystallinischen in einer öligen Flüssigkeit suspendirten Körpers ³⁾.

Hefe zersetzt beim längeren Stehen in wässrigerer Flüssigkeit bei 30^0 einen kleinen Theil des Hämatoxylin, Hämatein bildend.

Chloracetyl wirkt leicht auf Hämatoxylin ein unter Entwicklung von Salzsäure; durch Eindampfen auf dem Wasserbad, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Flocken aus Alkohol oder Essigsäure wird

Hexacetyl-Hämatoxylin $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_6$ in feinen seidglänzenden Krystallen erhalten, die sich trocken an der Luft nicht merkbar verändern, feucht rasch sich färben⁸⁾.

Chlorbenzoyl wirkt in ähnlicher Weise auf Hämatoxylin ein; das Product ist ein wenig gefärbter harzartiger spröder Körper, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, daher schwierig zu reinigen ist³⁾.

Wird Hämatoxylin bei Luftabschluss 48 Stunden lang mit concentrirtem wässerigen Ammoniak auf 100° erhitzt, so wird die zuerst violette Lösung weissgelb; es scheidet sich farbloses Hämatoxylinamid $C_{16}H_{14}O_6 \cdot N_2H_6$ (?) ab, es löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether; aus der Lösung in Salzsäure wird es durch Ammoniak in weissen Flocken gefällt; an der Luft färbt es sich rasch violett. Es enthält Stickstoff, aber nicht als Ammoniak⁷⁾.

Luftfreie Lösungen werden durch Barytwasser oder Bleiessig weiss gefällt, bei Gegenwart von Luft färben sich die Niederschläge bald blau, allmählig dunkelblau. Zinnchlorür fällt die Lösung von Hämatoxylin rosenroth, Kupfersalze geben grünlichgraue Niederschläge, die sich bald dunkelblau färben, und getrocknet bronzenfarben und metallglänzend erscheinen. Alaumlösung fällt gelöstes Hämatoxylin nicht, aber färbt die Lösung helloth. Eine Lösung von Hämatoxylin in Natronlauge giebt mit Thonerde-Natron einen starken in Natronlauge unlöslichen Niederschlag.

Reines Hämatoxylin ist in wässriger Lösung ein empfindliches Reagens auf Ammoniak und überhaupt auf Alkalien; die wässrige Lösung in einem Glase gekocht färbt sich bald durch das Alkali des Glases blau⁴⁾; Maschke⁹⁾ benutzt es daher auch als Indicator beim Titriren von Alkalien. Nach Wildenstein¹⁰⁾ dient es als Reagens auf Alkalien und Erdalkalien, ganz besonders auf Ammoniak und auf verschiedene Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn, Antimon und Eisen; er benutzt hierzu Spähne aus dem Innern von Blauholz, kocht diese mit Wasser aus, oder extrahirt mit Alkohol und färbt mit der Lösung durch Auswaschen mit Salzsäure und danach mit Wasser gereinigtes Filtrirpapier. Aehnlich stellt Realing¹¹⁾ ein sehr empfindliches Reagenspapier dar.

H ä m a t e i n .

Das Umsetzungsproduct des Hämatoxylins unter Einwirkung von Luft und bei Gegenwart einer Base. Von Erdmann¹⁾ entdeckt, von Hesse weiter untersucht; nach Erdmann $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 100° getrocknet), nach Hesse $C_{16}H_{10}O_5$ (bei 130° getrocknet). Benedikt⁸⁾ hält es für stickstoffhaltend und giebt ihm die Formel $(C_{16}H_{13}O_6)_{1/3} \cdot N$. Es bildet sich beim Erhitzen von wässrigem Hämatoxylin mit Ammoniak bei Zutritt von Luft, sowie bei Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Hämatoxylin (Weselsky⁶⁾).

Zur Darstellung von Hämatein löst Hesse²⁾ 10 bis 12 g Hämatoxylin in einer Digerirflasche in einer unzureichenden Menge Ammoniak, filtrirt die Lösung in einer flachen Porzellanschale, wo sie einige Tage lose zugedeckt stehen bleibt, während von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zugesetzt wird, so dass die Flüssigkeit immer danach riecht. Nach 2 bis 3 Tagen haben sich kleine Krystalle von Hämatein-Ammoniak gebildet; die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystalle werden mit etwas kaltem Wasser abgespült und zwischen Papier abgepresst; durch Trocknen und Erhitzen auf 130° wird reines Hämatein erhalten. Oder man zersetzt die Ammoniakverbindung mit Essigsäure, löst den Niederschlag in kochendem Wasser, worauf beim Verdampfen Hämatein sich in Blättchen abscheidet.

Wird eine Lösung von Hämatoxylin in 50 Thln. Aether mit wenig Salpetersäure versetzt, so bleiben beim Verdampfen kleine braunrothe Krystalle von Hämatein $C_{16}H_{12}O_6 \cdot 3 H_2O$ (Reim³⁾).

Das aus der Ammoniakverbindung durch Essigsäure gefällte Hämatein ist eine braunrothe Masse; nach dem Trocknen ist es dunkelgrün metallisch glänzend, beim Zerreiben giebt es ein rothes Pulver. Durch Erhitzen der Ammoniakverbindung dargestellt ist es ein schwarzviolettes sehr hygroskopisches Pulver mit grünlichem Schimmer. Es löst sich langsam in kaltem, leichter in heissem Wasser mit gelbbrauner Farbe; beim Verdampfen der Lösung bilden sich an der Oberfläche rothbraune Krystallkörner oder grünliche metallglänzende Blättchen; die stark concentrirte Lösung erstarrt zu einer rothbraunen Gallerte, in welcher sich mikroskopische Schüppchen erkennen lassen.

Hämatein löst sich in Alkohol mit rothbrauner Farbe; in Aether nur wenig mit bernsteingelber Farbe.

In wässrigem Ammoniak löst es sich mit prachtvoller Purpurfarbe. In einer Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak löst es sich beim Kochen vollständig auf zu einer ganz klaren Lösung²⁾.

Hämatein ist nicht flüchtig, beim Erhitzen wird es verkohlt. Mit Salpetersäure giebt es eine purpurrothe bald gelb werdende Lösung; in wässriger Schwefelsäure oder Salzsäure löst es sich mit rother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht. Die Lösungen in Kali oder wässrigem Ammoniak färben sich an der Luft braun und scheiden braune amorphe Substanzen ab; daher bei der Bildung des Hämatein aus Hämatoxylin und Ammoniak die Lösung nicht zu lange stehen darf.

Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wird die Lösung von Hämatein entfärbt, beim Verdunsten an der Luft wird die Lösung wieder roth. Bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, oder besser beim Erhitzen mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung bildet sich wieder Hämatoxylin³⁾.

Hämatein verbindet sich mit Basen zu blau, violett oder roth gefärbten Verbindungen, die an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und dann braune amorphe humusähnliche Producte liefern.

Hämatein-Ammoniak, $C_{16}H_{10}O_6(NH_4)_2$ nach Erdmann; $C_{16}H_9O_5 \cdot NH_4 + 4H_2O$ nach Hesse. Bildet ein violettschwarzes körniges Pulver, aus durchsichtigen violetten mikroskopischen Säulen bestehend; es löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe, in Weingeist mit braunrother Farbe; die Lösung verliert beim Verdunsten Ammoniak. Das trockne Hämatein-Ammoniak verliert schon im Vacuum neben Wasser Ammoniak; bei 130° getrocknet bleibt reines Hämatein zurück. Die wässrige Lösung wird durch die Chloride von Kalium, Natrium oder Ammonium amorph gefällt. Mit saurem schwefligsauren Ammoniak versetzt bildet es eine Gallerte, die sich beim Kochen mit gelber Farbe löst.

Hämatein-Ammoniak giebt mit Chlorbarium einen purpurrothen an der Luft braun werdenden Niederschlag, mit wenig Alaunlösung giebt es einen violetten Niederschlag, mit überschüssiger Alaunlösung eine dunkelviolette Lösung. Mit Eisenchlorid giebt es einen violetten, mit Eisenaun einen schwarzen Niederschlag. Mit Wismuthsalz, Zinksalz und Zinnchlorür giebt es einen violetten Niederschlag.

Mit Bleizucker giebt Hämatein-Ammoniak einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich beim längeren Auswaschen zersetzt, und danach die Zusammensetzung $(C_{16}H_9O_5)_2 \cdot Pb + PbO$ oder $(C_{16}H_9O_5)_2 \cdot Pb + 2PbO$ zeigt¹⁾. *Fg.*

Hämin syn. Chlorwasserstoff-Hämatin s. Bd. II, S. 112.

Hämochromogen s. unter Blut (Bd. II, S. 111).

Hämocyanin und **Hämophän** (Blutbraun) s. unter Blut (Bd. II, S. 112).

Hämocyanin nennt Fredericq*) einen Eiweisskörper, nach ihm die einzige Colloidsubstanz im Blute von *Octopus vulgaris*, welche sich dadurch auszeichnet, dass sie in Berührung mit Sauerstoff sich blau färbt, welche Färbung im Vacuum wieder verschwindet; dieser Farbstoff enthält nach Fredericq als wesentlichen Bestandtheil Kupfer vielleicht in gleicher Weise wie das Hämoglobin Eisen enthält. *Fg.*

Hämoglobin s. Blutfarbstoffe (Bd. II, S. 109).

Hämolutein syn. Lutein s. unter Ei (Bd. II, S. 1042).

Häring. Das Fleisch der gesalzenen Häringe enthält in 100 Thln. = 19,0 Eiweisskörper, 16,7 Fette, 17,2 Salze (davon 15,1 Chlornatrium) und 47,1 Wasser. Limpricht**) schied aus dem Fleisch der Häringe eine Säure ab, deren Salze in äusseren Eigenschaften den inosinsauren Salzen ähnlich sind, aber eine andere Zusammensetzung zeigten; das Barytsalz = $C_{13}H_{17}N_{10}O_{14} \cdot Ba$.

Die Häringslake enthält nach Girardin und E. Marchand***) in 1 Liter 318,2g Trockensubstanz; 100 Thle. der Lösung enthalten:

25,51 Chlornatrium	0,58 Ammoniaklactat
0,57 Natronsulfat	1,08 Trimethylaminlactat
0,10 Kalkphosphat	0,19 Albumin
0,19 Ammoniakphosphat	1,51 lösliche organ. Substanz
0,35 Trimethylaminphosphat	1,73 unlösl. " "

Wegen seines Gehaltes an Phosphorsäure und an Ammoniak wird die Lake in Frankreich besonders als landwirthschaftlicher Dünger verwendet. Das aus

*) Compt. rend. 87, p. 996. — **) Ann. Ch. Pharm. 133, S. 301. — ***) Compt. rend. 50, p. 275.

der Lauge bei der Destillation mit Kalkhydrat, Neutralisiren des Destillats mit Salzsäure und Abdampfen erhaltene Salz enthält in 100 Thln. = 30,2 Chlorammonium, 69,8 Chlorhydrat von Trimethylamin. Fg.

Härte ist der Widerstand, welchen ein fester Körper zeigt, wenn man ihn mit einem Messer oder mit einer Stahlnadel oder mit einem anderen festen Körper zu ritzen versucht, wobei sich grosse Unterschiede zeigen. Um die relative Härte der Minerale gradweise bezeichnen zu können, hat man zehn verschiedene harte Minerale ausgewählt, welche in aufsteigender Ordnung mit Zahlen bezeichnet werden. Dieselben sind: 1) Talk, 2) Gyps, 3) Kalkspath, 4) Fluorit, 5) Apatit, 6) Orthoklas, 7) Quarz, 8) Topas, 9) Korund und 10) Diamant. Diese von Mohs aufgestellte Härteskala hatte ursprünglich als zweiten Grad das Steinsalz, wofür später der Gyps gewählt wurde, weil das Steinsalz als hyroskopische Substanz in feuchter Luft nicht constant dieselbe Härte wie in trockner Luft zeigt. Durch das Ritzen mit den Gliedern der Härteskala bestimmt man, ob ein Mineral dieselbe Härte hat, wie ein Glied der Härteskala und bezeichnet sie dann mit der Zahl der Reihe, z. B. Härte = 5, d. h. das Mineral hat dieselbe Härte wie der Apatit. Liegt die Härte zwischen zwei Gliedern der Skala, so schreibt man z. B. 5,5, wenn sie zwischen der des Apatit und des Orthoklas liegt. Die Anwendung weiterer Decimalen ist nicht praktisch, zumal nicht alle Vorkommnisse derselben Species gleiche Härte haben. Deshalb wählt man auch Krystalle oder Krystallstücke aus, um ein möglichst gleiches Maass zu haben, wenn man mit Gliedern der Härteskala die Härte bemessen will. Verbesserungen in dieser an sich nicht sehr genauen Bestimmung wurden mehrfach versucht, so z. B. von Breithaupt, welcher eine 12gliedrige Härteskala aufstellte, zwischen 2. und 3. der Mohs'schen Skala den Glimmer von Zinnwald und zwischen 5. und 6. den Sodalith einschob. Doch wurde diese Vermehrung der Skalaglieder nicht allgemein eingeführt, weil sie zu Verwechslungen führen musste. Selbst fein ausgedachte Instrumente, sogenannte Sklerometer, konnten die einfache zehntheilige Härteskala nicht verdrängen, weil die Schwierigkeiten sich mehrten und die praktische Verwerthung solcher Bestimmungen sie nicht wesentlich verbesserte. In älterer Zeit bediente man sich meist des Messers, indem man mit einem guten stählernen Taschenmesser ritzte, wobei man durch Uebung die Härten von 6. abwärts abschätzen konnte, sich auch des Fingernagels bediente, um die niedrigen Härten bis 2,5 hinauf zu bestimmen. Minerale über 6. geben am Feuerstahle Funken, die bis 8. werden von einer englischen Feile angegriffen. Kl.

Hafer, *Avena sativa*. Von dieser Pflanze werden sehr verschiedene Varietäten cultivirt. Im Durchschnitt kommen etwa 37 Thle. Körner auf 63 Thle. Stroh. 100 Gew.-Thle. Körner geben ungefähr 66 bis 78 Mehl auf 34 bis 22 Hülsen. Nach Norton¹⁾ sollte das Mehl einen eigenthümlichen Proteinkörper enthalten, das Avenin, nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von Legumin und Pflanzenschleim²⁾ (s. Bd. II, S. 1156). Nach Ritthausen³⁾ enthält der Hafer wenig Gliadin, hauptsächlich dem Legumin sich ähnlich verhaltendes Pflanzencasein.

v. Bibra²⁾ fand in zwei Sorten Hafermehl aus dem Spessart mit 3,02 und 2,47 Proc. Stickstoffgehalt:

Albumin	1,2	1,5	Zucker	2,2	2,2
Pflanzenleim	3,2	3,0	Fett	5,7	6,8
Pflanzencasein	0,15	0,17	Stärke	58,1	59,0
Unlös. Proteinsubstanz	14,8	11,4	Wasser	11,7	12,3
Gummi	2,6	3,5			

Norton⁴⁾ fand in bei 100⁰ getrocknetem und enthülstem schottischen Hafer:

Casein	15,7	16,3	Gummi	2,1	2,3
Eiweiss	0,5	2,1	Fett	5,4	7,4
Kleber	2,5	1,5	Alkalische Salze	2,8	1,8
Stärkmehl	65,2	65,6	Wasser	—	—
Zucker	4,5	0,8			

Nach Poggiale⁵⁾ enthalten 100 Thle. geschälter Hafer: 11,2 Proteinstoffe, 61,9 Stärke und Dextrin, 6,1 Fett, 3,5 Faser, 3,1 Asche und 14,2 Wasser.

Hafer: 1) Jahresber. d. Chem. 1847, S. 1848. — 2) Kreussler, Chem. Centr. 1869, S. 109; v. Bibra, Die Getreidearten und das Brot. Nürnberg 1860, S. 324; Wagn. Jahresber. 1859, S. 316. — 3) Ritthausen, Die Eiweisskörper, S. 135. — 4) Chem. Centr. 1857, S. 682. — 5) Ebend. 1856, S. 753. — 6) Dingl. pol. J. 210, S. 477. — 7) Jahresber. 1850, S. 661. — 8) Ann. ch. phys. [4] 8, p. 320. — 9) Pharm. Centr. 1847, S. 486, 482.

Dujardin-Beaumetz und Hardy⁶⁾ erhielten aus 100 Thln. Hafermehl: 11,7 Proteinkörper, 64,0 Stärke, 7,5 Fett, 7,6 Cellulose, 8,7 Wasser, 1,5 Asche und 0,013 Eisen (Boussingault).

Lufttrockner Hafer enthält im Mittel 11,8 bis 16,4 Wasser in 100 Thln.

Nach den Bestandtheilen in Hauptgruppen getheilt, enthält getrockneter Hafer:

Proteinstoffe	15,6	18,0	13,7
Stärke und Gummi	63,6	77,8	64,6
Faser	17,0		21,7
Asche	3,8	4,1	

Das Verhältniss der Hülsen zum Mehl wechselt von 22 Hülsen auf 78 Mehl bis 34 Hülsen auf 66 Mehl.

Getrocknete Haferkörner geben 2,5 bis 4,2; im Mittel 3,6 bis 3,7 Proc. Asche. In 100 Thln. Asche sind gefunden:

	1	2	3	4	5	6	7
Kali	14,8	15,9	17,4	13,1	18,8	10,3	3,5
Natron	0,8	1,7	0,8	3,0	7,4	13,2	5,6
Kalk	4,2	4,0	3,5	3,8	5,3	5,0	11,8
Magnesia	6,1	6,3	6,5	4,9	6,2	7,2	5,3
Eisenoxyd	0,4	2,0	0,5	1,3	0,7	1,0	2,0
Schwefelsäure	2,2	1,9	0,4	1,9	2,0	1,2	2,8
Kieselsäure	47,8	41,7	42,6	49,5	38,1	40,0	60,6
Phosphorsäure	23,6	26,2	28,2	25,4	20,6	20,7	4,7

1 u. 2 Hopeton-Hafer von Thonboden und von Sandboden, 3 u. 4 Kartoffelhafer von Thonboden und von Sandboden von Way und Ogston⁷⁾, 5 und 6 weisser und schwarzer Hafer von E. Marchand⁸⁾. Die Haferspreu⁸⁾ enthält 7,4 bis 9,2 Proc. Asche und darin die unter 7 gegebenen Bestandtheile.

Das Stroh des Hafers ist nicht näher untersucht; 100 Thle. enthalten 3,0 bis 3,9 Asche; diese enthält in 100 Thln. (1, 2, 3 nach Way und Ogston, 4 und 5 nach Marchand):

	1	2	3	4	5
Kali	21,7	20,6	16,1	21,1	14,7
Natron	2,6	3,2	—	0,8	1,4
Kalk	8,6	7,5	4,9	14,8	9,6
Magnesia	5,5	3,6	2,3	6,9	3,7
Eisenoxyd	1,1	0,5	2,7	2,2	1,1
Schwefelsäure	2,2	3,4	4,4	2,7	3,5
Kieselsäure	49,5	45,7	53,4	31,8	54,0
Phosphorsäure	5,3	7,0	2,9	20,6	3,1
Chlor	—	—	—	11,2	9,3

Norton⁹⁾ hat eine umfassende Untersuchung über den Aschengehalt und Wassergehalt der einzelnen Pflanzentheile in den verschiedenen Stadien des Wachstums der Haferpflanze gegeben: 100 Thle. reifer und trockner Blätter enthalten 20,9 bis 22,1 Asche; die Halme 6,6 bis 8,3 Asche; die Knoten der Halme 10,4 bis 11,3 Asche; die Spreu 21,1 bis 27,5 Asche; die Körner 3,5 bis 4,0 Asche.

100 Thle. Asche der verschiedenen Theile des Hopeton-Hafers nach Norton enthalten: 1 die Körner, 2 die Schalen, 3 Spreu, 4 Blätter, 5, 6 und 7 oberer, mittlerer und unterer Theil des Strohs.

	1	2	3	4	5	6	7
Kali und Natron	31,5	10,2	8,0	14,9	19,1	21,8	43,2
Kalk	5,3	1,9	4,5	7,0	7,0	7,2	6,1
Magnesia	8,7	0,4	1,8	2,5	2,8	2,9	2,1
Eisenoxyd	0,9	1,6	0,2	—	0,3	1,4	0,6
Manganoxyd	—	0,9	12,0	—	—	—	—
Schwefelsäure	—	9,6	5,3	14,8	16,3	18,4	12,3
Kieselsäure	1,9	72,8	56,0	51,6	48,4	40,5	17,3
Phosphorsäure	49,1	1,0	—	—	—	—	—
Kalkphosphate	—	—	5,8	6,1	2,8	3,0	0,8
Chlornatrium	0,3	0,2	5,1	2,3	3,1	3,0	15,4

Der Ertrag einer Ernte ist im Durchschnitt für 1 Hektar = 1786 kg Körner (darin 58,9 kg Salze) und 3040 kg Stroh (darin 109 kg Salze). *Fg.*

Hafergliadin, Haferlegumin s. unter Hafer (S. 546).

Hafvnefjordit ist Oligoklas von Hafvnefjord in Island.

Hagensäure s. unter Kusso.

Hagemannit von Arksutfjord in Grönland, dünne Schnüre im weissen Kryolith bildend von opalartigem Aussehen mit ebenem Bruche; gelb, bisweilen grünlich, undurchsichtig, leicht zerbrechlich, hat $H. = 3,0$ bis $3,5$ und specif. Gewicht 2,59 bis 2,6. Im Kolben erhitzt stark decrepitirend und Wasser absetzend. Hagemann¹⁾ fand 12,06 Aluminium, 5,96 Eisen, 11,18 Calcium, 2,30 Magnesium, 8,45 Natrium, 7,79 Silicium, 40,30 Fluor, 10,44 Wasser, 1,08 Unlösliches, was unwahrscheinlich ist, weil der Fluorgehalt lange nicht ausreicht. *Kt.*

Hahnemann's Weinprobe. Zur Prüfung von Wein auf Bleigehalt stellte Hahnemann durch Glühen von Gyps mit Kohlepulver Schwefelcalcium dar, welches er mit Wasser unter Zusatz von hinreichend Weinsäure löste. Es ist also eine angesäuerte wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff.

Hahnemann's lösliches Quecksilbersalz, *Mercurius solubilis Hahnemanni* s. unter Quecksilberamide.

Hahnenkammdrusen sind Gruppen nahezu homolog verwachsener tafeltartiger Barytkrystalle.

Haidingerit syn. Berthierit.

Haidingerit, orthorhombisch, gewöhnliche Combination $\infty P = 100^0$ mit den Längsflächen und einem Längsdoma, dessen Endkantenwinkel = 127^0 beträgt. Die kleinen Krystalle meist aufgewachsen, Ueberzüge bildend, Zwillinge nach ∞P . Vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, dünne Blättchen biegsam. Farblos bis weiss, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig; milde. $H. = 2,0$ bis $2,5$; spec. Gew. = $2,8$ bis $2,9$. Das seltene Mineral enthält nach einer Probe des von Joachimsthal in Böhmen nach Turner²⁾ 85,681 arsensaure Kalkerde und 14,319 Wasser; schmilzt vor dem Löthrohre zu weissem Email, entwickelt auf der Kohle in der Reductionsflamme behandelt Arsengeruch, und ist in Salpetersäure leicht auflöslich. Nach F. Sandberger³⁾ findet er sich in gleicher Form bei Wittichen und auf der Grube Wolfgang bei Alpirsbach in Baden. *Kt.*

Haï-Thao⁴⁾. Ein neues Appreturmittel, welches in Cochinchina und auf Mauritius aus einer Alge gewonnen wird, und in Form von platten gefärbten Fasern vorkommt; es löst sich in kochendem Wasser zu einer geschmacklosen und geruchlosen, nach dem Erkalten gallertartigen Masse. Es dient als Appreturmittel für feinere Gewebe. Es wird auch als identisch mit Gelose bezeichnet. *Fg.*

Halbharze s. Harz.

Halbkugelerz syn. Korallenerz.

Halblasurblei syn. Caledonit.

Halbmetalle. Veraltete Bezeichnung für Metalloide.

Halbopal s. Opal.

Halhydrate nannte Liebig eine Klasse von Salzen, in denen das Hydratwasser der Säure in die Zusammensetzung des Salzes mit übergeht als Halhydratwasser, welches nicht wie das Krystallwasser durch Erwärmen auf 100^0 bis 110^0 ausgetrieben werden kann; das Halhydratwasser entweicht erst beim stärkeren Erhitzen auf etwa 200^0 ; es kann aber durch die äquivalente Menge solcher neutraler Salze, welche kein Halhydratwasser enthalten, vertreten werden. Graham bezeichnet dieses Halhydratwasser als Constitutionswasser, so ist im Gyps $SO_4 \cdot Ca \cdot 2H_2O$ das erste Atom Halhydratwasser (H_2O), das zweite Atom ist Krystallwasser (Aq.), daher $SO_4 \cdot Ca \cdot H_2O + Aq.$; das krystallisierte Magnesiumsulfat (und die isomorphen Salze) = $SO_4 \cdot Mg \cdot H_2O + 6 Aq.$

Die Halhydrate bilden nur mit solchen Salzen Doppelsalze, in welchen die Säure ihr Hydratwasser abgegeben hat: $SO_4 Mg + K_2 SO_4 + 6 Aq.$

Halhydrate verbinden sich nicht mit Halhydraten.

Fg.

¹⁾ Sill. Am. J. [2] 42, p. 246. — ²⁾ Pogg. Ann. 5, S. 188. — ³⁾ J. f. Min. 1875, S. 853; 1877, S. 508. — ⁴⁾ Heilmann, Dingl. pol. J. 218, S. 522.

Halide (von $\alpha\lambda\varsigma$ Salz und $\epsilon\lambda\lambda\theta\eta\varsigma$ die Form) nannte Berzelius¹⁾ eine Klasse von neutralen organischen Verbindungen, die nach seiner Ansicht sich von den Salzen dadurch unterscheiden, dass sich die Basen nicht in isolirter Form daraus abscheiden lassen, weil sie bei der Zersetzung Wasser aufnehmen; er rechnet zu den Haloiden besonders die neutralen Fette, die Glyceride, dann die zusammengesetzten Aetherarten (s. Glyceride und Salze).

Haller's Elixir, Haller's Sauer, *Elixirium acidum Halleri*, ist eine Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure mit 3 Thln. Alkohol.

Hallit syn. Aluminit.

Hallit nannte J. P. Cooke²⁾ ein dem Chlorit nahe stehendes hexagonal prismatisch krystallisirendes Mineral von East Nottingham, Chester County in Pennsylvania, welches sich vor dem Löthrohre sehr stark aufblättert. Es ist basisch spaltbar, grün oder gelb. Specif. Gewicht des grünen = 2,398, des gelben = 2,402. Vor dem Löthrohre schwierig zu braunem Email schmelzbar. Nach Munroe ergaben die beiden Varietäten, der grüne und gelbe 35,89 (35,26) Kieselsäure, 7,45 (7,58) Thonerde, 9,78 (9,68) Eisenoxyd, 1,13 (0,32) Eisenoxydul, 31,45 (31,51) Magnesia, 0,46 (0,61) Kali, 14,33 (14,78) Wasser. *Kt.*

Halloysit, Halloyit. Unkrystallinisch, derb, knollig und nierenförmig, mit fächmuscheligen Bruche. Weiss, blaulich-, gelblich-, graulich- oder grünlichweiss bis blassblau grün oder grau, schwach wachsartig glänzend bis matt, im Striche glänzender, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, milde, hat H. = 1,5 bis 2,5 und specif. Gew. 1,9 bis 2,1. Mehr oder weniger an der Zunge hängend, in Wasser gelegt durchscheinend werdend. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, mit Kobaltsolution geglüht blau; in concentrirter Schwefelsäure löslich. Nach den Analysen des von la Vouth und Thiviers in Frankreich nach Dufrenoy³⁾, von Miechowitz in Oberschlesien nach Oswald⁴⁾, von Tüffer in Steiermark nach K. John⁵⁾, des Glossecollit genannten von Dade in Georgia nach F. Pisani⁶⁾, des Lenzinit genannten von Kall in der Eifel nach John⁷⁾, des von Angleure bei Lüttich und Housscha bei Bayonne nach Berthier⁸⁾ scheint der Halloysit wesentlich 2 SiO₂, 1 Al₂O₃ und 4 H₂O zu enthalten. Der schwankende Wassergehalt verschiedener Vorkommnisse scheint von der Bestimmung selbst, sowie von bereits eingetretenem Verluste herzuführen, in Folge dessen er auch erdig wird. *Kt.*

Hallymeter s. unter Bier (Bd. II, S. 43).

Halochalcit syn. Atakamit.

Halogene oder Salzbilder nannte Berzelius die Elemente: Chlor, Brom, Jod und Fluor, weil ihre Verbindungen mit Metallen sich analog den Sauerstoffsalzen verhalten. Auch zusammengesetzte Körper wie Cyan, Sulfoeyan und andere verhalten sich wie Halogene.

Haloïdsalze oder Haloïde sind die Verbindungen der Halogene mit den Metallen (s. unter Salze).

Halonitrum syn. Kalksalpeter.

Halotrichit, Halotrichin. Gewöhnlich nur faserig derbe Massen und stalaktitische Gestalten bis Ueberzüge bildend; graulich- oder gelblichweiss bis ochergelb, auch ins Grünliche, glas- bis seidenartig glänzend, durchscheinend. Scheint wesentlich nach den Analysen des von Björkbackagard in Finnland⁹⁾, von Hurlet unweit Glasgow in Schottland¹⁰⁾, von Mörsfeld in Rheinbaiern¹¹⁾, vom Urmiasee in Persien¹²⁾, aus der Solfatara bei Puzzuoli bei Neapel¹³⁾ 1 FeO, 1 Al₂O₃, 4 SO₃ und 22 H₂O zu enthalten, wobei stellvertretend etwas MgO oder Fe₂O₃ oder Beimengungen von Eisenvitriolen oder Kaliumalaun vorkommen. Auch das sogenannte Hversalt von Krisuvig auf Island kann nach Forchhammer's Analyse¹⁴⁾ dazu gerechnet werden. *Kt.*

1) Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. (1848) 5, S. 317. — 2) Proc. of the Am. Acad. 1873, p. 36. — 3) Ann. min. [3] 3, p. 393. — 4) J. pr. Chem. 12, S. 173. — 5) Geol. Reichsanst. Verh. 1878, S. 386. — 6) J. pr. Chem. 82, S. 515. — 7) Dess. chem. Unters. 5, S. 193. — 8) Ann. ch. phys. 32, p. 334; Ann. min. [3] 9, p. 500. — 9) Arppe, Anal. of Finska min. 1857. — 10) A. Phillips, Ann. ch. phys. 23, p. 322. — 11) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 43, S. 399. — 12) B. Silliman jr., Dana min. 5. edit. p. 654. — 13) A. Scacchi, Zeitschr. dt. geolog. Ges. 4, S. 162. — 14) Jahresber. Berzel. 23, S. 268.

Haloxylin. Technischer Name für ein Sprengpulver, welches wesentlich aus Holzmehl (Sägemehl) mit chloresurem Kali oder Salpeter besteht.

Halurgie (von $\alpha\lambda\varsigma$, Salz, und $\xi\rho\upsilon\sigma\iota\nu$, erzeugen), Salzwerkskunde, die Lehre von der technischen Gewinnung des Kochsalzes aus den natürlich vorkommenden kochsalzhaltigen Wässern (Salzsoolen, Meerwasser) (s. Salz, Gewinnung).

Halydes nannte Laurent die Kerne, in welchen der Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod substituirt ist.

Halyle syn. Halogen.

Hamartit syn. Bastnäsit.

Hamathionsäure s. unter Euxanthinsäure (Bd. III, S. 176).

Hammeltalg. Der Schmelzpunkt desselben zeigt sich sehr wechselnd, von 41° bis 52° ; ebenso wechselt der Erstarrungspunkt von 24° bis 43° . Der Talg enthält im Durchschnitt nach mehreren Analysen im Mittel in 100 Thln. 76,61 Kohlenstoff, 12,03 Wasserstoff, 11,36 Sauerstoff¹⁾.

Hammelfett ist ein Gemenge vorwaltend von Stearin mit Palmitin und wenig Olein²⁾ nebst geringen Mengen des Glycerids einer flüchtigen Fettsäure, welche Chevreul Hircinsäure nannte. *Fg.*

Hammerschlag d. i. Eisenhammerschlag s. Eisenoxyduloxyd (Bd. II, S. 1123); Kupferhammerschlag ist Kupferoxyd (s. d. Art.).

Hampshirit. Eine dem Steatit ähnliche Pseudomorphose aus New-Hampshire, Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, welche nach Dewey³⁾ 50,60 Kieselsäure, 0,15 Thonerde, 28,83 Magnesia, 2,59 Eisenoxydul, 1,10 Manganoxydul, 15,0 Wasser enthält. *Kt.*

Hanf s. Cannabis (Bd. II, S. 385).

Hanföl, ätherisches s. Cannabis (Bd. II, S. 385).

Hanföl, fettes. Der Samen von *Cannabis sativa* enthält etwa 25 Proc. Oel, welches frisch grünlichgelb, später gelb ist; es riecht nach Hanf, schmeckt milde, von 0,928 specif. Gewicht bei 18° ; in 30 Thln. kaltem absoluten Alkohol löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol; es wird bei -15° dick, erstarrt bei -27° . Es ist ein trocknendes Oel, welches hauptsächlich zur Darstellung von Schmierseife und zur Darstellung von Firnis benützt wird. *Fg.*

Harmala. Der Samen der in Süd-Russland einheimischen Steppenraute, *Peganum Harmala*, enthält zwei basische Körper, Harmalin und Harmin (s. d. A.); nach Göbel⁴⁾ gehen diese in einen rothen Farbstoff Harmalaroth über, dessen Darstellung er nicht angegeben hat, welcher nach ihm in Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist, mit Säuren rothe Salze giebt, welche die mit Thonerdesalz gebeizte Wolle von tiefem Ponceauroth bis zum hellsten Rosenroth färben. Nach Fritzsche⁵⁾ lässt man 1 Thl. des gepulverten Samens mit 2 Thln. 80proc. Alkohol befeuchtet in verschlossenen Gefässen 8 bis 14 Tage stehen; das dunkelrothe Pulver wird durch nochmaliges Befeuchten mit Weingeist lebhafter und reiner. Durch Ausziehen mit Säuren und Fälln mit Alkalien soll der Farbstoff, von ihm Porphyrharmin genannt, in purpurrothen Flocken sich abscheiden, die beim Eintrocknen eine dunkle grünlich schillernde Masse geben, die sich wenig in Wasser, leichter in Säuren löst. *Fg.*

Harmalaroth s. Harmala.

Harmalin. Von Göbel⁶⁾ (1837) in den Samen von *Peganum Harmala* entdeckt, von Fritsche⁷⁾ näher untersuchte Base. Formel $C_{13}H_{14}N_2O$. Dieser Körper findet sich neben Harmin besonders in den Schalen, nur spurweise im Kern des Samens.

Zur Darstellung von Harmalin und Harmin werden die gepulverten Samen im Verdrängungsapparate mit kaltem Essigsäure oder Schwefelsäure haltendem Wasser ausgezogen, der braungelbe Auszug wird mit Soda so weit neutralisirt, dass noch

¹⁾ Schulze u. Reinicke, Ann. Ch. Pharm. 142, S. 191. — ²⁾ Heintz, Pogg. Ann. 87, S. 553. — ³⁾ Sill. Am. J. 4, p. 274. — ⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 38, S. 363. — ⁵⁾ J. pr. Chem. 43, S. 155. — ⁶⁾ Göbel, Ann. Ch. Pharm. 38, S. 363; Varrentrapp u. Will, Ebend. 39, S. 289. — ⁷⁾ Fritzsche, Petersb. Acad. Bull. 6, p. 289; 7, p. 129; 8, p. 81; J. pr. Chem. 43, S. 145; 44, S. 370; 48, S. 175.

kein bleibender Niederschlag entsteht; man setzt dann concentrirte Kochsalzlösung hinzu, wodurch Harmalin und Harmin gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung abgewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und das auf 50° bis 60° erwärmte Filtrat tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich bald ein reichlicher Niederschlag bildet, der nur Harmin und kein oder wenig Harmalin enthält; durch überschüssiges Ammoniak wird dann aus dem heissen Filtrat erst das Harmalin gefällt. Durch Auflösen des Niederschlages in Salzsäure haltendem Alkohol und Versetzen der Lösung mit überschüssigem Ammoniak scheidet sich das etwa noch beigemengte Harmin in langen prismatischen Krystallen bald ab, während Harmalin erst allmählig auskrystallisirt.

Zur Reinigung des braun gefärbten Harmalins wird es in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst, die Lösung mit Kochsalz oder Natronsalpeter gefällt, und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit der verdünnten Salzlösung in lauwarmem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und dann heiss durch allmählichen Zusatz von Kalilauge gefällt. 100 Thle. Samen geben etwa 2,7 Thle. Harmalin.

Dieser Körper bildet aus ammoniakfreiem Alkohol bei Luftabschluss krystallisirt farblose schuppenförmige perlmutterglänzende Krystalle, deren Grundform nach Nordenskiöld eine rhombische Pyramide ist. Es ist für sich fast geschmacklos, in Lösung schmeckt es bitter. Es ist schwer löslich in Wasser, beim Fällen der wässrigen Salzlösungen mit Alkali bleibt aber eine nicht unbedeutende Menge gelöst; es löst sich wenig in Aether und in kaltem, leichter in kochendem Alkohol; aus der concentrirten alkoholischen Lösung wird es durch Aether krystallinisch gefällt. In Steinöl, Citronöl und Terpentinöl ist es etwas löslich. Beim Erhitzen schmilzt es und beim Erhitzen in einem Röhrchen wird es unter Entwicklung weisser widrig riechender Dämpfe zersetzt, indem sich ein weisses Sublimat bildet. An der Luft erhitzt verbrennt es und hinterlässt Kohle.

Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure bildet sich Harmin (s. S. 554), bei Anwendung stärkerer Salpetersäure Nitroharmalin (s. S. 552) oder Nitroharmin (s. S. 555); bei Einwirkung von Salpeter-Salzsäure Chlornitroharmin (s. S. 555); beim Erhitzen mit Chromsäure bildet sich Harmin und ein dunkles Harz. Harmalin verbindet sich mit Cyanwasserstoff zu Hydrocyanharmalin (s. S. 552).

Das Harmalin verbindet sich direct mit Säuren und zersetzt beim Erwärmen die Ammoniaksalze.

Die Harmalinsalze sind gelb und schmecken bitter; sie lösen sich in Wasser mit gelber Farbe; sie werden durch überschüssige Säure sowie durch Salze, Kochsalz, Natronsalpeter u. a. m. gefällt. Verdünnte wässrige Lösungen der Salze bilden bei Zusatz von Ammoniak eine milchige Trübung durch Abscheidung der Base in feinen Oeltropfen, die sich aber bald zu grösseren Krystallen vereinigen. Beim Fällen der concentrirten Lösungen mit überschüssigem Ammoniak oder Kali ballen diese Tropfen sich zu harzartigen langsam erhärtenden Massen zusammen, daher ist es nöthig, die Salze warm durch allmählichen Zusatz der Base und unter stetem Umrühren zu zersetzen, um einen krystallinischen Niederschlag zu erhalten.

Acetat bleibt beim Verdunsten der Lösung als ein allmählig krystallinisch werdender Syrup zurück. Das Salz verliert in der Wärme Essigsäure.

Bromhydrat verhält sich dem Chlorhydrat ähnlich.

Carbonat. Beim Fällen von Harmalinsalz mit einfach-kohlensaurem Kali fällt reines Harmalin nieder; beim Fällen mit Bicarbonat fällt doppelt-kohlensaures Harmalin in feinen Nadeln nieder, die bei raschem Auswaschen mit sehr kaltem Wasser, Abpressen und Trocknen grösstentheils unzersetzt bleiben, bei Zusatz von Wasser bald aber in Kohlensäure und Harmalin zerfallen.

Chlorhydrat $C_{13}H_{14}N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ wird durch Fällen des essigsauren Salzes mit überschüssiger Salzsäure und Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure dargestellt; durch Auflösen in Wasser und Eingiessen in verdünnte Salzsäure wird es in langen feinen gelben Nadeln erhalten, die sich leicht in Wasser oder Alkohol lösen; beim Erwärmen verlieren sie das Krystallwasser. In Berührung mit Ammoniak wird das Salz beim Trocknen braun.

Das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ bildet ein hellgelbes leichtes krystallinisches Pulver. Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich aus den heiss gemischten Lösungen in feinen weissen Nadeln ab.

Chromat. Das neutrale Salz. Wenn verdünntes essigsaures Harmalin langsam in eine kalt gesättigte Lösung von gelbem Kalichromat getropft wird, so scheidet sich reines Harmalin ab; wird zu dem Filtrat dann noch mehr essigsaures Harmalin gesetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit das neutrale Chro-

mat in hellgelben Nadeln ab, die schwer löslich in Wasser sind. Das Salz zerfällt leicht, sogleich bei Zusatz von Essigsäure in Harmalin und Bichromat $C_{13}H_{14}N_2O \cdot CrO_3$, welches auch durch Fällen von sauren verdünnten Harmalinalösungen mit saurem chromsauren Kali als orangefarbiger krystallinisch werdender Niederschlag erhalten wird. Es ist kaum löslich in Wasser, krystallisirt aus der Lösung in kochendem Alkohol; durch anhaltendes Kochen damit wird es zersetzt. Ueber 120^0 erhitzt zersetzt es sich unter Bildung von Harmin (s. d.).

Ferricyanhydrat scheidet sich beim Mischen der heissen Lösungen in feinen dunkel grünbraunen Prismen ab.

Ferrocyanhydrat bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver.

Jodhydrat ist ein krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser.

Nitrat bildet nadelförmige Krystalle, die in reinem Wasser schwer löslich, in Salpetersäure haltendem Wasser unlöslich sind.

Oxalat. Beim Erhitzen von überschüssigem Harmalin mit Oxalsäure krystallisirt neutrales Salz in Krystallnadeln; auf Zusatz von überschüssiger Oxalsäure krystallisirt saures Salz.

Phosphat krystallisirt aus der Lösung von Harmalin in verdünnter Phosphorsäure in feinen Nadeln; auf Zusatz von mehr Phosphorsäure sollen sich Krystalle von saurem Salz abscheiden.

Nach Göbel enthalten die Harmalinasamen phosphorsaures Harmalin.

Sulfat. Das neutrale Salz trocknet in der Wärme zu einem gelben Firnis ein, welcher im Vacuum krystallinisch wird. Das saure Salz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallnadeln.

Sulfit ist ein amorpher gelber Firnis.

Sulphydrat wird aus concentrirten Lösungen von Acetat und Ammoniumsulphydrat in Krystallen erhalten, die sich an der Luft leicht zersetzen.

Sulfocyanhydrat wird durch doppelte Zersetzung als hellgelber Niederschlag erhalten; beim Auflösen in heissem Wasser bilden sich feine seidglänzende Nadeln.

Additions- und Substitutionsproducte.

1. Hydrocyanharmalin.

Von Fritsche¹⁾ entdeckt, $C_{13}H_{14}N_2O \cdot H.Cy$. Bildet sich bei Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Harmalin oder essigsäures Harmalin, oder von löslichen Cyanmetallen auf Harmalinsalze.

Zu seiner Darstellung löst man Harmalin in heisser alkoholischer Blausäure und lässt krystallisiren, oder fällt ein Harmalinsalz mit wässrigem Cyankalium und löst den feuchten Niederschlag in kochendem Alkohol.

Hydrocyanharmalin krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol sind. Beim Erhitzen auf 180^0 zerfällt es in Blausäure und Harmalin; Säuren sowie Basen zersetzen es nicht, beim längeren Kochen mit Wasser oder Weingeist entwickelt es Blausäure. Beim Sieden von in Wasser vertheiltem Hydrocyanharmalin mit überschüssiger Salpetersäure bildet sich eine rothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein schön rothes Pulver absetzt, das sich in Weingeist mit rother Farbe löst und durch wässriges Ammoniak schön grün wird.

Hydrocyanharmalin bildet mit Säuren farblose Salze, die bei Gegenwart von Wasser sich leicht zerlegen in Blausäure und Harmalinsalze.

Chlorhydrat ($C_{13}H_{14}N_2O \cdot CNH$) $\cdot HCl$ scheidet sich aus der Lösung der Base in wässriger Salzsäure als ein farbloses aus mikroskopischen Rhomben-octaëdern bestehendes Krystallmehl aus.

Nitrat bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit Salpetersäure; es ist zuerst ölarartig, wird nach einiger Zeit aber krystallinisch.

Sulfat. Hydrocyanharmalin bildet ein Schwefelsäurehydrat einer gelben Lösung, aus welcher durch Wasseranziehung das Sulfat krystallisirt. Durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, aus welcher nach einiger Zeit das Salz sich in mikroskopischen Nadeln abscheidet.

2. Nitroharmalin.

Nitroharmalidin²⁾, Chrysocharmin. Formel $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. Zu seiner Darstellung wird 1 Thl. Harmalin in 6 bis 8 Thln. 80proc. Weingeist und 2 Thln. Schwefelsäure gelöst, mit 2 Thln. mässig verdünnter Salpetersäure versetzt und in heissem Wasser erwärmt; es tritt dann bald eine heftige Reaction ein, die

¹⁾ J. pr. Chem. 43, S. 144; 60, S. 365. — ²⁾ Ebend. 44, S. 370; 60, S. 414.

durch Abkühlen in kaltem Wasser gemässigt wird; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem hellgelben Krystallbrei; nach Abfiltriren der Mutterlauge und Abwaschen mit Schwefelsäure haltendem Alkohol wird der Niederschlag in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit wenig Kalilauge versetzt, bis eine kleine Menge eines bleibenden Niederschlages von fremdartigen Substanzen entsteht; die filtrirte reine gelbe Lösung wird nun erwärmt mit überschüssigem Kali oder Ammoniak ausgefällt. Enthält das Nitroharmalin noch Harmalin beigemischt, so lässt sich dieses durch Lösen in wässriger schwefeliger Säure trennen, indem hier zuerst das Nitroharmalinsalz krystallisirt, welches dann wieder durch Kalilauge zersetzt wird.

Nitroharmalin krystallisirt in kleinen orangefelben Säulen; es löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser; es löst sich ziemlich leicht in kaltem und leicht in heissem Weingeist; es löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Aether, und ist reichlich löslich in flüchtigen und fetten Oelen. Aus einer Lösung in heissem Steinöl scheiden sich beim Erkalten hellgelbe Nadeln ab, die 5 bis 6 Proc. Steinöl enthalten und sich bei 100° nicht verändern.

Das Nitroharmalin schmilzt bei 120° zu einem braunen Harz, das beim Erkalten erstarrt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Nitroharmin. Mit Blausäure bildet es Hydrocyannitroharmalin (s. unten).

Nitroharmalin bildet mit den Säuren gelbe krystallisirbare Salze; es zersetzt beim Erhitzen die Ammoniaksalze unter Entwicklung von Ammoniak. Die Salze scheiden bei Zusatz von nicht überschüssigem Alkali Nitroharmalin ab; beim Kochen mit Wasser werden die neutralen Salze zersetzt, bei Zusatz von Basen findet die Zersetzung schon in der Kälte statt. Die Lösungen färben sich grünlichgelb, und bilden auf Zusatz von Alkali einen dunklen Absatz.

Chlorhydrat $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot HCl$ krystallisirt aus der heissen Lösung in feinen gelben Nadeln, die in Wasser und Weingeist löslich, in Salzsäure und Kochsalzlösung nicht löslich sind.

Das Platindoppelsalz $[C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot HCl_2] \cdot PtCl_4$ ist ein hellgelber flockiger Niederschlag, der bald dunkler und krystallinisch wird. Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in hellgelben Nadeln.

Bromhydrat und Jodhydrat, wie das Chlorhydrat dargestellt, bilden ähnliche Krystalle.

Carbonat bildet sich beim Auflösen der Base in wässriger Kohlensäure, diese entweicht aber beim Erwärmen vollständig. Durch Fällen von Nitroharmalinsalzen mit neutralen oder mit sauren kohlensauren Alkalien wird nur die reine Base gefällt.

Chromat. Das saure Salz wird durch Fällen in Oeltropfen erhalten, die bald krystallinisch erstarren; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in kochendem Weingeist. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt.

Ferricyanhydrat und Ferrocyanhydrat sind durch doppelte Zersetzung dargestellte gelbe Krystallpulver.

Nitrat bildet gelbe nadelförmige Krystalle, die in Salpetersäure haltendem Wasser wenig löslich sind.

Die alkoholische Lösung von Nitroharmalin giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von salpetersaurem Nitroharmalin-Silberoxyd.

Wird die neutrale Lösung von salpetersaurem Harmalin mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak versetzt, so bildet sich ein gelbrother gallertartiger Niederschlag von Nitroharmalin-Silberoxyd $[C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O]_2 \cdot OAg_2$, der nach dem Trocknen braunrothe amorphe Massen bildet.

Sulfat. Das neutrale Salz scheidet sich aus der Lösung von essigsäurem Salz auf Zusatz von schwefelsäurem Ammoniak krystallinisch ab. Beim Lösen in Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich saures Salz $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot H_2SO_4$ als hellgelbes in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver ab.

Sulfid ist in Wasser besonders in wässriger schwefeliger Säure schwer löslich. Sulfocyanhydrat bildet ein hellgelbes Krystallpulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Hydrocyannitroharmalin*)

$C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O \cdot HCN$ scheidet sich aus einer Lösung von Nitroharmalin in alkoholischer Blausäure beim Erkalten in gelben Nadeln ab, die sich beim Kochen mit Wasser in Blausäure und Nitroharmalin zerlegen und beim Kochen mit wäs-

*) Fritsche, J. pr. Chem. 48, S. 175; 60, S. 359.

serigen Alkalien zersetzt werden. Die Lösung von Hydrocyanitroharmalin in Schwefelsäurehydrat scheidet beim Eintröpfeln in Wasser das Sulfat des Hydrocyanitroharmalins in Nadeln ab, die sich aber beim Auswaschen zerlegen. *Fg.*

Harmin, Leukoharmin. Die zweite in den Samen von *Peganum Harmala* enthaltene Base, von Fritzsche¹⁾ entdeckt und untersucht. Formel $C_{13}H_{12}N_2O$. Die Samen namentlich die Schalen derselben enthalten neben Harmalin auch Harmin (in 100 Thln. Samen etwa 1,33 Harmin). Diese Base enthält 2 At. Wasserstoff weniger als Harmalin, und lässt sich durch Oxydation des Harmalins darstellen.

Das Harmin wird, wie unter Harmalin angegeben (S. 551), durch fractionirte Fällung der Salze mit Ammoniak von jener Base getrennt, indem hauptsächlich Harmin zuerst gefällt wird, welches dann durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden kann.

Aus Harmalin wird Harmin durch Erhitzen des salpetersauren Harmalins mit gleichen Theilen Salzsäure und Weingeist erhalten, es scheidet sich salzsaures Harmin ab, welches mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt und durch Fällen der wässrigen Lösung mit Ammoniak gereinigt wird; beim raschen Erkalten scheidet sich das Harmin sogleich ab; etwa vorhandenes Harmalin bleibt längere Zeit in Lösung.

Wird chromsaures Harmalin in einem Kolben bei Luftabschluss auf 120° erhitzt, so tritt Zersetzung ein; durch Auflösen in Alkohol lässt sich Harmin ausziehen, wonach es wie angegeben gereinigt wird.

Das Harmin bildet farblose seideglänzende das Licht stark brechende rhombische luftbeständige und geschmacklose Nadeln; sie sind fast unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, aber leichter in heissem Weingeist löslich; sie lösen sich wenig in Aether und in kochendem Steinöl, leichter in kochendem Terpentinöl und Citronöl; die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Harmin wird beim Erhitzen zersetzt. Beim Erhitzen des chromsauren Salzes bildet sich eine neue Base. Beim Erhitzen von Harmin mit Salzsäure und chloresurem Kali bildet sich Dichlorharmin (s. unten); bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitroharmin (s. S. 555).

Abkömmlinge des Harmins.

Dichlorharmin.

Von Fritzsche²⁾ dargestellt, $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$. Wird durch Kochen einer verdünnten Lösung von Harmin in überschüssiger Salzsäure bei allmählichem Zusatz von chloresurem Kali erhalten; beim Erkalten der gelblichen Flüssigkeit scheiden sich Krystalle des salzsauren Salzes ab, die mit Salzsäure oder Kochsalzlösung abgewaschen, durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt und dann in verdünnter Lösung durch Kochen mit Natronlauge zersetzt werden.

Dichlorharmin krystallisirt in lockeren weissen Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich und selbst in kochendem Wasser wenig löslich sind, in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sie sich reichlicher in der Wärme als in der Kälte. Es verbindet sich mit Säuren zu farblosen Salzen, die in Wasser löslich, in Säuren oder Kochsalz haltendem Wasser fast unlöslich sind.

Chlorhydrat $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ krystallisirt aus der Lösung in Alkohol oder Wasser, aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Kochsalzlösung gallertartig gefällt, der Niederschlag wird aber bald krystallinisch. Das Salz ist bei 100° getrocknet wasserfrei, über 100° verliert es Salzsäure und wird gelb, beim Erhitzen bis zum Schmelzen wird es zersetzt, wobei sich eine neue Base bildet. Die Lösung des salzsauren Chlorharmins bildet auf Zusatz von Silbernitrat eine Gallerte, aus welcher sich erst beim Vermischen mit Salpetersäure Chlorsilber abscheidet.

Das Nitrat des Dichlorharmins bildet sich beim Lösen der Base in Salpetersäure, und scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure als Gallerte ab, die allmählich krystallinisch wird.

Dichlorharmin bildet mit Jod ein dem Nitroharminjodür (s. S. 555) ähnliches Product, welches in schmutzig grünblauen Nadeln $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O \cdot J_2$ krystallisirt.

Harmin: 1) Petersb. Acad. Bull. 6, p. 49, 242; 12, p. 17, 33, 225; J. pr. Chem. 41, S. 31; 42, S. 275; Pharm. Centr. 1847, S. 639; J. pr. Chem. 60, S. 359, 414; Ann. Ch. Pharm. 92, S. 330. — 2) Petersb. Acad. Bull. 5, p. 12; J. pr. Chem. 86, S. 100. — 3) J. pr. Chem. 60, S. 416; Ann. Ch. Pharm. 88, S. 328. — 4) Ann. Ch. Pharm. 92, S. 335. — 5) Ann. Ch. Pharm. 92, S. 330. — 6) Ann. Ch. Pharm. 92, S. 335. — 7) Ann. Ch. Pharm. 88, S. 335.

Nitroharmin.

Nitroharminidin, v. Fritzsche³⁾ dargestellt: $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. Es wird durch Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. Harmalin in Wasser und Essigsäure mit 12 Thln. Salpetersäure von 1,4 dargestellt; es wird mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit concentrirter Salzsäure gefällt; das reine Chlorhydrat wird dann in kochendem Wasser gelöst, durch Ammoniak und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Nitroharmin bildet seidenglänzende geschmacklose schwefelgelbe Nadeln, oder dunkelgelbe quadratische Tafeln oder Octaëder; es löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser; es löst sich wenig in Aether, leichter besonders in heissem Weingeist oder Steinöl.

Bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod bilden sich Substitutionsproducte (s. unten), ein Additionsproduct mit Cyanwasserstoff lässt sich nicht darstellen.

Nitroharmin bildet mit Säuren hellgelbe krystallisirbare Salze, die schwach bitter schmecken, und aus der wässerigen Lösung durch Säuren oder Kochsalz gefällt werden.

Acetat bildet gelbe durchsichtige Krystalle, die durch Abwaschen mit Wasser und beim Kochen damit zersetzt werden.

Chlorhydrat $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O \cdot HCl + 2H_2O$ bildet schwach gelbe Krystallnadeln, die in Wasser und Weingeist löslich sind und durch Salzsäure gefällt werden. Das Platindoppelsalz krystallisirt in Nadeln, und ist auch in kochendem Wasser schwer löslich. Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich aus heissen Lösungen in Krystallnadeln ab.

Chromat bildet sich durch Fällern der Harminalsalze mit neutralem oder saurem chromsauren Kali; beim Erhitzen des Niederschlages soll eine neue Base sich bilden.

Nitrat krystallisirt in hellgelben Nadeln. Durch Fällern des neutralen Salzes mit Silbernitrat-Ammoniak bildet sich eine durchsichtige orangerothe Gallerte.

Neutrales und saures Sulfat krystallisiren beide in gelben Nadeln.

Die Lösungen von essigsaurem oder salzsaurem Salz werden gefällt durch Jodkalium, Ferricyankalium, Ferrocyanalium und Sulfocyanalium; die zuerst gallertartigen Niederschläge werden beim Stehen meist krystallinisch.

Wird die Lösung eines Nitroharminsalzes mit Bromwasser versetzt, so bildet sich Bromnitroharmin⁴⁾ $C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$, welches durch Fällern mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Es bildet eine hellgelbe undeutlich krystallinische Masse; sie bildet mit Säuren Salze, aus deren Lösung sie durch Ammoniak als Gallerte gefällt wird.

Wird die Lösung des Bromnitroharmins in Weingeist mit Brom in schwachem Ueberschuss versetzt⁴⁾, so scheiden sich aus der heissen Lösung gelbe mikroskopische Krystalle ab in Bromnitroharmin dibromür $C_{13}H_{10}Br_2(NO_2)N_2O$.

Auch Jod verbindet sich mit Bromnitroharmin zu Dijodür.

Chlornitroharmin⁵⁾

$C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O$ bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Nitroharmin, oder beim Kochen von Harmalin mit Salpetersäure-Salzsäure; beim Fällern der heissen Lösung durch vorsichtiges Eintropfen von Ammoniak wird Chlornitroharmin erhalten, welches durch Umwandlung in Nitrat gereinigt und aus dem reinen Salz durch Ammoniak gefällt wird.

Chlornitroharmin bildet frisch gefällt eine voluminöse durchsichtige Gallerte, nach dem Trocknen eine hellgelbe brüchige Masse, die geschmacklos ist, sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst, wenig in Aether, aber ziemlich leicht in siedendem Weingeist, leichter noch in siedendem Steinöl löslich ist. Die Lösung von Chlornitroharmin in heissem Weingeist oder Steinöl bildet auf Zusatz von Jodlösung Chlornitroharmin dijodür⁶⁾ $C_{13}H_{10}Cl_2(NO_2)N_2O \cdot J_2$, welches sich in braunen Körnern ausscheidet, die in Weingeist ziemlich leicht löslich sind.

Das Chlornitroharmin bildet mit Säuren gelbe zum Theil krystallisirende Salze, die in Wasser ziemlich leicht löslich, in überschüssiger Säure sowie in Kochsalzlösung unlöslich sind, die hierbei sich abscheidende Gallerte wird beim Stehen meistens krystallinisch.

Das Chlorhydrat bildet feine gelbe Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Das Platindoppelsalz $[C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ krystallisirt in feinen gelben Nadeln.

Das Nitrat krystallisirt in feinen Nadeln; seine Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak einen Niederschlag.

Das neutrale und das saure Sulfat scheiden sich aus den heissen Lösungen in Nadeln ab.

Wird die heisse Lösung von Nitroharmin in Benzol mit einer heissen Lösung von Jod in Benzol versetzt, so scheiden sich aus der purpurrothen Lösung beim Erkalten gelbbraune mikroskopische Nadeln ab von Nitroharmin (dijodür?) $C_{18}H_{11}(NO_2)_2O \cdot J_2$, die sich fast gar nicht in kaltem und wenig selbst in kochendem Wasser, Weingeist oder Aether lösen; sie sind reichlich löslich in kochendem Eisessig, aus der braunen Lösung scheiden sich beim Erkalten braune Krystalle ab.

Das Nitroharmin (dijodür) zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen unter Rückbildung von Nitroharmin.

Das Nitroharmin (dijodür) bildet mit heissem Weingeist und Salzsäure eine gelbe Lösung, welche beim Erkalten eine reichliche Menge feiner Nadeln ausscheidet.

Fg.

Harmonika, chemische s. unter Wasserstoff.

Harmotom, bis jetzt nur krystallisiert gefunden, die Krystalle aufgewachsen, fast immer Zwillinge. Dieselben wurden meist für orthorhombisch, von Descloizeaux für klinorhombisch, von Breithaupt für anorthisch gehalten und von Naumann möglicherweise als quadratische angesehen. Als orthorhombische bilden die Krystalle die Combination der Längs- und Querflächen mit einer orthorhombischen Pyramide, deren Endkantenwinkel = $119^{\circ} 4'$ und $121^{\circ} 6'$ bestimmt wurden. Zwei solche Individuen bilden Kreuzzwillinge mit gleicher Hauptaxe, während die gleichnamigen Nebenaxen sich rechtwinkelig schneiden, weshalb die Zwillinge rechtwinkelig vierseitig, scheinbar quadratische Prismen darstellen, deren Kanten durch zwei rechtwinkelig einspringende Flächen ersetzt sind, zugespitzt durch eine scheinbare quadratische Pyramide verschiedener Stellung. Je nach der verschiedenen Breite der Längs- und Querflächen ist das Aussehen verschieden, die Pyramidenflächen sind federartig gestreift. Bei klinorhombischer Auffassung sind die Zwillinge Vierlinge, die Individuen Zwillinge. Unvollkommen spaltbar parallel den Längs- und Querflächen. Bruch uneben bis unvollkommen muschelartig. Farblos bis weiss, grau, blassgelb, roth oder braun, glasglänzend, durchscheinend bis halb durchsichtig, spröde; H. = 4,5; spec. Gew. = 2,4 bis 2,5. Vor dem Löthrohre ziemlich schwierig zu durchscheinendem Glase schmelzbar. In Salzsäure als Pulver löslich, Kieselsäure abscheidend. Enthält wesentlich 1 BaO, 1 Al₂O₃, 5 H₂O und 5 SiO₂ nach verschiedenen Analysen des von Andreasberg am Harz¹⁾, des vom Schiffenberge bei Giessen²⁾, des von der blauen Kuppe bei Eschwege in Hessen³⁾, von Oberstein im Nahethal⁴⁾, von Strontian in Schottland⁵⁾, wobei meist geringe Mengen von Kalkerde und Kali gefunden wurden. Zum Harmotom gehört auch der Morvenit von Strontian, welchen Thomson⁶⁾ auf Grund seiner Analyse trennte, Damour aber⁷⁾ übereinstimmend mit Harmotom fand. *Kl.*

Harn¹⁾. Der Harn wird in den Nieren abgesondert und gelangt von da bei den Thieren, welche eine Harnblase besitzen (alle Säugethiere und eine grosse Zahl anderer Wirbelthiere), durch die Harnleiter (Ureteren) in die Harnblase, aus welcher er von Zeit zu Zeit entleert wird. Bei den Thieren, welche keine Harnblase besitzen (Vögel und manche Amphibien), münden die Harnleiter in die sogenannte Cloake im unteren Ende des Darms, durch welches der Harn neben den Excrementen ausgeschieden wird.

Im Harn wird ein Theil der beim Stoffwechsel zersetzten und für die weitere Verwendung im Thierkörper untauglich gewordenen Materien ausgeschieden. Derselbe stellt entweder eine mehr oder weniger klare wässrige Flüssigkeit dar, wie bei den Säugethieren und vielen anderen Wirbelthieren, oder er besitzt eine breiartige Consistenz wie bei den Vögeln und den beschuppten Amphibien. Dieser Unterschied in der Beschaffenheit des Harns verschiedener Thierklassen bezieht

Harmotom: ¹⁾ Klaproth, Beiträge 2, S. 83; Köhler, Pogg. Ann. 37, S. 561; C. Rammelsberg, Handwörterb. 1, S. 290 u. Pogg. Ann. 90, S. 622; B. Kerl, Hartm. Zeit. 7, S. 19. — ²⁾ Wernekink, Gilb. Ann. 76, S. 176; Winther u. Will, N. Jahrb. f. Min. 1877, S. 103. — ³⁾ Stromeyer, Hausmann's Min. 2, S. 793. — ⁴⁾ Köhler, Pogg. Ann. 37, S. 561. — ⁵⁾ Köhler, Ebend.; Thomson, Ann. of New-York 1828, 9; Connel, Edinb. new phil. J. 1832. Juliheft, S. 33; Damour, Ann. min. [4] 9, p. 339; Reynolds, Quart. J. geol. Soc. 27, p. 374; C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 90, S. 622. — ⁶⁾ Dessen Outl. 1, p. 351. — ⁷⁾ A. a. O.

Harn: ¹⁾ v. Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. 4. Aufl. Braunschweig 1878; Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse 4. Aufl. Berlin 1875; Lö-

sich nicht bloss auf den Wassergehalt, sondern auch auf die Natur und die Menge der im Harn enthaltenen festen Stoffe. Innerhalb der einzelnen Thierklassen ist die Zusammensetzung des Harns hauptsächlich abhängig von der Art der Ernährung und von dem Gesundheitszustande des Individuums. Im Folgenden wird zunächst die Rede sein von dem Harn der Säugethiere, und in erster Linie von dem des Menschen, über welchen unsere Kenntnisse am meisten fortgeschritten sind.

Der normale Harn vom Menschen und von Fleisch fressenden Säugethieren ist im frischen Zustande eine klare durchsichtige Flüssigkeit von saurer Reaction und gelber Farbe, in der sich bald ein Wölkchen von Schleim absetzt. Die gleichen Eigenschaften besitzt der Harn hungernder Thiere überhaupt. Die saure Reaction im frischen Harn ist bedingt durch seinen Gehalt an saurem phosphorsauren Alkali und organischen Säuren.

Bei vegetabilischer Nahrung ist der Harn meist mehr oder weniger trübe durch Niederschläge von oxalsaurem oder kohlsaurem Kalk und Schleim und reagirt alkalisch. Die alkalische Reaction kann bewirkt sein durch einfach-saures phosphorsaures Natron (Na_2HPO_4), kohlsaures Natron oder Ammoniak.

Der Harn der meisten Thiere hat einen eigenthümlichen Geruch, der theils durch die Art der Nahrung bedingt ist, theils den einzelnen Thieren, unabhängig von der Nahrung, eigen ist. Derselbe ist bis jetzt noch nicht auf bestimmte chemische Stoffe zurückgeführt worden.

Die Farbe des Harns vom Menschen und fast allen Thieren, welche flüssigen Harn liefern, ist ein mehr oder weniger gesättigtes Gelb; Pferde- und Rinderharn ist fast immer bräunlich gefärbt. Die Farbe des menschlichen Harns ist sehr blass bei grosser Verdünnung und bei manchen Krankheiten: Diabetes, Chlorose u. a. Eine dunkle bräunliche Färbung des Harns kann bedingt sein durch reichlichen Gehalt an normalem Harnfarbstoff (bei starker Concentration) oder an aromatischen Verbindungen, welche aus Brenzcatechin, Indol, Phenol und ähnlichen Substanzen im Thierkörper entstehen, ferner durch den Uebergang von Gallenfarbstoffen und Zersetzungsproducten des Blutfarbstoffs in den Harn. Sehr häufig zeigt der Gallenfarbstoff haltige Harn eine gelbgrüne bis grüne Färbung. Bei fieberhaften Krankheiten und schon bei leichteren Störungen des Wohlbefindens ist der Harn sehr oft röthlich gefärbt. Zuweilen färbt sich der Harn beim Stehen an der Luft von der Oberfläche aus dunkel; dies ist besonders der Fall nach Aufnahme gerbstoffhaltiger Substanzen in der Nahrung oder in Medicamenten, bei einem reichlichen Gehalt des Harns an Brenzcatechin oder nach Phenolbehandlung. In seltenen Fällen ist eine blaue Färbung des Harns beobachtet; dieselbe beruht auf der Abscheidung von Indigo.

Das spezifische Gewicht des menschlichen Harns schwankt zwischen 1,000 und 1,030, durchschnittlich beträgt dasselbe etwa 1,014.

Die Menge des täglich entleerten Harns bewegt sich innerhalb weiter Grenzen; sie ist abhängig von der Menge der aufgenommenen Flüssigkeiten und von der Wasserverdunstung an der Oberfläche des Körpers; im Mittel beträgt sie beim Erwachsenen zwischen 1200 bis 1500 ccm.

Der normale menschliche Harn enthält als constante Bestandtheile folgende Stoffe:

Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Spuren von Eisen, in Verbindung mit: Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Spuren von Kieselsäure; von organischen Verbindungen: Harnstoff, Harnsäure, Allantoin, Xanthin, Oxalursäure, Oxalsäure, Kreatinin, Hippursäure, Aetherschweifelsäuren, einen mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelnden Körper, wahrscheinlich Schwefelcyanwasserstoff, Farbstoffe.

Nach Lehmann und Brücke ist Milchsäure, nach Hoppe-Seyler auch Glycerinphosphorsäure im normalen Harn enthalten.

Während des Fötalzustandes und einige Tage nach der Geburt scheiden Menschen und Rinder Allantoin aus.

Als nicht constante Bestandtheile, oder in Krankheiten kann der Harn noch folgende Stoffe enthalten:

Albuminstoffe und Zersetzungsproducte derselben: Peptone, Leucin, Tyrosin, Bernsteinsäure, Oxymandelsäure; Blutfarbstoff und Zerfallproducte desselben; Gallenbestandtheile: Gallenfarbstoff, Gallensäuren; Kohlehydrate: Traubenzucker, Milchsücker, Inosit; Milchsäure; Cystin; Harnstoffferment von Musculus, Fette, Lecithin, Cholesterin.

Ausser den aufgezählten Stoffen enthält jeder Harn noch Substanzen, die noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden sind, die man als Extractivstoffe bezeichnet. Dieselben sind zum Theil durch Bleiessig fällbar und besitzen schwach saure Eigenschaften. Zu diesen Körpern gehört die von Thudichum beschriebene Kryptophansäure²⁾.

1) Anorganische Bestandtheile des normalen Harns. Die Menge der feuerbeständigen Salze im Harn von 24 Stunden schwankt bei gemischter Kost zwischen 9,06 und 24,5 g bei Männern und von 10,28 und 19,63 g bei Frauen³⁾.

Chlornatrium. Die Hauptmenge der Harnsalze machen die Alkalisalze aus; unter diesen ist wieder das Chlornatrium vorwiegend, dasselbe krystallisirt in der Regel beim Eindampfen des Harns in Würfeln oder Octaëdern. Die Menge des Chlornatriums im Harn von 24 Stunden beträgt nach Bischoff durchschnittlich 14,7 g, nach den Bestimmungen von Hegar 17,5 g³⁾. In manchen Krankheiten, insbesondere bei Lungenentzündung, ist die Menge des Kochsalzes im Harn ausser-

Vogel, Harnanalyse 7. Aufl. — ⁴⁾ Redtenbacher, Jahresber. d. Chem. 1851, S. 603. — ⁵⁾ Virchow's Arch. 53, S. 209. — ⁶⁾ Zeitschr. f. Biol. 9, S. 104. — ⁷⁾ E. Weidner, Untersuchungen normalen und pathologischen Harns, Rostock 1867. — ⁸⁾ Salkowski, Virchow's Arch. 58, S. 1. — ⁹⁾ Sidy u. Woodmann, Lond. R. Soc. Proc. 20, p. 362. — ¹⁰⁾ Centr. med. Wissensch. 1877, Nr. 20, 21, 22. — ¹¹⁾ Ebend. 1872, Nr. 39. — ¹²⁾ Dt. chem. Ges. 7, S. 1796. — ¹³⁾ Hamburger, Zeitschr. d. physiol. Chem. 2, S. 193. — ¹⁴⁾ Baumann, Pflüger's Arch. 12, S. 69; 13, S. 291. — ¹⁵⁾ Centralbl. med. Wissensch. 1876, S. 866; Virchow's Arch. 70, S. 343. — ¹⁶⁾ Zeitschr. d. physiol. Chem. 1, S. 244. — ¹⁷⁾ Spielmann u. Hepp, Langendorff u. Mommsen, Löbisch's Harnanalyse. Wien 1878, S. 115. — ¹⁸⁾ Virchow's Arch. 66, S. 223, 282. — ¹⁹⁾ Jahresber. d. Chem. 1864, S. 666. — ²⁰⁾ Schultzen u. Nencki, Dt. chem. Ges. 2, S. 568. — ²¹⁾ v. Knieriem, Zeitschr. f. Biol. 10, S. 263; Schmiedeberg, Arch. exper. Pathol. u. Pharmacol. 8, S. 2; Salkowski, Zeitschr. d. physiol. Chem. 1, S. 1, 374. — ²²⁾ Jahresber. d. Chem. 1866, S. 729. — ²³⁾ Lancet 1876, I, Nr. 9. — ²⁴⁾ Humphry's Journ. of anat. and physiol. 11, p. 109. — ²⁵⁾ Gäthgens u. Kossel, Centralbl. med. Wissensch. 1875, S. 833. — ²⁶⁾ Voit u. Bauer, Zeitschr. d. Biol. 7, S. 63. — ²⁷⁾ Fränckel, Virchow's Arch. 67, S. 273. — ²⁸⁾ C. Ph. Falck u. F. A. Falck, Beitr. zur Physiol. Stuttgart 1875. — ²⁹⁾ v. Knieriem, Zeitschr. d. Biol. 13, S. 36. — ³⁰⁾ Meyer u. Jaffé, Dt. chem. Ges. 10, S. 1930. — ³¹⁾ Zeitschr. d. ration. Medic. 3. Reihe 31, S. 283. — ³²⁾ Salkowski, Dt. chem. Ges. 9, S. 719. — ³³⁾ Lond. R. Soc. Proc. 16, p. 140. — ³⁴⁾ Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 225. — ³⁵⁾ Arch. d. klin. Med. 18, S. 143. — ³⁶⁾ Heintz, Jahresber. d. Chem. 1847—1848, S. 927. — ³⁷⁾ Virchow's Arch. 48, S. 358. — ³⁸⁾ Jahresber. d. Thierchem. 1, S. 43. 1871. — ³⁹⁾ Dt. chem. Ges. 11, S. 2175. — ⁴⁰⁾ Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure. Hannover 1866. — ⁴¹⁾ Zeitschr. Biol. 12, S. 241. — ⁴²⁾ Jahresber. d. Chem. 1857, S. 565. — ⁴³⁾ Thudichum, Ebend. 1863, S. 656. — ⁴⁴⁾ Lücke, Ebend. 1860, S. 589. — ⁴⁵⁾ E. u. H. Salkowski, Dt. chem. Ges. 12, S. 653. — ⁴⁶⁾ Baumann, Pflüger's Arch. 13, S. 291. — ⁴⁷⁾ Baumann, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 343. — ⁴⁸⁾ Baumann u. Brieger, Ebend. 3, S. 254. — ⁴⁹⁾ Baumann, Dt. chem. Ges. 9, S. 1389. — ⁵⁰⁾ Baumann u. Brieger, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 149. — ⁵¹⁾ Jaffé, Pflüger's Arch. 3, S. 448; Centralbl. med. Wissensch. 1872, S. 1. — ⁵²⁾ Munk, Pflüger's Arch. 12, S. 142. — ⁵³⁾ Brieger, Zeitschr. d. physiol. Chem. 2, S. 241. — ⁵⁴⁾ Salkowski, Jahresber. d. Thierchem. 7, S. 246. — ⁵⁵⁾ Baumann, Pflüger's Arch. 12, S. 63. — ⁵⁶⁾ Ebstein u. Müller, Virchow's Arch. 62, S. 554. — ⁵⁷⁾ Preusse, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 329. — ⁵⁸⁾ Virchow's Arch. 70, S. 72. — ⁵⁹⁾ Centralbl. med. Wissensch. 1877, S. 357, 370, 388. — ⁶⁰⁾ Pflüger's Arch. 14, S. 401. — ⁶¹⁾ Virchow's Arch. 69, S. 354. — ⁶²⁾ Pflüger's Arch. 4, S. 95. — ⁶³⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 213. — ⁶⁴⁾ Schultzen u. Ries, Ueber acute Phosphorvergiftung u. Leberatrophie, Berlin 1869. — ⁶⁵⁾ Haas, Centralbl. med. Wissensch. 1876, S. 149. — ⁶⁶⁾ Virchow's Arch. 47, S. 405. — ⁶⁷⁾ Ann. Ch. Pharm. 163, S. 77. — ⁶⁸⁾ Dt. chem. Ges. 7, S. 1065. — ⁶⁹⁾ Baumann u. Preusse, Arch. d. Anat. u. Physiol., physiol. Abthl. 1879, S. 245. — ⁷⁰⁾ Leube, Centralbl. med. Wissensch. 1877, S. 766. — ⁷¹⁾ Virchow's Arch. 60, S. 476. — ⁷²⁾ Deutsche Klinik 1855, S. 343. — ⁷³⁾ Eggel, Centralbl. med. Wissensch. 1870, S. 121. — ⁷⁴⁾ Ebend. 1876, S. 5. — ⁷⁵⁾ Pflüger's Arch. 4, S. 497. — ⁷⁶⁾ Zeitschr. anal. Chem. 11, S. 467. — ⁷⁷⁾ Jahresber. d. Chem. 1868, S. 898. — ⁷⁸⁾ Hoppe-Seyler, Handb. d. Anal. etc. 4. Aufl. 1875, S. 343. — ⁷⁹⁾ Pflüger's Arch. 12, S. 269. — ⁸⁰⁾ Centralbl. med. Wissensch. 1879, S. 129. — ⁸¹⁾ Ebend. 1874, Nr. 55. — ⁸²⁾ Cl. Bernard, Système nerveux I, p. 401. — ⁸³⁾ Hoffmann, Arch. Anat. u. Physiol. 1872, S. 746. — ⁸⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 101. — ⁸⁵⁾ Dt. chem. Ges. 7, S. 1170. — ⁸⁶⁾ Pflüger's Arch. 12, S. 214. — ⁸⁷⁾ Ann. Ch. Pharm. 86, S. 125; 108, S. 354. — ⁸⁸⁾ Schmiedeberg, Arch. d. Heilk. 1867, S. 422; Meissner, Zeitschr. f. rat. Med. 31, S. 322. — ⁸⁹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 323.

ordentlich verringert⁴⁾. Salkowski fand, dass im Allgemeinen im Fieber mehr Kalisalze als Natronsalze ausgeschieden werden, und dass in der Reconvalescenz dieses Verhältniss sich wieder umkehrt⁵⁾. Bunge⁶⁾ beobachtete, dass eine reichliche Aufnahme von Kalisalzen (z. B. bei Pflanzennahrung) eine gesteigerte Ausscheidung von Chlornatrium bewirkt, woraus das Bedürfniss entsteht, das eliminierte Chlornatrium wieder durch die Nahrung zu ersetzen.

Kaliumsalze. Bei Pflanzennahrung ist die Menge des Kaliums, entsprechend der reichlicheren Aufnahme, bedeutender als bei Fleischkost. Weidner⁷⁾ fand durchschnittlich in seinem Harn 3,91 g Kaliumoxyd (K_2O) pro Tag, und das relative Verhältniss zwischen Kali und Natron 1 : 1,35.

Im Harn mancher Thiere (Kaninchen) wird die Menge der fixen Alkalien bedeutend gesteigert, wenn freie Mineralsäuren eingegeben werden⁸⁾.

Ammoniak. Ausser den fixen Alkalien enthält der Harn wechselnde Mengen von Ammoniumverbindungen. Nach Neubauer's³⁾ Bestimmungen enthält der menschliche Harn von 24 Stunden 0,83 bis 0,61 g Ammoniak (NH_3). Eingenommener Salmiak geht zum Theil unverändert in den Harn über⁸⁾. In Krankheiten ist der Ammoniakgehalt des Harns bald gesteigert, bald herabgesetzt⁹⁾.

Kalk und Magnesia sind im Harn hauptsächlich als saure Phosphate enthalten und werden in Verbindung mit Phosphorsäure durch Alkalien ausgefällt. Bei gemischter Kost enthält der Tagesharn (24 Stunden) vom Erwachsenen nach Neubauer's³⁾ Bestimmungen 0,944 bis 1,012 g Erdphosphate. Der phosphorsaure Kalk beträgt durchschnittlich 0,31 bis 0,7 g, die phosphorsaure Magnesia 0,64 g pro Tag. Der Gehalt des Harns an Kalksalzen wird nach Neubauer nicht oder nur unwesentlich gesteigert, wenn Kalksalze eingenommen werden³⁾; Soborow¹¹⁾ beobachtete nach Eingabe von Kreide eine Steigerung des Calciumgehaltes des Harns auf das 2- bis 3fache der ursprünglichen Menge. Ein kleiner Theil des Kalks scheidet sich regelmässig beim Stehen von menschlichem Harn als Oxalat ab. In Krankheiten ist sowohl die absolute Menge der Erdphosphate als das relative Verhältniss zwischen Calcium und Magnesiumphosphat sehr von der normalen Ausscheidung abweichend. Senator¹⁰⁾ fand im Harn von Phtisikern regelmässig abnorm viel Kalk.

Eisen. Magnier¹²⁾ fand im Liter normalen Harns im Mittel 0,007 g Eisen. Dasselbe ist im frischen Harn nicht direct fällbar durch Schwefelammonium, sondern ist erst nachweisbar nach vorausgegangener Veraschung. Nach Eingabe von Eisenpräparaten geht dagegen Eisen in direct nachweisbarer Form in den Harn über¹³⁾.

Schwefelsäure ist im Harn theils in Form schwefelsaurer, theils in Form ätherschwefelsaurer Salze enthalten¹⁴⁾; aus letzteren wird sie beim Erwärmen mit Mineralsäuren abgespalten. Nach Vogel's³⁾ Untersuchungen enthält der Harn von 24 Stunden beim Erwachsenen durchschnittlich 2,094 g, nach Weidner⁷⁾ 2,1 g Schwefelsäure in beiden Formen. Als tägliche Ausscheidungsgrösse der Schwefelsäure in Form gepaarter Verbindungen fand vander Velden¹⁵⁾ 0,094 bis 0,617 g und das Verhältniss der Schwefelsäure in den Sulfaten zu der gepaarten Schwefelsäure im Harn ziemlich constant = 1 : 0,1045. Nach Baumann und Herter¹⁶⁾ ist auch dieses Verhältniss innerhalb weiterer Grenzen schwankend.

Phosphorsäure. Der normale menschliche Harn enthält mehr Phosphorsäure als zur Sättigung des Kalks und der Magnesia in demselben erforderlich ist. Nach Neubauer³⁾ beträgt die tägliche Phosphorsäure-Ausscheidung eines Erwachsenen ungefähr 2 g, nach Weidner⁷⁾ 2,7 g im Mittel. Dieselbe ist bedeutender nach animalischer als nach vegetabilischer Nahrung in Folge des reichlicheren Gehaltes der ersteren an Lecithin und dessen Zersetzungsproducten. In Krankheiten ist die Phosphorsäureausscheidung bedeutenden Schwankungen unterworfen [Vogel³⁾, Zülzer¹⁸⁾ u. A.]. Eine gesteigerte Ausfuhr von Erdphosphaten im Harn bei Osteomalacie, die vielfach angegeben wurde, ist durch neuere Untersuchungen nicht bestätigt worden¹⁷⁾.

Ausser Spuren von Kieselsäure enthält jeder Harn geringe Mengen von Salpetersäure, die bei der Fäulniss des Harns in salpetrige Säure übergeht. Nach Schönbein¹⁹⁾ kommen auch Spuren von Wasserstoffsuperoxyd im Harn vor.

2) **Organische Bestandtheile des Harns.** Unter diesen ist im menschlichen Harn und dem der Fleisch fressenden Säugethiere der Harnstoff am reichlichsten vertreten. Derselbe krystallisirt beim Eindampfen des Harns der Fleischfresser allein oder in Verbindung mit Chlornatrium. Aus dem eingeengten menschlichen Harn krystallisirt der Harnstoff nicht aus, wird aber durch Salpetersäure in Verbindung mit dieser gefällt.

Der Harnstoff erscheint im Harn als letztes Umwandlungsproduct der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers. Die Bildung und Ausscheidung desselben

unter normalen Verhältnissen entspricht annähernd der Aufnahme stickstoffhaltiger Nahrungsstoffe. Er entsteht aber aus diesen Substanzen nicht durch eine directe Abspaltung oder Oxydation, sondern wie es scheint durch eine Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak. Die Harnstoffausscheidung wird vermehrt nach Eingabe von stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten der Eiweisskörper, wie Leucin, Glycocoll, Asparaginsäure²⁰⁾, desgleichen nach Eingabe von kohlensaurem Ammonium und Ammoniumsalzen solcher Säuren, die im Thierkörper in Kohlensäure übergehen²¹⁾.

Der Harnstoffgehalt des Harns ist in erster Linie abhängig von der Nahrungsaufnahme und der Art der Nahrung; er kann nach reichlicher animalischer Kost drei- bis viermal so viel betragen als bei vegetabilischer stickstoffarmer Nahrung. Der Harn eines erwachsenen Menschen enthält bei gemischter Nahrung in der Regel zwischen 2 bis 3,2 Proc. Harnstoff, entsprechend einer täglichen Ausscheidung von 22 bis 35 g³⁾. Die Harnstoffproduction ist am reichlichsten während und unmittelbar nach der Verdauungsperiode; bei vollständiger Nahrungsentziehung sinkt sie bis auf ein bestimmtes Quantum, das längere Zeit ziemlich gleich bleibt²⁵⁾.

Nach den Versuchen von Fick und Wislicenus²²⁾ ist die Muskelanstrengung ohne Einfluss auf die Harnstoffbildung; dagegen fanden Pavy²³⁾ und Flint²⁴⁾ nach erschöpfender Muskelarbeit eine Vermehrung der Harnstoffausscheidung, die indessen erst nach einiger Zeit bemerkbar wurde.

Reichliches Trinken, insbesondere die Aufnahme mancher Salze mit der Nahrung (Chlornatrium, salpetersaures Natron u. a.) bewirken eine Vermehrung der Harnstoffausscheidung (Voit). Eine solche wurde auch beobachtet nach Eingabe gewisser Gifte [Arsen, Antimon²⁵⁾, Phosphor²⁶⁾], oder wenn Thiere bei mangelhaftem Luftzutritt athmen²⁷⁾. In fieberhaften Krankheiten erfährt die Harnstoffausscheidung trotz knapper Diät eine erhebliche Steigerung, die schon vor der Temperaturerhöhung beginnt und bis zur Acme ansteigt⁸⁾.

Harnsäure. Der Harn von Vögeln, beschuppten Amphibien und von Insecten ist besonders reich an Harnsäure und besteht vorwiegend aus harnsaurem Ammonium; der Harn des Menschen und der meisten Säugethiere enthält sie in geringer Menge. Im frischen menschlichen Harn ist sie gelöst und bedingt zum Theil die saure Reaction desselben (Liebig); beim Stehen des sauren Harns wird sie oft in ziemlich grossen roth gefärbten Krystallen theilweise abgeschieden; rascher erfolgt diese Abscheidung, wenn man den Harn mit etwas Salzsäure ansäuert. Ihre Menge im Harn ist weniger abhängig von der Art und Menge der Nahrung als von individuellen Zuständen; sie schwankt zwischen 0,2 bis 1 g in 24 Stunden³⁾.

Bei Verdauungsstörungen und Fieber überhaupt erscheint sie reichlicher im Harn, desgleichen nach ermüdender Bewegung (Ranke). Häufig werden harnsaure Salze neben freier Harnsäure beim Erkalten des frischen Harns als ein röthliches Sediment abgeschieden. Im Harn von Vögeln ist die Harnsäureausscheidung erheblich gesteigert, wenn denselben Asparaginsäure, Leucin, Glycocoll²⁹⁾ oder Harnstoff³⁰⁾ eingegeben wurde.

Einige der Harnsäure in chemischer Beziehung verwandte Stoffe kommen im Harn in geringer Menge vor.

Neubauer fand in 300 kg Harn etwa 1 g Xanthin; etwas reichlicher tritt dasselbe im Harn bei Leukämie auf³⁾. Sehr selten ist das Xanthin als Sediment oder als Harnconcrement beobachtet worden. Das Vorkommen von Hypoxanthin im Harn ist dagegen noch nicht sicher erwiesen.

Allantoïn ist von Meissner³¹⁾ im Hundeharn aufgefunden worden. Bei gestörter Respiration (Frerichs und Städel) und nach Eingabe von Harnsäure³²⁾ tritt dasselbe im Harn reichlicher auf.

Oxalursäure wurde von Schunck³³⁾ und von Neubauer³⁴⁾ im normalen menschlichen Harn in geringen Mengen nachgewiesen. Filtrirt man grosse Mengen (150 l) Harn langsam durch Thierkohle, so wird von letzterer neben anderen Stoffen oxalursaures Ammonium zurückgehalten, welches der Kohle beim Kochen mit Alkohol wieder entzogen wird.

Oxalsäure. Wenn der frische menschliche Harn einige Zeit steht, so scheiden sich in demselben meist in einem Schleimwölkchen Krystalle von oxalsäurem Kalk in Form glänzender Quadratocäeder ab. Nach Fürbringer³⁵⁾ beträgt die Menge der Oxalsäure im Harn von 24 Stunden bis zu 0,020 g. Etwas reichlicher tritt der oxalsäure Kalk bei chronischen Katarrhen der Harnblase auf.

Kreatinin. Frischer menschlicher Harn enthält kein Kreatin, sondern nur Kreatinin³⁶⁾. Neubauer³⁾ fand im Harn von 24 Stunden bei gemischter Nahrung 0,6 bis 1,3 g Kreatinin. Körperliche Bewegung ist nach Hofmann³⁷⁾ ohne Einfluss auf die Kreatininausscheidung, dagegen ist die letztere erheblich vermehrt nach reichlicher Fleischkost. Das Kreatinin des Harns entstammt theils

dem im Muskel der Thiere gebildeten, theils dem mit der Fleischnahrung aufgenommenen Kreatin. Zum Nachweis des Kreatinins reichen 200 bis 300 cem Harn aus. Derselbe wird mit Kalkmilch neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat wird zum Syrup eingedampft, und letzterer mit wenig absolutem Alkohol extrahirt. Das alkoholische Filtrat giebt auf Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Chlorzinklösung beim Stehen in der Kälte einen krystallinischen Niederschlag von Kreatininchlorzink, aus welchem durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit kaltem Alkohol das Kreatinin abgetrennt wird. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt dasselbe.

Zur Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn verfährt man nach Maly³⁸⁾ folgendermaassen: 8 bis 10 Liter Harn werden auf $\frac{1}{4}$ eingedampft und mit Bleizucker gefällt; das Filtrat wird entbleit mit Sodalösung neutralisirt und mit Quecksilberchlorid gefällt. Der Niederschlag, welcher Kreatinin-Quecksilberchlorid enthält, wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat durch Thierkohle entfärbt und eingedampft. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol erhält man reines salzsaures Kreatinin.

Verdünte Nitroprussidnatriumlösung erzeugt im frischen Harn auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge eine rubinrothe Färbung, die sehr bald wieder verschwindet. Diese Reaction ist bedingt durch den Kreatiningehalt des Harns (Weyl³⁹⁾).

Hippursäure kommt im Harn sehr vieler Pflanzenfresser in reichlicher Menge vor, zuweilen neben Benzoësäure (Pferd, Rind), im Menschenharn findet sie sich stets in geringer Menge. Ihr Auftreten im Harn ist wesentlich abhängig von der Art der Nahrung; Meissner und Shepard⁴⁰⁾ schlossen aus ihren Versuchen, dass die Cuticularsubstanz der Pflanzen als Quelle der Hippursäurebildung anzusehen sei; nach Weiske⁴¹⁾ enthält der Harn der Pflanzenfresser bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel sehr ungleiche Mengen von Hippursäure. Hallwachs⁴²⁾ fand im menschlichen Harn von 24 Stunden bei vorwiegender Fleischnahrung ungefähr 1 g Hippursäure. Nach Thudichum beträgt die tägliche Hippursäureausscheidung beim Erwachsenen 0,16 bis 1,0 g. Besonders reichlich findet sich die Hippursäure im Harn nach dem Genuss von Pflaumen⁴³⁾, Preiselbeeren⁴⁴⁾ und anderen Früchten; desgleichen nach Eingabe von Benzoësäure, Bittermandelöl, Toluol, Zimmtsäure und Chinasäure. Da letztere in Pflanzen sehr verbreitet vorkommt, so ist sie auch eine gewöhnliche Quelle der Hippursäurebildung bei Pflanzenkost. Schröder⁴⁵⁾ fand, entgegen den Angaben von Weiske, die Hippursäurebildung nach Eingabe von Benzoësäure unabhängig von der sonstigen Art der Ernährung. Eine andere Quelle der Hippursäurebildung, die namentlich das Auftreten dieser Säure im Harn nach reiner Fleischnahrung erklärt, sind aromatische Säuren, welche bei der Eiweissfäulniss gebildet werden (Benzoësäure, Phenylpropionsäure) und im Thierkörper in Hippursäure übergehen⁴⁵⁾.

Aus dem eingedampften Pferde- oder Rinderharn wird die Hippursäure in der Regel durch Zusatz von Salzsäure krystallinisch abgeschieden. Zum Nachweis von Spuren von Hippursäure wird der eingedampfte Harn mit angesäuertem Alkohol extrahirt; die sauren Auszüge werden neutralisirt, eingedampft, mit Oxalsäure von neuem angesäuert und mit Alkohol haltigem Aether extrahirt; der Aetherauszug wird verdunstet und der Rückstand mit Kalkmilch erwärmt und filtrirt. Aus dem eingedampften Filtrat wird endlich durch Salzsäure die Hippursäure nach einiger Zeit in Krystallen abgeschieden.

Aromatische Aetherschwefelsäuren⁴⁶⁾. Versetzt man den Harn von Säugethieren mit Essigsäure und überschüssigem Chlorbarium und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so erhält man im Filtrat beim Erwärmen mit Salzsäure von neuem eine Abscheidung von schwefelsaurem Baryt. Die Schwefelsäure dieses zweiten Niederschlages wird durch die Einwirkung der Salzsäure aus den Aetherschwefelsäuren des Harns abgespalten. Die dabei zugleich entstehenden organischen Verbindungen sind, soweit sie bis jetzt bekannt sind, aromatische Substanzen. Die Menge der in Form von Aethersäuren ausgeschiedenen Schwefelsäure ist beim Pferde stets bedeutender als die in Form von Salzen im Harn enthaltene Schwefelsäure. Im menschlichen Harn von 24 Stunden gelangen 0,095 bis 0,61 g Schwefelsäure in Form solcher gepaarter Verbindungen zur Ausscheidung, im Mittel etwa 0,278 g (R. v. d. Velden¹⁵⁾).

Von den Aetherschwefelsäuren des Harns sind bis jetzt im reinen Zustande in ihren Kaliumsalzen dargestellt worden: die Phenolschwefelsäure⁴⁶⁾, die Parakresolschwefelsäure⁴⁹⁾, die Brenzcatechinschwefelsäure⁴⁷⁾, die Indoxylschwefelsäure⁴⁸⁾ (das Indican des Harns). Dieselben entstehen im Thierkörper aus Phenol, Parakresol⁵⁰⁾ und Indol⁵¹⁾, welche bei der Fäulniss von Eiweiss im Darm gebildet werden, und aus Brenzcatechin, das aus Bestandtheilen der Pflanzennahrung, wahr-

scheinlich ebenfalls im Darne, abgespalten wird. Bilden sich diese Substanzen im Thierkörper in grösserer Menge oder werden sie demselben von aussen zugeführt, so tritt eine entsprechende Vermehrung der Aetherschwefelsäuren im Harn ein. Im normalen menschlichen Harn sind die einzelnen Aetherschwefelsäuren nie so reichlich enthalten, dass ihre Kalisalze (die allein beständigen Verbindungen derselben) daraus rein gewonnen werden könnten. Phenol- und kresolschwefelsaures Kalium hat Baumann^{46) 49)} aus dem Pferdeharn dargestellt; diese Salze krystallisiren, wenn man den alkoholischen Auszug von eingedampftem Pferdeharn zum Syrup einengt und diesen bei Winterkälte mehrere Tage oder Wochen stehen lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man diese Salze in Form glänzender Tafeln und Blättchen. Im Harn von Menschen tritt bei der Behandlung mit Phenol die Phenolschwefelsäure gleichfalls so reichlich auf, dass ihr Kaliumsalz daraus rein dargestellt werden kann⁴⁶⁾. Im normalen Harn werden diese Verbindungen nachgewiesen durch Destillation desselben mit Salzsäure; das mit den Wasserdämpfen übergehende Phenol bez. Kresol giebt mit Bromwasser einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Die Menge von Kresol und Phenol, welche auf diese Weise aus dem normalen Harn von 24 Stunden erhalten wird, beträgt nur wenige Milligramm⁵²⁾; in manchen Krankheiten steigt dieselbe bis auf einige Decigramm⁵³⁾. Nach Darmunterbindung ist bei Hunden die Phenolausscheidung bedeutend gesteigert⁵⁴⁾.

Die Brenzcatechinschwefelsäure ist in Spuren immer im menschlichen Harn enthalten⁵⁵⁾, zuweilen in grösserer Menge neben freiem Brenzcatechin⁵⁶⁾. Solcher Harn zeigt alsdann eine dunkle Färbung oder färbt sich beim Stehen an der Luft von der Oberfläche aus dunkelbraun bis schwarz. Im Pferdeharn ist die Brenzcatechinschwefelsäure stets reichlich vorhanden, fehlt dagegen im Harn von Hunden, welche nur mit Fleisch gefüttert werden. Unter normalen Verhältnissen scheint das Brenzcatechin im Thierkörper stets aus Bestandtheilen der Pflanzennahrung abgespalten zu werden⁵⁷⁾.

Die Indoxylschwefelsäure (Indigogen, Harnindican) ist im normalen Harn immer nur in Spuren enthalten. Das Kaliumsalz derselben wurde von Baumann und Brieger⁴⁸⁾ in farblosen Tafeln und Blättchen aus dem Harn eines Hundes gewonnen, dem grössere Mengen von Indol eingegeben waren. Bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure und einigen Tropfen Chlorkalklösung wird die Indoxylschwefelsäure des Harns in Indigo⁵¹⁾ und Schwefelsäure zerlegt, beim Erwärmen ihrer Lösung mit Salzsäure unter Luftabschluss entsteht ein in Wasser unlöslicher in Alkohol und Aether löslicher rother Farbstoff⁴⁸⁾. Das Auftreten der Indoxylschwefelsäure ist abhängig von der Menge des im Thierkörper gebildeten Indols, welche in manchen Krankheiten erheblich gesteigert ist. Jaffé⁵⁸⁾ erhielt mittelst der von ihm angegebenen Zersetzung des Harnindicans — der Harn wird mit einem gleichen Volum concentrirter Salzsäure und einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt — bei schwerem Ileus 0,098 g Indigo aus dem Harn von 24 Stunden. Eine gesteigerte Indicanausscheidung wurde auch von Senator⁵⁹⁾ in manchen Krankheiten constatirt. An Indoxylschwefelsäure reicher Harn ist immer mehr oder weniger rothbraun gefärbt; diese Färbung ist wahrscheinlich durch Oxydationsproducte des Indols bedingt⁴⁸⁾.

Schwefelcyanwasserstoff. Sertoli³⁾ u. A. beobachteten, dass der Harn des Menschen immer eine Substanz enthält, welche mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach Gscheidlen⁶⁰⁾ beruht diese Eigenschaft des Harns auf seinem Gehalt an Schwefelcyanverbindungen. Im Mittel enthält der Harn von 24 Stunden nach Gscheidlen's Bestimmungen 0,0314 g Schwefelcyanatrium. Munk⁶¹⁾ fand etwas höhere Werthe.

Bernsteinsäure ist nach Meissner und Shepard⁴⁰⁾ ein constanter Bestandtheil des Harns. Salkowski⁶²⁾ konnte das regelmässige Vorkommen der Bernsteinsäure im Harn nicht bestätigen. Mit Salkowski's Angaben stehen Versuche von v. Longo⁶³⁾ im Einklange, nach welchen Bernsteinsäure und Asparaginsäure selbst in grossen Mengen im Organismus vollständig zerlegt werden.

Milchsäure ist zuweilen im normalen Harn gefunden; reichlicher tritt sie in den Harn über bei Phosphorvergiftung, acuter Leberatrophie⁶⁴⁾ und in einigen anderen Krankheiten. Schultzen und Ries⁶⁴⁾ erhielten das Zinksalz derselben nach folgendem Verfahren: Der alkoholische Auszug des eingedampften Harns wurde verdunstet, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; die ätherischen Lösungen werden abdestillirt, in Wasser aufgenommen und mit Bleizucker gefällt. Das vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wird zur Entfernung der Essigsäure eingedampft, der Rückstand wird schliesslich mit Bariumcarbonat neutralisirt, durch vorsichtigen Zusatz von schwefelsaurem Zink

wird der milchsäure Baryt in das Zinksalz übergeführt, das beim Verdunsten der filtrirten Lösung in Form kugeligter Nadelgruppen krystallisirt.

Ausser den aufgezählten Stoffen enthält normaler Harn zuweilen eine linksdrehende Substanz⁶⁵) in geringer Menge, die noch nicht näher definirt werden konnte.

3) Farbstoffe des Harns. Von den Farbstoffen des normalen Harns ist bis jetzt nur einer, das Urobilin, in seinen chemischen Eigenschaften genauer bekannt.

Das Urobilin wurde von Jaffé⁶⁶) im normalen Harn aufgefunden, reichlicher ist es in dem dunkel gefärbten Harn von Fieberkranken enthalten. Ein an Urobilin reicher Harn zeigt direct bei der spectroscopischen Untersuchung einen Absorptionsstreifen zwischen den Linien *b* und *F*. Auf Zusatz von Ammoniak zeigt solcher Harn häufig schon eine merkliche grüne Fluorescenz, die immer deutlich hervortritt, wenn man einige Tropfen Chlorzinklösung hinzusetzt. Zur Abscheidung des Urobilins wird der mit Ammoniak versetzte und filtrirte Harn mit Chlorzinklösung gefällt; der ausgewaschene Zinkniederschlag wird in Ammoniak gelöst und mit Bleizucker versetzt; der gewöhnlich roth gefärbte Bleiniederschlag wird mit Schwefelsäure haltigem Alkohol zerlegt und abfiltrirt; die so gewonnene braune bis rothgelbe Lösung zeigt in angezeichneter Weise den Absorptionsstreifen des Urobilins. In der alkalischen Lösung rückt dieser Streifen etwas näher nach *b* hin. Die ammoniakalische Lösung des Farbstoffs zeigt eine grüne Fluorescenz, die auf Zusatz eines Tropfens Chlorzinklösung noch verstärkt wird.

Einen Körper von den Eigenschaften des Urobilins, der mit demselben identisch zu sein scheint, erhielt Maly⁶⁷) durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Bilirubin in alkalischer Lösung, und Hoppe Seyler⁶⁸) bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Hämatin. Es ergibt sich hieraus ein enger Zusammenhang zwischen dem Harnfarbstoff und den Farbstoffen der Galle und des Blutes.

Vielfach ist auch das Indican (Indoxylschwefelsäure) als ein Farbstoff des Harns bezeichnet worden; die rothbraune Färbung des Harns, welcher viel Indoxylschwefelsäure enthält, ist aber nicht durch diese Verbindung bedingt, sondern wie es scheint durch weitere Oxydationsproducte des Indols. Ebenso wenig ist die grüne bis schwarzbraune Färbung des „Carbolharns“ durch dessen Gehalt an Phenolschwefelsäure bewirkt, sondern dadurch, dass ein Theil des Phenols im Thierkörper stets in Hydrochinon übergeht, das seinerseits diese grünen und braunschwarzen Farbstoffe erzeugt⁶⁹). Solche Farbstoffe, die zu dem Indican des Harns in Beziehung stehen, oder Zersetzungsproducte derselben sind, sind als Uroxanthin, Uroglaucon (identisch mit Indigo), Urochrom und Urorhodin beschrieben worden³).

Bei Einwirkung von Säuren und Alkalien entstehen im Harn noch weiter gefärbte Producte, die nicht näher bekannt sind.

Abnorme und pathologische Bestandtheile des Harns.

Albuminstoffe und Zersetzungsproducte derselben: Eiweiss findet sich zuweilen in Spuren im Harn Gesunder⁷⁰); in erheblicher Menge tritt es bei sehr vielen Krankheiten insbesondere bei Nierenaffectionen, die als Bright'sche Krankheit bezeichnet werden, in den Harn über.

Eiweisshaltiger Harn giebt beim Kochen mit einigen Tropfen Essigsäure oder Salpetersäure einen flockigen Niederschlag, mit Essigsäure und Ferrocyankalium in der Kälte gleichfalls flockige Fällung. Beim Kochen von Eiweissarn mit Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfat tritt eine violette Färbung ein. Der Gehalt des Harns an Eiweiss beträgt meist nicht über 1 Proc., sehr selten steigt er bis zu 4 Proc.

Nach Senator⁷¹) finden sich in jedem Eiweiss haltigen Harn zwei verschiedene Eiweissstoffe: das Serumalbumin und das Paraglobulin. Das letztere wird ausgefällt, wenn man den Harn auf das 20fache Volum verdünnt und 1 bis 2 Stunden einen Strom von Kohlensäure durch denselben leitet; in dem Filtrat ist noch das Serumalbumin in Lösung, das durch Kochen nach dem Ansäuern mit Essigsäure gefällt wird.

Peptone konnte Senator⁷¹) in jedem Eiweiss haltigen Harn nachweisen; zuweilen finden sich dieselben reichlich im frischen Harn, ohne dass derselbe noch Eiweiss enthält. Peptonhaltiger Harn giebt mit Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfat in der Kälte eine violette Färbung.

Leucin und Tyrosin erscheinen sehr selten im Harn; sie werden bei Phosphorvergiftung und in manchen Fällen von acuter Leberatrophie gefunden. Zuweilen zeigt der Harn, bei letzterer Krankheit, ein Sediment, das aus unreinem Tyrosin besteht. Zur Gewinnung von Leucin und Tyrosin wird der Harn nach Frerichs⁷²) mit Bleiessig gefällt, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Beim Stehen des eingedampften Filtrats wird zunächst Tyrosin abgeschieden; durch heissen Alkohol wird aus dem vom Tyrosin getrennten Rückstand das

Leucin aufgenommen; dasselbe krystallisirt erst beim längeren Stehen der eingedampften alkoholischen Lösung und wird durch Darstellung seiner Bleiverbindung gereinigt.

Oxymandelsäure wurde von Schultzen und Riess⁶⁴) in einigen Fällen von acuter Leberatrophie im Harn gefunden, aus welchem sie nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Schwefelsäure durch Schütteln mit Aether aufgenommen wird.

Blut und Zersetzungsproducte des Blutes: Bei manchen Erkrankungen der Nieren und der Harnwege tritt Blut in den Harn über. Zuweilen kann man mit dem Mikroskop die Blutkörperchen erkennen. Sehr häufig sind dieselben gelöst. Der Harn enthält alsdann Blutfarbstoff und dessen Zersetzungsproducte. Das Hämoglobin und das Oxyhämoglobin werden leicht durch die Untersuchung mit dem Spectralapparat erkannt (vergl. Bd. II, S. 110). Enthält der Harn Methämoglobin, so zeigt derselbe nach entsprechender Verdünnung einen Absorptionsstreifen im Roth zwischen den Linien C und D, etwas näher an ersterer Linie.

Cholestearin wurde zuweilen im Harn bei fettiger Degeneration der Nieren neben Fetten gefunden.

Cystin tritt zuweilen aus unbekannter Veranlassung im Harn als Sediment in grossen sechsseitigen Tafeln auf, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind, sich aber leicht in Ammoniak und in Mineralsäuren lösen. Ist das Cystin nur in Lösung im Harn, so wird es nach Zusatz von Essigsäure und mehrtägigem Stehen des Harns in der Kälte grösstentheils abgeschieden (vergl. Bd. II, S. 914).

Farbstoffe. In einem Falle von Lepra fand Baumstark⁸⁵) zwei abnorme Farbstoffe im Harn, das Ururubrohämatin ($C_{68}H_{94}N_8Fe_2O_{26}$) und das Urofuscohämatin ($C_{68}H_{106}N_8O_{26}$); beide scheinen in naher Beziehung zum Blutfarbstoff zu stehen.

Fett kommt äusserst selten im Harn vor; das Auftreten desselben im Harn ist bis jetzt nur bei Chylurie beobachtet⁷³).

Flüchtige fette Säuren. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure sind in Spuren bei der Destillation von frischem Harn mit Schwefelsäure gewonnen worden; reichlicher treten einzelne dieser Säuren bei manchen Krankheiten, oder wenn der Harn zu faulen begonnen hat, auf. Baldriansäure wurde bei Typhus und bei acuter Leberatrophie im Harn gefunden.

Gallenbestandtheile: Gallenfarbstoffe erscheinen im Harn bei Gelbsucht und nach Phosphorvergiftung. Der Harn ist in diesen Fällen gelbgrün bis braun gefärbt und schäumt stark beim Schütteln. Zum Nachweis der Gallenfarbstoffe schichtet man den zu prüfenden Harn vorsichtig über schwach gelb gefärbte concentrirte Salpetersäure in einer Proberöhre; an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten bildet sich, wenn der Harn Gallenfarbstoffe enthält, erst ein grüner Ring, dem bald ein blauer, violetter und gelber sich anschliesst (Gmelin's Gallenfarbstoffreaction). Zuweilen gelingt diese Reaction nicht; in solchen Fällen ist es zweckmässig den Harn durch ein gewöhnliches Filter fliessen zu lassen. Das Filtrirpapier fixirt einen Theil des Gallenfarbstoffs und färbt sich dadurch gelb. Bringt man auf das Papier einen Tropfen concentrirter Salpetersäure, so wird die betupfte Stelle gelbroth und am Rande violett; an der Peripherie entsteht bald ein blauer Ring, der allmählig in smaragdgrün übergeht. Diese Farben erhalten sich oft Stunden lang (Rosenbach⁷⁴).

Bilirubin lässt sich zuweilen aus dem ikterischen Harn durch Schütteln mit Chloroform und Verdunsten der Chloroformlösung krystallinisch gewinnen. Andere Gallenfarbstoffe können aus dem Harn nicht rein dargestellt werden.

Choletelin ist nach Heynsius und Campbell⁷⁵) häufig im ikterischen Harn enthalten (vergl. Bd. III, S. 322).

Gallensäuren treten bei Ikterus in der Regel in geringer Menge in den Harn über; Spuren derselben sollen nach Vogel⁷⁶) und Dragendorff⁷⁷) auch im normalen Harn vorkommen. Zur Auffindung der Gallensäuren im Harn verfährt man am besten nach Hoppe-Seyler⁷⁸): Durch Bleiessig und ein wenig Ammoniak werden die Gallensäuren neben anderen Stoffen aus dem Harn ausgefällt; durch Auskochen des zuvor mit Wasser ausgewaschenen Niederschlages mit Alkohol erhält man die Bleiverbindungen derselben in Lösung. Die filtrirte alkoholische Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Sodälösung versetzt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande wird nun durch Alkohol das gallensaure Natron aufgenommen und aus dem Filtrate durch Aether als harziger Niederschlag gefällt, der bald krystallinisch wird. Zum Nachweis der Gallensäuren wird der Niederschlag in wenig Wasser gelöst mit einer Spur Rohrzucker und tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so dass die Temperatur nicht über 75°

steigt. Bei Gegenwart von Gallensäuren trübt sich die Flüssigkeit erst, färbt sich dann röthlich, und wird allmählig schön kirschroth (Pettenkofer's Gallensäure-reaction). Um zu entscheiden, ob neben Glycochol- und Taurocholsäure auch Cholalsäure zugegen ist, wird ein Theil der wässerigen Lösung des harzigen Niederschlages mit Chlorbarium versetzt, wodurch bei Gegenwart von Cholalsäure in Wasser schwer löslicher cholalsaurer Baryt gefällt wird.

Kohlehydrate: 1) Glucose, Harnzucker, Traubenzucker. Brücke, Bence Jones u. A. fanden Traubenzucker in geringer Menge im normalen Harn; nach neueren Untersuchungen enthält normaler Harn keine nachweisbaren Mengen von Zucker [Külz⁷⁹, Seegen⁸⁰]. Derselbe tritt sehr reichlich bei der Zuckerharnruhr im Harn auf. Bei dieser Krankheit ist die Harnsecretion sehr gesteigert (bis zu 10 l in 24 Stunden); der Harn besitzt immer eine sehr blasse Farbe und ein hohes specif. Gewicht (1,025 bis 1,055). Enthält er mehr als 3 bis 4 Proc. Zucker, so erstarrt er nach dem Eindampfen beim Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse, aus welcher durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Weingeist reiner Traubenzucker gewonnen wird. Beim Stehen an der Luft geht der Zuckerharn sehr bald in milchsaure oder weingeistige Gährung über. Der Nachweis von Traubenzucker im diabetischen Harn gelingt leicht; derselbe reducirt alkalische Kupferlösung schon beim schwachen Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul, scheidet schwarzes metallisches Wismuth ab beim Kochen mit Natronlauge und Wismuthoxyd; derselbe lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts ab, und geht in Berührung mit Hefe in alkoholische Gährung über.

Im diabetischen Harn ist häufig das Auftreten von Aceton beobachtet worden; nach Rupstein⁸¹) enthält der Zuckerharn zuweilen Aethyldiacetsäure, welche bei ihrer Zersetzung Aceton liefert.

Nach Aufnahme grosser Mengen von Zucker in der Nahrung geht derselbe auch bei Gesunden in den Harn über. Zucker findet sich ferner im Harn nach Verletzungen einer bestimmten Stelle des verlängerten Markes im vierten Hirnventrikel (Cl. Bernard⁸²), bei Curarevergiftung, nach Eingabe von Amylnitrit⁸³) und einigen anderen Stoffen.

Inosit kommt nach Hoppe-Seyler in Spuren in jedem normalen Harn vor; Külz⁸³) fand denselben nicht regelmässig im Harn gesunder Menschen.

Milchzucker tritt während der Milchstauung bei Wöchnerinnen häufig in den Harn über (Hofmeister⁸⁴).

Mucin ist in reichlicher Menge im Harn bei Blasenkatarrh enthalten neben einem in Wasser löslichen Ferment, welches die Eigenschaft besitzt, Harnstoff in wässriger Lösung in kurzer Zeit in kohlen-saures Ammonium zu zerlegen; in geringer Menge tritt dieses Ferment häufig im normalen Harn auf (Musculus⁸⁶).

Schwefelwasserstoff. In seltenen Fällen enthält der Harn Schwefelwasserstoff, der sich durch den Geruch und Schwärzung von Bleipapier zu erkennen giebt.

Im Harn von einigen Thieren sind Stoffe enthalten, welche im Harn vom Menschen nicht vorkommen. Damol- und Damalursäure erhielt Städeler aus dem Harn von Rindern und Pferden (vergl. Bd. II, S. 917, 920). Guanin wurde im Harn von Spinnen (v. Gorup-Besanez und Will) und im Harn des Fischreihers (Herter) gefunden (vergl. Bd. III, S. 523). Die Kynurensäure ist nach Liebig⁸⁷) ein häufiger Bestandtheil des Hundeharns. Der Harn von Katzen und Hunden enthält als fast constanten Bestandtheil unterschwefligsaures Alkali⁸⁸).

Quantitative Zusammensetzung des Harns.

Von J. Vogel, Kerner u. A.¹⁾ liegen zahlreiche Untersuchungen über die mittleren Gewichtsmengen der einzelnen Harnbestandtheile vor, welche mit dem Harn in 24 Stunden ausgeschieden werden. Dieselben zeigen eine ziemlich Uebereinstimmung, insofern sie sich auf gesunde Individuen im mittleren Lebensalter, die von gewöhnlicher gemischter Nahrung leben, beziehen. Kerner fand bei einem 23jährigen Manne von 72 kg folgende Werthe für die einzelnen Bestandtheile im Harn von 24 Stunden bei achtägiger Beobachtungsdauer:

Quant. Zusammens. u. Analyse: 1) v. Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. 4. Aufl. 1878. S. 574 ff. — 2) Centralbl. med. Wissensch. 1876, S. 411. — 3) Weiske, Zeitschr. f. Biolog. 8, S. 246. — 4) Hoppe-Seyler, Analyse 1875. 4. Aufl. S. 336. — 5) Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 152. — 6) Jahresber. d. Chem. 1851, S. 628. — 7) Jahresber. d. Thierchem. 1877, S. 127. — 8) Neubauer u. Vogel, Anleit. zur Harnanalyse 7. Aufl. 1876. — 9) Ann. Ch. Pharm. 85, S. 312. — 10) Ebend. 133, S. 55. — 11) Jahres-

	Minimum	Maximum	Mittel	Für 1 kg Körpergew.
Harnmenge	1090 ccm	2150 ccm	1491 ccm	20,7 ccm
Specif. Gewicht	1,015 "	1,027 "	1,021 "	—
Harnstoff	32,0 g	43,4 g	38,1 g	0,53 g
Harnsäure	0,69 "	1,37 "	0,94 "	0,01 "
Chlornatrium	15,00 "	19,20 "	16,8 "	0,23 "
Phosphorsäure	3,00 "	4,07 "	3,42 "	0,05 "
Schwefelsäure	2,26 "	2,84 "	2,48 "	0,03 "
Phosphorsaures Calcium . .	0,25 "	0,51 "	0,38 "	0,005 "
Phosphors. Magnesium . .	0,67 "	1,29 "	0,97 "	0,01 "
Gesamtmenge der Erdphosphate	0,93 "	1,73 "	1,35 "	0,02 "
Ammoniak	0,74 "	1,01 "	0,83 "	0,01 "
Freie Säure	1,47 "	2,20 "	1,95 "	0,02 "

Die im Harn gelösten Gase bestehen nach Pflüger aus 93 bis 94 Proc. Kohlensäure, 5 bis 6 Proc. Stickstoff und circa $\frac{1}{2}$ Proc. Sauerstoff. Planer erhielt aus 1 Liter Harn von 62 bis 164 ccm Gas.

Auf die Zusammensetzung des Harns ist auch das Lebensalter von Einfluss. Nach Martin und Ruge²⁾ beträgt die Harnausscheidung beim Neugeborenen am 1. Tage 4,4 g, am 9. bis 10. Tage 18,8 g pro Kilo Körpergewicht. Das spezifische Gewicht beträgt in den ersten Tagen 1,006; im Mittel von 87 Bestimmungen enthielt der Harn 0,489 Proc. Harnstoff. Parrot und Robin²⁾ fanden die mittlere Harnmenge von 24 Stunden bei Kindern von 6 bis 30 Lebenstagen zu 150 bis 300 ccm, vom specif. Gewicht 1,004; die Harnstoffausscheidung beträgt im ersten Monat im Mittel 0,23 g pro Tag und Kilo Körpergewicht. Im Greisenalter²⁶⁾ ist die Ausscheidung des Harns und einzelner Bestandtheile wie Harnstoff, Phosphorsäure in der Regel vermindert. Beim Weibe ist die tägliche Harnmenge und der darin enthaltenen Bestandtheile meist etwas geringer als beim erwachsenen Manne von mittlerem Alter. Diese Unterschiede sind aber ohne Zweifel bedingt durch die etwas abweichende Ernährungs- und Lebensweise. Während der Milchsecretion ist beim Weibe die Menge des Harns und die Harnstoffproduction vermindert, während Phosphorsäure- und Chlornatrium-Ausscheidung nahezu unbeeinflusst bleiben²⁷⁾.

Die Menge und die Zusammensetzung der Asche des Harns ist unter normalen Verhältnissen in erster Linie von der Art der Ernährung abhängig. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Asche des normalen Harns vom Menschen bei gemischter Nahrung mit der Asche des Harns einer Ziege bei verschiedener Ernährung derselben verglichen:

Bestandtheile in 100 Thln. Asche	Harn vom Menschen	Harn einer Ziege ³⁾	
		bei Milchnahrung	bei Pflanzennahrung
Kali	13,64	42,83	34,91
Natron	46,14	14,05	22,48
Kalk	1,15	0,98	0,77
Magnesia	1,34	0,61	3,28
Chlor	41,12	20,67	13,35
Phosphorsäure	11,21	22,22	Spur
Schwefelsäure	4,06	3,02	16,89
Kohlensäure	—	—	10,40
Kieselsäure	—	—	0,59

ber. d. Chem. 1874, S. 1052; J. pr. Chem. (N. F.) 3, S. 1. — ¹²⁾ Jahresber. d. Chem. 1847—1848, S. 989. — ¹³⁾ Zeitschr. anal. Chem. 13, S. 128. — ¹⁴⁾ Ebend. 11, S. 234. — ¹⁵⁾ Jahresber. d. Thierchem. 2, S. 178. — ¹⁶⁾ Zeitschr. anal. Chem. 10, S. 126. —

Quantitative Analyse des Harns.

Der qualitative Nachweis der im normalen und pathologischen Harn vorkommenden Stoffe ergibt sich theils aus den früher angeführten Methoden der Abscheidung einzelner Bestandtheile des Harns, theils aus den allgemeinen Regeln der Analyse.

Die quantitative Untersuchung bezieht sich in der Regel auf den Harn von 24 Stunden; man mischt denselben und misst ihn in graduirten Gefässen. Das specif. Gewicht des Harns wird in den meisten Fällen ausreichend genau durch Aräometer bestimmt, deren Scala von 1,000 bis 1,040 reicht, unter Beobachtung der Temperatur, für welche das Instrument construiert ist.

Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes, des Säuregrades und aller organischen Stoffe muss in möglichst frischem Harn ausgeführt werden. Enthält der Harn ein Sediment, so wird dieses abfiltrirt und für sich untersucht.

Albumin. 1) Wägungsbestimmung nach Scherer. Je nach dem grösseren oder geringeren Gehalte an Albumin bringt man 30, 50 oder 100 ccm des filtrirten Harns in eine Porzellanschale und erhitzt zum Kochen; tritt dabei keine flockige Gerinnung des Eiweisses ein, so setzt man vorsichtig einige Tropfen Essigsäure zu und erhitzt wieder zum Sieden. Erscheint die Flüssigkeit klar über dem Coagulum, so filtrirt man durch ein gewogenes Filter, wäscht mit warmem Wasser, zuletzt mit Alkohol und trocknet bei 120°. Das gewogene Filter mit dem Eiweiss wird nun verascht und die Menge der Asche von dem Gewichte des Albumins in Abrechnung gebracht.

2) Optische Methode von Vogel⁵⁾. Man säuert den Harn mit Essigsäure schwach an, verdünnt gemessene Portionen 4 oder 6 ccm u. s. w. mit Wasser auf 100 ccm, erhitzt zum Sieden, kühlt rasch ab und untersucht ob der Lichtkegel einer Stearinkerze durch eine 5,5 cm dicke Schicht der Mischung noch sichtbar ist. Man wiederholt den Versuch bei verschiedenen Verdünnungen bis man die Concentration der Mischung getroffen hat, bei welcher das Flammenbild gerade verschwindet. Die Flüssigkeit enthält dann in 100 ccm 0,02355 g Eiweiss, und der Procentgehalt des Harns an Eiweiss wird erhalten wenn man mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Harn in die Zahl 2,3553 dividirt.

Ist der Eiweissarn nicht zu dunkel gefärbt, hinreichend klar und relativ reich an Eiweiss, so ist die Bestimmung des Albumingehaltes mittelst des Polarisationsapparates schnell ausführbar und bis auf 0,2 Proc. Fehlergrenze genau (Hoppe-Seyler).

Ammoniak. 10 oder 20 ccm Harn werden mit circa 10 ccm Kalkmilch versetzt und unmittelbar darauf unter eine dicht schliessende Glasglocke über Schwefelsäure (ca. 5 Proc. H₂SO₄), deren Gehalt genau bekannt ist, gestellt. Nach 48 Stunden ist alles Ammoniak von der Schwefelsäure absorbiert; die Menge derselben wird durch Bestimmung der übrig gebliebenen freien Schwefelsäure mit titrirter Natronlauge bestimmt (Schlösing⁶⁾. Schmiedeberg⁷⁾ erhielt auch gute Resultate nach folgendem Verfahren: 20 ccm Harn werden mit Platinchlorid, dann mit dem 5- bis 6fachen Volum Alkohol und Aether versetzt; der nach 24 Stunden abgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt, in Wasser zertheilt und mit Zink und Salzsäure zerlegt. Die wieder filtrirte Flüssigkeit destillirt man mit Magnesia, fängt das übergelassene Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auf und bestimmt es in derselben in bekannter Weise.

Asche⁸⁾. 10 ccm Harn werden in einer gewogenen Platinschale eingedampft und vorsichtig erhitzt, so lange sich noch Dämpfe entwickeln; alsdann wird die

¹⁷⁾ Virchow's Arch. 68, S. 422. — ¹⁸⁾ Winogradoff u. Gaethgens, Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 100. — ¹⁹⁾ Baumann u. Brieger, Dt. chem. Ges. 12, S. 804. — ²⁰⁾ Baumann, Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 70. — ²¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1864, S. 722. — ²²⁾ Ebend. 1858, S. 634. — ²³⁾ Ann. Ch. Pharm. 157, S. 252. — ²⁴⁾ Hoppe-Seyler, Analyse. 4. Aufl. 1875, S. 22 ff. u. S. 337. — ²⁵⁾ Centralbl. med. Wissensch. 1872, S. 551. — ²⁶⁾ P. Roche u. Le Canu, Jahresber. d. Thierchem. 1876, S. 163. — ²⁷⁾ Kleinwächter, Arch. f. Gynäkol. 9, S. 370. — ²⁸⁾ Salkowski, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 386. — ²⁹⁾ Bull. soc. chim. [2] 19, p. 3; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 979. — ³⁰⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, p. 290; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 1052. — ³¹⁾ Chem. Soc. J. [2] 12, p. 749; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 1053. — ³²⁾ Chem. Soc. J. 1877, 1, p. 534. — ³³⁾ Chem. News 35, p. 114; Jahresber. d. Chem. 1877, S. 1097. — ³⁴⁾ Chem. Soc. J. 1877, 1, p. 538. — ³⁵⁾ Chem. Soc. J. Trans. 1878, p. 300. — ³⁶⁾ Chem. Soc. J. 1877, 2, p. 226. — ³⁷⁾ Jahresber. d. Chem. 1853, S. 702. — ³⁸⁾ Ann. ch. phys. [4] 29, p. 351.

zuvor erkaltete verkohlte Masse mit Wasser extrahirt und durch ein aschefreies Filter abfiltrirt. Die auf dem Filter gebliebene Kohle wird mit diesem in die Platinschale zurückgebracht und bis zum Verschwinden der Kohle geglüht. Der wässrige Auszug wird nun gleichfalls in die Platinschale zurückgebracht, verdunstet und schwach geglüht. Die Wägung ergibt die Gesamtmenge der feuerbeständigen Salze in 10 ccm Harn.

Chlorverbindungen. Dieselben werden am leichtesten und sichersten auf volumetrischem Wege bestimmt nach der Methode von Mohr oder von Volhard (s. Bd. II, S. 587). Da aus dem Harn durch Silberlösung ausser Chlorsilber auch organische Silberverbindungen gefällt werden, versacht man nach Neubauer⁸⁾ zuvor den Harn; zu diesem Zwecke werden 5 bis 10 ccm desselben mit 1 bis 2 g Salpeter zur Trockne gebracht und zum Schmelzen erhitzt. Enthält der zu untersuchende Harn viel Ammoniums Salze, so ist es zweckmässig mit dem Salpeter ca. 1 g kohlen saures Natrium²⁸⁾ zuzusetzen. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse in Wasser gelöst mit Salpetersäure schwach angesäuert und zur Verjagung der salpetrigen Säure erwärmt. In der so bereiteten Lösung kann nun die Chlorbestimmung nach Volhard ausgeführt werden. Soll das Chlor nach Mohr's Verfahren bestimmt werden, so neutralisirt man die freie Säure in der mit Salpetersäure versetzten Lösung der Asche mit etwas kohlen saurem Kalk und titirt nun ohne abzufiltriren nach Mohr.

Feste Bestandtheile⁸⁾. Da beim Eindampfen des Harns für sich allein immer eine theilweise Zersetzung des Harnstoffs in demselben stattfindet, bei welcher Kohlen säure und Ammoniak entweicht, bestimmt Neubauer die Menge der festen Bestandtheile im Harn in folgender Weise: 2 ccm Harn werden in ein Porzellanschiffchen auf Glassplittler gegossen und in einem trocknen Luftstrom bei 100° verdunstet und bis zum constanten Gewicht getrocknet; das entweichende Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen und durch Titriren bestimmt; die diesem Ammoniak entsprechende Menge Harnstoff wird alsdann dem direct gefundenen Rückstande des Harns zugerechnet. Annähernd findet man den Gehalt des Harns an festen Stoffen (in Grammen für 1000 ccm Harn), wenn man die drei letzten Stellen des auf vier Decimalen bestimmten specifischen Gewichtes mit der Zahl 0,233 multiplicirt (Neubauer).

Eisen. Dasselbe wird immer in der Asche bestimmt, und zwar am einfachsten nach dem volumetrischen Verfahren von Marguerite (s. Bd. II, S. 1055).

Harnstoff. Die zahlreichen zur Bestimmung des Harnstoffs vorgeschlagenen Methoden, von denen nur die wichtigsten hier angeführt werden können, beruhen entweder auf der Ausfällung des Harnstoffs (mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd), oder auf der Zersetzung desselben in Kohlen säure und Ammoniak (Bunsen, Heintz), oder in Kohlen säure, Wasser und Stickstoff (Knop, Hüfner). In den beiden letzten Fällen erfährt man die Menge des Harnstoffs durch die Bestimmung von einem der Zersetzungsproducte.

1) Aus mässig concentrirten Lösungen wird der Harnstoff durch starke reine Salpetersäure fast vollständig als salpetersaurer Harnstoff ausgefällt. Dieses Verhalten wurde früher zur Bestimmung des Harnstoffs benutzt; zu diesem Zwecke wird ein bestimmtes Volum Harn eingedampft und mit Alkohol von 93 Proc. erschöpft; die alkoholischen Auszüge werden auf $\frac{1}{5}$ Vol. abgedampft, abgekühlt, und mit $1\frac{1}{2}$ Vol. farbloser Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) vermischt. Der ausgeschiedene salpetersaure Harnstoff wird zwischen Papier abgepresst, in wenig warmem Wasser gelöst, und durch concentrirte Salpetersäure nochmals gefällt, dann abfiltrirt, abgepresst, getrocknet und gewogen. Bei dieser Bestimmungsmethode sind indessen Verluste unvermeidlich, wesentlich genauere Resultate geben die folgenden Methoden:

2) Liebig's Titrimethode⁹⁾ beruht auf dem folgenden Verhalten des Harnstoffs: Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und neutralisirt man die Flüssigkeit mit Sodalösung so weit, dass die Reaction nur schwach sauer bleibt, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung $2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{O}) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{HgO}^*$. So lange als das salpetersaure Quecksilberoxyd zur Ausfällung des Harnstoffs nicht ausreicht, entsteht auf weiteren Zusatz von kohlen saurem Natron ein weisser

*) Quecksilberchlorid erzeugt in Harnstofflösungen keinen Niederschlag; in Chlornatrium haltiger Harnstofflösung bewirkt daher auch salpetersaures Quecksilberoxyd zunächst keine Fällung; diese tritt erst ein, wenn alles Kochsalz mit der Quecksilberlösung in Quecksilberchlorid und Natriumnitrat umgesetzt ist (vergl. Liebig's Methode der Chlorbestimmung Bd. II, S. 587).

Niederschlag; hat man dagegen einen kleinen Ueberschuss der Quecksilberlösung zugefügt, so giebt kohlen-saures Natron einen gelben Niederschlag, durch dessen erstes deutliches Auftreten die Endreaction angezeigt wird.

Zur Titrirung des Harnstoffs im Harn sind folgende Flüssigkeiten erforderlich: 1) Eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Zur Anfertigung derselben löst man 77,2 g reines Quecksilberoxyd in wenig Salpetersäure, verdunstet zum Syrup und verdünnt auf annähernd 1 Liter; falls sich dabei basisches Salz ausscheidet, löst man es durch weiteren Zusatz von etwas Salpetersäure. Der Titer der Quecksilberlösung wird durch eine 2proc. Lösung von reinem Harnstoff festgestellt; 10 ccm der letzteren werden in einem Becherglase so lange aus einer Bürette mit der Quecksilberlösung versetzt, bis einige Tropfen der Mischung auf einem Uhrglase in kohlen-saures Natron gebracht eine deutlich gelbe Färbung hervorrufen. Die Quecksilberlösung wird nun so weit verdünnt, dass bis zum Eintreten der Endreaction auf 10 ccm der Harnstofflösung von 2 Proc. genau 20 ccm derselben erforderlich sind; 20 ccm der Quecksilberlösung entsprechen dann 0,2 g Harnstoff. 2) Eine Barytmischung, bestehend aus 1 Vol. salpetersaurer Barytlösung und 2 Vol. Barytwasser, beide gesättigt; dieselbe dient dazu, aus dem Harn vor der Titrirung die Phosphorsäure auszufällen. Die Ausführung der Harnstofftitrirung im Harn geschieht in folgender Weise: 2 Vol. Harn*) (circa 50 ccm) werden mit 1 Vol. der Barytmischung versetzt und vom Niederschlage abfiltrirt; bleibt das Filtrat auf Zusatz eines Tropfens der Barytmischung klar, so werden 15 ccm desselben (= 10 ccm Harn) abgemessen. Aus einer Bürette lässt man nun so lange titrirte Quecksilberlösung vorsichtig zufließen, bis ein Tropfen der Mischung auf einer Uherschale in Sodalösung einen deutlich gelb gefärbten Niederschlag erzeugt. Man stumpft nun mit Sodalösung die freie Säure in der Mischung so weit ab, dass nur eine schwach saure Reaction bleibt, und prüft abermals ob ein Tropfen der Mischung in Sodalösung auf einem Uhrglase einen gelben Niederschlag erzeugt. In der Regel ist nun noch ein weiterer geringer Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur Hervorrufung der Endreaction erforderlich. In dem Falle dass in dem Filtrat der Harn-Baryt-Mischung durch Barytlösung noch ein weiterer Niederschlag entsteht, was bei menschlichem Harn sehr selten vorkommt, mengt man gleiche Volumina Harn und Barytmischung und verwendet 20 ccm des Filtrats (= 10 ccm Harn) zur Titrirung. Die Anzahl der Cubikcentimeter, welche von der Quecksilberlösung verbraucht wurden, durch 10 dividirt, ergibt den Procentgehalt des Harns an Harnstoff.

Die in der beschriebenen Weise ausgeführte Bestimmung enthält aber noch einige Fehler, die theils durch empirische Correctionen, theils durch Modification des Verfahrens ausgeglichen werden können. Dieselben beruhen darauf, 1) dass die Titrirung nur dann genaue Resultate giebt, wenn das Filtrat der Harnbarytmischung gerade 2 Proc. Harnstoff enthält, und 2) dass der Harn stets Chlornatrium enthält und in Folge davon mehr salpetersaures Quecksilberoxyd verbraucht wird, als dem Harnstoffgehalt der Flüssigkeit entspricht**). Enthält das Filtrat der Harnbarytmischung mehr als 2 Proc. Harnstoff, so tritt die Endreaction etwas zu früh ein; dieser Fehler kann leicht corrigirt werden dadurch, dass man während der Bestimmung die Flüssigkeit entsprechend verdünnt. Hat man z. B. auf 15 ccm des Filtrats der Harnbarytmischung 30 ccm Quecksilberlösung verbraucht bis zum Eintritt der Endreaction, so enthält dieses Filtrat genau 2 Proc. Harnstoff. Tritt die Endreaction aber noch nicht ein, wenn 30 ccm Quecksilberlösung zugesetzt sind, so vermeidet man den Fehler, der durch zu frühes Eintreten der Endreaction in der concentrirteren Harnstofflösung entstehen würde, dadurch, dass man auf je 2 ccm Quecksilberlösung, die man noch ferner zusetzen muss, auch 1 ccm Wasser zufügt. Beim Eintritt der Endreaction wird alsdann das Gesamtvolumen der Flüssigkeit immer nur die Hälfte mehr betragen als der Anzahl der Cubikcentimeter von der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht. Tritt dagegen die Endreaction schon ein, ehe 30 ccm Quecksilberlösung auf 15 ccm des Filtrats der Harnbarytmischung verbraucht sind, so corrigirt man den durch zu späten Eintritt der Endreaction entstehenden Fehler dadurch, dass man für je 5 ccm, die man weniger als 30 ccm Quecksilberlösung auf 15 ccm des Filtrats verbraucht hat, $\frac{1}{10}$ ccm von der Anzahl der Cubikcentimeter verbrauchter Quecksilberlösung abrechnet. Ist z. B. schon nach Zusatz von 10 ccm Quecksilberlösung zu 15 ccm Filtrat der Harnbarytmischung die Endreaction eingetreten, so hat man 0,4 ccm abzuziehen, und man

*) Aus eiweisshaltigem Harn muss das Eiweiss zuvor durch Coagulation entfernt werden.

— **) Wegen der Umsetzung des Chlornatriums mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu Natriumnitrat und Quecksilberchlorid, welches den Harnstoff nicht fällt.

berechnet den Harnstoffgehalt alsdann als ob nur 9,6 ccm der Quecksilberlösung zur Hervorrufung der Endreaction erforderlich gewesen wären.

Der durch den Chlornatriumgehalt des Harns bedingte Fehler bei der Harnstofftitrirung wird nach Liebig's Erfahrungen ungefähr ausgeglichen, wenn man von den verbrauchten Cubikcentimetern der Quecksilberlösung 2 ccm abrechnet. Die Ungenauigkeit, welche der Chlorgehalt für die Harnstofftitrirung herbeiführt, kann dadurch vermieden werden, dass man den Chlorgehalt des Harns erst titrirt und zu 15 ccm der Harnbarytmischung die zur Ausfällung des darin enthaltenen Chlors erforderliche Menge Silberlösung zusetzt; man hat in diesem Falle die grössere Verdünnung der Flüssigkeit bei der Titrirung des Harnstoffs besonders zu berücksichtigen.

Rautenberg¹⁰⁾ hat das Liebig'sche Verfahren, um schnell eine genaue Harnstoffbestimmung auszuführen, in folgender Weise modificirt: Man misst zwei Portionen Harnbarytmischung jede zu 15 ccm ab; in der einen Portion titrirt man den Harnstoff in der gewöhnlichen Weise, nur wird zur Prüfung auf die Endreaction doppelt-kohlensaures Natron anstatt der Sodalösung verwendet, um den störenden Einfluss des Quecksilberchlorids zu vermeiden; die zweite Portion säuert man mit Salpetersäure an, und lässt nun von der Quecksilberlösung nur so lange zufließen, bis eine bleibende Trübung entsteht. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter bilden die Correctur für das Chlornatrium, und werden von den bei der Harnstoffbestimmung in der ersten Portion verbrauchten Cubikcentimetern Quecksilberlösung abgezogen.

3) Knop-Hüfner's Methode¹¹⁾. Bei diesem Verfahren wird der Harnstoff durch eine Lösung von unterbromigsaurem Natron, welche Aetznatron enthält, in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerlegt; die gebildete Kohlensäure wird durch das Aetznatron gebunden, so dass nur der gesammte Stickstoff des Harnstoffs als Gas entweicht, das aufgefangen und gemessen wird; aus der Menge des entwickelten Stickstoffs wird der Harnstoffgehalt berechnet. Die zu dieser Bestimmung dienende Bromlauge wird nach der Vorschrift von Knop bereitet, indem man 100 g Natriumhydroxyd in 250 ccm Wasser löst und nach dem Erkalten 25 ccm Brom zusetzt. Die Bromlauge kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden. Zur Ausführung der Bestimmung dient der in Fig. 40 abgebildete, von Hüfner construirte Apparat.

Das ungefähr 100 ccm fassende bauchige Gefäss *B* ist durch einen weiten Hahn mit dem unteren kolbenförmigen Ansatzstück *A*, das 5 bis 8 ccm fasst, in Verbindung. In das Gefäss *A* wird mittelst eines Trichterrohres der zu untersuchende Harn (ca. 2 ccm) eingegossen; durch Nachspülen mit Wasser wird das Gefäss *A* inclusive der Bohrung des Hahns vollständig angefüllt. Man verschliesst nun den Hahn und füllt das Gefäss *B* mit einer Mischung gleicher Volumina Bromlauge und Wasser bis zum Rande der in das Tellergefäss *C* hineinragenden Oeffnung; in das Gefäss *C* giesst man etwa 2 cm hoch Chlornatriumlösung und stülpt das gleichfalls mit Chlornatriumlösung gefüllte graduirte Glasrohr *D* über die Oeffnung des Gefässes *B*. Durch Drehung des Hahnes zwischen *A* und *B* lässt man plötzlich die Lauge mit dem verdünnten Harn sich mischen. Das anfangs stürmisch, allmählig langsam sich entwickelnde Gas sammelt sich in der Röhre *D* an. Nach 1 bis 2 Stunden wird das Rohr *D* abgenommen und in ein Cylinderglas mit Wasser gebracht; man senkt dasselbe so weit in das Wasser ein, dass das Niveau in der Röhre mit dem äusseren zusammenfällt, und liest nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen bei gleichmässiger Temperatur das Volumen des Gases ab, und notirt Temperatur und Barometerstand. Der Procentgehalt des untersuchten Harns an Harnstoff = p berechnet sich nun nach folgender Formel:

$$p = \frac{100 v (b - b')}{760 \cdot 370 \cdot a (1 + 0,003665 \cdot t)}$$

in welcher a das angewandte Harnvolumen in Cubikcentimetern, t die Temperatur bei der Ablesung, b' die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, b den beobachteten Barometerstand in Millimetern und v das abgelesene Volum des Stickstoffs in Cubikcentimetern ausdrückt.

Die Methode von Hüfner ist rasch ausführbar und am besten anzuwenden, wenn nur sehr kleine Quantitäten Harn zur Verfügung stehen; die gefundenen Werthe sind in der Regel um $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ Proc. zu niedrig.

Das Hüfner'sche Verfahren der Harnstoffbestimmung hat verschiedene Modificationen erfahren. Apparate zu Harnstoffbestimmungen mit dem unterbromigsauren Natrium sind ferner beschrieben worden von Yvon²⁹⁾, Magnier de la Source³⁰⁾, Russel und West³¹⁾, Dupré³²⁾, Apjohn³³⁾.

Simpson und O'Keefe³⁴⁾ benutzen zur Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsaurem Natrium den in Fig. 41 abgebildeten Apparat, den man sich leicht zusammensetzen kann.

Fig. 40.

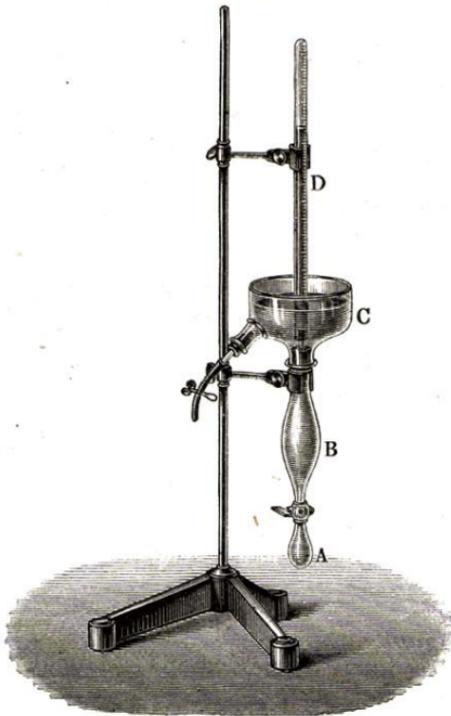
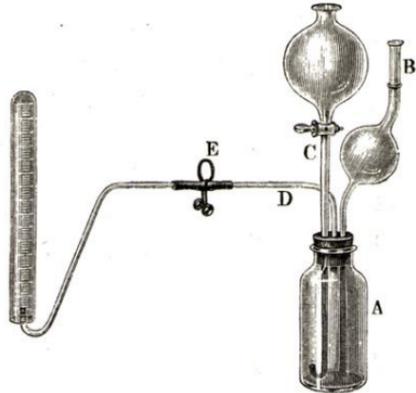


Fig. 41.



Die weithalsige Flasche *A* (Inhalt 45 ccm) wird mit unterbromigsaurem Natrium*) vollständig gefüllt; die Kugelhöhle *C* (ca. 9 Zoll lang) enthält bis einige Linien über dem Glashahn Wasser. Durch Nachgiessen von etwas unterbromigsaurem Natrium durch die Pipette *B* und Oeffnen des Hahnes in dem Gasleitungsrohre *D* wird die Luft aus dem letzteren vollständig ausgetrieben. Ueber die Mündung des Gasleitungsrohres *D* wird nun unter Wasser eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestülpt. Nachdem der Apparat in dieser Weise vorbereitet ist, bringt man in die Kugel der Röhre *C* 5 ccm Harn, öffnet den Glashahn vorsichtig und lässt nach und nach den Harn in das Gefäss *A* eintreten. Wenn der Harn bis zur Höhe der Bohrung des Hahnes in *C* gesunken ist, verschliesst man den Hahn, spült Wasser nach und lässt dieses durch Oeffnen des Hahnes nachfließen, immer mit der Vorsicht, dass das Niveau der Flüssigkeit in *C* nicht unter die Bohrung des Hahnes sinkt. Das im Gefäss *A* entwickelte Gas wird nun durch Nachgiessen von unterbromigsaurem Natrium in die Pipette *B* und durch Oeffnen des Quetschhahnes an dem Gasleitungsrohr *D* in das vorgelegte graduirte Glasrohr vollständig übergetrieben. Nach Simpson's und O'Keefe's Versuchen entsprechen 37,1 ccm feuchter Stickstoff bei 18°, unter Vernachlässigung der Schwankungen des Barometers, 0,1 g Harnstoff.

Fenton³⁵⁾ empfahl die Anwendung von unterchlorigsaurem Natrium an Stelle des Hypobromits. Nach Yvon³⁶⁾ ist das Calciumhypochlorit der Natriumverbindung vorzuziehen.

C. Neubauer³⁷⁾ bestimmt den Harnstoff durch Zersetzung desselben durch das Millon'sche Reagens und Wägen der entweichenden Gase (Stickstoff und Kohlensäure). Er bedient sich dazu des Geissler'schen Kohlensäureentwickelungsapparates, indem er zum Trocknen der entweichenden Gase eine Mischung von Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure, um salpetrige Säure zurückzuhalten, anwendet. Neuerdings ist diese Methode wieder von Boymond³⁸⁾ empfohlen worden.

*) Nach der Vorschrift von Hüfner bereitet.

4. Harnstoffbestimmung nach Bunsen's Methode¹²⁾. Beim Erhitzen des Harns mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorbarium auf 210° bis 240° in zugeschmolzenen Röhren wird der Harnstoff vollständig zersetzt; aus dem Gewicht des gebildeten kohlen-sauren Baryts erfährt man die Menge des Harnstoffs. Das ursprünglich von Bunsen angewendete Verfahren ist neuerdings von Bunge¹³⁾ wesentlich vereinfacht worden. Bei Eiweiss oder Zucker haltigem Harn ist diese Bestimmungsmethode nicht anwendbar, da Eiweiss und Zucker beim Erhitzen mit Wasser auf 200° reichlich Kohlensäure entwickeln.

Harnsäure wird aus dem Harn durch schwaches Ansäuern auch nach längerem Stehen nicht vollkommen abgeschieden. Voit, Zabelin, Schwanert und Neubauer⁸⁾ wägen die Harnsäure, welche aus 200 ccm Harn auf Zusatz von 5 ccm Salzsäure nach 24- bis 36stündigem Stehen in der Kälte abgeschieden wird, auf einem gewogenen Filter und addiren für je 100 ccm Filtrat + Waschwasser 0,0048 g zu der gefundenen Menge von Harnsäure.

Salkowski¹⁴⁾ und Maly¹⁵⁾ fanden grössere Unterschiede bezüglich der im Filtrat in Lösung gebliebenen Harnsäure (0,025 bis 0,052 g für 200 ccm Harn). Salkowski fällt deshalb das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung, zerlegt den in Wasser zertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, filtrirt heiss, verdunstet auf ein kleines Volumen, und säuert mit Salzsäure an. Nach 36 bis 48 Stunden wird die ausgeschiedene Harnsäure gleichfalls auf ein gewogenes Filter gebracht; ihre Menge wird der aus dem Harn direct abgeschiedenen Harnsäure zugerechnet.

Indoxylschwefelsäure (Indigogen, Harnindican). Jaffe¹⁶⁾ bestimmt die Menge des Indigogens im Harn aus der Menge von Indigo, welche bei der Zersetzung desselben gebildet wird. Wenn der zu untersuchende Harn viel Indoxylschwefelsäure enthält, so kann man aus demselben direct den Indigo abscheiden, dadurch dass man 150 bis 200 ccm des Harns mit dem gleichen Volumen reiner Salzsäure und einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt. Der nach 12 Stunden abgeschiedene Indigo wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet und gewogen.

Normaler menschlicher Harn enthält meist so wenig Indoxylschwefelsäure, dass man 1000 bis 1500 ccm Harn zur Bestimmung verwenden muss; in diesem Falle muss man aus dem Harn erst eine concentrirtere Lösung der Indoxylschwefelsäure darstellen, bevor man diese durch Salzsäure und Chlorkalklösung zerlegt.

Kali und Natron. Die fixen Alkalien können im Harn erst nach vorangegangener Veraschung bestimmt werden. Neubauer mischt gleiche Volumina Harn und Barytmischung (2 Vol. Barytwasser und 1 Vol. gesättigte Bariumnitratlösung), verdunstet und versucht 40 ccm des Filtrats = 20 ccm Harn. In der Asche wird die Bestimmung der Alkalien nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt.

Kalk und Magnesia können im Harn direct in der üblichen Weise bestimmt werden.

Kreatinin. 300 ccm Harn werden mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und dann mit Chlorcalcium so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1 bis 2 Stunden filtrirt man vom Niederschlag ab, verdunstet Filtrat und Waschwasser im Wasserbade bis zum Syrup, und vermischt diesen noch warm mit 40 bis 50 ccm Alkohol von 95 Proc. Nach 6 bis 8 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Weingeist gewaschen; das Filtrat wird auf 50 bis 60 ccm eingengt und nach dem Erkalten mit 0,5 ccm einer neutralen alkoholischen Lösung von Chlorzink von 1,2 specif. Gewicht versetzt. Nach 2- bis 3tägigem Stehen in der Kälte wird das abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink ($C_4H_7N_3O$)₂, ZnCl₂ auf ein gewogenes Filter gebracht mit Weingeist gewaschen, getrocknet und gewogen (Neubauer⁸⁾).

Zur Bestimmung des Kreatinins im diabetischen Harn empfiehlt Senator¹⁷⁾ $\frac{1}{5}$ des Harns von 24 Stunden mit frischer Hefe zur Entfernung des Zuckers¹⁸⁾ vergähren zu lassen und im übrigen damit nach Neubauer's Vorschrift zu verfahren.

Oxalsäure. 400 bis 600 ccm Harn versetzt man mit Chlorcalcium, übersättigt mit Ammoniak und fügt zu dem entstandenen Niederschlag Essigsäure zu, wobei man Ueberschuss möglichst vermeidet. Nach 24 Stunden bringt man den entstandenen Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht mit Wasser und übergiesst ihn darauf mit einigen Tropfen Salzsäure. Das im Niederschlag enthaltene Kalkoxalat wird dadurch aufgelöst, während die gleichzeitig vorhandene Harnsäure auf dem Filter zurückbleibt. Das Filtrat und Waschwasser wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht; nach 24 Stunden wird der ausgeschiedene oxalsäure Kalk abfiltrirt und nach dem Glühen als Aetzkalk gewogen (Neubauer⁸⁾).

Phenol- und Kresolschwefelsäure. Bei der Destillation des Harns mit Salzsäure gehen Phenol und *p*-Kresol in das Destillat über, beide werden durch Bromwasser, das bis zur deutlichen Gelbfärbung zugesetzt wird, ausgefällt. Aus dem Gewichte des Bromniederschlags (unreines Tribromphenol), der auf einem gewogenen Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet wird, ergibt sich nur annähernd der Gehalt des Harns an Phenol- und Kresolschwefelsäure. Die Bestimmung ist namentlich dann ungenau, wenn der Harn vorwiegend die *p*-Kresol-Verbindung enthält¹⁹⁾.

Phosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt des Harns wird am einfachsten durch Titrieren mittelst Uranlösung nach dem Verfahren von Neubauer⁸⁾ ermittelt. Zu dieser Bestimmung sind erforderlich:

1) Eine Lösung von phosphorsaurem Natron, welche im Liter 10,085 Gramm $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ (nicht verwittert) enthält; 50 ccm dieser Lösung entsprechen 0,1 Gramm P_2O_5 .

2) Eine Lösung, welche in 1 Liter 100 Gramm krystallisiertes essigsäures Natron und 100 ccm concentrirte Essigsäure enthält.

3) Eine titrirte Lösung von essigsäurem Uranoxyd, von welcher 50 ccm genau 20 ccm der obigen Lösung von phosphorsaurem Natron entsprechen; 1 ccm dieser Lösung zeigt 0,005 g P_2O_5 an. Der Titer der essigsäuren Uranoxydlösung wird mittelst der Lösung von phosphorsaurem Natron in folgender Weise eingestellt: 50 ccm der letzteren werden mit 5 ccm der sauren Lösung von essigsäurem Natron versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt; zu der erwärmten Mischung lässt man nun von einer mässig verdünnten Lösung von essigsäurem Uranoxyd so lange aus einer Bürette vorsichtig zufließen, bis ein Tropfen der Mischung beim Zusammenfließen mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung auf einer Porzellanfläche eine braune Färbung hervorruft. Die Uranlösung wird nun so weit verdünnt, dass diese Endreaction dann eintritt, wenn für 50 ccm der Lösung von phosphorsaurem Natron genau 20 ccm der Uranlösung verbraucht sind.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Harn werden 50 ccm des filtrirten Harns in einem Becherglase mit 5 ccm der Lösung von essigsäurem Natron versetzt, im Wasserbade erwärmt und mit der Uranlösung titrirte, bis ein Tropfen der Mischung auf einer Porzellanplatte mit Ferrocyankalium betupft eine braune Färbung zeigt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Uranlösung durch 100 dividirt ergibt den Procentgehalt des Harns an Phosphorsäure.

Säuregrad⁸⁾. Da die saure Reaction des Harns nicht auf eine bestimmte Säure bezogen werden kann, so muss man sich begnügen dieselbe zu vergleichen mit dem Sättigungsvermögen einer bekannten Säure. Man benutzt dazu allgemein eine Oxalsäurelösung von 1 Proc. Auf diese wird eine Lösung von Aetznatron genau eingestellt, so dass 1 ccm der letzteren 0,010 g Oxalsäure entspricht.

Zu 50 oder 100 ccm Harn setzt man aus einer Bürette die titrirte Natronlauge so lange zu, bis 1 Tropfen des Harns auf empfindlichem Lackmuspapier neutrale Reaction zeigt. Der Säuregrad des Harns wird durch eine äquivalente Menge Oxalsäure ausgedrückt.

Schwefelsäure und Aetherschwefelsäuren²⁰⁾. 50 ccm Harn werden mit Essigsäure angesäuert, mit einem gleichen Volumen Wasser und überschüssigem Chlorbarium angesäuert, und auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Niederschlag sich klar abgesetzt hat; alsdann wird dieser abfiltrirt und mit Wasser und Salzsäure ausgewaschen. Seine Menge entspricht der in Form von Salzen im Harn enthaltenen Schwefelsäure. Filtrat und Waschwasser werden mit Salzsäure angesäuert und erwärmt, bis der neu entstandene Niederschlag von schwefelsäurem Baryt sich abgesetzt hat. Derselbe wird auf dem Filter mit Wasser und Alkohol gewaschen; sein Gewicht ergibt die Menge der gepaarten Schwefelsäure im Harn.

Stickstoffbestimmung. Zur Ermittlung des gesammten Stickstoffgehaltes im Harn verfährt man nach Seegen²¹⁾ in folgender Weise: Ein starker Glas Kolben von etwa 100 ccm Inhalt mit 10 bis 12 cm langem Halse wird mit geglähtem Natronkalk etwa 1,5 cm hoch gefüllt; auf den Natronkalk lässt man 5 ccm Harn fließen und verschliesst den Kolben schnell mit einem doppelt durchbohrten Kork, dessen eine Bohrung durch eine oben ausgezogene und zugeschmolzene Glasröhre verschlossen ist; in der anderen Bohrung befindet sich eine rechtwinkelig gebogene Röhre, deren äusseres Ende mit einem Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat in Verbindung ist (s. Bd. I, S. 486 Fig. 35 a), welcher 20 ccm Normal-schwefelsäure enthält. Der Kolben wird nun im Sandbade erhitzt, so lange noch Gasentwicklung stattfindet; alsdann bricht man die Spitze der zugeschmolzenen Glasröhre im Korke des Kolbens ab und saugt vom Will-Varrentrapp'schen Apparat aus Luft durch den ganzen Apparat, um das Ammoniak vollständig in

die Schwefelsäure überzutreiben. Durch Titriren ermittelt man die Menge des entwickelten Ammoniaks und berechnet aus diesem den Stickstoffgehalt des Harns.

Traubenzucker. Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harn geschieht entweder durch Titrirung, oder durch Circumpolarisation, oder durch Gährung des Harns.

Titrirung des Zuckers im Harn mit Fehling'scher Lösung²²⁾. Zur Anfertigung der Titirflüssigkeit löst man 34,65 g reinen krystallisirten Kupfervitriol in circa 160 ccm Wasser auf, ferner 173 g krystallisirtes weinsaures Kalinatron in 600 bis 700 g Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht. Beide Flüssigkeiten werden gemischt und bis zu 1 Liter verdünnt. In 20 ccm dieser Lösung wird das Kupferoxyd durch 0,1 g Traubenzucker vollständig zu Oxydul reducirt.

Bevor man die Fehling'sche Lösung zu einer Zuckerbestimmung verwendet, prüft man, ob sie nach dem Kochen für sich kein Kupferoxydul abscheidet; nur wenn dies nicht der Fall ist, ist die Lösung zur Titrirung geeignet.

Zur Ausführung der Bestimmung misst man 20 ccm Fehling'sche Lösung ab und verdünnt sie in einem Kolben auf das vier- bis fünffache Volumen mit Wasser; den zu untersuchenden diabetischen Harn verdünnt man auf das 10fache*) und füllt mit der Mischung eine Bürette. Man erhitzt nun die Kupferlösung bis zum beginnenden Kochen und fügt von dem verdünnten Harn anfangs einige Cubiccentimeter, zuletzt kleinere Mengen zu. Nach jedem Zusatze des Harns erhitzt man einige Sekunden zum Kochen, beobachtet ob die Flüssigkeit noch blau bleibt, und fährt mit dem Zusatze des Harns fort, bis die Flüssigkeit über dem entstandenen rothen Kupferoxydul farblos geworden ist. Alsdann liest man die Menge der verbrauchten Cubiccentimeter Harn ab und berechnet daraus den Zuckergehalt. Sind z. B. 16 ccm des auf das 10fache verdünnten Harns erforderlich gewesen zur Reduction des Kupferoxyds in 20 ccm Fehling'scher Lösung, so enthalten 1,6 ccm des Harns 0,1 g Traubenzucker, der Gehalt des Harns an Zucker

betrug demnach $\frac{100 \cdot 0,1}{1,6} = 6,25$ Proc.

Eine andere Methode zur Titrirung des Zuckers ist von Knapp²³⁾ vorgeschlagen worden; dieselbe beruht darauf, dass Cyanquecksilber in alkalischer Lösung durch Traubenzucker in der Siedhitze vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Die alkalische Quecksilberlösung wird bereitet, indem man 10 g Cyanquecksilber mit 100 ccm Natronlauge von 1,145 specif. Gew. in Wasser löst und auf 1 Liter verdünnt. 40 ccm dieser Lösung (entsprechend 0,1 g Traubenzucker) werden in der Siedhitze mit entsprechend verdünntem diabetischen Harn aus einer Bürette so lange versetzt, bis alles Quecksilber ausgefällt ist; diesen Punkt ermittelt man durch wiederholtes Prüfen von einem Tropfen der Mischung mit Schwefelammonium.

Zuckerbestimmung durch Circumpolarisation²⁴⁾. Der zu diesen Untersuchungen am meisten benutzte Apparat von Soleil-Ventzke trägt über den Compensationsprismen eine Scala mit Nonius, an welcher direct die Procente Traubenzucker in 100 ccm Harn abgelesen werden, wenn in 200 mm langer Röhre beobachtet wird. Bei Anwendung des Wildt'schen Polaristrobometers berechnet man den Zuckergehalt aus der beobachteten Drehung nach der Formel

$C = 1773 \frac{\alpha}{L}$, in welcher C die Gewichtsmenge Zucker in 1 Liter des Harns in Grammen ausdrückt, α den gefundenen Drehungswinkel in Graden und L die Länge der Beobachtungsröhre in Millimetern bezeichnet.

Die Zuckerbestimmung durch Gährung geschieht in der Weise, dass man die Menge der bei der Gährung entwickelten trocknen Kohlensäure direct oder durch Gewichtsverlust bestimmt und daraus den Zuckergehalt des Harns berechnet. Manassein²⁵⁾ empfahl aus dem Unterschiede im specif. Gewichte vor und nach der Gährung den Zuckergehalt durch eine empirisch festgestellte Rechnung zu ermitteln. Zu beiden Bestimmungen sind mindestens 24 Stunden Zeit erforderlich, und schon deshalb wird man die früher beschriebenen Methoden der Zuckerbestimmung vorziehen.

Gährung und Fäulniss des Harns. Neubauer¹⁾ unterscheidet eine saure und eine alkalische Harngährung und bestätigt die schon von Scherer gemachte Beobachtung, dass beim Stehen des Harns an der Luft zu einer gewissen

*) Ist der Harn nur in geringem Grade zuckerhaltig, so verdünnt man weniger stark oder gar nicht.

Gährung u. Fäulniss: Neubauer u. Vogel, Harnanalyse. 7. Aufl. S. 8. — ²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 397. — ³⁾ Jahresber. d. Chem. 1864, S. 670. — ⁴⁾ Pflüger's

Zeit die saure Reaction desselben zunimmt. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung von Essigsäure, die sich in jedem alten Harn nachweisen lässt. Nach Voit und Hofmann²⁾ existirt keine saure Harnsäure, sondern nur eine alkalische; dieselben konnten zu keinem Zeitpunkte eine Zunahme des Säuregrades des Harns nachweisen.

Nach kürzerem oder längerem Stehen des Harns an der Luft treten in demselben Zersetzungen ein, die damit beginnen, dass die saure Reaction abnimmt und bald in die alkalische übergeht. Die Aenderung der Reaction ist bedingt durch die Zersetzung des Harnstoffs, welcher durch Fermente in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird. Diese Erscheinung bezeichnet man als die alkalische Harnsäure. Dieselbe tritt im allgemeinen um so rascher ein, je weniger sauer der Harn und je verdünnter derselbe ist. Stark sauer reagirender concentrirter Harn behält zuweilen Monate lang, selbst bei Sommerwärme, die saure Reaction; verdünnt man solchen Harn mit Wasser oder neutralisirt man denselben, so geht er in kurzer Zeit in die alkalische Gährung über. Nach Tieghem³⁾ wird die alkalische Harnsäure veranlasst durch das Auftreten einer kleinen *Torulacee*, die aus einer zusammengereichten Kette oder aus einem Haufen kleiner hülsenloser Kügelchen besteht. Neben dieser *Torulacee* finden sich in dem gährenden Harn gleichzeitig Fäulnisorganismen. Musculus⁴⁾ fand dass der Harn bei Blasenkatarrhen, welcher reich an Blasen Schleim ist, ein lösliches Ferment enthält, welches in ausgezeichneter Weise die Eigenschaft besitzt, Harnstoff in wässriger Lösung zu zerlegen. Durch Alkohol wird das Ferment zusammen mit Schleim und Salzen aus dem Harn ausgefällt; der Niederschlag wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt und wieder mit Alkohol gefällt; das in Flocken ausgefallene Ferment stellt nach dem Trocknen eine amorphe glänzende Masse dar, von welcher 0,1 g genügt, um 0,2 g Harnstoff, in 50 ccm Wasser gelöst, in weniger als einer Stunde bei 30° bis 34° in kohlen saures Ammonium überzuführen. Verdünnte Alkalien hemmen die Wirksamkeit des Fermentes und verdünnte Säuren zerstören dasselbe. Dagegen sind ohne Einwirkung auf dasselbe Alkohol und Phenol. Da das Ferment auf andere dem Harnstoff verwandte Stoffe nicht zersetzend einwirkt, hat Musculus vorgeschlagen, dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs zu benutzen, indem man aus der Menge des gebildeten Ammoniaks den Harnstoff berechnet. Mit Curcuma gefärbtes Filtrirpapier, welches mit dem Harnstoffferment imprägnirt ist, färbt sich, nachdem es in eine neutrale sehr verdünnte Harnstofflösung getaucht wurde, bald braun; Musculus empfiehlt solches Papier als Reagens auf Harnstoff⁵⁾.

Lässt man den Harn von Hunden, welcher mit der Luft nicht in directer Berührung gekommen ist, in einer Blase eingeschlossen verdunsten, so geht derselbe nicht in ammoniakalische Gährung über und zeigt keine Entwicklung von *Torulaceen*⁶⁾. Nach den Versuchen von Pasteur und Joubert⁷⁾ entwickeln sich im Harn, auch nach der Neutralisation desselben, keinerlei Organismen, wenn der Harn zuerst 20 Minuten lang auf 120° oder 5 Minuten auf 130° erhitzt und vor dem Luftzutritt geschützt wird.

Sobald bei der Harnsäure die Reaction des Harns alkalisch geworden ist, so finden sich in demselben immer Niederschläge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, während zugleich die Farbe des Harns heller wird. In den meisten Fällen ist die fermentative Zersetzung des Harnstoffs begleitet von Fäulniszersetzungen, die weitere Veränderungen bewirken: die Hippursäure wird sehr bald zerlegt in Benzoësäure und Glycocol, das Kreatinin, die Harnsäure verschwinden allmählig, die Aetherschwefelsäuren werden langsam zersetzt. Der gefaulte Harn enthält flüchtige übelriechende Producte, unter denen Dessaignes⁸⁾ das Trimethylamin nachgewiesen hat.

Sedimente und Concremente des Harns, Harnsteine, Blasensteine, Nierensteine.

Jeder Harn, der einige Zeit gestanden hat, setzt eine kleine Menge eines Sediments ab, in Gestalt einer Schleimwolke, in welcher meist mikroskopische Krystalle von oxalsauerm Kalk eingelagert sind. Zuweilen trübt sich der klar entleerte Harn schon beim Erkalten unter Abscheidung mehr oder weniger gefärbter Niederschläge; in anderen Fällen, häufig bei Blasenkatarrh, wird schon trüber Harn aus der Blase entleert. Die aus dem Harn sich absetzenden Niederschläge können organisirte und nicht organisirte Körper enthalten.

Arch. 12, S. 214. — ⁵⁾ Jahresber. d. Thierchem. 1874, S. 54. — ⁶⁾ Cazeneuve u. Livon, Bull. soc. chim. 28, p. 484. — ⁷⁾ Compt. rend. 84, p. 64, 206; 85, p. 178; Bastian, Ebend. 84, p. 84, 306. — ⁸⁾ Ann. Ch. Pharm. 100, S. 128.

Von organisirten Substanzen sind in den Harnsedimenten gefunden worden: Epithelien, Blut, Eiter, Harnocylinde, Samenfäden, Krebs-Tuberkelmasse, überhaupt pathologische Gewebsbestandtheile, Pilze.

Epithelien, stets begleitet von Schleim, finden sich in geringer Menge in jedem normalen Harn; bei allen katarrhalischen Entzündungen der Harnwege ist die Schleimabsonderung vermehrt, und die im Harn sich absetzende Schleimwolke enthält alsdann meist wohl erhaltene Epithelplatten und Rundzellen^{*)}. Das im frischen Harn gelöste Mucin wird nach Neubauer¹⁾ bei Beginn der sauren Harn-gärung als flockiges Schleimgerinnsel gefällt; vollständig tritt diese Fällung ein nach Zusatz verdünnter Essigsäure. Reissner²⁾ beobachtete eine Vermehrung des Schleims im Harn bei verschiedenen Fieberzuständen.

Wenn blutiger Harn entleert wird, bleiben die rothen Blutkörperchen bei schwach saurer Reaction des Harns einige Zeit unverseht und setzen sich als ein rothes Sediment zu Boden. In diesem zeigen die Blutkörperchen, die meist auf der Fläche punktirt und am Rande gezackt oder stark aufgequollen erscheinen, ebenso wie in einer Salzlösung nicht mehr die Geldrollen ähnliche Anordnung.

Der von den Blutkörperchen abfiltrirte Harn ist immer eiweisshaltig. Der aufgelöste Blutfarbstoff und seine Zersetzungsproducte werden durch die Untersuchung mit dem Spectralapparate erkannt (vergl. oben).

Auch wenn Eiter im Harn vorkommt, zeigt der letztere nach dem Filtriren die Eiweissreactionen. Im sauren Harn setzen sich die Eiterkörperchen bald zu Boden. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als matt granulirte runde Zellen, die meist einen deutlich erkennbaren Kern enthalten (vgl. Bd. II, S. 1136). Im alkalischen Harn bei Blasenkatarrh etc. wird der Eiter in eine schleimig-gallertige Masse verwandelt. Häufig finden sich Blut und Eiter gleichzeitig im Harn.

Harn- oder Nierencylinder, eigenthümliche cylinderförmige Gebilde, die aus den Harncanälchen der Niere stammen, finden sich nur bei Erkrankungen der Niere im Harn. Dieselben werden in dem Sedimente des Harns, den man zuvor, am besten in einem nach unten spitz zulaufenden Gefässe, einige Stunden absetzen lässt, an ihrer eigenthümlichen cylinder- oder schlauchförmigen Gestalt unter dem Mikroskope erkannt; sie sind nicht zu verwechseln mit Schleimgerinnseln, die zuweilen ähnliche Formen zeigen (sog. falsche Harnocylinde); in letzteren findet sich meist amorphes harnsaures Natron eingelagert, häufig auch Harnsäure und oxalsaurer Kalk. In der Regel ist der Harn, in welchem Harn-cylinder vorkommen, eiweisshaltig.

Andere organisirte Gebilde, wie Krebs- und Tuberkelmasse etc., Samenfäden, werden in den Harnsedimenten durch die mikroskopische Untersuchung ermittelt. Pilze und Infusorien finden sich in jedem Harn, der einige Zeit an der Luft gestanden hat, zuweilen auch im frischen Harn bei Blasenkatarrh.

Die nicht organisirten Bestandtheile der Sedimente können bestehen aus: phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, oxalsaurem Kalk, Harnsäure, frei oder an Kali, Natron, Ammoniak und Kalk gebunden; in seltenen Fällen, aus: Xanthin, Cystin, Tyrosin, Fetten. Beim Pflanzenfresser ist der kohlen-saure Kalk ein regelmässiger Bestandtheil des Harnsedimentes. Gyps ist zuweilen im Pferdeharn³⁾, in seltenen Fällen auch im menschlichen Harn⁴⁾ als krystallinisches Sediment gefunden worden. Die gelbe, braune oder rothe Färbung, welche die Sedimente häufig zeigen, ist auf bestimmte chemische Stoffe noch nicht zurückgeführt; zuweilen enthalten dieselben Indigo. Ist der Harn getrübt durch suspendirte Fetttropfchen, so wird er beim Stehen nicht klar, wohl aber nach dem Schütteln mit Aether, der das Fett aufnimmt.

Von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung der Sedimente ist die Reaction des Harns; manche Niederschläge finden sich nur im neutralen oder alkalischen Harn, andere werden nur aus saurem Harn abgeschieden.

*) Neben diesen finden sich zeitweise auch conische und geschwänzte Zellen, die wesentlich aus den Ureteren stammen.

Sedimente u. Concremente: 1) Neubauer u. Vogel, Analyse d. Harns. 7. Aufl. 1876. — 2) Arch. pathol. Anatom. 24, S. 191. — 3) Feser u. Friedberger, Jahresber. d. Thierchem. 1874, S. 228. — 4) Valentiner, Centralbl. med. Wissensch. 1873, S. 913; Fürbringer, Arch. f. klin. Med. 20, S. 521. — 5) Arch. f. klin. Med. 18, S. 207. — 6) Chem. Centr. 1863, S. 524. — 7) Ebend. 1862, S. 316. — 8) Dt. Klinik 1855, S. 343. — 9) Schultzen u. Ries, Ueber acute Phosphorvergiftung u. Leberatrophie. Berlin 1869. — 10) Chem. Centr. 1868, S. 847. — 11) Zeitschr. f. Biol. 11, S. 254. — 12) Lebon, Compt. rend. 73, p. 47. — 13) Vidau, J. pharm. et chim. 25, p. 122. — 14) Jahresber. d. Thierchem. 1878, S. 158. — 15) Ann. Ch. Pharm. 165, S. 104. — 16) Hoppe-Seyler, Analyse, 4. Aufl. Berlin 1876, S. 351.

Phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia sind regelmässige Bestandtheile des Sedimentes von menschlichem Harn, welcher in die alkalische Gährung übergegangen ist. Der neutrale phosphorsaure Kalk kann aber auch aus neutralem oder sehr schwach saurem Harn sich abscheiden; derselbe ist amorph oder undeutlich krystallinisch, und scheidet sich oft in weissen Flocken beim Erwärmen von Harn aus, in welchem er nur durch Kohlensäure in Lösung gehalten war. Saurer phosphorsaurer Kalk krystallisirt zuweilen in dünnen nadelförmigen Prismen oder in kugeligen Krystalldrusen aus stark sauer reagirendem Harn.

Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia kommt nur im alkalischen Harn vor, sie ist stets gut krystallisirt und farblos. Die Krystalle zeigen meist die sogenannte Sargdeckelform (dreiseitiges Prisma, auf dessen einer Kante eine Fläche in gleicher Zone aufgesetzt ist, und mit zwei gegen einander stark geneigten Endflächen). Neutrale phosphorsaure Magnesia $Mg_3(PO_4)_2 + 22 H_2O$ fand Stein⁶⁾ in Form rhombischer Tafeln im Sediment eines alkalischen Harns, der wenig oder kein Ammoniak enthielt.

Oxalsaurer Kalk hat in den Harnsedimenten meist die Form glänzender scharfkantiger Quadratoctäeder, die einige Aehnlichkeit mit Briefcouverten zeigen; seltener krystallisirt er aus dem Harn in rundlichen Kugeln oder Dumbbells.

Harnsäure findet sich als Sediment nur in stark saurem Harn, häufig neben harnsauren Salzen, in braunen, röthlichen oder gelben Krystallen, meist vierseitigen Tafeln oder sechsseitigen Prismen von rhombischem Habitus. In Folge Abrundung der stumpfen Winkel erscheinen sie häufig wetzstein- (spindel-) oder fassförmig. Beigemengte harnsaure Salze werden durch Erwärmen und Filtriren von der Harnsäure, welche ungelöst zurückbleibt, getrennt.

Die harnsauren Salze treten in den Sedimenten in Form gelber oder röthlichbrauner krystallinischer Kugeln oder Knollen auf; im alkalischen Harn erscheinen sie oft kaum gefärbt. Dieselben lösen sich beim Erwärmen leicht auf, und können dadurch von den meisten anderen Sedimenten leicht getrennt werden. Sie finden sich am häufigsten im Harn bei fieberhaften Krankheiten, treten aber oft auch schon nach leichteren Störungen des Wohlbefindens auf. Das harnsaure Ammoniak bildet gewöhnlich gewöhnlich kugelige Massen, die mit hervortretenden feinen Spitzen besetzt sind (Stechapelform).

Feinkörnige Sedimente enthalten nach Heintz⁶⁾ vorwiegend harnsaurer Kalium und Calcium. Bence Jones⁷⁾ fand in Sedimenten, die aus harnsauren Salzen bestanden, 91,06 bis 94,36 Proc. Harnsäure, 3,15 bis 5,0 Proc. Kalium, 1,11 bis 1,87 Proc. Natrium und 1,36 bis 3,36 Proc. Ammonium.

Das Cystin wird in seltenen Fällen allein oder mit harnsaurem Natron gemengt als Harnsediment gefunden; dasselbe erscheint immer krystallisirt in farblosen durchsichtigen sechsseitigen Blättchen und Tafeln; es ist unlöslich in verdünnter Essigsäure, löst sich leicht in Kali und bildet beim Kochen dieser Lösung Kaliumsulfhydrat (s. Bd. II, S. 914).

Das Tyrosin ist von Städeler und Frerich's⁸⁾, Schultzen und Riess⁹⁾ bei acuter Leberatrophie als Sediment im Harn beobachtet worden; dasselbe krystallisirte in kugeligen Formen oder garbenförmigen Büscheln feiner Nadeln. Durch seine Löslichkeit in Ammoniak, die Rothfärbung beim Erhitzen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Hoffmann) wird es leicht erkannt.

Xanthin fand Bence Jones¹⁰⁾ einmal in wetzsteinförmigen Krystallen in einem Harnniederschlage; es ist ausserordentlich selten im menschlichen Harn beobachtet worden; Weiske¹¹⁾ fand es im Harn eines leukämischen Schafes.

Das im Harn Schwangerer häufig auftretende schillernde Häutchen soll nach Stark^{*)} durch Gravidin oder Kysteine, eine eiweissartige Substanz, bedingt sein; nach neueren Beobachtungen besteht dieses Häutchen aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, Vibrionen und Pilzen.

Harnconcremente und Steine. Wenn in der Blase oder den Harnwegen eine allmähliche Ablagerung fester Stoffe aus dem Harn eintritt, so entstehen Concremente oder Steine von verschiedener Form und Grösse, die je nach dem Orte ihrer Bildung als Nieren- oder Blasensteine bezeichnet werden. Als Harngrüss bezeichnet man sehr kleine bis stecknadelkopfgrosse Concremente, die zuweilen in grosser Zahl mit dem Harn entleert werden.

Die Harnsteine bilden sich um einen Kern, der aus einem Sedimente des Harns, sehr häufig aber auch aus einem zufällig in die Blase gelangten Fremdkörper besteht. Mit Ausnahme des Tyrosins sind alle genannten chemischen

*) Pharm. Centr. 1842, S. 289; Jahresber. Berz. 23, S. 647; vgl. Nauche, Ebend. 20, S. 575; Kane u. Griffith, Pharm. Centralbl. 1843, S. 111.

Stoffe, die in Harnsedimenten auftreten, auch in Harnsteinen gefunden worden. Ebenso wie in den Harnsedimenten gleichzeitig meist verschiedene Stoffe enthalten sind, bestehen auch die Harnsteine selten aus einer chemischen Verbindung, sondern meist aus einem Gemenge. Doch enthalten sie oft einen Bestandtheil vorwiegend, z. B. Harnsäure, oxalsauren Kalk (Maulbeersteine, Hanfsamensteine), harnsaurer Ammonium, in seltenen Fällen Xanthin¹²⁾ und Cystin. In den aus mehreren Bestandtheilen zusammengesetzten Harnsteinen sind diese Substanzen entweder gleichmässig gemischt oder in mehr oder weniger regelmässigen Schichten aufeinander gelagert, die ungleichartig zusammengesetzt sind. Diese zusammengesetzten Steine bestehen aus: 1) Harnsäure und harnsauren Salzen, 2) Harnsäure, harnsauren Salzen und phosphorsauren Erden, 3) oxalsaurem Kalk und phosphorsauren Erden, 4) Harnsäure, harnsauren Salzen und oxalsaurem Kalk, 5) einem Gemenge von Harnsäure, harnsauren Salzen, oxalsaurem und phosphorsaurem Kalk, kohlsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Concremente aus Proteinstoffen (Fibrin und Blutcoagula) sind sehr selten. Urostealithe^{1) 13)} sind gleichfalls sehr seltene Concremente; dieselben sind im frischen Zustande weich, unlöslich in Wasser, leicht in Aether löslich, und bestehen aus einer Art Fett, das mit Alkalien verseifbar ist. Ord¹⁴⁾ beschrieb einen Nierenstein aus Indigo, der ausser diesem phosphorsauren Kalk und Blutgerinnsel enthielt. Harnconcremente, die fast ganz aus Kieselsäure bestehen, sind bei Schafen beobachtet worden. Roster¹⁵⁾ fand bei Oehsen in der Umgebung von Florenz Harnsteine, die zum grössten Theil aus lithursaurem Magnesium ($C_{29}H_{36}N_2MgO_{17}$ oder $C_{30}H_{36}N_2MgO_{18}$) bestanden.

Die mikroskopische Untersuchung von Harn-Sedimenten und -Steinen giebt, wie aus den im Obigen beschriebenen Formen der einzelnen Bestandtheile der Sedimente des Harns hervorgeht, wichtige Anhaltspunkte für die Untersuchung und insbesondere die Erkennung der organisirten Bestandtheile der Sedimente*). Zum Zweck der chemischen Untersuchung von Sedimenten oder Steinen erhitzt man zunächst eine Probe der zu analysirenden Substanz auf Platinblech; zeigt sich keine Schwärzung, so hat man nur auf anorganische Stoffe und oxalsauren Kalk in der gewöhnlichen Weise zu untersuchen. Verkohlt die Substanz, so untersucht man sie am einfachsten nach Hoppe-Seyler¹⁶⁾ in der im Folgenden angedeuteten Weise: die fein zerriebene Substanz wird mit heissem Wasser wiederholt extrahirt und filtrirt; in die wässrige Lösung gehen harnsaure Salze, Spuren von Harnsäure, schwefelsaurer Kalk, geringe Mengen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia über; alle diese Stoffe scheiden sich nach dem Eindampfen beim Erkalten der Flüssigkeit grösstentheils wieder aus. Man setzt nun etwas Salzsäure zu dem wässrigen Auszuge und lässt einige Zeit stehen; der ungelöste Rückstand wird abfiltrirt und auf Harnsäure geprüft (Murexidprobe); das Filtrat untersucht man auf Kalium, Natrium, Ammonium, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Der von Wasser ungelöste Theil wird mit Salzsäure übergossen, wobei auf etwaige Kohlensäureentwicklung zu achten ist. Die abfiltrirte salzsaure Lösung kann enthalten: Kalk, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure, Oxalsäure, Ammoniak, Spuren von Schleim, Eiweissstoffe, Cystin. Cystin wird durch die Bildung von Kaliumhydrosulfid beim Kochen mit Aetzkali erkannt; auf die anderen Stoffe prüft man in bekannter Weise. Der in Salzsäure unlösliche Theil von Harn-Sedimenten oder -Steinen kann nur aus Harnsäure, Xanthin, Schleim, Kieselsäure, Detritus von organisirten Körpern und anderen zufälligen Einschlüssen der Harnsteine bestehen. Etwa vorhandenes Xanthin wird durch Ammoniak von der Harnsäure getrennt.

Uebergang fremder Stoffe in den Harn. In den Thierkörper eingeführte Substanzen, welche keine Nährstoffe sind und zur Resorption gelangen, erscheinen entweder unverändert im Harn wieder, oder sie betheiligen sich an den chemischen Processen des Thierkörpers und werden selbst durch diese umgewandelt. Die Veränderungen, welche bestimmte chemische Verbindungen im Thierkörper erleiden, können mannigfaltiger Art sein: dieselben werden entweder in die normalen Producte des Stoffwechsels übergeführt und können dadurch eine vermehrte Ausscheidung dieser Körper bewirken, oder sie werden in neue Verbindungen verwandelt, welche als nicht normale Stoffwechselproducte den Thierkörper verlassen.

In vielen Fällen ergeben sich zwischen den dem Thierkörper eingeführten Substanzen und den daraus gebildeten Umwandlungsproducten, die im Harn auf-

*) Die im Folgenden nicht weiter berücksichtigt sind.

Ueberg. fremd. Stoffe in d. Harn: 1) Rabutean, Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 233.

— 2) Regensburger, Zeitschr. Biol. 12, S. 479. — 3) v. Gorup-Besanez, Lehrb.

treten, einfache chemische Beziehungen, welche über die chemischen Vorgänge im Organismus überhaupt Aufklärung verbreiten.

In sehr vielen Fällen gehen auch diejenigen Substanzen, welche Veränderungen im Thierkörper erleiden, zu einem Theil unverändert in den Harn über; dies ist namentlich dann der Fall, wenn grössere Mengen derselben in den Thierkörper gelangt sind. Zuweilen beobachtet man Unterschiede in dem Verhalten einzelner Substanzen im Organismus verschiedener Thiere, so wird z. B. der Salmiak von Hunden grösstentheils unverändert wieder ausgeschieden, während er beim Kaninchen zu einem bedeutenden Theil in Harnstoff übergeführt wird.

Anorganische Verbindungen. Die Salze der Alkalien mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure¹⁾, Borsäure, Kieselsäure, ebenso die Chlor-, Brom-, Jodverbindungen derselben treten nach Eingabe derselben in den Harn über. Schwefelalkalien, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, ebenso fein vertheilter Schwefel²⁾ werden zum Theil oxydirt und vermehren die Schwefelsäureausscheidung im Harn. Salpetrigsaures Kali erscheint als salpetersaures Salz im Harn³⁾. Die Salze der alkalischen Erden treten gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen in den Harn über.

Nach Eingabe von Verbindungen von Antimon, Arsen⁴⁾, Blei⁴⁾, Cadmium⁵⁾, Chrom, Gold⁴⁾, Kupfer, Quecksilber⁶⁾, Thallium⁷⁾, Wismuth⁴⁾, Zink⁴⁾, Zinn⁴⁾ lassen sich Spuren dieser Metalle im Harn nachweisen. Aufgenommenes Jod erscheint im Harn als Jodnatrium³⁾. Jodsaures und bromsaures Alkali werden zum Theil als Jod- und Brommetall ausgeschieden³⁾. Ferridcyankalium wird zu Ferrocyankalium⁸⁾, das im Harn erscheint, reducirt.

Freie Schwefelsäure erscheint nach grösseren Gaben im Harn von Hunden zum Theil als freie Säure⁹⁾.

Organische Verbindungen. Säuren der fetten Reihe. Essigsäure und die höheren Glieder der Reihe, Oxalsäure⁸⁾, Bernsteinsäure¹⁰⁾, Aepfelsäure⁸⁾, Weinsäure⁸⁾, Citronensäure⁸⁾ werden im Organismus oxydirt, und zwar leichter und vollständiger wenn sie in Form von Alkalisalzen, als wenn sie im freien Zustande vom Thierkörper aufgenommen werden. Harnsäure giebt nach Städeler und Frerichs Allantoin¹¹⁾ und Oxalsäure. Kohlensaures¹²⁾, essigsaures¹²⁾, äpfel-saures¹³⁾ Ammonium gehen in Harnstoff über.

Von den Säuren der aromatischen Reihe erscheinen einige unverändert im Harn, wie Cumarsäure, Camphorsäure³⁾, Abietinsäure¹⁴⁾, Gallussäure¹⁵⁾, Hippursäure¹⁵⁾, Pikrinsäure, Naphtoesäure, Phtalsäure¹⁶⁾; andere vereinigen sich im Thierkörper, zum Theil nach vorangegangener Oxydation, mit Glycocoll und treten in dem Harn als gepaarte Säuren auf; so entsteht Hippursäure nach Eingabe von Benzoësäure⁸⁾, Zimmtsäure¹⁶⁾, Phenylpropionsäure¹⁷⁾, Chinasäure¹⁸⁾, Mandelsäure¹⁶⁾. Bei Vögeln geht Benzoësäure in Ornithursäure über⁶²⁾. Chlor-¹⁶⁾ und Nitro-Benzoësäure¹⁹⁾ gehen in den Harn als Chlor- resp. Nitro-Hippursäure über. Aus Toluylsäure entsteht in gleicher Weise Tolursäure²⁰⁾; Phenyllessigsäure giebt Phenylacetursäure¹⁷⁾; Mesitylensäure: Mesitylensäure²¹⁾; Salicylsäure: Salicylur-

physiol. Chem. 4. Aufl. S. 598. — ⁴⁾ Orfila, Lehrb. d. Toxikologie, Uebers. v. Krupp. Braunschweig 1852. — ⁵⁾ Zeitschr. anal. Chem. 6, S. 298. — ⁶⁾ Schneider, Jahresber. d. Chem. 1860, S. 663. — ⁷⁾ Marmé, Zeitschr. anal. Chem. 6, S. 503. — ⁸⁾ Wöhler, Tiedemann's Untersuch. über die Natur des Menschen etc. I, S. 135. 1824. — ⁹⁾ Gaethgens, Centralbl. med. Wissensch. 1872, Nr. 53. — ¹⁰⁾ v. Longo, Zeitschr. physiol. Chem. I, S. 213. — ¹¹⁾ Salkowski, Dt. chem. Ges. 9, S. 719. — ¹²⁾ Schmiedeberg, Arch. exper. Pathol. 8, S. 1. — ¹³⁾ Salkowski, Zeitschr. physiol. Chem. I, S. 1; v. Knie-riem, Zeitschr. Biol. 13, S. 36. — ¹⁴⁾ Maly, Jahresber. d. Chem. 1872, S. 533. — ¹⁵⁾ Wöhler u. Frerichs, Ann. Ch. Pharm. 65, S. 335. — ¹⁶⁾ Graebe u. Schultzen, Ebend. 142, S. 345. — ¹⁷⁾ Salkowski, Dt. chem. Ges. 12, S. 653. — ¹⁸⁾ Lautemann, Ann. Ch. Pharm. 125, S. 9. — ¹⁹⁾ Bertagnini, Ebend. 78, S. 100. — ²⁰⁾ Kraut, Jahresber. d. Chem. 1856, S. 472. — ²¹⁾ v. Nencki, Arch. exper. Pathol. u. Pharm. I, S. 420. — ²²⁾ Bertagnini, Ann. Ch. Pharm. 97, S. 248. — ²³⁾ Baumann u. Herter, Zeitschr. physiol. Chem. I, S. 244. — ²⁴⁾ Preusse, Ebend. 2, S. 329. — ²⁵⁾ Schultzen u. Nencki, Zeitschr. Biol. 8, S. 124. — ²⁶⁾ Baumann u. Herter, Zeitschr. physiol. Chem. I, S. 265. — ²⁷⁾ Dt. chem. Ges. 8, S. 117. — ²⁸⁾ Meyer u. Jaffé, Dt. chem. Ges. 10, S. 1930. — ²⁹⁾ Schultzen u. Nencki, Dt. chem. Ges. 2, S. 566. — ³⁰⁾ Baumann u. v. Mering, Ebend. 8, S. 584; Salkowski, Ebend. 8, S. 638. — ³¹⁾ Salkowski, Ebend. 6, S. 1191. — ³²⁾ Ebend. 8, S. 117. — ³³⁾ v. Mering, Pflüger's Arch. 14, S. 274. — ³⁴⁾ Lieben, Ann. Ch. Pharm. 7. Suppl. S. 236. — ³⁵⁾ Kütz, Jahresber. d. Thierchem. 1876, S. 46. — ³⁶⁾ Salkowski, Pflüger's Arch. 4, S. 91. — ³⁷⁾ Baumann, Ebend. 13, S. 291. — ³⁸⁾ Baumann u. Preusse, Zeitschr.

säure und freie Salicylsäure²²); Oxybenzoësäure: Oxybenzursäure, Oxybenzoësäure-Aetherschwefelsäure und unveränderte Oxybenzoësäure²³); Paroxybenzoësäure: Paroxybenzursäure, Paroxybenzoë-Aetherschwefelsäure, Phenolschwefelsäure und unveränderte Paroxybenzoësäure²³); Protocatechusäure: Protocatechuschwefelsäure²³), Brenzcatechinschwefelsäure²⁴) und unveränderte Protocatechusäure; Anisäure: Anisursäure¹⁶); Tannin: Gallussäure¹⁵).

Amide und Amidosäuren. Acetamid²⁵) und Benzamid²⁶) gehen unverändert in den Harn über; letzteres geht nach Nencki²¹) und Salkowski²²) zum Theil in Benzoësäure und Hippursäure über. Harnstoff erscheint bei Säugethieren unverändert, und geht bei Vögeln zum Theil in Harnsäure²⁸) über. Asparagin bewirkt bei Säugethieren vermehrte Harnstoffausscheidung. Salicylamid giebt Salicylamid-Aetherschwefelsäure²³).

Glycocoll, Leucin²⁹) und Asparaginsäure gehen im Thierkörper in Harnstoff über; v. Knieriem⁶³) hat nachgewiesen, dass die Verbindungen, welche im Säugethierkörper als Vorstufen des Harnstoffs erkannt sind wie Glycocoll, Leucin, Asparagin, Asparaginsäure, im Organismus der Vögel eine bedeutend gesteigerte Harnsäurebildung bewirken; Sarkosin wird unverändert ausgeschieden³⁰); Taurin erscheint zum Theil unverändert, zum Theil als Taurocarbaminsäure³¹); Amidobenzoësäure giebt Uramidobenzoësäure³²).

Alkohole. Aethylalkohol³⁴), ebenso Mannit³³), Erythrit und Inosit³⁵) erscheinen zum Theil unverändert im Harn; Glycerin, Traubenzucker, Rohrzucker gehen, nur wenn sehr grosse Mengen dieser Körper aufgenommen werden, in den Harn über. Die Aetherschwefelsäuren von Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol³⁶) werden im Harn wieder gefunden.

Phenole. Nach Eingabe von Phenol erscheinen im Harn Phenolschwefelsäure³⁷), Hydrochinonschwefelsäure und braune Farbstoffe, die auch aus Hydrochinon allein gebildet werden³⁸). Nach grösseren Mengen von Phenol enthält der Harn ausserdem eine linksdrehende Substanz und ausser der Phenolschwefelsäure eine zweite Verbindung, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Phenol abspaltet³⁷).

Die drei Kresole geben Aetherschwefelsäuren, welche im Harn erscheinen²³); Parakresol geht beim Hunde ausserdem zum Theil in Paroxybenzoësäure³⁹) über; aus Orthokresol entsteht etwas Toluhydrochinonschwefelsäure³⁹). Thymol giebt gleichfalls Aetherschwefelsäure²³). Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Methylhydrochinon, Orcin, Pyrogallol erscheinen im Harn zum Theil als Aetherschwefelsäuren²³) wieder. Substituirte Phenole wie Parabromphenol, Tribromphenol, Orthonitrophenol, Paramidophenol gehen gleichfalls zum Theil in Aetherschwefelsäuren²³) über. Para- und Metaphenolsulfosäure erscheinen unverändert im Harn³⁶).

Aldehyde. Nach Eingabe von Chloralhydrat enthält der Harn eine stark linksdrehende, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Säure, Urochloral-säure (Musculus und v. Mering⁴⁰). Nach Butylchloral tritt ein entsprechender Körper im Harn auf⁴⁰). Bittermandelöl geht in Benzoësäure bez. Hippursäure über¹⁵). Ebenso verhält sich Acetophenon⁴¹).

Kohlenwasserstoffe. Benzol wird im Thierkörper zum Theil zu Phenol oxydirt⁴²); im Harn erscheinen deshalb dieselben Producte wie nach Phenol²³)³⁸). Nach Nitrobenzol tritt im Harn ein linksdrehender, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirender Körper auf⁴³). Anilin geht in Amidophenolschwefelsäure¹²), Dimethylanilin in eine entsprechende Aetherschwefelsäure über, daneben finden sich braunschwarze Farbstoffe im Harn²³). Nach Brombenzol enthält der Harn

physiol. Chem. 3, S. 156. — ³⁹) Baumann, Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 250. —

⁴⁰) Dt. chem. Ges. 8, S. 662. — ⁴¹) Nencki, J. pr. Chem. (N. F.) 18, S. 288. —

⁴²) Schultzen u. Nannyn, Reichert u. Du Bois Reymond's Arch. 1867, S. 340. —

⁴³) v. Mering, Centralbl. med. Wissensch. 1875, Nr. 55. — ⁴⁴) Baumann u. Preusse,

Dt. chem. Ges. 12, S. 806. — ⁴⁵) Jaffé, Ebend. 12, S. 1092. — ⁴⁶) Jaffé, Zeitschr.

physiol. Chem. 2, S. 47. — ⁴⁷) Jaffé, Dt. chem. Ges. 7, S. 1673. — ⁴⁸) Nencki u.

Ziegler, Ebend. 5, S. 749. — ⁴⁹) Nencki, Arch. exper. Pharmacol. u. Pathol. 1873,

S. 420. — ⁵⁰) Baumann u. Brieger, Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 254. — ⁵¹) Wiede-

mann, Arch. exper. Pharmacol. u. Pathol. 6, S. 630. — ⁵²) Masson, Jahresber. d. Thier-

chem. 1874, S. 221. — ⁵³) Niggeler, Ebend. 1874, S. 187. — ⁵⁴) Baumann u.

Gergens, Ebend. 1876, S. 71. — ⁵⁵) Jahresber. d. Chem. 1852, S. 711. — ⁵⁶) Kerner,

Pfäuger's Arch. 2, S. 200. — ⁵⁷) Dragendorff, Jahresber. d. Chem. 1868, S. 890. —

⁵⁸) Schultzen, Ebend. 1864, S. 666. — ⁵⁹) Zeitschr. anal. Chem. 8, S. 240. —

⁶⁰) Kletzinsky, Jahresber. d. Chem. 1852, S. 710. — ⁶²) Jaffé, Dt. chem. Ges. 10,

S. 1925. — ⁶³) Zeitschr. f. Biol. 13, S. 36.

von Hunden Bromphenolschwefelsäure, eine stark linksdrehende, alkalische Kupferlösung reducirende Säure, bei deren Zersetzung durch Säuren Bromphenylmercaptursäure gebildet wird, ferner eine phenolartige Substanz von den Eigenschaften des Brenzcatechins⁴⁴). Chlorbenzol liefert analoge Umwandlungsproducte (Jaffé⁴⁵). Benzulfosäure erscheint unverändert im Harn⁴⁵).

Toluol wird zu Benzoësäure oxydirt, die in Hippursäure übergeht⁴²).

Orthonitrotoluol geht zum Theil in Orthonitrobenzoësäure, die als solche im Harn erscheint, zum größeren Theil in eine Säure über, welche stark links dreht und alkalische Kupferlösung reducirt, die Uronitrotoluolsäure⁴⁶). Nach Paranitrotoluol treten im Harn Paranitrobenzoësäure und Paranitrohippursäure auf⁴⁷).

Xylol wird zu Toluylsäure oxydirt, die als Tolursäure in den Harn übergeht⁴²). Cymol geht in Cuminsäure über⁴⁸). Nach Eingabe von Mesitylen erscheint Mesitylensäure und Mesitylursäure im Harn⁴⁹).

Indol geht in Indoxylschwefelsäure, deren Alkalisalz im Harn erscheint, und braunroth gefärbte Producte über⁵⁰). Aus Oxindol und Dioxindol⁵²) entstehen im Thierkörper rothe Farbstoffe, welche Aehnlichkeit mit denjenigen zeigen, welche bei der Oxydation wässriger Lösungen von Oxindol und Dioxindol an der Luft gebildet werden. Nach dem Genuss von Isatin enthält der Harn einen Farbstoff, der mit dem Indigroth übereinstimmen soll⁵³). Indigblausulfosäure tritt in den Harn unverändert oder als Indigweisschwefelsäure über¹⁵). Indigo geht nach Ranke⁵⁵) in Indigweiss über, nach Niggeler wird derselbe von Hunden nicht resorbirt⁵³).

Camphor liefert eine syrupartige stickstoffhaltige Säure, welche stark links dreht und alkalische Kupferlösung reducirt⁵¹).

Guanidine. Guanidinsalze desgleichen Guanidoharnstoff (Dicyandiamidin)⁵⁴) erscheinen zum Theil wieder im Harn. Aufgenommenes Kreatin wird als Kreatinin ausgeschieden (Voit).

Thein und Theobromin werden im Harn nicht wieder gefunden.

Nach Amygdalinfütterung konnte Amygdalin im Harn nicht wieder gefunden werden; dagegen enthielt derselbe Ameisensäure (Lehmann u. Ranke).

Salicin wird gespalten in Salicylsäure und Saligenin⁵⁵), das wahrscheinlich als Aetherschwefelsäure in den Harn übertritt²³).

Von Alkaloiden wurde Chinin⁵⁶), Morphin⁵⁷), Strychnin⁵⁸) im Harn wieder gefunden. Veratrin geht nach Masing⁵⁹) in bedeutender Menge in den Harn über. Nach Santonineingabe enthält der Harn einen braunrothen Farbstoff.

Viele Farbstoffe sowie manche riechende Pflanzenbestandtheile gehen unverändert oder wenig modificirt in den Harn über; Gummigutt, Rhabarber, Krapp, Campecheholz, rothe Rüben und Heidelbeeren geben ihre Farbstoffe; Baldrian, *Asa foetida*, Knoblauch, Castoreum, Safran⁶⁰) und Terpenthin ihre riechenden Bestandtheile an den Harn ab (Wöhler⁸).

Bn.

Harnbenzoësäure syn. Hippursäure. Doch wird auch die aus Harn dargestellte Benzoësäure (*Acid. benzoicum ex urina*) im Handel als Harnbenzoësäure bezeichnet.

Harnblau syn. Indigo.

Harnfarbstoff s. Harn (Bd. III, S. 563).

Harngährung s. Fermente (Bd. III, S. 228) und Harn (S. 574).

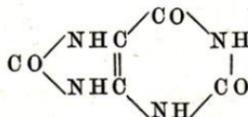
Harngrüss s. Harnconcremente (Bd. III, S. 577).

Harnige Säure und **Harnoxyd** syn. Harnsteine.

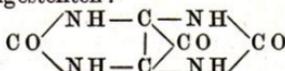
Harnsäure¹), Urinsäure, Blasensteinsäure $C_5H_4N_4O_3$. Wurde 1776 von Scheele als Bestandtheil von Blasensteinen entdeckt und Blasensteinsäure genannt. Fourcroy nannte sie Harnsäure. Sie wurde einer umfassenden Untersuchung zuerst 1838 von Liebig und Wöhler²) unterworfen, welche ihre Zusammensetzung feststellten. Sie bildete später den Gegenstand der Untersuchung zahlreicher anderer Chemiker, namentlich Gregory³), Schlieper⁴), Bensch⁵)

Harnsäure: 1) Scheele, Opusc. 2, S. 73; Bergmann, Opusc. 4, S. 387; Pearson, Scher. J. 1, S. 48; W. Henry, Ann. Phil. 2, S. 57; Fourcroy, Ann. ch. phys. [1] 16, p. 116; 27, p. 225; [1] 30, p. 58; 32, p. 216; Gay-Lussac, Ebend. [1] 96, p. 53; Chevalier u. Lassaigne, Ebend. [2] 13, p. 155; Brugnatelli, Ebend. [2] 8, p. 201; Prout, Ebend. [2] 8, p. 204; 11, p. 48; Liebig, Ann. Pharm. 10, S. 47; Pelouze, Ann. ch. phys. [3] 6, p. 70. — 2) Liebig u. Wöhler, Ann. Pharm. 26, S. 241. — 3) Gregory, Ann. Pharm. 33, S. 334; 60, S. 267. — 4) Schlieper, Ebend. 55, S. 251; 56, S. 1; 67, S. 214. — 5) Bensch, Ebend. 54, S. 189. — 6) Bensch u. Allan, Ebend. 65, S. 181. — 7) Baeyer,

und Bensch und Allan⁶⁾; am vollständigsten wurden ihre Umwandlungen in neuerer Zeit von Baeyer⁷⁾ studirt. Ueber die Constitution der Harnsäure wurden von vielen Chemikern Betrachtungen ausgesprochen, so von Baeyer⁸⁾, Strecker⁹⁾, Erlenmeyer¹⁰⁾, Kolbe¹¹⁾, Mulder¹²⁾ u. A. Nach den neueren Untersuchungen finden die Reactionen der Harnsäure ihren einfachsten Ausdruck in der von Medicus¹³⁾ vorgeschlagenen Formel:



oder der von Fittig¹⁴⁾ aufgestellten:



Ann. Ch. Pharm. 127, S. 1, 199; 130, S. 129; 135, S. 312. — ⁸⁾ Baeyer, Ebend. 127, S. 235. — ⁹⁾ Strecker, Ebend. 146, S. 144; 155, S. 177; Lehrb. d. organ. Chem. 1868, S. 800. — ¹⁰⁾ Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1869, S. 176; Münch. Acad. Ber. 2, S. 276. — ¹¹⁾ Kolbe, J. pr. Chem. [2] 1, S. 134. — ¹²⁾ Mulder, Dt. chem. Ges. 6, S. 1233. — ¹³⁾ Medicus, Ann. Chem. 175, S. 230. — ¹⁴⁾ Fittig, Grundr. d. org. Chem. 10. Aufl. S. 309; vergl. Willgerodt, Die allgemeinsten chemischen Formeln. Heidelberg 1878, S. 137; vergl. ferner Hüfner, J. pr. Chem. [2] 3, S. 23; Claus, Dt. chem. Ges. 7, S. 228; Gibb's, Sill. Am. J. [2] 46, p. 289; Chem. Centr. 1869, S. 470; Philipps, Chem. News 22, p. 209. — ¹⁷⁾ Fourcroy u. Vauquelin, Ann. ch. phys. [1] 56, p. 258; J. de phys. 73, p. 158; Schweigg. J. 5, S. 166; Wollaston, Ann. ch. phys. [1] 76, p. 31. — ¹⁸⁾ Prout, Thomsen's Ann. 5, S. 413; 15, S. 471; J. Davy, J. de phys. 88, p. 256; Marchand, J. pr. Chem. 35, S. 244; Lehmann, Ebend. 1, S. 198; Taylor, Phil. Mag. 28, p. 36; Scholz, Gilb. Ann. 43, p. 83. — ¹⁹⁾ Schiff, Ann. Ch. Pharm. 111, S. 368. — ²⁰⁾ Marchand, J. pr. Chem. 14, S. 496; Lehmann, Ebend. 25, S. 22; 27, S. 257; Hieronymi, Jahrb. d. Physiol. u. Chem. 3, S. 322; Stromeyer Edinb. J. of sc. Nr. 18, p. 356. — ²¹⁾ Eckhardt, Ann. Ch. Pharm. 97, S. 360. — ²²⁾ Boedecker, J. pr. Chem. 25, S. 254. — ²³⁾ Wöhler, Nachr. d. königl. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen 1849, 5, S. 61. — ²⁴⁾ Brücke, Müller's Archiv 1842, S. 91; Brugnattelli, Ann. Ch. Pharm. 96, S. 55; Brugn. Giorn. 11, p. 38, 117; 12, p. 133; 13, p. 464; J. Davy, N. Ed. Phil. J. 40, p. 231, 335; 45, p. 17, 385; Lehmann, Jahresber. d. Physiol. 1844, S. 25; Lavini u. Sobrero, N. J. Pharm. 7, S. 469; Mylius, J. pr. Chem. 20, S. 509; Vogel u. Reischauer N. Repert. 6, S. 357. — ²⁵⁾ Meissner, Zeitschr. rat. Med.-3. Reihe 31, S. 148; Garrod, Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. 62, S. 4; Transact. med. chir. 31, p. 83; Hoppe-Seyler, Handb. d. physiol.-path.-chem. Analyse. 4. Aufl. S. 166. — ²⁶⁾ Jacobsen, Meckel's Arch. 8, S. 332; Prevost u. le Royer, Bull. de sc. med. 7, p. 25. — ²⁷⁾ Cloetta, Ann. Pharm. 99, S. 289; Müller, Ebend. 103, S. 139; Scherer, Ebend. 73, S. 328; 107, S. 314; v. Gorup-Besanez, Ebend. 98, S. 24. — ²⁸⁾ Pagenstecher u. Carius, Verhandl. d. naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. 3, S. 129. — ²⁹⁾ v. Knieriem, Zeitschr. f. Biologie 13; C. O. Cech, Dt. chem. Ges. 10, S. 1463; Meyer u. Jaffé, Ebend. 10, S. 1930. — ³⁰⁾ Bensch, Ann. Ch. Pharm. 54, S. 190. — ³¹⁾ Delffs, Pogg. Ann. 71, S. 311. — ³²⁾ Bensch, Ann. Ch. Pharm. 58, S. 266. — ³³⁾ Broomann, Rep. de chim. appl. 1, p. 79. — ³⁴⁾ Bibra, Ann. Pharm. 53, S. 111. — ³⁵⁾ Braconnot, Ann. ch. phys. 17, p. 392. — ³⁶⁾ Böttger, N. Arch. v. Brandes. 9, S. 132. — ³⁷⁾ Landerer, J. d. Pharm. u. Chem. [3] 19, S. 439; vergl. Arppe, Ann. Ch. Pharm. 87, S. 237. — ³⁸⁾ Gibbs, Bull. soc. chim. 1870. 13, p. 171; Ann. Ch. Pharm. 7. Suppl. S. 325. — ³⁹⁾ Gössmann, Ann. Ch. Pharm. 99, S. 373. — ⁴⁰⁾ Rochleder u. Hlasiwetz, J. pr. Chem. 93, S. 96. — ⁴¹⁾ Abbildungen von Harnsäurekrystallen: Funke, Atlas 2. Aufl. Taf. VII; Uitzmann u. Hofmann, Atlas d. physiol. u. pathol. Harnsedimente. Wien 1872. — ^{41a)} Fritzsche, Ann. Ch. Pharm. 32, S. 315. — ^{41b)} Lipowitz, Ann. Ch. Pharm. 38, S. 348. — ⁴²⁾ Wöhler, Ebend. 103, S. 118; Pogg. Ann. 15, S. 529, 626. — ⁴³⁾ Hlasiwetz, Ann. Pharm. 103, S. 211; 107, S. 250. — ⁴⁴⁾ Liebig, Pogg. Ann. 15, S. 567; Wöhler u. Liebig, a. a. O. — ⁴⁵⁾ Hardy, Ann. Ch. Pharm. 133, S. 134. — ⁴⁶⁾ Dietrich, Zeitschr. anal. Chem. 4, S. 176. — ⁴⁷⁾ Städeler, Ann. Ch. Pharm. 78, S. 287. — ⁴⁸⁾ Strecker, Ebend. 146, S. 142; Zeitschr. Chem. 1868, S. 215. — ⁴⁹⁾ Hlasiwetz, J. pr. Chem. 14, S. 243; Dessaignes, N. J. Pharm. 125, p. 31; Löwe, J. pr. Chem. 97, S. 108. — ^{49a)} Heintz, Pogg. Ann. 66, S. 137. — ⁵⁰⁾ Schultzen u. Filehne, Dt. chem. Ges. 1, S. 150. — ⁵¹⁾ Städeler, Ann. Ch. Pharm. 78, S. 287. — ⁵²⁾ Lipowitz, Ebend. 38, S. 356. — ⁵³⁾ v. Gorup-Besanez, Ebend. 125, S. 209. — ⁵⁴⁾ Gregory, Ebend. 33, S. 336. — ⁵⁵⁾ Neubauer, Ebend.

Die Harnsäure ist ein Product des thierischen Stoffwechsels. Sie findet sich im Harn der meisten höher organisirten Thiere. Besonders reichlich ist sie im Harn der Vögel, hauptsächlich der fleisch- und körnerfressenden enthalten, bildet daher einen namhaften Bestandtheil des Guanos, der Excremente von Seevögeln¹⁷⁾. Sehr reichlich findet sie sich ferner in den Excrementen der Schlangen¹⁸⁾, Krokodile, Eidechsen und Schildkröten¹⁹⁾. Sie ist ferner, wenn auch in geringerer Menge enthalten im Harn des Menschen, der Raubthiere²⁰⁾, im Harn des Hundes nach Fleischfütterung²¹⁾, im Harn der Rinder²²⁾ und in dem noch säugender Kälber²³⁾. Sie findet sich reichlich im Harn vieler Insecten²⁴⁾, von Schmetterlingen, Käfern, Raupen. Sie ist häufig der Bestandtheil von Harnsteinen und Harnsedimenten. Spuren von Harnsäure wurden von Scherer und Strecker im Blute vom Rinde, bestimmbare aber immerhin sehr geringe Mengen derselben (0,031 p. Mill) von Meissner²⁵⁾ im Blute mit Fleisch gefütterter Hühner nachgewiesen. Reichlich findet sie sich im Blute nach Unterbindung der Ureteren bei Vögeln und Schlangen, sie ist dann auch in den Lymphgefäßen und allen Organen enthalten. Bei Arthritis und Leukämie wurde sie beim Menschen im Blute und in Transsudaten nachgewiesen, sie bildet im ersteren Falle oft Gelenkablagerungen. Sie wurde ferner gefunden in der Allantoisflüssigkeit²⁶⁾, in der Milz, Lunge, Leber und im Gehirn des Rindes und Menschen²⁷⁾, in den Muskeln eines *Alligator sclerops*²⁸⁾. Nach neueren Versuchen²⁹⁾ bewirken Amidosäuren, wie Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure und auch Harnstoff dem Organismus der Vögel einverleibt, eine Zunahme der Harnsäure im Harn.

Die Darstellung der Harnsäure aus den Rohmaterialien beruht allgemein auf ihrer Löslichkeit in Alkalien und ihrer Abscheidung aus dieser Lösung entweder durch Kohlensäure (als saures Alkalisalz) oder Mineralsäuren. Das geeignetste Material zu ihrer Darstellung sind die Schlangensexcremente, welche fast ausschliesslich aus Harnsäure und ihren Salzen bestehen, sowie auch der Guano. Zur Darstellung der Säure aus Schlangensexcrementen werden nach Bensch³⁰⁾ diese pulverisirt in 1 Thl. Kali und 20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung im Kochen erhalten, bis jeder Ammoniakgeruch verschwunden ist. In die filtrirte Flüssigkeit wird ein Kohlensäurestrom eingeleitet, bis der anfangs gelatinöse Niederschlag sich als Pulver zu Boden setzt. Der Niederschlag, das saure Kaliumsalz der Harnsäure, wird ausgewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Salzsäure die Harnsäure aus der siedenden Flüssigkeit abgeschieden. Delffs³¹⁾ schlägt zur Isolirung der Harnsäure aus den Schlangensexcrementen vor, diese mit dem gleichen Gewicht Aetzkali, in 14 Thln. Wasser gelöst, zu kochen, die warme Lösung direct in eine Mischung von 2 Thln. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser, welche fortwährend umgerührt wird, zu filtriren. Die abgeschiedene Harnsäure wird durch Decantiren gereinigt.

Zur Darstellung aus Guano³²⁾ wird dieser mehrere Stunden mit Kaliumcarbonat, gelöschtem Kalk und der genügenden Menge Wasser gekocht, durch ein Tuch filtrirt und die Lösung bis zur dicken Consistenz eingedampft. Der entstandene Brei wird stark ausgepresst, dann das so erhaltene saure harnsaure Kalium mit der doppelten Menge Wasser gekocht und rasch ausgepresst, und dies Verfahren drei- bis viermal oder öfter wiederholt, bis eine Probe des Rückstandes mit Salzsäure völlig weisse Harnsäure liefert; das saure Kaliumsalz wird sodann in heissem Kali enthaltenden Wasser gelöst und die klare Lösung in überschüssige Salzsäure gegossen. Aus den Mutterlaugen erhält man bei weiterer Behandlung noch etwas Harnsäure, im Ganzen 2¼ Proc. des Guano.

Zur Darstellung der Harnsäure im Grossen aus Guano hat Broomann³³⁾ folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man behandelt ihn in der Wärme mit verdünnter Salzsäure, lässt die unlöslichen Substanzen sich absetzen, nimmt die erhal-

99; S. 217. — ⁵⁶⁾ Claus u. Emde, Dt. chem. Ges. 7, S. 226. — ⁵⁷⁾ Schlieper, Ann. Pharm. 67, S. 214. — ⁵⁸⁾ Liebig u. Wöhler, Ebend. 26, S. 245. — ⁵⁹⁾ Pelouze, Ann. ch. phys. [3] 6, p. 71; Ann. Ch. Pharm. 44, S. 108. — ⁶⁰⁾ Schiel, Ebend. 112, S. 78. — ⁶¹⁾ Lubavin, Ebend. 8, Suppl. p. 80; Dt. chem. Ges. 3, S. 303. — ⁶²⁾ Liebig, Pogg. Ann. 14, S. 466; Ann. Pharm. 5, S. 288. — ⁶³⁾ Wheeler, Zeitschr. Chem. 9, S. 746. — ⁶⁴⁾ Liebig u. Wöhler, Ann. Pharm. 26, S. 255. — ⁶⁵⁾ Liebig u. Wöhler, Ebend. 26, S. 285. — ⁶⁶⁾ Liebig u. Wöhler, Ebend. 26, S. 262. — ⁶⁷⁾ Liebig u. Wöhler, Ebend. 26, S. 254. — ⁶⁸⁾ Schlieper, Ebend. 56, S. 9. — ⁶⁹⁾ Gibbs, Ann. Ch. Pharm. 7, Suppl., S. 322; vergl. Socoloff, Zeitschr. Chem. 1869, S. 78. — ⁷⁰⁾ Strecker, Ann. Ch. Pharm. 131, S. 121. — ⁷¹⁾ Frerichs u. Wöhler, Ebend. 65, S. 340; Neubauer, Ebend. 99, S. 206; Stockvis, Holl. Beiträge 1860, 2, S. 260; Gallois, Compt. rend. 1857, 1, Nr. 14; Zabelin, Ann. Ch. Pharm. 2, Suppl. S. 326.

tene Flüssigkeit weg und behandelt mit ihr in derselben Weise eine neue Quantität Guano, bis die Säure nahezu gesättigt ist. In der Flüssigkeit sind gelöst Ammoniumcarbonat und -nitrat, Calcium- und Magnesiumphosphat, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Calciumcarbonat und etwas Calciumnitrat. Der in der Salzsäure unlösliche Rückstand wird von neuem mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen, abgepresst und getrocknet, er enthält die Harnsäure gemischt mit Sand, Calciumsulfat und sonstigen Verunreinigungen. Aus diesem 30 Proc. des Guanos betragenden Rückstande isolirt man die Harnsäure in folgender Weise. Der Rückstand aus 100 kg Guano wird in einen kupfernen Kessel gebracht nebst 360 bis 400 Liter Wasser, welches 4 kg Aetznatron enthält und eine Stunde lang unter fortwährendem Umrühren zum Sieden erhitzt. Man fügt dann Kalkmilch aus einem Kilogramm Aetzkalk hinzu und lässt weitere 4 bis 5 Stunden kochen. Der Kalk reißt die fremden Stoffe nieder, während das harnsaure Natrium in Lösung bleibt. Wenn die Flüssigkeit klar ist, decantirt man, fällt aus der Lösung durch Salzsäure die Harnsäure aus, welche durch Auswaschen gereinigt wird. Der unlöslich gebliebene Rückstand wird von neuem mit Aetznatron und Kalk behandelt. Die so gewonnene Harnsäure ist gelb gefärbt und enthält 4 bis 5 Proc. fremde Beimengungen. Bibra³⁴⁾ schlägt vor, aus dem alkalischen Guanoauszug zuerst durch Zusatz von Chlormagnesium Verunreinigungen abzuscheiden und dann aus dem Filtrat durch Salzsäure die Harnsäure zu fällen.

Zur Reinigung der aus den Vogelecrementen dargestellten Harnsäure dampft man nach Braconnot³⁵⁾ die alkalische Lösung bis zur Breiconsistenz ein, wäscht das neutrale Kaliumsalz mit kaltem Wasser, presst es stark aus und löst es in siedendem Wasser. Das beim Erkalten sich abscheidende harnsaure Salz wird von neuem in Wasser gelöst und die Harnsäure durch Salzsäure abgeschieden. Man hat auf diese Weise die Harnsäure von den ihr beigemengten Farbstoffen getrennt. Böttger³⁶⁾ empfiehlt, die an Farbstoffen reichen Vogelecremente mit einer Lösung von Borax in der 20fachen Menge Wasser auszukochen, wobei die Verunreinigungen grösstentheils zurückbleiben; aus der filtrirten Flüssigkeit wird sodann die Harnsäure durch Salzsäure gefällt. Landerer und Arppe³⁷⁾ schlagen ebenfalls Boraxlösung zur Reinigung der Harnsäure vor.

Die aus dem Guano dargestellte Harnsäure löst man nach Gibbs³⁸⁾ behufs der Reinigung in einem grossen Ueberschuss von Kalilauge, fügt den 20sten Theil des Gewichtes der Harnsäure an Kaliumbichromat zu, lässt einige Minuten kochen, verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser, kocht sie mit Thierkohle und filtrirt. Durch Salzsäure scheidet man sodann die noch schwach gelb gefärbte Harnsäure ab; man lässt hierauf den Niederschlag absitzen, decantirt die Mutterlauge und kocht die Harnsäure mit concentrirter Salzsäure, bis sie völlig weiss ist und sich in der Kalilauge farblos löst.

Gössmann³⁹⁾ empfiehlt, die Harnsäure mittelst übermangansäuren Kaliums zu reinigen. — Nach Rochleder und Hlasiwetz⁴⁰⁾ reinigt man die rohe Harnsäure zweckmässig mit Natriumamalgam. Dieselbe wird mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit vermischt, und allmählig Natriumamalgam in letztere eingetragen; die Verunreinigungen setzen sich in grauen Flocken ab, die abfiltrirt werden; aus dem Filtrat fällt Salzsäure vollkommen reine Harnsäure.

Die Harnsäure bildet ein weisses aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver, die Krystalle sind theils rhombische Tafeln, theils Prismen⁴¹⁾. Nach Fritzsche^{41a)} erhält man sie zuweilen aus verdünnten Lösungen mit 2 Mol. Wasser, welches beim Erwärmen entweicht. Sie ist vollkommen geschmack- und geruchlos, löslich in 1800 bis 1900 Thln. siedendem, in 14000 bis 15000 Thln. Wasser von 10⁰ (Bensch a. a. O.). Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier. In Alkohol und Aether unlöslich, in Salzsäure etwas mehr als in reinem Wasser löslich. In kohlen-säuren, borsäuren, phosphorsäuren, milchsäuren und essigsäuren Alkalien ist sie löslich^{41b)}. Beim Erwärmen löst sie sich in den Lösungen von Kaliumsulfat und Chlornatrium.

Bei der trocknen Destillation zerfällt die Harnsäure ohne zu schmelzen in Cyanwasserstoff, Cyanursäure, Harnstoff und Ammoniak⁴²⁾, im Rückstande bleibt Kohle. Beim tagelangen Erhitzen der Harnsäure mit Wasser auf 150⁰ bildet sich nach Wöhler saures harnsaures Ammoniak, Kohlensäure und eine gelbe Substanz. Nach Hlasiwetz⁴³⁾ liefert Harnsäure mit Wasser auf 180⁰ einige Zeit erhitzt hauptsächlich Mycomelinsäure (s. Barbitursäure) nach der Gleichung: $C_5H_4N_4O_3 = C_4H_3N_4O_2 + CO$. Harnsäure in einem trocknen Chlorstrom erhitzt liefert Cyanursäure und Salzsäure. Beim Einleiten von Chlor in die in Wasser suspendirte Harnsäure bildet sich saures Ammoniumoxalat, wenig Alloxantin und Alloxan, Parabansäure und Cyanammonium⁴⁴⁾. Brom bei 180⁰ auf Harnsäure einwirkend bewirkt theilweise eine tiefere Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Bei Gegenwart von Wasser bildet Brom in der Kälte Alloxan, Harnstoff und Bromwasserstoff, bei höherer Temperatur Oxalsäure, Parabansäure und Bromammonium⁴⁵⁾. Mit Brom versetztes unterchlorigsaures Natron färbt die Harnsäure vorübergehend intensiv roth⁴⁶⁾.

Concentrirte Salzsäure ist auch bei langem Erhitzen ohne wesentliche Einwirkung auf Harnsäure; es bildet sich nur spurenweise Ammoniumchlorid⁴⁷⁾.

In zugeschmolzenen Röhren mit Jodwasserstoff auf 160⁰ bis 170⁰ erhitzt zerfällt die Harnsäure in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak (Strecker⁴⁸⁾).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich in der Kälte die Harnsäure farblos auf; aus der Lösung scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle einer Verbindung der Schwefelsäure mit Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 + 2SO_4H_2$ aus, die man durch Waschen mit kalter Schwefelsäure und Krystallisiren aus heissem Wasser reinigt; die wasserhellen Krystalle zerfliessen schnell an der Luft und zerfallen dabei in die beiden Bestandtheile. Schmilzt zwischen 60⁰ und 70⁰ unzersetzt und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Zersetzt sich bei 110⁰ bis 115⁰ unter Entwicklung von schwefeliger Säure⁴⁹⁾. Wird die Lösung auf 180⁰ erhitzt, so tritt eine tiefgreifende Zersetzung der Harnsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak ein unter Bildung von schwefeliger Säure^{49a)}. Erhitzt man Harnsäure mit ihrem doppelten Gewicht Schwefelsäure einige Zeit auf 130⁰ bis 140⁰, so wird sie unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$ (s. Barbitursäure), Pseudoxanthin $C_5H_4N_4O_2$ (s. Xanthin) und andere Producte verwandelt (Schultzen und Filehne⁵⁰⁾).

Kalilauge löst die Harnsäure farblos auf; lässt man die Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so absorbt sie Kohlensäure und es setzt sich allmählig saures harnsaureres Kalium als weisses Pulver nieder; nach Verlauf mehrerer Monate hat sich unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft das Kaliumsalz der Uroxansäure $C_5H_2N_4O_6$ (s. u.) gebildet⁵¹⁾. Nach Städeler soll sich beim längeren Kochen der Harnsäure mit concentrirter Kalilauge u. a. Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure und Harnstoff bilden.

Beim Glühen der Harnsäure mit Kalihydrat in einem bedeckten Tiegel bildet sich neben kohlensaurem Kalium cyansaures Kalium und Cyankalium, beim Glühen im offenen Tiegel nur kohlensaures Salz⁵²⁾.

Ozon bei Gegenwart freien Alkalis führt die Harnsäure in Ammoniak, Harnstoff, Kohlensäure und Oxalsäure über. Bei Abwesenheit des Alkalis werden Harnstoff, Kohlensäure und Allantoïn erzeugt (v. Gorup-Besanez⁵³⁾). Bei der schon von Gregory⁵⁴⁾ studirten Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Harnsäure bilden sich nach Neubauer⁵⁵⁾, wenn man die mit Wasser zerriebene Harnsäure in kochendes Permanganat giesst, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure. Bei langsamem Zusatz des Permanganats zur Harnsäure entsteht Allantoïn. Nach Claus u. Emde⁵⁶⁾ erfolgt der Uebergang der Harnsäure in Allantoïn quantitativ nach der Gleichung: $C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$, wenn man jede Erwärmung vermeidet und das Mangansuperoxyd bald abfiltrirt.

Beim Kochen der alkalischen Lösung der Harnsäure mit Ferricyankalium entsteht Kaliumcarbonat und Allantoïn (s. d.), welches theilweise weiter in Lantanursäure und Harnstoff übergeht (Schlieper⁵⁷⁾).

Beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd und Wasser wird die Harnsäure in Allantoïn, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt⁵⁸⁾. Pelouze⁵⁹⁾ erhielt bei dieser Reaction auch Allantursäure (s. Allantoïn).

Durch Einwirkung wässriger chloriger Säure auf Harnsäure wollte Schiel⁶⁰⁾ die sogenannte Chloralursäure erhalten haben; nach Lubavin⁶¹⁾ ist diese Säure ein Gemenge von Chlorammonium und wahrscheinlich Parabansäure.

Bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf Harnsäure bildet sich Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff⁶²⁾.

Beim Kochen von Harnsäure mit Braunstein und viel Wasser entstehen nach G. Wheeler⁶³⁾ Allantoïn, Oxalsäure, Harnstoff und ein amorpher Körper. Erwärmt man Harnsäure mit Braunstein und Wasser und fügt allmählig Schwefelsäure hinzu, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, so bildet sich Parabansäure (s. d.).

Durch kalte concentrirte Salpetersäure von 1,425 specif. Gew. wird die Harnsäure unter Bildung von salpetriger Säure in Alloxan (s. d.) und Harnstoff zerlegt, welcher seinerseits sich weiter zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt⁶⁴⁾.

Beim Kochen von 1 Thl. Harnsäure mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. bildet sich Kohlensäure, Harnstoff und Parabansäure (s. d.) (Liebig und Wöhler⁶⁵⁾).

Durch warme verdünnte Salpetersäure wird die Harnsäure in Alloxantin⁶⁶⁾ (s. d.) verwandelt, welches letztere beim längeren Erhitzen in Alloxan und Parabansäure sich zerlegt. Wird die Lösung der Harnsäure in Salpetersäure zur Trockne

verdampft und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, so färbt sich die Masse tief purpurroth unter Bildung von purpursauem Ammoniak, Murexid $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ (s. d.). Es dient diese Reaction zur Erkennung kleinster Mengen Harnsäure⁶⁷⁾.

Beim Behandeln der Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure erhielt Schlieper neben Parabansäure die Hydurilsäure (s. d.)⁶⁸⁾.

Bei der Behandlung der Harnsäure mit salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure bildet sich nach Gibbs Alloxan, Alloxantin und Parabansäure⁶⁹⁾.

Reductionsmittel wie Natriumamalgam führen die Harnsäure nach Strecker⁷⁰⁾ in Xanthin und Sarkin (s. d.) über.

Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint die Harnsäure im Harn als Harnstoff und Oxalsäure⁷¹⁾.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Harnsäure dient die Ueberführung in Murexid durch die successive Einwirkung der Salpetersäure und des Ammoniaks. Man erwärmt die zu untersuchende Substanz auf einem Porzellandeckel oder Uhrglas mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft zur Trockne, und setzt 1 bis 2 Tropfen Ammoniak hinzu. Bei Gegenwart von Harnsäure erscheint eine prachtvolle Purpurfärbung in Folge der Entstehung von purpursauem Ammoniak (s. Barbitursäure).

Um in Blut, Lymphe oder Transsudaten Harnsäure zu erkennen und zu isoliren, hat Meissner¹⁴⁾ folgendes Verfahren befolgt: Die nöthigenfalls mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, die Eiweissmassen werden heiss abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird mehrmals mit kochendem Wasser extrahirt und heiss abfiltrirt. Die Filtrate werden auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Essigsäure versetzt und 24 bis 48 Stunden der Krystallisation überlassen. Etwa vorhandene Harnsäure scheidet sich dann ab. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe in wenig Natronlauge lösen, mit Chlorammonium das saure Ammoniaksalz abscheiden und letzteres, nachdem es abfiltrirt ist, durch Salzsäure zerlegen.

Zur Isolirung der Harnsäure aus der Milz, Leber und derartigen Organen werden die zerkleinerten Organe zunächst mit schwach angesäuertem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit colirt, zum Sieden erhitzt, und das Eiweiss filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol, dann mit heissem Wasser ausgezogen, und der Auszug hierauf in derselben Weise, wie für Blut angegeben, behandelt.

Ueber quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn s. S. 572.

Spaltungsproducte der Harnsäure.

Die Umwandlungsproducte der Harnsäure, namentlich die durch Einwirkung von Oxydationsmitteln erzeugten, sowie deren weiteren Abkömmlinge lassen sich in vier Gruppen eintheilen. Die Glieder der ersten Gruppe, die Uroxansäure und Oxonsäure, sind noch wenig untersucht.

Die zweite Gruppe umfasst das Allantoin, welches durch einen glatten Oxydationsprocess sich von der Harnsäure ableitet.

Die dritte Gruppe enthält eine grosse Zahl von Körpern, die sämmtlich vom Alloxan, dem Mesoxalylharnstoff abstammen.

Die vierte Gruppe umfasst die Derivate der Parabansäure, des Oxalylharnstoffs, zu welchen auch das Hydantoin zu zählen ist, wenn auch bisher seine directe Beziehung zur Parabansäure noch nicht durch den Versuch erwiesen ist.

A. Oxydationsproducte und deren Abkömmlinge.

I. Uroxansäure. Oxonsäure (s. unten).

II. Allantoin, Glycoluril (s. Bd. I, S. 286).

III. Gruppe des Mesoxalylharnstoffs.

Alloxan, Mesoxalylharnstoff (s. Bd. I, S. 295).

Alloxansäure (s. Bd. I, S. 298).

Dialursäure, Tartronylharnstoff (s. Bd. I, S. 948).

Barbitursäure, Malonylharnstoff (s. Bd. I, S. 946).

Nitrosobarbitursäure, Violursäure (Ebend. S. 950).

Nitrobarbitursäure, Dilitursäure (Ebend. S. 951).

Violantin (Ebend. S. 953).

Amidobarbitursäure, Uramil, Murexan (Ebend. S. 954).

Pseudoharnsäure, Pseudothioharnsäure (Ebend. S. 955).

Murexid, purpursaueres Ammoniak (Ebend. S. 955).

Thionursäure (Ebend. S. 956).

Cyanbarbitursäure, Malobiursäure (Ebend. S. 957).

Bibarbitursäure (Ebend. S. 954).

Mykomelinsäure (Ebend. S. 957).

Alloxantin (Ebend. S. 300).

Allitursäure (Ebend. S. 301).

Hydurilsäure (Ebend. S. 949).

IV. Gruppe des Oxalylharnstoffs.

Parabansäure, Oxalylharnstoff. — Oxalursäure. — Oxaluramid, Oxalan. — Oxalantin, Leucotursäure.

Oxyglycolylharnstoff, Allantursäure (s. Bd. I, S. 290).

Hydantoin. — Hydantoinensäure (s. d. Art.).

B. Reductionsproducte der Harnsäure.

Xanthin. — Sarkin (s. d. Art.).

I. 1) *Uroxansäure* $C_5H_8N_4O_6$, Oxydationsproduct der Harnsäure. Wurde von Städeler¹⁾ durch Kochen der Harnsäure mit ziemlich starker Kalilauge gewonnen. Seine wahre Zusammensetzung wurde von Strecker²⁾ ermittelt. Strecker zeigte, dass der Sauerstoff der Luft bei ihrer Bildung mitwirkt.

Zu ihrer Darstellung wird nach Strecker Harnsäure in Kalilauge gelöst, das Gefäß, welches die Lösung enthält, mit einem Kalirohr versehen stehen gelassen; nach etwa 6 Monaten ist die Harnsäure zersetzt und aus der auf -5^0 bis 10^0 abgekühlten Flüssigkeit krystallisirt uroxansaures Kalium aus, aus welchem man mittelst Salzsäure die Säure abscheidet.

E. Mulder³⁾ wies nach, dass bei Abschluss der Luft Uroxansäure sich nicht bildet. Nach Mulder werden 100 g Harnsäure in 1200 g Wasser und 310 g Kalilauge von 1,34 specif. Gew. gelöst; nach Verlauf von 6 Monaten ist die Harnsäure nicht wesentlich verändert. Es werden daher weitere 310 g Kalilauge und 1200 g Wasser zugefügt; nach weiteren 5 Monaten ist die Harnsäure völlig zersetzt. Durch Zusatz von Essigsäure und Alkohol zur Lösung wird das Kaliumsalz der Uroxansäure abgeschieden, welches durch Krystallisation gereinigt wird. Durch Zersetzung mit Salzsäure wird die Uroxansäure aus ihm abgeschieden. Aus 100 g Harnsäure erhält man so 40 g Uroxansäure.

Der Uebergang der Harnsäure in Uroxansäure geht nach der Gleichung vor sich: $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$.

Die Uroxansäure bildet farblose durchsichtige Tetraëder, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. In siedendem Wasser löst sie sich unter Kohlensäureabspaltung, indem sie sich in Harnstoff und Glyoxalylharnstoff (s. d.) zersetzt nach der Gleichung: $C_5H_8N_4O_6 = CO_2 + CH_4N_2O + C_5H_4N_2O_3$ (Medicus⁴⁾). Trocken auf die Temperatur von 130^0 erhitzt verliert sie Wasser unter Bildung eines anhydridähnlichen Körpers (von Städeler Uroxil genannt); bei höherer Temperatur findet tiefer greifende Zersetzung statt.

Die Uroxansäure ist eine zweibasische Säure; ihre Salze sind $= C_5H_6N_4O_6M_2$.

Ammoniumsalz $C_5H_6N_4O_6 \cdot (NH_4)_2$ scheidet sich in kleinen vierseitigen Täfelchen bei Zusatz von Alkohol zu einer Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak ab.

Bariumsalz $C_5H_6N_4O_6 \cdot Ba + 5H_2O$ scheidet sich aus der Mischung der Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbarium bei Zusatz von Alkohol ab; durchscheinende Nadeln.

Bleisalz $C_5H_6N_4O_6 \cdot Pb + H_2O$ wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Bleinitrat gefällt; verliert bei 100^0 sein Wasser.

Calciumsalz $C_5H_6N_4O_6 \cdot Ca + 4H_2O$. Glänzende Nadeln.

Kaliumsalz $C_5H_6N_4O_6 \cdot K_2 + 3H_2O$. Grosse vierseitige Platten. Mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol; verliert sein Wasser bei 100^0 , schmilzt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung.

2) *Oxonsäure* $C_4H_5N_3O_4$ wurde von Strecker bei der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung durch die atmosphärische Luft neben Uroxansäure erhalten; von Medicus¹⁾ näher untersucht.

Die Lösung des harnsauren Kaliums wird beim Durchleiten von Luft oxydirt, wobei Ammoniak und Kohlensäure auftritt nach der Gleichung: $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$. Der Versuch wird $\frac{1}{2}$ Jahr lang fortgesetzt. Die durch Oxydation erhaltene klare Lösung wird auf dem Wasser-

Uroxansäure: 1) Städeler, Ann. Ch. Pharm. 78, S. 286; 80, S. 119. — 2) Strecker, Ebend. 155, S. 177. — 3) Mulder, Dt. chem. Ges. 8, S. 1291. — 4) Medicus, Ebend. 9, S. 1162.

Oxonsäure: 1) Medicus, Ann. Chem. 175, S. 230. — 2) Medicus, Ebend. 175, S. 234.

bad etwas concentrirt, worauf sich nadelförmige Krystalle des neutralen Kaliumsalzes der Oxonsäure abscheiden; dieselben werden durch Krystallisiren aus wenig siedendem Wasser gereinigt.

Die freie Säure ist nicht näher untersucht, sondern nur ihre Salze; es existiren zwei Reihen derselben.

Ammoniumsalz, saures $C_4H_4N_3O_4 \cdot (NH_4) + H_2O$. Bildet mikroskopische Nadeln.

Bariumsalz, saures $(C_4H_4N_3O_4)_2 \cdot Ba + H_2O$. Büschelförmig gruppirte Nadeln.

Kaliumsalz, saures $C_4H_4N_3O_4 \cdot K$. Wird aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes durch Essigsäure gefällt.

Kaliumsalz, neutrales $C_4H_3N_3O_4 \cdot K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Concentrisch gruppirte Nadeln, in Wasser, besonders kochendem, ziemlich löslich; verliert bei 100^0 sein Krystallwasser.

Natriumsalz, neutrales $C_4H_3N_3O_4 \cdot Na_2 (+ \frac{1}{2}H_2O?)$. Bildet mikroskopische Nadeln.

Glyoxylylharnstoff $C_3H_4N_2O_3$, möglicherweise identisch mit Lantanursäure (s. Allantoin) und Allantursäure (desgl.), ist das Product der Zerlegung der Oxonsäure nach der Gleichung: $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$ (Medicus²).

Dicke glänzende Nadeln, meist büschelförmig gruppirt, reichlich in heissem Wasser löslich, weniger in kaltem.

Kaliumsalz $C_3H_3N_2O_3 \cdot K$ scheidet sich bei Zusatz von Essigsäure zur Lösung des oxonsauren Kaliums unter Kohlensäureentwicklung ab. Kleine schwer lösliche Nadeln.

Silbersalz $C_3H_3N_2O_3 \cdot Ag$. Weisses mikrokrystallinisches Pulver.
Pseudoharnsäure s. Barbitursäure.

II. 1) *Parabansäure* $C_3H_2N_2O_3$, nach Baeyer Oxalylharnstoff

Oxydationsproduct der Harnsäure, wurde von Liebig und Wöhler¹⁾ 1838 entdeckt und untersucht. Später haben sich namentlich Strecker und in neuester Zeit Menschutkin mit ihrer Untersuchung beschäftigt.

Zu ihrer Darstellung trägt man Harnsäure in kleinen Portionen in 6 Thle. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, welche auf etwa 70^0 erwärmt ist, ein, verdunstet nach beendigter Gasentwicklung die Salpetersäure auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der eingedampften Lösung scheidet sich Parabansäure als krystallinische Masse ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird.

Tollens und Wagner²⁾ erhielten unter gewissen Bedingungen ein Hydrat der Parabansäure $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$. Zu dessen Darstellung lässt man 3 Thle. Salpetersäure von 1,3 specif. Gew. auf 1 Thl. Harnsäure bei 60^0 einwirken und erhält die Temperatur längere Zeit bei 35^0 bis 55^0 . Beim späteren Erwärmen auf 70^0 erfolgt die Krystallisation von Parabansäurehydrat (Tollens³). Harnsäure mit Braunstein und Wasser unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure erwärmt geht in Parabansäure über (Wheeler⁴).

Sie bildet sich ferner beim Kochen des Alloxans mit Salpetersäure nach der Gleichung: $C_4H_2N_2O_4 + O = C_3H_2N_2O_3 + CO_2$.

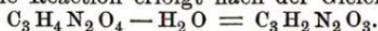
Parabansäure: 1) Liebig u. Wöhler, Ann. Pharm. 26, S. 285; vergl. Menschutkin, Ebend. 172, S. 74. — 2) Tollens u. Wagner, Ebend. 166, S. 321. — 3) Tollens, Ebend. 175, S. 227. — 4) Wheeler, Zeitschr. Chem. 9, S. 746. — 5) Liebig u. Wöhler, a. a. O.; Baumert, Pogg. Ann. 110, S. 93; Heintz, Ebend. 111, S. 436. — 6) Finck, Ann. Ch. Pharm. 132, S. 303. — 7) Strecker, Ebend. 118, S. 155. — 8) Grimaux, Bull. soc. chim. [2] 21, p. 107; Compt. rend. 77, p. 1548; J. pr. Chem. [2] 8, S. 408. — 9) Grimaux, Compt. rend. 79, p. 526, 1304, 1478. — 10) Ponomareff, Bull. soc. chim. [2] 18, p. 97. — 11) Basarow, Dt. chem. Ges. 5, S. 477. — 12) G. vom Rath, Pogg. Ann. 110, S. 96; vergl. Schabus, Liebig-Kopp's Jahresber. 1854, S. 470; Pogg. Ann. 116, S. 416. — 13) Limpricht, Ann. Ch. Pharm. 111, S. 133. — 14) Gibbs, Liebig-Kopp's Jahresber. 1869, S. 623. — 15) Menschutkin, Ann. Chem. 172, S. 75. — 16) Liebig, Ann. Ch. Pharm. 62, S. 317. — 17) Dessaignes, Ebend. 97, S. 343. — 18) Strecker, Ebend. 118, S. 164. — 19) Hill, Dt. chem. Ges. 9, S. 1093. — 20) Stenhouse, Ebend. 45, S. 371; 46, S. 229. — 21) Rochleder, Ann. Ch. Pharm. 73, S. 57, 123. — 22) Strecker, Ebend. 118, S. 173; vergl. Hlasiwetz, Ebend. 103, S. 200. — 23) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 11, p. 275. — 24) Landgrebe, Dt. chem. Ges. 10, S. 1590; 11, S. 978.

Alloxan liefert beim Sieden seiner wässrigen Lösung neben Alloxantin und Kohlensäure Parabansäure⁶⁾.

Die Lösung des Alloxantins in 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure giebt beim Erwärmen im Wasserbad eine Doppelverbindung von Barbitursäure und Parabansäure, die beim Kochen mit Wasser in diese beiden Säuren zerfällt (Finck⁶⁾).

Übergießt man Guanin mit Salzsäure von 1,10 specif. Gew. und fügt allmählig chlorsaures Kalium hinzu, bis unter schwacher Gasentwicklung die Base gelöst ist, verdampft dann die Lösung im Wasserbad und behandelt den Rückstand mit Aetherweingeist, so scheidet sich zunächst Parabansäure aus; gleichzeitig bildet sich Oxalursäure, Xanthin, Harnstoff und Guanidin (Strecker⁷⁾).

Nach Grimaux⁸⁾ erhält man die Parabansäure, indem man Oxalursäure mit dem dreifachen Gewicht Phosphoroxchlorid im Oelbad auf 200° erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, das Product mit Wasser aufnimmt und umkrystallisirt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Nach Grimaux⁹⁾ entsteht die Parabansäure ferner bei der Oxydation des Pyruvils, des Products der Einwirkung der Brenztraubensäure auf Harnstoff, indem man das Pyruvil mittelst Salpetersäure zunächst in ein Nitroproduct verwandelt und letzteres mit Brom und Wasser behandelt, wobei es in Brompikrin und Parabansäure zerfällt.

Ponomareff¹⁰⁾ erhielt Parabansäure durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf eine Mischung von Harnstoff und Oxalsäure.

Nach Basarow¹¹⁾ soll Parabansäure beim Erhitzen von Oxamid mit Phosgen auf 170° bis 180° entstehen.

Die Parabansäure bildet farblose Säulen des monoklinen Systems. Nach Messungen von G. vom Rath¹²⁾ Combinationen von $\infty P \infty$. ∞P , $+ P$, $- P$, $+ P \infty$, $- P \infty$ u. a. mit dem Verhältniss der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe: 1,3013 : 1 : 0,6163 und dem Winkel der geneigten Axen = 92° 54,5' (es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 75° 9', $\infty P \infty : + P \infty = 112° 57'$, $\infty P \infty : - P \infty = 117° 42'$).

Die Parabansäure ist löslich in 21 Thln. Wasser von 8°, leichter in siedendem; die Lösung reagirt und schmeckt sauer. In Alkohol leicht löslich, nicht in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen, schon bei 100°, schmilzt und sublimirt sie; die Krystalle nehmen dabei eine Rosafärbung an. Unter gewissen Bedingungen krystallisirt sie mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 150° entweicht. Die Parabansäure geht ausserordentlich leicht unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Oxalursäure über, so beim Erwärmen ihres Ammoniaksalzes. Beim Kochen mit kaustischen Alkalien spaltet sie sich unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Oxalsäure und Harnstoff: $C_5H_2N_2O_3 + 2H_2O = C_2H_2O_4 + CH_4N_2O$.

Schwefelwasserstoff wirkt auf die wässrige Lösung der Parabansäure auch beim Erhitzen nicht ein; Zink und verdünnte Salzsäure führen sie in Oxalantin (s. d.) über¹³⁾. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie wie bei der Einwirkung von Alkalien in Harnstoff und Oxalsäure.

Mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure kurze Zeit behandelt wird sie in oxalursaures Kalium übergeführt (Gibbs¹⁴⁾).

Die Parabansäure bildet zwei Reihen von Salzen, fungirt demnach als zweibasische Säure. Die Salze wurden namentlich von Menschutkin¹⁵⁾ ausführlicher untersucht.

Ammoniumsalz $C_3HN_2O_3 \cdot (NH_4)$. Krystallinischer weisser Niederschlag, der sich bildet durch Vermischung einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit einer alkoholischen Ammoniaklösung. In Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung wird beim Eindampfen rasch in oxalursaures Ammoniak übergeführt. Bei Luftzutritt auf 100° erhitzt zerfällt das Ammoniumsalz der Parabansäure in entweichendes Ammoniak und Parabansäure, welche zurückbleibt. 6 bis 8 Stunden mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt verwandelt es sich in das isomere Oxaluramid (s. d.). Lösungen von Kupfer- und Bleisalzen fallen aus der Lösung des Ammoniumsalzes die entsprechenden Salze der Parabansäure, die indess nicht näher untersucht sind. Ein secundäres Ammoniumsalz ist nicht bekannt.

Kaliumsalz $C_3HN_2O_3 \cdot K$ wird als leichter weisser Niederschlag erhalten, wenn die Lösung der berechneten Menge Kalium in absolutem Alkohol mit der alkoholischen Lösung der Parabansäure versetzt wird. In Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung scheidet bald schöne Prismen von oxalursaurem Kalium $C_3H_3N_2O_4 \cdot K + H_2O$ aus.

Natriumsalz $C_3HN_2O_3 \cdot Na$ gleicht vollständig dem Kaliumsalz.

Silbersalz, primäres $C_3HN_2O_3 \cdot Ag$. Wird aus der wässrigen Lösung des

Kaliumsalzes durch die theoretische Menge Silbernitrat gefällt; durch Fällung einer wässrigen Parabansäurelösung (2 Mol.) mit Silbernitrat (3 Mol.) erhält man es gemischt mit dem folgenden secundären Salz, von welchem es durch eine zur vollständigen Zersetzung ungenügende Menge Salpetersäure getrennt werden kann, in welcher es sich zuerst löst. Weisser krystallinischer Niederschlag, in Wasser unlöslich, in Salpetersäure ungemein leicht löslich.

Silbersalz, secundäres $C_3N_2O_3 \cdot Ag_2 + H_2O$. Durch Fällung einer wässrigen Parabansäurelösung oder der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als krystallinischer Niederschlag erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser; in kaltem Wasser unlöslich, löslich in Salpetersäure, indess schwieriger als das primäre Salz.

Methylparabansäure $C_3H(CH_3)N_2O_3$ wurde jedenfalls schon von Liebig¹⁶⁾ bei der Darstellung des Sarkosins aus Kreatin beobachtet, von Dessaignes¹⁷⁾ als Zersetzungsproduct des Kreatinins erhalten; erst Strecker¹⁸⁾ erkannte die Beziehungen des Körpers zur Parabansäure.

Ein Strom salpetriger Säure wird in eine Lösung von Kreatinin eingeleitet, die hierbei gebildete Base mit Salzsäure auf 100° erhitzt, wobei sie sich in Methylparabansäure und Chlorammonium spaltet (Dessaignes a. a. O.).

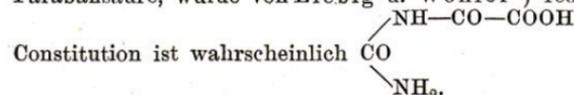
Hill¹⁹⁾ erhielt sie durch Oxydation des aus der Methylharnsäure (s. d.) gewonnenen Methylalloxans mit 5 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,30 specif. Gew. bei Siedehitze. Krystallisirt in Prismen, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 149,5° und sublimirt bei höherer Temperatur. In concentrirter Lösung bewirkt Silbernitrat einen Niederschlag.

Dimethylparabansäure, Cholestrophan $C_3(CH_3)_2N_2O_3$. Von Stenhouse²⁰⁾ bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Thein entdeckt und Nitrothein genannt. Rochleder²¹⁾ erhielt sie durch Einwirkung von Chlor auf Thein und nannte sie Cholestrophan. Strecker²²⁾ stellte den Körper synthetisch aus der Parabansäure dar. Das Silbersalz der Parabansäure wird 24 Stunden mit Jodmethyl erhitzt, das Reactionsproduct mit Alkohol ausgezogen, letzterer verdampft, und der Rückstand aus Wasser krystallisirt. Silbergänzende Blättchen, die bei 100° sublimiren, bei 145,1° schmelzen; in Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure, Kohlensäure und Methylamin.

Diphenylparabansäure $C_3(C_6H_5)_2N_2O_3$. Bildet sich durch Kochen des Dicyandiphenylguanidins (s. Anilin) mit concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung, ferner durch Erhitzen des Dicyantriphenylguanidins mit verdünntem Alkohol neben Anilin. Bildet schöne Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien in Anilin, Kohlensäure und Oxalsäure (Hofmann²³⁾).

Ditolylparabansäure $C_3(C_7H_7)_2N_2O_3$. Entsteht in analoger Weise wie die Diphenylparabansäure durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Dicyanditolyl-Guanidin mit concentrirter Salzsäure, indem intermediär Ditolylaloxalguanidin sich bildet. Farblose perlmutterglänzende breite Blätter, bei 144° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, in Wasser fast unlöslich. Säuren und Alkalien zersetzen sie beim Erhitzen in Oxalsäure, Toluidin und Kohlensäure. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie in eine neue Säure über, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist (Landgrebe²⁴⁾).

2) Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4$, das Product der Einwirkung der Alkalien auf Parabansäure, wurde von Liebig u. Wöhler¹⁾ 1838 entdeckt und analysirt. Ihre



Oxalursäure: 1) Liebig u. Wöhler, Ann. Ch. Pharm. 26, S. 287. — 2) Schunck, Lond. R. Soc. Proc. 15, p. 258; 16, p. 135, 140; J. pr. Chem. 100, S. 125. — 3) Neubauer, Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 225. — 4) Strecker, Ann. Ch. Pharm. 113, S. 53. — 5) Strecker, Ann. Ch. Pharm. 118, S. 157. — 6) Henry, Dt. chem. Ges. 4, S. 644. — 7) Waage, Ann. Ch. Pharm. 118, S. 301. — 8) Strecker, Ann. Ch. Pharm. 113, S. 54; vergl. Menshutkin, Ebend. 172, S. 89. — 9) Henry, a. a. O. — 10) Elderhorst, Ann. Ch. Pharm. 74, S. 77. — 11) Rosing u. Schischkoff, Ann. Ch. Pharm. 106, S. 255. — 12) Liebig, Ann. Ch. Pharm. 108, S. 126. — 13) Strecker, Ebend. 113, S. 48. — 14) Carstanjen, J. pr. Chem. [2] 9, S. 143. — 15) Gerhardt u. Laurent, Ann. ch. phys. [3] 24, p. 177. — 16) Menshutkin, Dt. chem. Ges. 7, S. 128. — 17) Limpricht, Ann. Ch. Pharm. 111, S. 133. — 18) Schlieper, Ebend. 56, S. 2.

Findet sich als Ammoniaksalz im menschlichen Harn (Schunck²). Zur Isolirung derselben aus dem Harn lässt man letzteren langsam durch gekörnte Thierkohle tropfen (in 24 Stunden 20 Liter), indem man die Thierkohle von Zeit zu Zeit erneuert; die Thierkohle nimmt hierbei das Ammoniaksalz der Oxalursäure auf, welches durch Auskochen mit Alkohol ihr entzogen wird (Neubauer³).

Zur Darstellung der Oxalursäure erhitzt man die Lösung der Parabansäure in Ammoniak zum Sieden, wobei sich bald das schwer lösliche Ammoniaksalz der Oxalursäure abscheidet. Aus der concentrirten Lösung des letzteren wird durch Salzsäure die Oxalursäure als lockeres Krystallpulver gefällt.

Aus Harnsäure direct erhält man das oxalursäure Ammoniak, indem man dieselbe in warmer verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt und eindampft, worauf das Ammoniaksalz der Oxalursäure auskrystallisirt.

Alloxantin in Berührung mit wässrigem Ammoniak geht an der Luft theilweise in oxalursäures Ammoniak über.

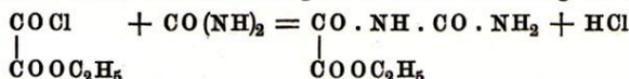
Alloxan in Berührung mit Blausäure und kohlensauen oder essigsauen Alkalien liefert neben Dialursäure und Kohlensäure Oxalursäure (Strecker⁴).

Auch bei der Oxydation des Guanins mit chloresäurem Kalium und Salzsäure wurde sie beobachtet (Strecker⁵).

Synthetisch wurde die Oxalursäure resp. ihr Aethyläther durch Einwirkung

von Oxyäthylloxalylchlorid $\begin{array}{c} \text{COCl} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ auf Harnstoff durch L. Henry⁶) dargestellt.

Oxyäthylloxalylchlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Harnstoff sehr energisch ein; es entwickelt sich keine Salzsäure, weil diese mit dem überschüssigen Harnstoff verbunden bleibt. Die krystallinische harte Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei der Harnstoff in Lösung geht, während der Oxalursäureäthyläther zurückbleibt und durch Krystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden kann. Die Reaction geht nach der Gleichung vor sich:



Aus dem Aether erhält man durch Behandlung mit Alkalien die Oxalursäure. Weisses lockeres Krystallpulver von saurem Geschmack und saurer Reaction, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Längere Zeit mit Wasser oder Alkalien gekocht spaltet sich die Oxalursäure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Oxalursäure und Harnstoff: $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Phosphoroxchlorid führt sie beim Erhitzen auf 200° in Parabansäure über (s. d. Art.).

Die Oxalursäure ist eine einbasische Säure, und bildet nur eine Reihe von Salzen.

Ammoniumsalz $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_4)$. Entsteht durch Erwärmen der Parabansäure mit Ammoniak. Seidenglänzende Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser.

Bariumsalz $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange gekreuzte Nadeln, in 55 Thln. kochendem, 633 Thln. Wasser von 9° löslich, verliert bei 150° sein Krystallwasser⁷).

Calciumsalz $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorcalcium gefällt. Farblose Nadeln oder Octaëder, löslich in 20 Thln. kochendem, 483 Thln. Wasser von 15°; verliert das Krystallwasser bei 120°⁷).

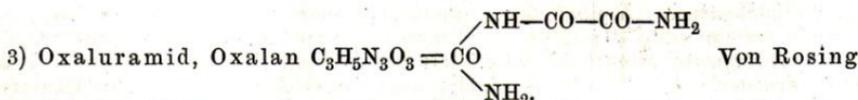
Kaliumsalz $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Entsteht nach Strecker⁶) durch Zusatz von Blausäure und kohlensaurem Kalium zur wässrigen Alloxanlösung neben dialursäurem Salz. Giebt bei 100° 1 Mol. Krystallwasser ab. Grosse rhombische Prismen, schwer löslich in Wasser.

Natriumsalz $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}$. Schwieriger als das Kaliumsalz in Wasser löslich⁷).

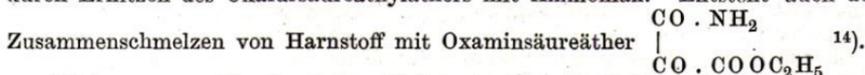
Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ag}$. Seidenglänzende feine Nadeln, löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem; wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat abgeschieden.

Das Zinksalz und Bleisalz werden ebenfalls durch die betreffenden Salzlösungen gefällt.

Oxalursäureäthyläther $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)$. Seidenglänzende dünne Nadeln, wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, wenig in Alkohol löslich, fast unlöslich in Aether; schmilzt unter Zersetzung bei 160° bis 170° (Henry⁹)



und Schischkoff¹¹⁾ zuerst beobachtet, von Liebig¹²⁾ und Strecker¹³⁾ untersucht. Bildet sich neben dialursäurem und kohlen-säurem Ammoniak beim Vermischen einer wässrigen Alloxanlösung mit Blausäure und Ammoniak, scheidet sich als weisser Niederschlag aus (Strecker). Entsteht ferner durch Erhitzen des isomeren parabansäuren Ammoniaks (s. d.) mit alkoholischem Ammoniak im verschlossenen Rohr bei 100° während 6 bis 8 Stunden (Menschutkin), sowie durch Erhitzen des Oxalursäureäthyläthers mit Ammoniak. Entsteht auch durch

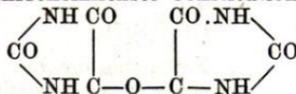


Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, wird aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser wieder unverändert gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser zunächst in Oxalursäure und Ammoniak, dann weiterhin in Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff. Noch rascher bewirkt kochende Kalilauge diese Zersetzung.

Oxaluranilid $C_3H_4(C_6H_5)_2N_3O_3$ (Gerhardt u. Laurent¹⁵⁾. Entsteht durch Erhitzen von Parabansäure mit Anilin oder durch Zusatz von Anilin zu einer mit wenig Blausäure versetzten Alloxanlösung (Strecker).

Dimethyloxaluramid $C_3H_3(CH_3)_2N_3O_3$. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dimethylparabansäure (s. d.) erhalten; Nadeln, die bei 223,5° schmelzen (Menschutkin¹⁶⁾).

4) Oxalantin $C_6H_4N_4O_5 + H_2O$. Reductionsproduct der Parabansäure, wurde von Limpricht¹⁷⁾ zuerst erhalten und untersucht, steht zur Parabansäure in derselben Beziehung wie das Alloxantin zum Alloxan. Es ist identisch mit der früher von Schlieper¹⁸⁾ als Zersetzungsproduct der Alloxansäure erhaltenen Leucotursäure. Seine wahrscheinlichste Constitution ist



Zu seiner Darstellung übergiesst man Parabansäure mit verdünnter Salzsäure und lässt einige Zeit Zink damit in Berührung. Allmähig setzt sich ein weisses Krystallpulver, das Oxalantin-Zink ab, welches selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich ist. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Eindampfen Oxalantin in Krystallen ab (Limpricht).

Kleine harte Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich; zeigt eine schwach saure Reaction, verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser, röthet sich dabei in Folge einer beginnenden Zersetzung. Durch Salpetersäure erleidet es keine Veränderung. In kautischen und kohlen-säuren Alkalien löst es sich leicht unter Bildung oxalursaurer Salze.

Isoharnsäure $C_5H_4N_4O_3$,

isomer der Harnsäure. Wurde von Mulder durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin erhalten.

Eine wässrige Lösung von Alloxantin wird mit einer wässrigen Cyanamidlösung stark gekocht; bald setzt sich ein schweres Pulver ab, welches filtrirt, gewaschen und getrocknet die Zusammensetzung der Harnsäure zeigte. 2 g Alloxantin geben 0,7 g des Körpers. Als Nebenproduct entsteht Alloxan. Die Isoharnsäure ist in Wasser fast unlöslich, besitzt schwach saure Reaction, die Lösung ihres Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag. Im Ganzen noch sehr wenig untersucht. O. Dr.

Harnsäure-Aether. Von diesen sind bis jetzt nur wenige bekannt.

Methylharnsäure $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$. Hill⁶⁾ erhielt dieselbe durch 12- bis 16stündiges Erhitzen von trockenem harn-säuren Blei mit einem Molekül Jodmethyl, in der doppelten Gewichtsmenge Aether gelöst, auf 150°. Das Product wird nach dem Verjagen des Aethers mit heissem Wasser ausgezogen, durch Schwefelwasserstoff entbleit und aus Wasser umkrystallisirt. Kleine dünne Prismen, schmilzt über 360° unter Zersetzung, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers, fast unlöslich

in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung. Salzsäure zerlegt sie beim Erhitzen auf 170° in Methylamin, Ammoniak und Glycocol. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung führt die Methylharnsäure in Methylallantoin $C_4H_5(CH_3)_2N_4O_3$ über. Letzteres krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 225° unter Zersetzung; Jodwasserstoff führt es in Methylhydantoin (Schmelzpunkt 145°) über. Methylharnsäure in eine möglichst kleine Quantität starker Salpetersäure eingetragen geht in Methylalloxan über. Durch Kochen mit 5 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht wird sie in Methylparabansäure $C_3H(CH_3)_2N_4O_3$ verwandelt ⁷).

Die Methylharnsäure ist eine zweibasische Säure.

Das saure Bariumsalz $[C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3]_2 \cdot Ba + 4H_2O$ entsteht durch Einwirkung der Säure auf Bariumcarbonat bei Siedehitze und Fällung mit Alkohol.

Das neutrale Bariumsalz $C_5H(CH_3)_2N_4O_3 \cdot Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus einer Lösung der Säure in heissem Barytwasser in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Calciumsalz, saures $[C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3]_2 \cdot Ca + 3H_2O$. Bildet sich analog dem Bariumsalz.

Kaliumsalz, saures $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3 \cdot K + H_2O$. Entsteht ebenso.

Kaliumsalz, neutrales $C_5H(CH_3)_2N_4O_3 \cdot K_2 + 3H_2O$. Wird durch Alkohol aus der Lösung der Säure in Kalilauge gefällt.

Die Natriumsalze sind ebenso wie die Kaliumsalze zusammengesetzt.

Dimethylharnsäure $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$ (C. J. Mabery u. H. B. Hill ⁸). Bildet sich durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von trockenem harnsauren Blei mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl, welches mit seinem doppelten Gewicht Aether verdünnt ist, auf 165° . Das Product wird mit Wasser ausgekocht, mit Schwefelwasserstoff entleibt und aus Wasser krystallisirt. Kleine schiefe Prismen, krystallisirt mit einem Molekül Wasser, welches bei 160° entweicht. Schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation, löst sich in 200 Thln. kochendem, 800 Thln. kaltem Wasser, kaum in Alkohol, Aether und Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie leicht auf, beim Verdünnen krystallisirt sie wieder aus. Mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocol.

Die Dimethylharnsäure ist eine zweibasische Säure. Die sauren Salze entstehen durch Erhitzen der Säure mit den entsprechenden Carbonaten und Ausfällen mit Alkohol, die neutralen Salze durch Behandlung der Säure mit den Alkalien oder alkalischen Erden und nachheriges Ausfällen mit Alkohol.

Bariumsalz, saures $[C_5H(CH_3)_2N_4O_3]_2 \cdot Ba + 3H_2O$.

Bariumsalz, neutrales $C_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot Ba + 3H_2O$. Platte durchsichtige Prismen.

Kaliumsalz, saures $C_5H(CH_3)_2N_4O_3 \cdot K + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Kaliumsalz, neutrales $C_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot K_2 + 4H_2O$. Atlasglänzende Nadeln, in Wasser sehr leicht, wenig in Alkohol löslich, verliert bei 140° das Krystallwasser.

Natriumsalz, saures $C_5H(CH_3)_2N_4O_3 \cdot Na + 2H_2O$.

Natriumsalz, neutrales $C_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot Na_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$.

Diäthyl-Harnsäure $C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$ (Drygin ⁹). Wurde durch Erhitzen von harnsaurem Blei mit Jodäthyl während 24 Stunden auf 100° oder 12 Stunden auf 120° erhalten neben dem Triäthyläther; von letzterem durch Aetherweingeist zu trennen, in welchem der Triäthyläther sich löst. Krystallisirt in kurzen Nadeln, löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

Triäthyl-Harnsäure $C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$ (Drygin). Lange Nadeln, schmilzt und sublimirt, löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. O. Dr.

Harnsäure-Salze. Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze werden indess schon durch die Kohlensäure der Luft in die sauren verwandelt. Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser

Harnsäure-Aether u. -Salze: ¹) Bensch, Ann. Ch. Pharm. 54, S. 189. — ²) Allan u. Bensch, Ebend. 65, S. 181. — ³) Maly, J. pr. Chem. 92, S. 10. — ⁴) v. Schilling, Ann. Ch. Pharm. 122, S. 241. — ⁵) Maly, Ebend. 165, S. 315; vgl. Salkowski, Arch. f. d. ges. Physiol. 5, S. 210. — ⁶) Hill, Dt. chem. Ges. 9, S. 370, 1090. — ⁷) Dessaignes, Ann. Ch. Pharm. 97, S. 343; Strecker, Ebend. 118, S. 164. — ⁸) Mabery u. Hill, Dt. chem. Ges. 11, S. 1329. — ⁹) Drygin, Russ. Pharm. Zeitschr. 2, S. 3, 28, 49, 113, 121; Liebig-Kopp's Jahresber. 1864, S. 629. — ¹⁰) Meissner, Zeitschr. f. rat. Med. 31, S. 146.

leicht löslich. Alle übrigen harnsauren Salze, auch die sauren Salze der Alkalien sind in Wasser wenig löslich; daher werden aus den Lösungen der neutralen Alkalisalze durch Einleiten von Kohlensäure die sauren Alkalisalze als schwer lösliche Niederschläge gefällt. Die sauren Salze entstehen durch Behandlung der Harnsäure mit den entsprechenden Carbonaten. Aus den Lösungen der Alkalisalze werden die Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle durch die Lösungen der betreffenden Metallsalze abgeschieden. Die harnsauren Salze wurden hauptsächlich von Bensch¹⁾ und Bensch und Allan²⁾ näher untersucht.

Ammoniumsalz, saures $C_5H_3N_4O_3 \cdot (NH_4)$. Entsteht beim Uebergiessen der in Wasser suspendirten Harnsäure mit Ammoniak. Feine nadelförmige Krystalle, löslich bei 15⁰ in 1608 Thln. Wasser, reichlicher in heissem Wasser. Bildet den Hauptbestandtheil der Excremente der Schlangen und Vögel und scheidet sich öfter als Harnsediment ab.

Das neutrale Ammoniumsalz ist nicht bekannt, wohl aber Verbindungen beider Salze hat Maly³⁾ erhalten. Das Salz $C_5H_3N_4O_3 \cdot (NH_4) + C_5H_2N_4O_3 \cdot (NH_4)_2$ entsteht, wenn man Harnsäure in ammoniakalisches Wasser bringt und nachdem man erhitzt, vor der vollkommenen Lösung abfiltrirt. Amorphes, wenig lösliches Pulver. Wenn man zu der erwähnten Lösung Alkohol setzt, so scheidet sich nach 24 Stunden ein krystallinisches Salz $2 C_5H_3N_4O_3 \cdot NH_4 + C_5H_2N_4O_3 \cdot (NH_4)_2$ ab.

Bariumsalz, saures $(C_5H_3N_4O_3)_2 \cdot Ba$. Entsteht durch Kochen der Harnsäure mit Bariumcarbonat. Weisses Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bariumsalz, neutrales $C_5H_3N_4O_3 \cdot Ba$. Durch Eintragen der Harnsäure in heiss gesättigtes Barytwasser erhalten. Körniges Pulver, löslich in 7900 Thln. kaltem, 2700 Thln. kochendem Wasser.

Bleisalz, saures $(C_5H_3N_4O_3)_2 \cdot Pb$. Entsteht durch Fällen einer gesättigten Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Bleiacetat. Weisses Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bleisalz, neutrales $C_5H_3N_4O_3 \cdot Pb$. Durch Fällung einer verdünnten Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit einer Lösung von Bleinitrat. Amorphes weisses Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Calciumsalz, saures $(C_5H_3N_4O_3)_2 \cdot Ca + 2 H_2O$. Entsteht durch Fällung einer siedenden Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorcalcium. Weisser amorpher Niederschlag. Löslich in 603 Thln. kaltem, in 276 Thln. kochendem Wasser; weit mehr löslich in chlorkaliumhaltigem Wasser.

Calciumsalz, neutrales $C_5H_3N_4O_3 \cdot Ca$. Wird durch Fällung einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit einer siedenden Lösung von Chlorcalcium erhalten. Körniger Niederschlag, löslich in 1500 Thln. kaltem und 1440 Thln. siedendem Wasser.

Kaliumsalz, saures $C_5H_3N_4O_3 \cdot K$. Entsteht durch Einleiten eines Kohlensäurestromes in die Lösung des neutralen Salzes oder durch Eintragen von Harnsäure in eine Lösung von Kaliumcarbonat. Farblose amorphe Masse, reagirt neutral; löslich in 70 bis 80 Thln. kochendem und 780 bis 800 Thln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Salmiak, Natriumbicarbonat, Chlorbarium, Bleinitrat und Silbernitrat gefällt. Das Salz ist oft Bestandtheil von Harnsedimenten.

Kaliumsalz, neutrales $C_5H_2N_4O_3 \cdot K_2$. Entsteht durch Sättigen einer kalten verdünnten Lösung von Kalihydrat, welche kohlensäurefrei ist, mit in Wasser suspendirter Harnsäure. Scheidet sich beim Concentriren der Lösung im Vacuum in feinen Nadeln ab, die durch Decantiren und Waschen mit Alkohol gereinigt werden. Löslich in 44 Thln. kaltem und 35 Thln. kochendem Wasser; zieht an der Luft Kohlensäure an, bräunt sich bei 150⁰ und schmilzt, zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Kupfersalz. Eine Lösung des harnsauren Kaliums erzeugt in einer Kupferlösung einen grünen krystallinischen Niederschlag des Kupfersalzes; beim Erhitzen mit Wasser geht derselbe unter Bräunung in ein basisches Salz über.

Lithiumsalz, saures $C_5H_3N_4O_3 \cdot Li$. Löst sich in 39 Thln. kochendem Wasser, in 369,8 Thln. Wasser von 20⁰ (Schilling⁴⁾).

Magnesiumsalz, saures $(C_5H_3N_4O_3)_2 \cdot Mg + 6 H_2O$. Scheidet sich aus einer Mischung von Magnesiumsulfat und saurem harnsauren Natrium in Nadeln ab. Löst sich in 150 bis 170 Thln. siedenden und in 3500 bis 4000 Thln. kalten Wassers.

Das neutrale Magnesiumsalz ist nicht bekannt.

Natriumsalz, saures $C_5H_3N_4O_3 \cdot Na$. Entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes. Löslich in 1100 bis 1200 Thln. Wasser von 15⁰, in 120 bis 125 Thln. siedenden Wassers; findet sich vielfach in Harnsedimenten, Harnsteinen und auch im Schlangenharn.

Natriumsalz, neutrales $C_5H_2N_4O_3 \cdot Na$. Entsteht wie das entsprechende Kaliumsalz. Löslich in 77 Thln. kalten Wassers und in 75 Thln. siedenden Wassers. Sehr wenig löslich in Alkohol; zersetzt sich bei 150° . Kohlensäure scheidet aus seiner Lösung das saure Salz ab.

Quecksilbersalz, saures $(C_5H_3N_4O_3)_2 \cdot Hg$. Wird durch Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von harnsaurem Kalium gefällt.

Silbersalz, neutrales $C_5H_2N_4O_3 \cdot Ag_2$. Wird durch Fällung der Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Weisser gelatinöser Niederschlag, löslich in Ammoniak, schwärzt sich schnell unter Reduction von Silber.

Bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des harnsauren Ammoniaks, welche gleichzeitig ein Mineralsalz, wie Nitrate, Chlorhydrate, oder Sulfate der Alkalien oder alkalischen Erden enthält, werden sehr schwer lösliche weisse flockige Doppelsalze gefällt (Maly⁵).

Strontiumsalz, saures $(C_5H_3N_4O_3)_2 \cdot Sr + 2H_2O$. Weisses amorphes Pulver, löslich in 603 Thln. kaltem, in 276 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Entsteht wie das Bariumsalz.

Strontiumsalz, neutrales $C_5H_2N_4O_3 \cdot Sr + 2H_2O$. Feine sternförmig gruppirte Nadeln, löslich in 4300 Thln. kaltem, 2297 Thln. kochendem Wasser, verliert sein Krystallwasser bei 165° .
O. Dr.

Harnsalz (*Sal urinae nativum* s. *fusibile*) syn. phosphorsaurem Natron-Ammoniak.

Harnsedimente s. S. 577.

Harnspiritus. Die durch Destillation von gefaultem Harn erhaltene unreine Lösung von kohlenisaurem Ammoniak.

Harnsteine s. S. 577.

Harnstoff, Carbamid, Amid der Kohlensäure, $CON_2H_4 = CO(NH_2)_2$. Wurde 1773 von Rouelle als eigenthümlicher Bestandtheil des Harns erkannt und als *Extractum saponaceum urinae* beschrieben; er wurde von Fourcroy und Vauquelin¹) zuerst rein dargestellt und von Prout²) und von Liebig und Wöhler³) mit übereinstimmenden Resultaten analysirt. Im Jahre 1828 stellte Wöhler⁴) den Harnstoff aus cyansaurem Ammonium künstlich dar, und lieferte damit das erste Beispiel, dass organische Verbindungen auch ausserhalb der lebenden Organismen hervorgebracht werden können.

Der Harnstoff ist ein Bestandtheil des Harns aller Säugethiere, der Vögel, Reptilien und anderer Thiere; besonders reichlich ist er im Harn der Fleischfresser enthalten: der Harn von Löwen, Tigern, zuweilen auch von Hunden giebt ohne vorheriges Abdampfen auf Zusatz von Salpetersäure einen krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff. In den Excrementen der egyptischen Fledermaus fand Popp⁵) bis zu 77 Proc. Harnstoff.

Der Harnstoff ist, immer in geringerer Menge als im Harn, auch in vielen anderen thierischen Flüssigkeiten bez. Geweben gefunden worden: im menschlichen Fruchtwasser⁶), im *humor aqueus* des Auges⁷), in Hydrocele und Ascitesflüssigkeit⁸), in der Milch⁹), in der Galle¹⁰), im Speichel¹¹), in Chylus und Lymphe¹²), im Rindsblute¹³), im normalen menschlichen Blute¹⁴)¹²), in den Muskeln der Plagiostomen¹⁵), in der Echinococcusflüssigkeit¹⁶), im Scheweisse¹⁷). Auch in der Leber (Heynsius²²), Milz, in den Lungen und im Gehirn ist der Harnstoff

Harnstoff: 1) Ann. chim. an VIII, 32, p. 86. — 2) Schweigg. Journ. 22, S. 449. — 3) Pogg. Ann. 20, S. 375. — 4) Ebend. 12, S. 53; 15, S. 627. — 5) Ann. Ch. Pharm. 155, S. 351. — 6) Wöhler, Ann. Pharm. 58, S. 98. — 7) Millon, Compt. rend. 26, p. 121. — 8) Marchand, Pogg. Ann. 38, S. 356. — 9) Lefort, Compt. rend. 62, p. 190, 241. — 10) Popp, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 88. — 11) Pettenkofer, Rep. Pharm. 51, S. 289; Rabuteau, Jahresber. d. Chem. 1873, S. 877. — 12) Wurtz, Compt. rend. 49, p. 52. — 13) Verdeil u. Dolfus, Ebend. 30, S. 657. — 14) Picard, De la présence de l'urée dans le sang, Thèse, Strassburg 1856; Compt. rend. 83, p. 991; 1179; 87, p. 533; Poiseuille u. Goble, Compt. rend. 49, p. 164. — 15) Frerichs u. Städeler, Jahresber. d. Chem. 1858, S. 550. — 16) Munk, Jahresber. Tierchem. 1875, S. 255. — 17) Schottin, Jahresber. d. Chem. 1851, S. 597, 1852, S. 704. — 18) Compt. rend. 87, p. 533. — 19) Ann. ch. phys. 23, p. 90. — 20) Marchand, Pogg. Ann. 44, S. 328. — 21) Jahresber. d. Chem. 1855, S. 747. — 22) Meissner, Zeitschr. rat. Medic. (3 F.) 31, S. 234. — 23) Ann. Ch. Pharm. 98, S. 287; Neubauer u. Kerner, Ebend. 101, S. 337. — 24) Ann. Ch. Pharm. 146, S. 142; J. pr. Chem. [2] 1, S. 283. — 25) Cloëz u. Cannizzaro, Compt. rend. 32, p. 62. — 26) Baumann, Dt. chem. Ges. 6, S. 1371. —

nachgewiesen worden. Nach Picard's Untersuchungen enthalten verschiedene Flüssigkeiten des Thierkörpers folgende Mengen von Harnstoff:

<i>Humor aqueus</i> des Auges	0,500 Proc.
Schweiss	0,088 „
Speichel	0,035 „
Galle	0,030 „
Milch	0,013 „
Serum	0,060 „
Ascitesflüssigkeit	0,015 „
Amniosflüssigkeit	0,035 „

Nach den Analysen von Wurtz¹²⁾ enthält das Blut 0,0192 Proc. Harnstoff, nach Picard 0,016 Proc.

Picard fand auch im Muskel vom Menschen und vom Hunde Harnstoff¹⁸⁾.

Pathologische Zustände bedingen bisweilen eine wesentliche Steigerung des Harnstoffgehaltes der thierischen Flüssigkeiten; Prévost und Dumas¹⁹⁾ fanden erhebliche Mengen von Harnstoff im Blute von Hunden nach Nierenexstirpation. Im allgemeinen tritt der Harnstoff im Blute²⁰⁾, in den Organen und im Schweisse reichlicher auf, wenn die Harnsecretion unterdrückt oder gestört ist. Bei Cholera-kranken¹⁷⁾ ist der Harnstoffgehalt des Schweißes oft so bedeutend, dass derselbe sich krystallinisch auf der Haut ausscheidet; in den Muskeln von Choleraleichen fanden auch Voit und Buhl, und v. Bibra Harnstoff²¹⁾.

27) Ossikovszky, *Ebend.* 5, S. 668. — 28) Liebig, *Ann. Ch. Pharm.* 62, S. 310. — 29) Baumann, *Dt. chem. Ges.* 7, S. 1772. — 30) Lossen u. Schifferdecker, *Ann. Ch. Pharm.* 166, S. 295. — 31) Williamson, *Ann. de Millon* 1849, S. 304. — 32) Berthelot, *Ann. Chem.* 148, S. 266. — 33) Liebig u. Wöhler, *Ann. Pharm.* 26, S. 287. — 34) Gladstone, *Ann. Ch. Pharm.* 66, S. 1. — 35) Wöhler, *Pogg. Ann.* 15, S. 529, 626. — 36) Liebig u. Wöhler, *Ann. Pharm.* 26, S. 241. — 37) Strecker, *Ann. Ch. Pharm.* 108, S. 151. — 38) *Jahresber. d. Chem.* 1856, S. 696; 1859, S. 181; 1870, S. 785, 899. — 39) *Compt. rend.* 73, p. 1219. — 40) *J. pr. Chem.* 72, S. 251. — 41) *Ebend.* [2] 2, S. 289. — 42) *Jahresber. Thierchem.* 1871, S. 11. — 43) *Ann. Ch. Pharm.* 38, S. 108; 41, S. 289. — 44) Clemm, *Ebend.* 56, S. 382. — 45) *Chem. Soc. J.* [2] 6, p. 63; *Jahresber. d. Chem.* 1868, S. 686. — 46) Werther, *J. pr. Chem.* 35, S. 51. — 47) Lubavin, *Dt. chem. Ges.* 3, S. 304. — 48) *Ann. Pharm.* 54, S. 371; 57, S. 114; 58, S. 255. — 49) *Ann. Ch. Pharm.* 65, S. 375. — 50) *Ebend.* 66, S. 29. — 51) *Pogg. Ann.* 66, S. 114; 68, S. 393. — 52) Liebig u. Wöhler, *Ann. Ch. Pharm.* 26, S. 301. — 53) Neubauer u. Vogel, *Harnanalyse*, Wiesbaden. 7. Aufl. S. 170. — 54) *Jahresber. Thierchem.* 1876, S. 128. — 55) Liebig u. Wöhler, *Ann. Pharm.* 26, S. 301. — 56) Millon, *J. pr. Chem.* 30, S. 370. — 57) *Dt. chem. Ges.* 4, S. 142. — 58) Davy, *N. Phil. Mag. J.* 7, p. 385. — 59) Béchamp, *N. Ann. ch. phys.* 48, p. 348. — 60) Gorup-Besanez, *Ann. Ch. Pharm.* 125, S. 207. — 61) de Vry, *Ann. Pharm.* 61, S. 249. — 62) Fleury, *Compt. rend.* 54, p. 519. — 63) Ladenburg, *Dt. chem. Ges.* 1, S. 273; 2, S. 30, 53, 271. — 64) Weltzien, *J. pr. Chem.* 57, S. 443. — 65) Weith, *Dt. chem. Ges.* 10, S. 1743. — 66) Geuther, Scheitz u. Marsh, *Jahresber. d. Chem.* 1868, S. 689; Grimaux, *Bull. soc. chim.* 1876, 25, p. 241. — 67) Zinin, *Jahresber. d. Chem.* 1854, S. 678; Moldenhauer, *Ebend.* 1854, S. 680. — 68) Baeyer, *Ann. Ch. Pharm.* 131, S. 251. — 69) Schiff, *Compt. rend.* 65, p. 801. — 70) A. W. Hofmann, *Dt. chem. Ges.* 4, S. 268. — 71) P. Griess, *Ebend.* 2, S. 47, 106. — 72) Baumann u. Hoppe-Seyler, *Dt. chem. Ges.* 7, S. 36. — 73) Wilm u. Wischin, *Ann. Chem.* 147, S. 150. — 74) Baumann, *Dt. chem. Ges.* 7, S. 1766. — 75) Hlasiwetz u. Grabowski, *Ann. Ch. Pharm.* 134, S. 115. — 76) A. W. Hofmann, *Jahresber. d. Chem.* 1861, S. 509. — 77) Lohschmidt, *Ebend.* 1865, S. 656. — 78) Dessaignes, *N. J. Pharm.* 32, S. 37. — 79) Hlasiwetz, *Jahresber. d. Chem.* 1856, S. 698. — 80) Knodweis, *Pogg. Ann.* 19, S. 11; Wiedemann, *Ann. Pharm.* 68, S. 326. — 81) Weltzien, *Ann. Ch. Pharm.* 132, S. 219. — 82) Finkh, *Ann. Pharm.* 124, S. 331. — 83) Mulder, *Dt. chem. Ges.* 6, S. 1011. — 84) Jaffé, *Ebend.* 7, S. 1676. — 85) Lehmann, *Jahresber. d. Chem.* 1866, S. 722; Schmelzer u. Birnbaum, *Zeitschr. Chem.* 1869, S. 206. — 86) Fehling, *Ann. Pharm.* 55, S. 249. — 87) Wiedemann, *Pogg. Ann.* 74, S. 67. — 88) Dessaignes, *N. J. Pharm.* 25, S. 131. — 89) Jaffé, *Zeitschr. physiol. Chem.* 2, S. 50. — 90) Lecanu, *Ann. ch. phys.* [2] 74, p. 90. — 91) *Ann. Pharm.* 91, S. 367. — 92) Neubauer u. Kerner, *Ann. Pharm.* 101, S. 339. — 93) Werther, *J. pr. Chem.* 35, S. 51. — 94) Liebig, *Ann. Pharm.* 85, S. 294. — 95) Baumann u. v. Mering, *Dt. chem. Ges.* 8, S. 588; Salkowski, *Ebend.* 8, S. 639. — 96) Liebig, *Ann. Pharm.* 85, S. 289; Dessaignes, *Ann. ch. phys.* [3] 34, p. 143. — 97) *Dt. chem. Ges.* 6, S. 1019. — 98) *Jahresber. Thierchem.* 1876, S. 41, 141. — 99) *Ebend.* 1875, S. 180. — 100) *Ebend.* 1876, S. 94.

Der Harnstoff entsteht bei einer grossen Anzahl von Reactionen:

1) Beim Verdunsten der wässerigen Lösung von cyansaurem Ammonium durch eine molekulare Umlagerung $\text{CNO}(\text{NH}_4) = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Wöhler ⁴). 2) Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorür oder Kohlensäureäther (Natanson ²³). 3) Beim Erhitzen von kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammonium auf 130⁰ bis 140⁰ (Basarow ²⁴). 4) Aus Cyanamid bei Einwirkung von Salpetersäure ²⁵, verdünnter Schwefelsäure und anderen Säuren ²⁶). 5) Aus Guanidin beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser ²⁷, bei der Einwirkung von Barytwasser auf Kreatin ²⁸ und auf Guanidoharnstoff (Dicyandiamidin ²⁹) (s. Bd. II, S. 866). 6) Bei der Zersetzung von Isuret in durch Wasser ³⁰). 7) Oxamid wird beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt ³¹). 8) Oxysulfocarbaminsaures Ammonium zersetzt sich beim Erhitzen in Harnstoff und Schwefelwasserstoff ³²). 9) Manche Harnstoffderivate spalten beim Kochen mit Wasser allein, oder mit Barytwasser Harnstoff ab: Oxalursäure ³³, Alloxansäure (s. Bd. I, S. 299), Allophansäure (s. Bd. I, S. 293). 10) Knallsaures Kupferoxyd-Ammoniak zerfällt bei der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff in Harnstoff und Schwefelcyanammonium ³⁴). 11) Harnsäure liefert bei der trocknen Destillation neben anderen Producten Harnstoff ³⁵), desgl. bei der Einwirkung oxydirender Mittel ³⁶), Harnstoff entsteht auch bei der Oxydation von Guanin ³⁷). 12) Die Angaben von Béchamp ³⁸), dass bei der Oxydation von Eiweiss mit übermangansaurem Kalium Harnstoff gebildet werde, die von Ritter ³⁹) bestätigt wurden, haben Städeler ⁴⁰), Löw ⁴¹) und Tappeiner ⁴²) nicht constatiren können.

Ueber die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper s. Art. Harn S. 560.

Der Harnstoff wird entweder aus dem Harn oder aus cyansaurem Ammonium dargestellt.

1) Darstellung aus Harn. Zur Syrupconsistenz eingedampfter Harn wird unter starker Abkühlung mit dem dreifachen Volum concentrirter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure sein muss, vermischt; nach 4 bis 5 Stunden saugt man die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten salpetersauren Harnstoff ab, löst diesen in sehr wenig heissem Wasser und fällt ihn von neuem mit starker Salpetersäure. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Thierkohle entfärbt; zur Entfärbung kann man auch einige Blasen von Chlorgas einleiten oder etwas chlorsaures Kali der Flüssigkeit zusetzen. Die entfärbte Lösung wird mit kohlensaurem Barium digerirt und zur Trockne verdunstet; der trockne Rückstand wird mit kaltem Alkohol extrahirt; die alkoholischen Filtrate werden nochmals mit Thierkohle entfärbt und liefern nun beim Verdunsten farblose Krystalle von reinem Harnstoff.

2) Künstliche Darstellung. Leichter und billiger stellt man den Harnstoff aus cyansaurem Ammonium dar, nach Liebig's ⁴³) Vorschrift: Man erhitzt ein Gemenge von 2 Thln. trockenem und gepulvertem Blutlaugensalz mit 1 Thl. Braunstein auf einer Eisenplatte bis zum schwachen Rothglühen, unter häufigem Umrühren, bis die Masse halbflüssig wird. Die erkalte Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und die Lösung von cyansaurem Kalium mit 1½ Thln. trockenem schwefelsauren Ammonium versetzt. Man decantirt von dem niedergefallenen schwefelsauren Kalium und entfernt durch wiederholtes Eindampfen und Erkaltenlassen die grösste Menge des schwefelsauren Kaliums, zuletzt dampft man zur Trockne, zieht mit siedendem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung zur Krystallisation. Nach Liebig bekommt man aus 1 Kilo Blutlaugensalz 240 g reinen Harnstoff. Noch etwas bessere Ausbeute erhält man, wenn man 8 Thle. trocknes Blutlaugensalz und 3 Thle. kohlensaures Kalium zusammenschmilzt und in die geschmolzene Masse 18¾ Thle. Mennige in sehr kleinen Mengen einträgt; die Schmelze wird ausgegossen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 8 Thln. schwefelsaurem Ammonium vermischt. Durch Abdampfen und Ausziehen mit starkem Alkohol wird dann wie oben der Harnstoff daraus erhalten. 8 Thle. Blutlaugensalz geben 4½ Thle. Harnstoff ⁴⁴). Bisweilen ist die wässrige Lösung, welche den Harnstoff und das schwefelsaure Kalium enthält, durch Ferricyan-Kalium oder -Ammonium gelb gefärbt, das letztere muss dann durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Eisenoxydul entfernt werden, weil sonst auch der Harnstoff gefärbt erhalten wird.

Nach J. Williams ⁴⁵) ist das cyansaure Blei viel geeigneter zur Harnstoffbereitung als das cyansaure Kali; man digerirt äquivalente Mengen cyansaures Blei und schwefelsaures Ammonium mit hinreichend Wasser bei mässiger Wärme, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

Der reine Harnstoff krystallisirt aus weingeistigen Lösungen meist in sehr langen Prismen ohne Endflächen; beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge erhält man ihn oft in sehr gut ausgebildeten quadratischen Prismen, die auf der

einen Seite von zwei Octaëderflächen begrenzt sind, während auf der anderen Seite ausser zwei entgegen aufgesetzten Octaëderflächen noch eine gerade Endfläche vorkommt⁴⁶). Die Krystalle haben das specif. Gewicht 1,35, verändern sich nicht an trockner Luft, sind geruchlos, von kühlendem, dem Salpeter ähnlichen Geschmack; sie lösen sich bei mittlerer Temperatur sehr leicht und unter Erkältung in weniger als einem gleichen Theile Wasser. Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20 Proc., in der Siedhitze mehr als sein eigenes Gewicht. Im wasserfreien Aether ist der Harnstoff fast unlöslich; aus der alkoholischen Lösung wird er durch Aether nicht, oder nur unvollständig gefällt. Der Harnstoff schmilzt bei 130°⁴⁷), geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt schon erheblich; wird er über den Schmelzpunkt erhitzt, so zersetzt er sich allmählig; erhitzt man reinen Harnstoff in einem Kolben auf 150° bis 170°, so entweichen sehr langsam Ammoniak- und Wasserdämpfe und im Halse des Kolbens setzt sich neben kohlen-saurem Ammonium Harnstoff ab. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf und die Masse wird breiförmig; siedendes Wasser nimmt daraus etwas Cyanursäure und Biuret (s. u.) auf, während ein weisser pulverförmiger Körper zurückbleibt, welcher nach Wöhler und Liebig die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$ ⁴⁸) zeigt. Wird das Erhitzen fortgesetzt, bis kein kohlen-saures Ammonium mehr entweicht und der Rückstand fest wird, so besteht dieser hauptsächlich aus Cyanursäure.

Beim Kochen mit Alkalien zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak; dieselbe Zersetzung erfährt er allmählig beim Erhitzen seiner Lösung über 100°; vollständig und in kurzer Zeit verläuft diese Zersetzung beim Erhitzen auf 220° bis 240°; auf diesem Verhalten beruht die Harnstoffbestimmungsmethode von Bunsen⁴⁹).

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird er vollständig zerlegt in Ammoniak, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet und in Kohlensäure; dieses Verhalten haben Ragsky⁵⁰) und Heintz⁵¹) zur Harnstoffbestimmung im Harn benutzt. Beim Verdunsten der mit essigsäurem Blei versetzten Lösung zerfällt der Harnstoff unvollständig in Ammoniak und Kohlensäure⁵²); dieselbe Zersetzung bewirken auch andere Salze, daher wird beim Eindampfen des Harns immer ein Theil des in demselben enthaltenen Harnstoffs zersetzt⁵³). Die Fäulnisfermente zerlegen den Harnstoff gleichfalls in Ammoniak und Kohlensäure; diese Zersetzung wird rasch und vollständig bewirkt durch das Harnstoffferment von Musculus⁵⁴).

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silber verwandelt sich der Harnstoff völlig in cyansaures Silber und salpetersaures Ammonium⁵⁵).

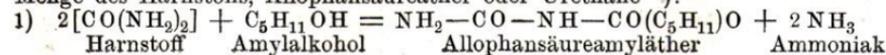
Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure⁵⁶). Dieselbe Zersetzung bewirkt Millon's Reagens. Diese Zersetzung des Harnstoffs ist nach Claus⁵⁷) nur bei Ueberschuss der salpetrigen Säure vollständig, und wenn keine anderen Säuren zugegen sind. Farblose Salpetersäure zersetzt den Harnstoff in der Kälte nicht, auch concentrirte Salzsäure bewirkt erst bei längerem Kochen sehr allmählig Zersetzung. Beim Einleiten von Chlor in eine Harnstofflösung wird Kohlensäure und Stickstoff entwickelt, die Flüssigkeit enthält Salmiak¹). Unterchlorigsaures⁵⁸) und unterbromigsaures Natron zersetzt den Harnstoff vollständig in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff; auf dieser Reaction beruhen die Harnstoffbestimmungsmethoden von Knop, Hüfner, Yvon u. a. (s. Art. Harn).

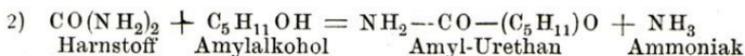
Uebermangansaures Kali wirkt in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 100° nur langsam ein; in saurer Lösung erfolgt Zersetzung in Kohlensäure, Stickstoff, Ammoniak und Wasser⁵⁹); mit Ozon in Berührung zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak⁶⁰). Wird trocknes Salzsäuregas bei 145° über Harnstoff geleitet, so entsteht Cyanursäure und Salmiak⁶¹). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff wird Schwefelcyanammonium und Kohlensäure⁶²), oder Kohlenoxysulfid⁶³) gebildet.

Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt sich der Harnstoff nach schwachem Erwärmen von selbst weiter und bildet Cyansäure, Cyanursäure, Cyamelid, Ammelid, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser⁶⁴). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorchlorür im Wasserbade entsteht Biuret⁶⁵).

Beim Erhitzen von Harnstoff mit gewissen Säuren⁶⁶), Säureanhydriden⁶⁶), Säurechloriden⁶⁷), Ammoniakbasen⁶⁸), Aldehyden⁶⁹) entstehen substituirt Harnstoffe (s. diese).

Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen entstehen je nach der relativen Menge des Harnstoffs, Allophansäureäther oder Urethane⁷⁰):





Beim Erhitzen von Harnstoff mit Chlorkohlensäureäther entsteht Allophan-säureäther ⁷³⁾. Mit Oxalsäureäthyläther bildet sich Oxamid und Allophan-säure-äther ⁷⁵⁾.

Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Amidosäuren entstehen unter Abspaltung von Ammoniak Uramidosäuren, die der Hydantoinsäure (s. d.) entsprechenden Verbindungen ⁷¹⁾; dieselben Verbindungen entstehen, wenn man Harnstoff mit Amidosäuren und Barytwasser kocht ⁷²⁾.

Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und kohlen-saurem Guanidin entsteht Guanidoharnstoff ⁷⁴⁾ (Dicyandiamidin) (s. Bd. II, S. 865).

Cyansäureäther giebt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100° eine in seide-glänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ ⁷⁶⁾.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, Salzen und Basen.

1. Verbindungen mit Säuren.

Nur stärkere Säuren geben salzartige Verbindungen mit dem Harnstoff; dieselben reagieren alle stark sauer und werden durch kohlen-saure Alkalien unter Kohlensäureentwicklung zerlegt:

Äpfelsaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Sechsstellige glänzende Tafeln ⁷⁷⁾; der neutrale äpfelsaure Harnstoff krystallisirt schwierig ⁷⁸⁾.

Bernsteinsaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Glasglänzende sechsstellige Säulen, etwas schwer löslich in kaltem Wasser, Schmelzpunkt 145°, zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ⁷⁷⁾ ⁷⁹⁾.

Citronensäurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Glasglänzende sechsstellige Säulen ⁷⁷⁾.

Cyanursaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Kleine glänzende Nadeln und Säulen, durch Lösen der Cyanursäure in heisser gesättigter Harnstofflösung ⁸⁰⁾, in Wasser leichter löslich als die Cyanursäure. Entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid ⁸¹⁾; ferner wenn Biuret bei 160° bis 170° in trockenem Salzsäuregas erhitzt, oder Cyansäuregas in geschmolzenen Harnstoff geleitet wird ⁸²⁾.

Dialursaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_4$ scheidet sich in sternförmigen Krystallen aus beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen von Harnstoff und Dialursäure, etwas leichter in Wasser löslich als das dialursäure Ammonium ⁸³⁾.

Fumarsaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ krystallisirt aus der Lösung von 1 Mol. Fumarsäure auf 2 Mol. Harnstoff in flachen sechsstelligen Säulen ⁷⁷⁾.

Maleinsaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ krystallisirt schwierig aus der Lösung von Maleinsäure und überschüssigem Harnstoff in quadratischen Säulen ⁷⁷⁾.

Oxalsaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich in Form dünner meist büschelförmig vereinigter Krystallblättchen aus, wenn eine Harnstofflösung mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure vermischt wird, löst sich in 23 Thln. Wasser von 15° viel leichter in heissem Wasser, schwer in Alkohol, scheint mit oxalsäuren Salzen Doppelverbindungen zu geben, welche in Weingeist löslich sind (Berzelius).

Paranitrohippursaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$. Farblose perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 179° bis 180° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind ⁸⁴⁾.

Phosphorsaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung gleicher Moleküle Phosphorsäure und Harnstoff in grossen gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind, zuweilen auch beim Abdampfen des Harns von Schweinen, die mit Kleie gefüttert werden ⁸⁵⁾.

Salpetersaurer Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{HNO}_3$ wird durch starke Salpetersäure aus einer nicht zu verdünnten Harnstofflösung in glänzenden farblosen Schuppen, rhombischen oder sechsstelligen Tafeln gefällt, die beim Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Salpetersäure nicht verändert werden ⁸⁶⁾; schwer löslich in kalter Salpetersäure, leichter in kaltem und noch leichter in heissem Wasser löslich, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 100° kann er ohne Zersetzung getrocknet werden, hält man ihn aber lange bei dieser Temperatur, so verliert er an Gewicht und zersetzt sich allmähig ⁸⁶⁾. Beim Erhitzen auf 120° bis 140° zersetzt er sich unter reichlicher Gasentwicklung, bei 152° tritt eine sehr heftige Reaction ein unter starker Wärmeentwicklung ⁸⁷⁾.

Salzsaurer Harnstoff CON_2H_4 , HCl wird erhalten, wenn man über Harnstoff bei 100° so lange trocknes Salzsäuregas leitet als dieses noch aufgenommen wird, und durch einen Luftstrom die überschüssige Salzsäure entfernt; zerfliesst an der Luft und wird durch Wasser in Harnstoff und Salzsäure zerlegt, daneben entsteht etwas Salmiak. Eine Lösung von 2 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Salzsäure giebt beim Verdunsten über Aetzkalk unter einer Glocke lange zerfliessliche Blätter von $(\text{CON}_2\text{H}_4)_2 + \text{HCl}$ ⁸⁸).

Schwefelsaurer Harnstoff wird nach Cap und Henry erhalten durch Vermischen einer concentrirten Lösung von 100 Thln. oxalsaurem Harnstoff mit 125 Thln. reinem schwefelsaurem Kalk. Nach gelindem Erwärmen wird das vier- bis fünffache Volum Alkohol zugesetzt und die filtrirte Lösung verdampft, worauf die Verbindung in körnigen oder nadelförmigen Krystallen anschießt.

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff CON_2H_4 , $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_9$; im Harn von Hunden nach Eingabe von Nitrotoluol, lange seidenglänzende Nadeln, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 148° bis 149° unter Zersetzung ⁸⁹).

Lohschmidt beschrieb auch die Krystallformen von gallussaurem, parabausaurem, weinsaurem Harnstoff ⁷⁷). Milchsäure ⁹⁰), Zimmtsäure, Hippursäure, Benzoesäure verbinden sich nicht mit Harnstoff ⁷⁹).

2. Verbindungen mit Salzen.

a. Mit Chloriden. Ammoniumchlorid mit Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ krystallisirt zuweilen aus eingedampftem Harn, der zuvor mit Salzsäure angesäuert war, in braunen Blättern; kann nur bei Gegenwart von überschüssigem Harnstoff umkrystallisirt werden ⁷⁸).

Beckmann ⁹¹) erhielt eine Doppelverbindung von Chlorammonium, Harnstoff und salzsaurem Harnstoff: $2(\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}) + \text{CON}_2\text{H}_4$, HCl ; grosse Krystallblätter, die sich sehr leicht lösen und unter Zersetzung schmelzen.

Cadmiumchlorid und Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{CdCl}_2$ fällt beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Harnstoff und Chlorcadmium als weisses krystallinisches Pulver, und krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in grossen Nadeldrusen, sehr löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist ⁹²).

Kupferchlorid und Harnstoff $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}_2$. Mit Salzsäure schwach angesäuerte syrupsdicke Lösung von Harnstoff und Kupferchlorid setzt allmählig blaue Krystalldrusen oder ein hellblaues Pulver ab, wird durch Wasser leicht zerlegt ⁹²).

Natriumchlorid und Harnstoff CON_2H_4 , $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt beim Abdampfen einer Lösung von Harnstoff mit Chlornatrium in rhombischen Tafeln und Prismen, die an feuchter Luft zerfliessen; zuweilen erhält man diese Krystalle auch beim längeren Stehen von eingedampftem Harn; sie können aus Wasser umkrystallisirt werden, werden aber durch Weingeist theilweise zersetzt ⁹³).

Quecksilberchlorid und Harnstoff CON_2H_4 , HgCl_2 krystallisirt nicht aus der wässrigen Lösung von Sublimat und Harnstoff, dagegen aus der heissen Lösung beider Stoffe in Alkohol; perlglänzende platte Säulen, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen ⁹³).

b. Mit Nitraten: Salpetersaures Calcium und Harnstoff $6(\text{CON}_2\text{H}_4)$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ schießt aus den vermischten wässrigen Lösungen beider Körper, wenn sie über Schwefelsäure verdunstet werden, in glasglänzenden an der Luft zerfliessenden Krystallen an ⁹³).

Salpetersaures Magnesium und Harnstoff $4(\text{CON}_2\text{H}_4)$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, grosse glänzende rhombische Prismen mit schiefer Endfläche, krystallisirt wenn alkoholische Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Magnesium unter der Luftpumpe verdunstet werden, leicht löslich in Wasser und zerfliesslich an der Luft; die Krystalle schmelzen bei 85° und zersetzen sich bei höherer Temperatur ⁹³).

Salpetersaures Natrium und Harnstoff CON_2H_4 , $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt beim Erkalten concentrirter heisser Lösungen eines Gemisches beider Stoffe in langen Säulen, die in trockner Luft etwas verwittern; beginnt bei 35° zu schmelzen, wird aber bei 100° noch nicht ganz flüssig. Beim raschen Erhitzen erfolgt Explosion; in der Lösung entstehen durch Salpetersäure und Oxalsäure keine Niederschläge ⁹³).

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Harnstoff ⁹⁴): $1) 2(\text{CON}_2\text{H}_4) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HgO}$. Versetzt man eine mässig verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die mit Salpetersäure angesäuert wurde, mit salpetersaurem Harnstoff bis zur bleibenden Trübung, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystallkrusten ab, die aus durchsichtigen kleinen Tafeln bestehen; durch kochendes Wasser werden dieselben zersetzt und in die dritte Verbindung übergeführt,

2) $2(\text{CON}_2\text{H}_4) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgO}$. Harnstofflösung wird mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und einige Zeit bei 40° bis 50° der Ruhe überlassen. Der anfangs amorphe Niederschlag verwandelt sich bald in sechsseitige durchsichtige Blättchen, die aber nicht ganz frei von der ersten und dritten Verbindung erhalten werden können; durch kochendes Wasser werden sie wie die erste Verbindung zerlegt.

3) $2(\text{CON}_2\text{H}_4) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{HgO}$ entsteht beim Vermischen sehr verdünnter warmer Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Quecksilberoxyd als schwerer weisser Niederschlag, der aus sehr kleinen zu Körnern gruppirten Nadeln besteht. Auf der Bildung dieser Verbindung beruht die Harnstofftitrimethode von Liebig (s. S. 568). Methylhydantoin und Sarkosin⁹⁵⁾ verhindern die Ausfällung des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Salpetersaures Silber und Harnstoff CON_2H_4 , AgNO_3 krystallisirt beim Vermischen concentrirter kalter oder bis 50° erwärmter wässriger Lösungen von gleichen Molekülen Harnstoff und salpetersaurem Silber in grossen glänzenden rhombischen Säulen. Die Krystalle lösen sich ohne Zersetzung in kaltem und heissem Wasser, ebenso in Alkohol. Wird eine wässrige Harnstofflösung mit überschüssigem salpetersaurem Silber vermischt, so entstehen beim Verdunsten im Vacuum zuerst Krystalle der obigen Verbindung, hierauf krystallisiren grosse glänzende rhombische Prismen: CON_2H_4 , 2AgNO_3 , zuletzt krystallisirt reines salpetersaures Silber⁹³⁾.

Mit Chlorkalium, Chlorbarium, salpetersaurem Kalium, Barium, Strontium bildet der Harnstoff keine Doppelsalze⁹³⁾.

3. Verbindungen mit Metalloxyden.

Quecksilberoxyd und Harnstoff⁹⁶⁾: 1) CON_2H_4 , HgO . Trägt man in eine bis nahe zum Kochen erhitzte Lösung von Harnstoff in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd ein, so wird dieses anfangs gelöst, später aber in der Flüssigkeit in ein weisses bis gelblich weisses Pulver verwandelt; aus dem Filtrate scheiden sich nach einiger Zeit noch weisse Krusten ab. Das nach dem Trocknen schwach gelbe Pulver entwickelt beim Erhitzen Ammoniak, metallisches Quecksilber und es hinterbleibt ein gelber Rückstand.

2) $2(\text{CON}_2\text{H}_4)$, 3HgO ⁹⁶⁾. Mit Aetzkali alkalisch gemachte Harnstofflösung giebt auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weissen gelatinösen Niederschlag, der nach völligem Auswaschen, durch kochendes Wasser in ein gelbes körniges Pulver verwandelt wird.

3) CON_2H_4 , 2HgO ⁹⁶⁾. Entsteht beim Versetzen einer alkalischen Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd; weisser in kochendem Wasser zu einem sandigen Pulver zusammenfallender Niederschlag.

Silberoxyd und Harnstoff⁹⁶⁾ $2(\text{CON}_2\text{H}_4)$, $3\text{Ag}_2\text{O}$. Frisch gefälltes Silberoxyd verwandelt sich in einer auf 40° bis 50° erwärmten Harnstofflösung innerhalb einiger Stunden in ein graues, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, das in Salpetersäure leicht, in Ammoniak schwer löslich ist und in Berührung mit einem glühenden Körper verglimmt (Liebig).

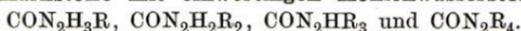
Nach Mulder⁹⁷⁾ ist diese von Liebig dargestellte Silberverbindung wahrscheinlich ein Silberharnstoff, analog dem Cyanamidsilber $\text{CON}_2\text{H}_2\text{Ag}_2$.

Zur Abscheidung und zum Nachweis des Harnstoffs benutzt man sein Verhalten gegen Salpetersäure, oder salpetersaures Quecksilberoxyd, und sein Verhalten beim Erhitzen. Erhitzt man eine Spur trocknen krystallisirten Harnstoffs vorsichtig bis die zu einem Tropfen geschmolzene Substanz sich stark trübt, und löst nach dem Erkalten in etwas Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat eine schön violette Färbung, die durch mehr Kupfersulfat dunkelblau wird (Biuretreaction). Stark verunreinigter oder nicht krystallisirter Harnstoff giebt diese Reaction nicht.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs vergl. Art. Harn; für die Bestimmung desselben in den Geweben haben Gscheidlen⁹⁸⁾, Munk⁹⁹⁾, Picard¹⁰⁰⁾ modificirte Verfahren angewendet.

I. Zusammengesetzte Harnstoffe.

1. Harnstoffe mit einwerthigen Kohlenwasserstoffen:



Die einfach substituirtten Harnstoffe $\text{CON}_2\text{H}_3\text{R}$ entstehen stets bei der Einwirkung von Cyansäure auf primäre Ammoniakbasen (Hofmann¹⁾ CONH

+ $\text{RH}_2\text{N} = \text{CON}_2\text{H}_3\text{R}$ und bei der Zersetzung von Cyansäureäthern mit Ammoniak (Wurtz²) $\text{CONR} + \text{NH}_3 = \text{CON}_2\text{H}_3\text{R}$.

In den zweifach substituirten Harnstoffen sind die beiden Alkoholradicale entweder gleichmässig mit beiden Stickstoffatomen in Verbindung oder mit nur einem. Die ersteren, deren Zusammensetzung durch die Formel RHNCONHR ausgedrückt wird, hat man als symmetrische disubstituirte Harnstoffe bezeichnet, sie zerfallen beim Erhitzen mit Alkalien in 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. primärer Ammoniakbasen. Die mit diesen isomeren disubstituirten Harnstoffe NH_2CONR_2 hat man unsymmetrische benannt; die letzteren werden durch Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und eine secundäre Ammoniakbase gespalten.

Die Harnstoffe CO(NHR)_2 erhält man bei der Zersetzung von Cyansäureäthern mit Wasser oder mit Ammoniak²), ferner bei der Entschwefelung der entsprechenden disubstituirten Schwefelharnstoffe (Hofmann³).

Die isomeren Verbindungen NH_2CONR_2 werden beim Zusammentreffen von Cyansäure mit secundären Ammoniakbasen gebildet (Volhard⁴) $\text{R}_2\text{HN} + \text{CNHO} = \text{NH}_2\text{CONR}_2$ und bei der Einwirkung von Ammoniak auf disubstituirte Harnstoffchloride (Carbaminsäurechloride), welche man beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die ätherische Lösung einer secundären Ammoniakbase erhält (Michler⁵)



Die dreifach substituirten Harnstoffe CON_2HR_3 entstehen bei der Einwirkung einer secundären Ammoniakbase auf einen Cyansäureäther $\text{CNOR} + \text{NHR}_2 = \text{CON}_2\text{HR}_3$ und beim Erwärmen von disubstituirten Harnstoffchloriden mit primären Ammoniakbasen (Michler⁵)



Die vierfach substituirten Harnstoffe sind von Michler⁶) dargestellt worden durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf secundäre Ammoniakbasen⁷) oder durch Zersetzung des dabei zuerst gebildeten disubstituirten Harnstoffchlorids mit einer secundären Ammoniakbase $\text{ClCONR}_2 + 2(\text{NHR}_2) = \text{CON}_2\text{R}_4 + \text{NH}_2\text{R}_2\text{Cl}$.

Aethylharnstoffe. 1) Monäthylharnstoff²)⁶) $\text{CON}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Cyansaures Kalium und schwefelsaures Aethylamin werden in Wasser gelöst eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt der Aethylharnstoff in grossen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 92° schmelzen. Der Aethylharnstoff ist nicht unzersetzt flüchtig, er giebt mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallisirende Salze. Beim Erhitzen mit Alkalien oder mit starken Säuren zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin.

Zusammengesetzte Harnstoffe: 1) A. W. Hofmann, Ann. Pharm. 53, S. 57; 57, S. 265; 70, S. 129; 74, S. 14. — 2) Wurtz, Compt. rend. 27, p. 241; 32, p. 414. — 3) Dt. chem. Ges. 2, S. 600. — 4) Ann. Ch. Pharm. 129, S. 348. — 5) Dt. chem. Ges. 9, S. 396. — 6) A. W. Hofmann, Compt. rend. 55, p. 805; Wurtz, Chem. Centr. 1862, S. 842. — 7) Dt. chem. Ges. 8, S. 1664; 9, S. 710. — 8) Habich u. Limpricht, Ann. Pharm. 109, S. 105. — 9) E. Fischer, Dt. chem. Ges. 9, S. 111; Zotta, Jahresber. d. Chem. 1875, S. 714. — 10) Wurtz, Compt. rend. 62, p. 944. — 11) Cannizzaro, Dt. chem. Ges. 4, S. 412. — 12) Dt. chem. Ges. 5, S. 90. — 13) Campisi u. Amato, Ebend. 4, S. 412. — 14) Dt. chem. Ges. 9, S. 81. — 15) Raab, Ebend. 8, S. 1148. — 16) Jahresber. d. Chem. 1863, S. 527. — 17) Chydenius, Compt. rend. 64, p. 975. — 18) Dt. chem. Ges. 12, S. 1163. — 19) Schiff, Jahresber. d. Chem. 1857, S. 390. — 20) Delbos, Ebend. 1847 u. 1848, S. 610; Zinin, J. pr. Chem. 74, S. 376. — 21) Fleischer, Dt. chem. Ges. 9, S. 995. — 22) Sell, Ann. Ch. Pharm. 126, S. 153; Steiner, Dt. chem. Ges. 8, S. 518. — 23) Ann. Ch. Pharm. 142, S. 121. — 24) Schiff, Dt. chem. Ges. 3, S. 649. — 25) Willm u. Wischin, Ann. Ch. Pharm. 147, S. 157. — 26) Ebend. 131, S. 251. — 27) Dt. chem. Ges. 4, S. 246. — 28) Lossen, Dt. chem. Ges. 6, S. 1392; 1874, S. 841; Rotermund, Ann. Chem. 175, S. 127. — 29) Nietzki, Dt. chem. Ges. 10, S. 474. — 30) Weith, Ebend. 7, S. 12. — 31) Weith, Dt. chem. Ges. 9, S. 810. — 32) Dt. chem. Ges. 2, S. 408. — 33) Beilstein u. Kurbasow, Dt. chem. Ges. 7, S. 731, 1489. — 34) Brückner, Ebend. 7, S. 1236. — 35) E. Fischer, Dt. chem. Ges. 9, S. 887. — 36) Letts, Ebend. 5, S. 90. — 37) Dt. chem. Ges. 9, S. 396, 710. — 38) Michler, Ebend. 12, S. 1164. — 39) Ebend. 3, S. 225. — 40) Losanitsch, Ebend. 10, S. 690. — 41) Oppenheim u. Precht, Dt. chem. Ges. 9, S. 1098. — 42) Schiff, Ann. Chem. 189, S. 157; Dt. chem. Ges. 10, S. 890. — 43) Dt. chem. Ges. 10, S. 1923; 11, S. 1784. — 44) Volhard, Ann. Ch. Pharm. 119, S. 348. — 45) Schiff, Ann. Ch. Pharm. 151, S. 186. — 46) Reynolds, Chem. News 24, p. 87. — 47) Jacobsen, Ann. Ch. Pharm. 157, S. 243. — 48) Warder, Dt. chem. Ges. 8, S. 1180. — 49) Strauss, Ann. Ch. Pharm. 148, S. 157. — 50) Lussy, Dt. chem. Ges. 8, S. 291. — 51) Dt. chem. Ges. 12, S. 535.

2) Der symmetrische Diäthylharnstoff²⁾ $\text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ entsteht durch Vereinigung von Aethylamin mit Cyansäureäthyläther, bei der Zersetzung des letzteren durch Wasser und bei der Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs³⁾. Lange Prismen, die bei $112,5^{\circ}$ schmelzen und bei 263° sieden, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; verbindet sich mit Salzsäure und Salpetersäure zu leicht löslichen Salzen; beim Kochen mit Alkalien wird er in Kohlensäure und Aethylamin gespalten.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung des Diäthylharnstoffs erhält man den Nitrosodiäthylharnstoff⁹⁾ in Form eines in Wasser unlöslichen Oels, aus dem beim längeren Stehen in der Kälte wasserhelle Tafeln krystallisiren, die bei 5° schmelzen.

3) Den Diäthylhydrazinharnstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{HNCON}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{NH}_2$ stellte E. Fischer⁹⁾ durch Behandlung des Nitrosodiäthylharnstoffs mit Zink und Eisessig dar; derselbe krystallisirt nicht und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Der salzsaure Diäthylhydrazinharnstoff krystallisirt in sternförmigen Nadeln und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das aus der alkoholischen Lösung durch Aether in gelben Nadeln gefällt wird. Beim Erwärmen mit Salzsäure oder mit Alkalien wird der Diäthylhydrazinharnstoff in Aethylhydrazin, Aethylamin und Kohlensäure gespalten.

Den unsymmetrischen Diäthylharnstoff $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhielt Volhard⁴⁾ durch Zersetzung von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Diäthylamin.

4) Triäthylharnstoff⁶⁾ $\text{CON}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Diäthylamin und Cyansäureäthyläther vereinigen sich direct unter Erwärmung; weiche Krystallmasse, schmilzt bei 63° , siedet nach Hofmann bei 223° , nach Wurtz bei 235° , leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether; er verbindet sich nicht mit Säuren und wird durch Alkalien in Kohlensäure, Diäthylamin und Aethylamin gespalten.

5) Teträthylharnstoff $\text{CON}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. In eine Lösung von Diäthylamin in Ligroin wird unter Kühlung Chlorkohlenoxyd eingeleitet; beim Verdunsten der vom abgeschiedenen salzsauren Diäthylamin abfiltrirten Flüssigkeit hinterbleibt der Teträthylharnstoff als eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 205° siedet; er ist unlöslich in Wasser und besitzt basische Eigenschaften (Michler⁷⁾).

6) Allylharnstoff, Diallylharnstoff (Sinapolin) s. Bd. I, S. 321.

7) Der Amylharnstoff¹⁰⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})$ stellt glänzendweisse Blätter dar, die bei 120° schmelzen und in 20 Thln. Wasser von 27° löslich sind. Der isomere Isoamylharnstoff¹⁰⁾ (Pseudoamylharnstoff) bildet lange Nadeln, die bei 151° schmelzen und in 79 Thln. Wasser von 27° löslich sind.

8) Diisoamylharnstoff¹⁰⁾ $\text{CO}(\text{NHC}_5\text{H}_{11})_2$ entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Cyansäureisoamyläther mit Kaliumhydroxyd und sublimirt in farblosen Nadeln, die in Wasser beinahe unlöslich sind.

9) Benzylharnstoff¹¹⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cyansäurebenzyläther und beim Erhitzen von Chlorbenzyl mit Harnstoff und Alkohol. Lange Krystallnadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 147° . Beim Erhitzen auf 200° entwickelt er Ammoniak und es sublimiren Krystalle von Dibenzylharnstoff $\text{CO}(\text{NHC}_7\text{H}_7)_2$. Den letzteren erhielt Letts¹²⁾ auch bei Einwirkung von Wasser auf Cyansäurebenzyläther; er bildet sich ferner beim Erhitzen von schwefelsaurem Harnstoff mit Benzylalkohol¹³⁾. Schmilzt bei 167° , weisse Nadeln, unlöslich in Wasser. Paterno und Spica¹⁴⁾ stellten den isomeren unsymmetrischen Dibenzylharnstoff $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ dar; dieser schmilzt bei 124° bis 125° , wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

10) Cumenylharnstoff¹⁵⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{13})$, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 133° schmelzen.

11) Hexylharnstoff (Caprylharnstoff) $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{13})$ und Dihexylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ erhielt Cahours und Pelouze aus dem Hexylwasserstoff des Petroleums¹⁶⁾.

12) Der β -Hexylharnstoff (aus Mannit) krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind; Schmelzpunkt 127° .

13) Methylharnstoff²⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$ wird dargestellt wie der Aethylharnstoff; krystallisirt in Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind; der salpetersaure Methylharnstoff bildet schöne rhombische Prismen.

14) Dimethylharnstoff²⁾ (symm.) $\text{CO}(\text{NHCH}_3)_2$, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei $99,5^{\circ}$ und siedet bei 268° bis 270° ; die Verbindung mit Salpetersäure bildet zerfliessliche Krystalle.

15) Methyläthylharnstoff $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (Wurtz⁶⁾) schmilzt bei 52° bis 53° , siedet bei 266° bis 268° .

Das Chlorid des unsymmetrischen Dimethylharnstoffs $\text{ClCON}(\text{CH}_3)_2$

erhielt Michler¹⁸⁾ bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylamin in der Kälte; bei 165° siedende Flüssigkeit.

16) Tetramethylharnstoff¹⁸⁾ $\text{CON}_2(\text{CH}_3)_4$. Dimethylamin zersetzt sich schon in der Kälte mit Dimethylharnstoffchlorid; in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, Siedepunkt 175° bis 177°.

17) Naphthylharnstoff¹⁹⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7)$. Glänzende Nadeln, in Wasser fast unlöslich, leicht in Aether und schwer in Alkohol löslich.

18) Dinaphtylharnstoff²⁰⁾ $\text{CO}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2$ wurde bei der trocknen Destillation von oxalsaurem Naphtylamin und bei der Einwirkung heisser Kalilauge auf Dinaphtylsulfharnstoff erhalten. Seideglänzende weisse Nadeln, die in heissem Alkohol schwer löslich sind; oberhalb 300° destillirt er unter theilweiser Zersetzung.

Phenylharnstoffe. 19) Phenylharnstoff¹⁾, Phenylcarbamid $\text{CON}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5$ entsteht bei den oben angeführten allgemeinen Reactionen, ferner neben Diphenylharnstoff, auch beim Erhitzen von Harnstoff mit Anilin²¹⁾ und bei der Einwirkung von Anilin auf Knallquecksilber²²⁾; schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; verbindet sich nicht mit Säuren; schmilzt bei 144° bis 145°; beim weiteren Erhitzen zersetzt er sich in Ammoniak, Cyansäure, Diphenylharnstoff und Triphenylguanidin. Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Nitranilin erhielt Hofmann¹⁾ einen Mononitrophenylharnstoff in langen gelben Nadeln.

20) Phenylsemicarbazid $\text{NH}_2\text{CONH}-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht nach E. Fischer bei Einwirkung von schwefelsaurem Phenylhydrazin auf cyansaures Kalium; es schmilzt bei 170°.

21) Diphenylharnstoff (symm.), Carbanilid $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Hofmann¹⁾ erhielt diesen Körper beim Vermischen von Anilin oder Wasser mit Cyansäurephenyläther, bei der Zersetzung des Anilins durch Chlorkohlenoxyd, durch trockne Destillation von Phenylharnstoff, von oxalsaurem Triphenylguanidin und von Oxanilid²³⁾, bei der Entschwefelung des Diphenylsulfharnstoffs³⁾; er entsteht ferner bei der trocknen Destillation des Phenylcarbaminsäureäthers²⁴⁾ oder bei der Behandlung dieses Aethers mit Anilin oder mit Alkalien²⁵⁾, beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Anilin (Baeyer²⁶⁾); Weith²⁷⁾ empfiehlt Phenylharnstoff mit Anilin auf 180° bis 190° zu erhitzen. Er bildet sich auch bei der Zersetzung der Benzhydroxamsäure durch Wasser²⁸⁾, wenn Acetanilid durch ein hellroth glühendes Rohr geleitet wird²⁹⁾, durch directe Vereinigung von Carbodiphenylimid und Wasser³⁰⁾ und beim schwachen Erwärmen von Acetessigsäure und Anilin⁴¹⁾. Seideglänzende Nadeln, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 235°. Beim Erhitzen mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid entsteht Anilin und Cyansäurephenyläther. Durch vier- bis fünfstündiges Erwärmen mit Phosphorchlorür wird Phenylcyanat, Spuren von Benzonitril und salzsaures Triphenylguanidin³¹⁾ gebildet.

22) Dibromdiphenylharnstoff $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ erhielt Otto³²⁾ beim Erhitzen von Bromanilin und Harnstoff auf 150° bis 170° und bei der Entschwefelung des Dibromdiphenylsulfharnstoffs; sublimirt ohne zu schmelzen bei 220° bis 225°. Tetrabromdiphenylharnstoff³²⁾ $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$ bildet sich wenn Diphenylsulfharnstoff mit Brom in alkoholischer Lösung auf 100° erwärmt wird; seideglänzende Nadeln, die bei 230° bis 235° sublimiren.

23) p-Dichlordiphenylharnstoff³³⁾ $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ entsteht bei der Entschwefelung des Dichlordiphenylsulfharnstoffs; lange Nadeln, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, löslich in Eisessig, sublimirt bei 270° ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung.

24) Mononitrodiphenylharnstoff $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ schmilzt bei 187° und Dinitrodiphenylharnstoff $\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2$. Kleine gelbe Nadeln, die über 100° schmelzen. Beide Verbindungen wurden durch Entschwefelung der entsprechenden Sulfharnstoffe dargestellt³⁴⁾. Tetranitrodiphenylharnstoff⁴⁰⁾ $\text{CO}[\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2$ entsteht bei der Oxydation von Diphenylsulfharnstoff mit Salpetersäure; gelbe Nadeln, schmilzt über 200° und giebt mit Alkalien rothe Salze.

25) Phenyläthylharnstoff $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (Wurtz²⁾. Krystallnadeln, die bei 99° schmelzen.

26) Phenyläthylsemicarbazid $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CONH}-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht durch Vereinigung von Cyansäureäthyläther mit Phenylhydrazin³⁵⁾.

27) Phenylbenzylharnstoff $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}(\text{C}_7\text{H}_7)$. In Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln, Schmelzpunkt 168°³⁶⁾.

28) Phenylcumenylharnstoff $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONH}(\text{C}_{10}\text{H}_{13})$. Feine Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Schmelzpunkt 146°¹⁵⁾.

29) Den unsymmetr. Diphenylharnstoff $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhielt Michler durch Einwirkung von Ammoniak auf Diphenylharnstoffchlorid $[\text{ClCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$,

Schmelzpunkt 189⁰; er zerfällt beim Erhitzen mit Kalihydrat in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin ³⁷).

30) Triphenylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bildet sich beim Erwärmen von Anilin und Diphenylharnstoffchlorid auf 230⁰; weisse Nadeln, die bei 130⁰ schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Färbung (Michler ³⁷).

31) Phenyl dimethylharnstoff $\text{NHC}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. Anilin wird in eine Lösung von Dimethylharnstoffchlorid in Benzol eingetragen; nach einiger Zeit wird das Benzol verdunstet und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Bei Anwendung von überschüssigem Anilin oder von zu concentrirten Lösungen erhält man nur Diphenylharnstoff ³⁸).

32) Tetraphenylharnstoff $\text{CON}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Diphenylamin wird mit Diphenylharnstoffchlorid auf 200⁰ bis 220⁰ erwärmt und das Reactionsproduct aus Chloroform umkrystallisirt; hellgelbe bei 183⁰ schmelzende Nadeln, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich (Michler ³⁷).

33) Diphenyläthylharnstoffe. 1. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bildet sich aus Diphenylharnstoffchlorid und Dimethylamin, schmilzt bei 54⁰;

2. $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCON}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht aus Aethylphenylharnstoffchlorid und Aethylanilin; in Alkohol lösliche Krystalle, die bei 79⁰ schmelzen (Michler ³⁷).

34) Diphenyldimethylharnstoff $\text{CO}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$. Phenylmethylharnstoffchlorid giebt mit Ammoniak nicht, wie zu erwarten, Methylphenylharnstoff, sondern Diphenyldimethylharnstoff; bei 120⁰ schmelzende Krystalle, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, siedet bei ungefähr 350⁰ ³⁸).

35) Triphenyläthylharnstoff $\text{CON}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ entsteht bei der Einwirkung von Aethylanilin auf Diphenylharnstoffchlorid bei 130⁰; feine Nadeln ³⁷).

36) p-Tolylharnstoff ²²) $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, isomer mit Benzylharnstoff, wird neben Ditolyguanidin bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf p-Toluidin erhalten, schmilzt bei 180⁰.

37) p-Ditolylharnstoff $\text{CO}(\text{NHC}_7\text{H}_7)_2$ entsteht bei der längeren Einwirkung von Toluidin auf Diphenylharnstoffchlorid und bei der Zersetzung von Chlorkohlenoxyd mit Paratoluidin, schmilzt bei 256⁰ ³⁷ ²²).

38) p-Tolyldiphenylharnstoff $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhielt Michler ³⁷) durch halbständiges Erhitzen von Diphenylharnstoffchlorid mit Paratoluidin auf 130⁰; weisse Nadeln, die bei 130⁰ schmelzen.

39) Der Xylylharnstoff ³⁹) $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_8\text{H}_9)$ stellt weisse Nadeln dar, die bei 186⁰ schmelzen, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

40) Den Dixylylharnstoff ³⁹) $\text{CO}[\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_9)]_2$ erhielt Genz durch Erhitzen von Harnstoff mit Xylidin; verfilzte Nadeln, die bei 250⁰ noch nicht schmelzen.

2. Harnstoffe mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffresten.

Diese leiten sich entweder von den zweisäurigen Alkoholen (Phenolen) ab oder von Aldehyden, welche mit Harnstoff unter Wasserabspaltung sehr mannigfache Verbindungen liefern.

Die Harnstoffe der zweisäurigen Alkohole bez. Phenole entstehen in der Regel durch Vereinigung von 1 Mol. einer Diaminbase mit 2 Mol. Cyansäure, so dass Harnstoffe entstehen von der allgemeinen Zusammensetzung $\overset{\text{H}}{\text{R}}(\text{NHCO}\overset{\text{H}}{\text{NH}_2})_2$, in welchen mit dem zweiwerthigen Kohlenwasserstoffreste $\overset{\text{H}}{\text{R}}$ 2 Mol. Harnstoff, in denen je 1 Wasserstoffatom substituirt ist, in Verbindung stehen; man hat indessen auch Harnstoffe mit zweisäurigen Phenolresten dargestellt, die sich von einem Harnstoffmolekül ableiten; s. Toluylharnstoff ⁴⁹) und die Harnstoffe des Dimethylparaphenyldiamins ⁵¹). Die Harnstoffe mit zweisäurigen Alkohol- oder Phenolradicalen verhalten sich ganz ähnlich den Harnstoffen mit einwerthigen Alkohol- oder Phenolresten; beim Erhitzen mit Alkalien oder starken Säuren werden sie zerlegt in eine Diaminbase, Ammoniak und Kohlensäure. Die aus Harnstoff und Aldehyden entstandenen Verbindungen besitzen dagegen ganz andere Eigenschaften als die bisher beschriebenen zusammengesetzten Harnstoffe; sie sind zum Theil sehr leicht zersetzlich, zerfallen mit Wasser oder mit Säuren schon beim gelinden Erwärmen unter Wasseraufnahme in Aldehyde und Harnstoff, und liefern beim Behandeln mit Alkalien keine Diaminbasen.

Wegen ihres verschiedenen chemischen Verhaltens sind diese Körper im Folgenden in zwei getrennten Gruppen beschrieben:

a. Harnstoffe mit Radicalen zweisäuriger Alkohole oder Phenole.

1) Aethylenharnstoff $C_2H_4(NHCONH_2)_2$ (Volhard⁴⁴). Salzsäures Aethylenharnstoff wird in wässriger Lösung mit cyansaurem Silber behandelt; beim Verdunsten des Filtrates erhält man sternförmig gruppirte Nadeln des Aethylenharnstoffs; derselbe ist in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und schmilzt bei 192°. Durch Erhitzen mit Alkalien wird er in Ammoniak, Kohlensäure und Aethylenharnstoff gespalten. Er verbindet sich nicht mit Säuren, giebt aber mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze.

Die Platindoppelverbindung $(C_4H_{10}N_4O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in orangefarbenen quadratischen Prismen, das Goldsalz $C_4H_{10}N_4O_2, HCl, AuCl_3$ bildet glänzende Schuppen.

2) α -Diäthyläthylenharnstoff $C_2H_4[N(C_2H_5)CONH_2]_2$ ⁴⁴) ist das Product der Einwirkung von bromwasserstoffsäurem Aethylenäthyldiamin (s. Bd. I, S. 149) auf cyansaures Silber. Farblose platte Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 124° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien wird er gespalten in Aethylenäthyldiamin, Kohlensäure und Ammoniak. Mit Platinchlorid giebt er ein in Alkohol leicht lösliches Doppelsalz $(C_8H_{18}N_4O_2, HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

3) β -Diäthyläthylenharnstoff $C_2H_4[NHCONH(C_2H_5)]_2$ entsteht durch Vereinigung von Aethylenharnstoff mit 2 Mol. Cyansäureäthyläther; verfilzte Krystallnadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol kaum löslich, schmilzt bei 201° ohne Zersetzung, verbindet sich weder mit Salzsäure noch mit Platinchlorid und giebt bei der Zersetzung mit Alkalien Aethylenharnstoff, Aethylamin und Kohlensäure.

4) Phenylharnstoff⁴⁸) $C_6H_4(NHCONH_2)_2$ bildet sich bei der Digestion von cyansaurem Kalium mit salzsäurem Phenylharnstoff, und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus verdünnten Säuren gereinigt; in heissem Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich, schmilzt erst über 300°.

5) Das Dimethylparaphenyldiamin verhält sich gegen Cyansäure und beim Erhitzen mit Harnstoff wie eine Monaminbase. Binder⁶¹) erhielt beim Zusammenbringen von schwefelsäurem Dimethylparaphenyldiamin $[NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]$ mit cyansaurem Kalium einen einfach substituirten Harnstoff $NH_2CONH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, den Dimethylparaphenyldiaminmonoharnstoff. Dieser Körper krystallisirt in langen weissen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind und bei 179° schmelzen; er verbindet sich mit Schwefelsäure und Salzsäure, und giebt mit Platinchlorid ein in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz. Beim Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Dimethylparaphenyldiamin auf 130° bis 150° erhielt Binder den Dimethylparaphenyldiamindiharnstoff $N(CH_3)_2 - C_6H_4 - NH - CO - NH - C_6H_4 - N(CH_3)_2$; lange feine Nadeln, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen; er ist unlöslich in Wasser, und kann aus kochendem Aether umkrystallisirt werden. Mit Schwefelsäure giebt er ein in Wasser lösliches Salz $C_{17}H_{22}N_4O, H_2SO_4$, kleine farblose Blättchen. Das salzsaure Salz $C_{17}H_{22}N_4O, 2 HCl$ ist in Wasser sehr leicht löslich und wird aus der concentrirten Lösung durch Alkohol und Aether als krystallinisches Pulver gefällt.

6) Toluylenharnstoffe: 1. $C_7H_6(NHCONH_2)_2$ entspricht in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten dem Aethylen- und Phenylharnstoff. Er entsteht bei der Digestion von schwefelsäurem Toluylenharnstoff mit cyansaurem Kalium⁴⁹) und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cyansäure-Toluylenäther⁵⁰). Glänzende Krystallschuppen, die bei 220° schmelzen, in Alkohol kaum, in heissem Wasser schwer löslich sind, und sich mit Salzsäure und Salpetersäure verbinden. Beim Erhitzen dieses Toluylenharnstoffs mit Jodäthyl auf 110° entsteht ein Diäthyltoluylenharnstoff⁵⁰) $C_7H_6[NHCONH(C_2H_5)]_2$, der bei 175° schmilzt. Ein zweiter

Toluylenharnstoff $C_7H_6 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ ⁴⁹), der sich nur von 1 Mol. Harnstoff ableitet,

entsteht neben dem schon beschriebenen bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf schwefelsäures Toluylenharnstoff; kleine Nadeln, die bei 112° schmelzen und in Alkohol und Aether löslich sind.

b. Harnstoffe mit Aldehyden (condensirte Harnstoffe) (Schiff⁴⁵).

Die Aldehyde besitzen eine grosse Fähigkeit mit Harnstoff unter Wasserzutritt sich zu vereinigen. Je nach den Bedingungen und den Mengen der auf einander wirkenden Substanzen entstehen dabei Harnstoffe, die zum Theil durch Zusammentritt einer grösseren Anzahl von Molekülen sehr complicirt zusammengesetzt sind.

Im einfachsten Falle, für welchen bis jetzt nur ein Beispiel im Aethylen-

harnstoff vorliegt, tritt 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Harnstoff unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zusammen: $C_2H_4O + CON_2H_4 = CON_2H_2(C_2H_4) + H_2O$, häufiger verbindet sich 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Harnstoff unter Elimination von 1 Mol. Wasser: $C_nH_mO + 2(CON_2H_4) = C_nH_m(NHCONH_2)_2 + H_2O$, oder es treten 2 Mol. Aldehyd mit 3 Mol. Harnstoff unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zusammen, oder 3 Mol. Aldehyd gehen unter Austritt von 3 Mol. Wasser mit 4 Mol. Harnstoff in Vereinigung.

Die Mannigfaltigkeit der aus Aldehyden entstehenden zusammengesetzten (condensirten) Harnstoffe ist aber hiermit noch nicht erschöpft; Schiff hat Verbindungen beschrieben, die bis 12 Harnstoffreste enthalten. Die Entstehung dieser Harnstoffe lässt sich durch die allgemeine Gleichung ausdrücken: $xCON_2H_4 + yC_nH_mO - yH_2O$. Schiff hat diese Körper als condensirte Harnstoffe (Ureide*) bezeichnet und je nach der Zahl der in Reaction getretenen Harnstoffmoleküle unterschieden. Im Folgenden sind diese Körper als Diharnstoffe, Di^(R)-Triharnstoffe, Tri^(R)-Tetraharnstoffe u. s. f. bezeichnet.

1) Acetylenharnstoff $C_2H_2(CONH_2)_2$ ⁴²⁾. Bei 100° löst das Glyoxal leicht sein doppeltes Gewicht an Harnstoff auf, nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Wasser krystallinischer Acetylenharnstoff ab. Eine reichlichere Ausbeute erhält man, wenn man 1 Thl. Glyoxal mit 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wasser löst und einige Tropfen starke Salzsäure hinzufügt; die Flüssigkeit erstarrt nach etwa einer halben Stunde zu einem Brei von weissen Krystallen, wovon sich noch mehr bilden, wenn man das Filtrat einige Wochen lang in gelinder Wärme stehen lässt. Der Acetylenharnstoff krystallisirt in langen weissen Nadeln, die in 330 Thln. Wasser von 15°, in heissem Wasser viel leichter löslich sind.

Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt in der Lösung desselben einen weissen Niederschlag. Kalt gesättigtes Barytwasser bewirkt bei Siedhitze keine Zersetzung; beim Kochen mit heiss gesättigter Barytlösung wird langsam Ammoniak entwickelt, zugleich entsteht Bariumcarbonat und Bariumoxalat. Nach Schiff entstehen bei der Einwirkung von Glyoxal mehrere Harnstoffe; Böttinger⁴³⁾ erhielt nur einen Acetylenharnstoff, der durch färbende Substanzen zuweilen verändert erschien.

2) Acryldiharnstoff $C_3H_4(CON_2H_3)_2$ entsteht bei der Einwirkung von wässrigem Acrolein auf Harnstoff, feine weisse Nadeln.

3) Der Aethylidenharnstoff^{44) 46)} $CON_2H_2(C_2H_4)$ entsteht beim Erwärmen von reinem Aldehyd mit Harnstoff auf 100° oder wenn man eine concentrirte Lösung von Harnstoff in Alkohol mit Aldehyd vermischt und 24 Stunden stehen lässt. Feine Nadeln, die bei 154° schmelzen und bei 160° sich zersetzen, in Wasser und Aether kaum, in Alkohol nur wenig löslich. Der Aethylidenharnstoff zersetzt sich mit etwas concentrirten Säuren schon in der Kälte in seine Componenten; Salpetersäure scheidet sogleich Harnstoffnitrat ab. Er besitzt keine basischen Eigenschaften und verbindet sich nicht mit Platinchlorid.

4) Dichloräthylidenharnstoff (Schiff⁴⁵⁾ $CON_2H_2(C_2H_2Cl_2)$ erhielt Schiff aus Dichloraldehyd und Harnstoff in Form kleiner weisser Nadeln, die ebenso schwer löslich sind wie der Aethylidenharnstoff; zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen, dabei sublimiren Ammoniaksalze, zugleich entweicht Wasserdampf und viel Chlorcyan.

5) Chloral verbindet sich mit Harnstoff ohne Wasseraustritt in zwei Verhältnissen⁴⁷⁾: $C_2HCl_3O, CO N_2H_4$ und $2(C_2HCl_3O), CO N_2H_4$. Die erste Verbindung entsteht auf Zusatz von Chloral zu überschüssiger concentrirter Lösung von Harnstoff; sie schmilzt bei 150° unter Zersetzung und löst sich in Wasser und Alkohol leicht in der Hitze, schwer in der Kälte. Die zweite Verbindung erhält man, wenn man eine concentrirte Harnstofflösung mit überschüssigem Chloral versetzt, oder wenn man Chloral und Harnstoff auf 100° erwärmt. Kleine sechsseitige Tafeln oder Nadeln, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen, selbst in heissem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

6) Anisodiharnstoff⁴⁸⁾ $C_8H_8O(NHCONH_2)_2$. Concentrirte wässrige Harnstofflösung wird mit Anisaldehyd und einigen Tropfen Essigsäure versetzt; nach 8 bis 10 Tagen erstarrt die Flüssigkeit zu einer gelblichen blätterigen Krystallmasse; derselbe wird durch Wasser, noch leichter durch Alkalien zersetzt. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Anisaldehyd bis zum Schmelzen des letzteren erhält man den Dianisotriharnstoff $(C_8H_8O)_2(CO N_2H_3)_3$.

*) Die Bezeichnung Ureide ist hier und im Folgenden nur für die zusammengesetzten Harnstoffe mit Säureradicalen gebraucht.

7) Benzylidendiarnstoff (Benzodiharnstoff⁴⁵) $C_6H_5CH(NHCO NH_2)_2$. Weisses, in Wasser und Aether unlösliches, in Weingeist lösliches Krystallpulver, entsteht allmählig in kleinen verfilzten Nadeln, wenn man eine alkoholische etwas verdünnte Harnstofflösung mit Bittermandelöl vermischt; schmilzt bei etwa 195⁰ und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Cyanursäure, Ammoniak und Hydrobenzamid. Dibenzylidetriarnstoff⁴⁵) ($C_7H_6)_2(CO N_2 H_3)_3$ entsteht beim Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff. Tribenzylidendiarnstoff ($C_7H_6)_3(CO N_2 H_3)_4$ entsteht beim Erwärmen von Benzylidendiarnstoff mit Benzaldehyd, nicht krystallinisch, schmilzt gegen 240⁰. Dieser Körper hat die Zusammensetzung des von Laurent und Gerhardt beschriebenen „Benzoylureids“; Schiff hält letzteren für ein Gemenge mehrerer Polyharnstoffe.

8) Oeananthodiharnstoff⁴⁵) $C_7H_{14}(CO N_2 H_3)_2$ entsteht in kleinen weissen Nadeln, wenn man eine mässig concentrirte alkoholische oder wässrige Harnstofflösung mit Oeanthaldehyd vermischt; schmilzt bei 166⁰ unter beginnender Zersetzung. Diönanthotriarnstoff ($C_7H_{14})_2(CO N_2 H_3)_3$ erhält man, wenn man Harnstoff mit kleinen Mengen Oeanthaldehyd zerreibt; leichtes Krystallpulver, schmilzt bei 162⁰. Schiff hat ferner einen Triönanthotetraharnstoff, einen Pentönanthohexaharnstoff und endlich eine Verbindung beschrieben, die einer Condensation von 12 Harnstoffmolekülen mittelst der Reste von 11 Oeanthaldehydmolekülen entsprechen würde.

Beim Erwärmen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Oeanthodiharnstoff mit Benzaldehyd erhielt Schiff den Diönanthobenzotetraharnstoff ($C_{25}H_{44}N_8O_4$).

9) Salicyldiharnstoff (Schiff⁴⁵) $C_7H_6O(CO N_2 H_3)_2 + H_2O$ entsteht in kleinen Nadeln, wenn wässrige Harnstofflösung mit Salicylaldehyd vermischt wird; unlöslich in Aether, sehr wenig in Wasser, etwas mehr in Alkohol löslich. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure; er giebt mit Kupfer eine grüne krystallinische Verbindung, die durch Säuren leicht zerlegt wird. Salicylaldehydäthyläther ($C_2H_5O.C_6H_4.CO H$) giebt mit einer concentrirten wässrigen Harnstofflösung Aethylsalicyldiharnstoff $C_{11}H_{16}N_4O_3 + H_2O$. Disalicyltriharnstoff ($C_7H_6O)_2(CO N_2 H_3)_3$; glasige Masse oder kleine gelbe Nadeln, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Salicylaldehyd; er ist sehr leicht zersetzlich und giebt mit Kupferacetat ein olivengrünes Krystallpulver; Blei-, Silber- und Quecksilberacetat bewirken in der alkoholischen Lösung weisse oder gelbliche Niederschläge.

3. Harnstoffe, welche Reste ein- und zweibasischer Säuren enthalten.

a. Die Ureide der einbasischen Säuren entstehen im Allgemeinen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff^{1) 2)}.

1) Acetylharnstoff (Acetureid) $CON_2H_3(C_2H_5O)$ bildet sich unter Erwärmung und Abspaltung von Salzsäure, wenn Harnstoff mit Acetylchlorür übergossen wird; wenn die Reaction beendet ist erwärmt man auf 120⁰, um das überschüssige Chloracetyl zu entfernen, und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol um; der Acetylharnstoff lässt sich auch darstellen durch Erhitzen von Harnstoff und Essigsäureanhydrid bis zum Siedepunkt des letzteren; durch Zusatz von Wasser wird der gebildete Acetylharnstoff abgeschieden. Derselbe entsteht auch bei der Behandlung von Acetylsulfoharnstoff mit Cyanquecksilber³⁾. Er krystallisirt in lan-

Zusammengesetzte Harnstoffe, welche Säureradiale enthalten: ¹⁾ Zinin, J. pr. Chem. 62, S. 355. — ²⁾ Geuther, Scheitz u. Marsh, Zeitschr. Chem. 1868, S. 299; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 687. — ³⁾ Nencki u. Leppert, Dt. chem. Ges. 6, S. 905. — ⁴⁾ Moldenhauer, Ann. Ch. Pharm. 94, S. 100. — ⁵⁾ Dt. chem. Ges. 8, S. 1181. — ⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 130, S. 129; Dt. chem. Ges. 8, S. 612. — ⁷⁾ Dt. chem. Ges. 5, S. 1011; 6, S. 1015. — ⁸⁾ Baeyer, Ann. Ch. Pharm. 130, S. 129. — ⁹⁾ Hofmann, Dt. chem. Ges. 4, S. 262. — ¹⁰⁾ Compt. rend. 76, p. 640. — ¹¹⁾ Clermont, Compt. rend. 78, p. 848. — ¹²⁾ Meldola u. Tommasi, Chem. Soc. J. [2] p. 404; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 799. — ¹³⁾ J. pr. Chem. [2] 5, S. 35. — ¹⁴⁾ Dt. chem. Ges. 8, S. 221. — ¹⁵⁾ Conrad, J. pr. Chem. [2] 9, S. 300. — ¹⁶⁾ Pike, Dt. chem. Ges. 6, S. 1104. — ¹⁷⁾ Urech, Ann. Ch. Pharm. 164, S. 250. — ¹⁸⁾ Urech, Ann. Chem. 165, S. 99. — ¹⁹⁾ Urech, Dt. chem. Ges. 6, S. 1113. — ²⁰⁾ Heintz, Ann. Chem. 169, S. 120. — ²¹⁾ Salkowski, Dt. chem. Ges. 6, S. 744, 1191, 1312. — ²²⁾ Ann. ch. phys. [5] 11, p. 358; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 716. — ²³⁾ Huppert, Dt. chem. Ges. 6, S. 1278. — ²⁴⁾ Compt. rend. 83, p. 62. — ²⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 159, S. 349. — ²⁶⁾ Compt. rend. 79, p. 526, 1304, 1478; Jahresber. d. Chem. 1874, S. 801.

gen seidglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind; er schmilzt bei 112° ⁴⁾ und zerfällt bei höherer Temperatur (über 200°) in Acetamid und Cyanursäure. Der Acetylharnstoff verbindet sich nicht mit Säuren und wird auch durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht gefällt.

2) Acetylphenylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ erhielt M'Creath ⁵⁾ bei mehrstündigem Erhitzen von Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid neben Acetanilid und beim Erhitzen von Phenylharnstoff mit Essigsäureanhydrid; er krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung in schönen Nadeln, die bei 183° schmelzen.

3) Acetyldiphenylharnstoff ⁵⁾ $\text{CON}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ entsteht beim Erhitzen von Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid auf 150° ; Krystallblätter, die bei 115° schmelzen.

4) Bromacetylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO})$ erhielt Baeyer ⁶⁾ durch Vermischen von 3 Thln. Harnstoff mit 5 Thln. Bromacetyl bromür und Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Weingeist; er bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Kochen mit Wasser oder Alkalien zersetzt werden. Durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak bei 100° erhält man Hydantoin und Bromammonium, die durch kaltes Wasser von einander getrennt werden. Nach Mulder ⁷⁾ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff ein bei 195° bis 200° schmelzender Körper, den Mulder ⁷⁾ Diglycolamidosauretriuramid $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$ nennt; neben diesem soll sich auch Triglycolamidosauretriuramid $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6$ bilden. Die von Mulder beobachteten Körper scheinen sich zu bilden, wenn ungenügende Mengen von alkoholischem Ammoniak auf den Bromacetylharnstoff einwirken, so dass nicht völlige Lösung desselben erfolgt ⁶⁾.

5) Tribromacetylharnstoff ⁸⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{Br}_3\text{O})$ entsteht bei der Zersetzung der Dibrombarbitursäure mit Barytwasser und bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf eine wässrige Lösung von Bibrombarbitursäure (s. Bd. I, S. 953); krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die bei 148° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder essigsauren Alkalien zerfällt er in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform; mit Ammoniak liefert er unter Abspaltung von Bromoform Biuret ⁸⁾ ⁹⁾.

6) Chloracetylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO})$ erhielt Tommasi ¹⁰⁾ durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Harnstoff und Chloracetylchlorür; er krystallisirt in dünnen farblosen Nadeln, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser.

7) Trichloracetylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O})$ entsteht beim Kochen von Harnstoff mit Trichloracetylchlorid ¹¹⁾ und beim Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid ¹²⁾. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt er in seidglänzenden Nadeln, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen; auch kochendes Wasser wirkt schon zersetzend ein.

8) Diacetylharnstoff (Carbonyldiacetamid) $\text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ erhielt Schmidt ¹³⁾ durch einstündiges Erwärmen von Acetamid mit Kohlenoxychlorid in einer geschlossenen Röhre. Beim Öffnen des Rohres entweicht unter starkem Druck Kohlensäure und Chlorwasserstoff; der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt; er bildet nadelförmige Krystalle, welche sich langsam in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol lösen, und beim Erhitzen unzersetzt sublimiren.

9) Benzoylharnstoff (Benzureid) $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$. Nach Zinin ¹⁾ erwärmt man Harnstoff und Chlorbenzoyl auf 150° bis 155° . Nach Beendigung der Reaction wird die erkaltete Masse mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt; dünne vierseitige Blättchen, die in Aether und Wasser fast unlöslich sind; er löst sich in der 24fachen Menge siedenden und in der 100fachen Menge kalten Weingeistes. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt er in Benzamid und Cyanursäure. Meta nitrobenzoylharnstoff $\text{CON}_2\text{H}_3[\text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}]$ erhielt Griess ¹⁴⁾ bei der Einwirkung von Metanitrobenzoylchlorid auf Harnstoff in rhombischen Tafeln und führte ihn durch Reduction mit Schwefelammonium in den Metaamidobenzoylharnstoff über, der mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz liefert; das letztere giebt mit Platinchlorid eine in Nadeln oder Tafeln krystallisirende Doppelverbindung.

10) Dibenzoylharnstoff ¹³⁾ $\text{CON}_2\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Benzamid mit Kohlenoxychlorid auf 160° bis 170° ; das Reactionsproduct wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet seidglänzende verfilzte Nadeln, welche beim Erhitzen unzersetzt sublimiren.

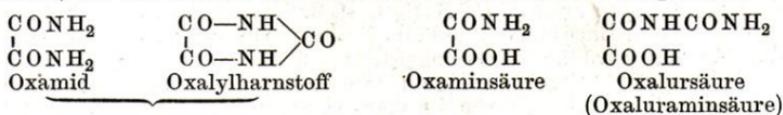
11) Butyrylharnstoff ¹⁾ ⁴⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$ wird dargestellt wie der Acetyl-

harnstoff und krystallisirt in Schuppen und Blättchen, die in heissem Wasser sich lösen und bei 176° schmelzen.

12) Formylharnstoff²⁾ $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{HCO})$ bildet sich beim Erhitzen von Ameisensäure mit Harnstoff; kleine Krystalle, die in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich sind und bei 150° schmelzen. Der Formylharnstoff löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung.

13) Der Valerylharnstoff^{1) 4)} $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})$ krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Nadeln, die bei 191° schmelzen, und ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich.

b. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Reihen von zusammengesetzten Harnstoffen, die den Amidn derselben und den Aminsäuren entsprechen:



Ausserdem können die Radicale zweibasischer Säuren auch mit 2 Molekülen Harnstoff zusammentreten, wie im Carbonyldiharnstoff $\text{CO}(\text{NHCONH}_2)_2$. Diese letzteren Verbindungen sind analog dem Aethylenharnstoff zusammengesetzt und entstehen bei der Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Harnstoff.

1) Carbonyldiharnstoff¹³⁾ $\text{CO}(\text{NHCONH}_2)_2$ erhielt Schmidt bei zweitägigem Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Kohlenoxychlorid bei 100°; das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und in viel kochendem Wasser umkrystallisirt. Er bildet kleine Nadeln und ist in kaltem Alkohol und Wasser fast unlöslich. Beim schnellen Erhitzen zerfällt er in Ammoniak und Cyansäure; beim Kochen mit Aetzalkalien liefert er Ammoniak und Cyanursäure. Er verhält sich indifferent gegen Säuren, Basen und Salze; nur salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt in der heissen Lösung des Carbonyldiharnstoffs einen voluminösen krystallinischen Niederschlag von Carbonyldiharnstoff-Quecksilberoxyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + \text{HgO}$.

2) Das der Carbaminsäure entsprechende Harnstoffderivat der Kohlensäure ist die Allophansäure (s. Bd. I, S. 291).

3) Malonylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ (Barbitursäure) s. Bd. I, S. 946.

4) Mesoxalylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (Alloxan) s. Bd. I, S. 295.

5) Mesoxalursäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ (Alloxansäure) s. Bd. I, S. 298.

6) Oxalylharnstoff $\begin{array}{c} \text{CONH} \\ | \\ \text{CONH} \end{array} \text{CO}$ (Parabansäure) s. Art. Harnsäure.

7) Oxalursäure $\begin{array}{c} \text{CONHCONH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ s. Art. Harnsäure.

8) Succinyldiharnstoff¹⁵⁾ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}(\text{NHCONH}_2) \\ \text{CO}(\text{NHCONH}_2) \end{array}$ entsteht beim Erwärmen von Succinylchlorid und Harnstoff auf 60° bis 70° unter energischer Reaction; weisses voluminöses Pulver, in Alkohol und Wasser fast unlöslich.

9) Succinursäure¹⁵⁾ $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO}(\text{NHCONH}_2) \\ \text{COOH} \end{array}$ bildet sich beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff auf 120° bis 130°. Die Succinursäure krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Wasser ziemlich löslich sind, und bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Die Salze mit Alkalien sind leicht löslich, das Quecksilber- und das Silbersalz sind unlöslich.

10) Tartronylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (Dialursäure) s. Art. Harnsäure.

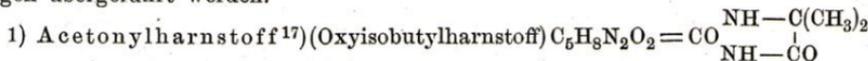
4. Harnstoffe, welche die Reste von Oxysäuren enthalten.

a. Von den einbasischen Oxysäuren können zwei Reihen zusammengesetzter Harnstoffe abgeleitet werden. Die Verbindungen der ersten Reihe enthalten an Stelle der alkoholischen Hydroxylgruppe der Oxysäure einen Harnstoffrest und sind starke einbasische Säuren, die Griess wegen ihrer Analogie mit den Amidosäuren Uramidosäuren genannt hat. Sie werden im Allgemeinen in ähnlicher Weise gewonnen wie die zusammengesetzten Harnstoffe mit Alkoholradicalen, nämlich durch Einwirkung von Cyansäure auf Amidosäuren; sie bilden sich zum

Theil auch beim Erhitzen von Harnstoff mit Amidosäuren. Die der Glycolsäure entsprechende Verbindung ist die Hydantoinsäure: $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NHCH}_2\text{COOH} \end{matrix}$.

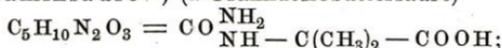
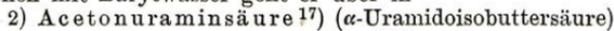
In sehr naher Beziehung zu den Uramidosäuren steht eine zweite Reihe von Verbindungen, die man auffassen kann als Harnstoffe, in denen zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen Rest einer Oxysäure ersetzt sind. So z. B. entspricht der Hydantoinsäure das Hydantoin $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHCH}_2 \\ | \\ \text{NHCO} \end{matrix}$ (Glycolylharnstoff).

Das Hydantoin und die analog zusammengesetzte Verbindung besitzen neutrale Eigenschaften. Zum Theil gehen dieselben unter Wasseraufnahme leicht in die entsprechenden Uramidosäuren über, andererseits können auch umgekehrt die letzteren unter Wasserabspaltung in die dem Hydantoin entsprechenden Verbindungen übergeführt werden.



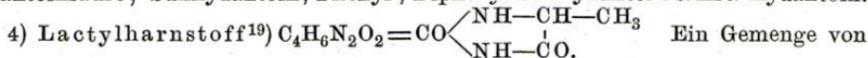
entsteht, wenn Cyankalium, welches cyansaures Kalium enthält, mit Aceton überschichtet und allmählig rauchende Salzsäure zugefügt wird; nach vollendeter Umsetzung filtrirt man von den ausgeschiedenen Salzen ab und verdunstet zur Krystallisation. Durch Auflösen in Aether wird der so erhaltene Acetonylharnstoff vom Chlorkalium befreit und weiter durch Sublimation gereinigt. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in grossen glänzenden Prismen; er schmilzt bei 175° , sublimirt aber schon unterhalb dieser Temperatur in langen Nadeln. Beim Verdunsten der mit Silbernitrat versetzten Lösung krystallisirt eine Doppelverbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + \text{AgNO}_3$ in grossen Prismen aus. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung von Acetonylharnstoff mit frisch gefälltem Silberoxyd wird Silberacetonylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_2$ als weisses schwer lösliches Krystallpulver gebildet, der durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure gereinigt wird.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° bis 160° liefert der Acetonylharnstoff Salmiak, Kohlensäure und salzsaure Amidoisobuttersäure. Beim Kochen mit Barytwasser geht er über in



diese entsteht auch bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf schwefelsaure α -Amidoisobuttersäure; sie ist in Wasser und in Alkohol leicht, dagegen nicht in Aether löslich. Das Silbersalz ist in Wasser etwas schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim längeren Erhitzen auf 130° bis 140° geht sie durch Wasserabspaltung in Acetonylharnstoff über.

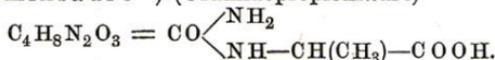
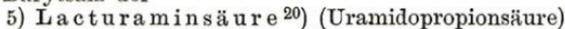
3) Hydantoin, Hydantoinsäure, Aethylhydantoin, Methylhydantoin, Methylhydantoinsäure, Phenylhydantoin, Phenylhydantoinsäure, Tolylyhydantoin, Tolylyhydantoinsäure; Sulphydantoin, Phenyl-, Diphenyl-Sulphydantoin s. Art. Hydantoin.



Aldehydammoniak, Cyankalium und cyansaurem Kalium wird mit Salzsäure versetzt, nach Beendigung der Reaction eingedampft, und mit Alkohol, der etwas Aether enthält, ausgezogen; nach dem Verdunsten des Alkohols krystallisirt der Lactylharnstoff allmählig. Heintz²⁰⁾ erhielt den Lactylharnstoff bei der Bereitung von Alanin aus Aldehydammoniak und käuflichem Cyankalium als Nebenproduct. Derselbe entsteht ferner beim Erhitzen der Lacturaminsäure auf 140° ¹⁸⁾.

Der Lactylharnstoff löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether; er krystallisirt in rhombischen Prismen mit 1 Mol. Wasser; wasserfrei schmilzt er bei 140° (Heintz) und sublimirt bei etwa 160° ; mit Silberoxyd liefert er bei Gegenwart von Wasser eine unlösliche Verbindung, $\text{C}_4\text{H}_5\text{AgN}_2\text{O}_2$, die in Ammoniak löslich ist.

Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat auf 130° bis 145° zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Alanin; beim Kochen mit Barytwasser giebt er das Barytsalz der



Diese Säure entsteht auch bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf schwefelsaures Alanin. Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist in Wasser und kaltem Alkohol etwas schwer löslich, und schmilzt bei 155° . Das

Barytsalz wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung amorph gefällt. Das Kupfersalz ist gleichfalls in Wasser löslich. Das Bleisalz $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$ krystallisirt in farblosen Krusten. Das Silbersalz ist wasserfrei und krystallisirt in Nadeln, die in Wasser nicht ganz leicht löslich sind.

6) Die Uramidobenzoësäuren und Derivate sind Bd. I, S. 1063 beschrieben worden.

7) Die Uramidocaprone Säure $C_7H_{14}N_2O_3$ bildet sich nach Huppert²³⁾ beim Schmelzen von Harnstoff mit Leucin; krystallisirt in Nadeln.

8) Uramidoisäthionsäure²¹⁾ (Taurocarbaminsäure) $C_3H_8N_2SO_4$

$= CO \begin{cases} NH_2 \\ NH-CH_2-CH_2-SO_2OH. \end{cases}$ Tritt nach Salkowski im Harn nach dem

Genuss von Taurin auf und bildet sich beim Eindampfen einer mit cyansaurem Kali vermischten Taurinlösung; in geringerer Menge entsteht sie auch beim Zusammenschmelzen von Taurin mit Harnstoff. Sie krystallisirt in glänzenden quadratischen Blättchen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Das Barytsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen stark glänzenden rhombischen Tafeln, die zu Krystalldrusen vereinigt sind. Das Silbersalz bildet strahlige Büschel. Beim Erhitzen mit heiss gesättigtem Barytwasser auf 130^0 bis 140^0 spaltet sie sich in Taurin, Kohlensäure und Ammoniak.

b. Zweibasische Oxysäuren. Zusammengesetzte Harnstoffe, welche einen Rest der Aepfelsäure enthalten, hat Grimaux²²⁾ dargestellt.

Aepfelsäureharnstoff (*Acide malylurétique*, Malylureidsäure) $C_5H_6N_2O_4$

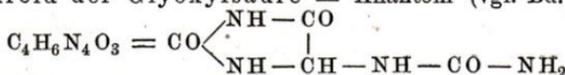
$= CO \begin{cases} NH-C_2H_3COOH \\ NH-CO \end{cases}$ entsteht bei der Zersetzung des Amids des Aepfelsäure-

harnstoffs durch Kochen mit Salzsäure; er krystallisirt in glänzenden Prismen, die sich in 4 Thln. kochenden Wassers lösen, in Alkohol unlöslich sind; er schmilzt unter Zersetzung bei 215^0 bis 220^0 . Die Salze sind löslich mit Ausnahme des Silbersalzes. Das Amid des Aepfelsäureharnstoffs ($C_5H_7N_3O_3$) erhielt Grimaux durch 12stündiges Erhitzen von Harnstoff und Asparagin bei 125^0 ; es krystallisirt in glänzenden Rhomboëdern, in kaltem Wasser ist es kaum, in siedendem Wasser etwas leichter löslich; die Krystalle schmelzen bei 230^0 bis 235^0 unter Zersetzung.

Bei der Einwirkung von Brom auf Aepfelsäureharnstoff erhielt Grimaux verschiedene Verbindungen. Wird Aepfelsäureharnstoff mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 100^0 erwärmt, so entsteht hauptsächlich eine Verbindung $C_9H_6Br_6N_4O_6$ (*Malolacturile hexabromé*, Grimaux); leichte Blättchen, die bei 250^0 unter Zersetzung schmelzen und in 35 Thln. heissem Wasser löslich sind; Alkalien bewirken schon in der Kälte Zersetzung, indem Brommetall und oxalsaures Salz gebildet wird. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff geht das „*Malolacturile hexabromé*“ in eine unlösliche Verbindung $C_9H_4Br_4N_4O_5$ über, die auch bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf den Aepfelsäureharnstoff neben der ersten Verbindung entsteht und aus der Mutterlauge derselben gewonnen werden kann. Ausser diesen beiden entsteht in kleinerer Menge noch ein dritter Körper $C_8H_5BrN_4O_4$, der sehr leicht löslich ist. Beim Erhitzen von Brom und Aepfelsäureharnstoff erhielt Grimaux hauptsächlich eine Verbindung $C_4H_4Br_2N_2O_3$ (*Hydromalonylurée dibromée*); glänzende Krystalle, die in 4 bis 5 Thln. heissem Wasser löslich sind; ihre Lösung giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag; einige Tropfen Ammoniak erzeugen beim gelinden Erwärmen eine purpurrothe Lösung, die ähnliche Reactionen wie das Murexid zeigt.

5. Harnstoffderivate der Glyoxylsäure und der Brenztraubensäure.

Das Diureid der Glyoxylsäure = Allantoïn (vgl. Bd. I, S. 286)



erhielt Grimaux²⁴⁾ durch 8- bis 10stündiges Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff bei 100^0 ; das Reactionsprodukt wird mit dem vierfachen Gewicht kochenden Alkohols extrahirt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle unterscheiden sich in Nichts von dem aus Harnsäure bereiteten Allantoïn. Die Allantursäure von Pélouze ist nach Grimaux das Ureid der Glyoxylsäure ($C_3H_6N_2O_3$) und die Allantursäure Mulder's²⁵⁾ ($C_7H_{10}N_6O_6$) wäre das Diglyoxylsäure-Triureid.

Aus Brenztraubensäure und Harnstoff erhielt Grimaux²⁶⁾ je nach den Mengenverhältnissen der beiden Substanzen folgende Verbindungen: Pyruvil = Brenztraubensäuredicarbamid $C_6H_8N_4O_3$, Dibrenztraubensäuretricarbamid $C_9H_{12}N_6O_5$,

Dibrenztraubensäuretetra-carbamid $C_{13}H_{16}N_8O_7$ und Tetrabrenztraubensäuretetra-carbamid $C_{16}H_{16}N_8O_8$.

Das Brenztraubensäurecarbamid $C_4H_4N_2O_2$ bildet sich beim Erhitzen von Pyruvil mit concentrirter Salzsäure; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dasselbe als ein weisses unendlich krystallinisches Pulver. Mononitro-brenztraubensäurecarbamid $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$ bildet sich beim Auflösen von Pyruvil in mässig warmer Salpetersäure; glänzende Lamellen von süßem Geschmack; bildet mit Kalk und Baryt lösliche Salze, die Silber- und Bleiverbindungen sind voluminöse Gallerten. Bei der Destillation mit Bromwasser entsteht Brompikrin und Parabansäure.

Brenztraubensäuredicarbamid, Pyruvil $C_5H_8N_4O_3$. 2 Thle. Harnstoff und 1 Thl. Brenztraubensäure werden 1 bis 2 Stunden auf 100^0 erwärmt, das Reactionsproduct wird mit heissem Alkohol gewaschen und aus seinem 10-fachen Gewicht kochenden Wassers umkrystallisirt. Es bildet farblose glänzende rhombische Tafeln, die in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen auf 150^0 bis 160^0 verliert es Wasser und geht in ein Condensationsproduct über. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Oxalsäure, Harnstoff und wahrscheinlich Uvitinsäure. Das Pyruvil ist nach Grimaux das nächste Homologe des Allantoins.

Tribromanhydroypyruvil $C_5H_3Br_3N_4O_2$ entsteht beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Tribrombrenztraubensäure auf 100^0 ; die Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt; leichte Nadeln, die bei 180^0 unter Zersetzung schmelzen, einen scharfen Geschmack besitzen und in heissem Wasser, Alkohol und in Aether löslich sind. Eine ähnliche Verbindung scheint die Dibrombrenztraubensäure zu geben.

Dibrenztraubensäuretricarbamid $C_9H_{12}N_6O_5$ entsteht beim Erwärmen von Pyruvil mit verdünnter Salzsäure und beim Erhitzen von gleichen Theilen Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100^0 ; feine Nadeln, in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer löslich; in Alkalien löst es sich auf und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen als Gallerte gefällt; beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Pyruvil, Harnstoff und Brenztraubensäure oder deren Zersetzungsproducte.

Durch Erhitzen von Pyruvil mit Harnstoff oder bei der Einwirkung von überschüssiger Brenztraubensäure auf Harnstoff erhält man kohlenstoffreichere und stickstoffärmere condensirte Carbamide, amorphe in Wasser unlösliche Substanzen, die in Alkalien leicht löslich sind und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden werden; unter diese Verbindungen gehört das Tribrenztraubensäuretetra-carbamid $C_{13}H_{16}N_8O_7$ und das Tetrabrenzweinsäuretetra-carbamid $C_{16}H_{16}N_8O_8$, das letztere entsteht auch beim längeren Erhitzen des Pyruvils auf 150^0 bis 160^0 .

II. Hydroxylharnstoff ¹⁾

$CH_4N_2O_2 = CON_2H_3(OH)$. Entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Hydroxylamin mit einer möglichst concentrirten Lösung einer äquivalenten Menge von Kaliumcyanat bei niedriger Temperatur; die vom Salpeter abfiltrirte Lösung wird mit dem $1\frac{1}{2}$ - bis 2fachen Volumen Aether versetzt filtrirt und bei gelinder Temperatur eingedampft. Der beim Erkalten des Rückstandes ausgeschiedene Hydroxylharnstoff wird aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln und schmilzt bei 128^0 bis 130^0 unter beginnender Zersetzung. Wird er längere Zeit im Schmelzen erhalten, so tritt reichliche Gasentwicklung ein und der Rückstand besteht alsdann wesentlich aus gewöhnlichem Harnstoff. Der Hydroxylharnstoff löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in kaltem Alkohol. Die Lösung reducirt Silbernitrat langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels; die mit Kupfersalz und etwas Kalilauge versetzte Lösung scheidet Kupferoxydul ab. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Hydroxylharnstoffs intensiv blaviolett gefärbt; die Färbung ist in alkoholischer Lösung ziemlich beständig, in wässriger verschwindet sie bald.

Eine Auflösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol giebt mit alkoholischem Kalium- oder Natriumhydrat farblose Niederschläge, die aus Alkaliverbindungen des Hydroxylharnstoffs zu bestehen scheinen. Mit Bleiacetat erhielt

Hydroxylharnstoff: ¹⁾ Dresler u. Stein, Ann. Ch. Pharm. 150, S. 242. — ²⁾ Hodges, Ebend. 182, S. 214.

Hodges eine krystallinische Doppelverbindung, die auf 2 Atome Blei, 3 Mol. Hydroxylharnstoff und 2 Mol. Essigsäure enthielt²⁾.

Der Hydroxylharnstoff verbindet sich nicht mit Säuren.

III. Biuret.

Allophanamid $C_2H_5N_3O_2 + H_2O, CO \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH-CO-NH_2 \end{matrix}$. Wurde 1847 von

Wiedemann entdeckt; es entsteht beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff und von Harnstoff auf 150° ¹⁾ beim Erwärmen von Allophansäureäther mit wässrigem Ammoniak²⁾ und bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf Amidodicyansäure³⁾ (s. Bd. II, S. 866). Nach A. W. Hofmann²⁾ ist der von Baeyer⁴⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Tribromacetylharnstoff erhaltene und als Isobiuret bezeichnete Körper nicht isomer, sondern identisch mit Biuret. Auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Harnstoff entsteht nach Weith Biuret⁹⁾; dasselbe soll sich ferner beim Erhitzen von allantoxansaurem Kali mit Wasser bilden¹⁰⁾.

Zur Darstellung des Biurets wird Harnstoff auf 150° bis 160° im Oelbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Folge von Cyanursäurebildung sich nicht mehr vollständig löst; die Masse wird alsdann mit Wasser ausgekocht und das anschliessende Biuret wird mehrmals aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt²⁾. Nach Baeyer⁵⁾ ist es zweckmässig den Harnstoff bei Gegenwart von Phenol zu erhitzen, um eine gleichmässigeren Vertheilung der Wärme zu erreichen. Das reine Biuret krystallisirt in langen wohl ausgebildeten Krystallen mit 1 Mol. Wasser, das es bei 100° verliert; aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei; in körnigen Krystallen erhält man es aus Lösungen, die geringe Mengen von Cyanursäure enthalten; es schmilzt bei 190° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Es löst sich in 80 Thln. Wasser von 0° , in 65 Thln. von 15° und in 2,2 Thln. siedenden Wassers. Die wässrige Lösung des Biurets giebt mit Natronlauge und wenig Kupfersulfat eine zwiebelrothe bis carmoisinrothe Farbe; auf Zusatz von mehr Kupfersalz geht die Farbe der Flüssigkeit in Tiefviolett über. Aus einer Lösung von Biuret und Silbernitrat wird durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak Diargentbiuret $C_2H_3Ag_2N_3O_2$ gefällt⁶⁾. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht unter Ammoniak- und Kohlensäureabspaltung Harnstoff⁷⁾. Bei 100° verschluckt das Biuret 17,3 Proc. gasförmige Salzsäure; letztere wird dem Producte durch Wasser vollständig entzogen; leitet man bei 160° bis 170° trockne Salzsäure über Biuret, so tritt Zersetzung ein und es bleibt ein gelblichweisser Rückstand von Salmiak, salzsaurem Guanidin und cyanursaurem Harnstoff⁷⁾. Beim Erhitzen von trockenem Biuret mit Kohlenoxychlorid auf 100° entsteht nach Schmidt Carbonyldibiuret $C_5H_8N_6O_5$, ein lockeres krystallinisches Pulver, dessen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag von Carbonyldibiuret-Quecksilberoxyd $C_5H_8N_6O_5 + 3HgO$ giebt⁸⁾. Das Carbonyldibiuret wird durch weitere Einwirkung von Kohlenoxychlorid bei 140° bis 150° in Cyanursäure umgewandelt. Mit Aldehyden geht das Biuret keine Verbindung ein¹¹⁾.

α -Diphenylbiuret $C_{14}H_{13}N_3O_2$ erhielt Hofmann²⁾ bei der Einwirkung von siedendem Anilin auf Biuret und bei der Zersetzung von Allophansäureäthyläther mit Anilin, dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von geschwefeltem Allophansäureäther mit Anilin¹³⁾; es ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 210° .

β -Diphenylbiuret $C_{14}H_{13}N_3O_2$ entsteht beim Uebergiessen von Phenyldicyanat mit alkoholischem Ammoniak und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in wohl ausgebildeten Prismen erhalten, die bei 165° schmelzen und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind (Hofmann).

Triphenylbiuret $C_{20}H_{17}N_3O_2$ wird bei längerer Digestion von Phenyldicyanat und Anilin gebildet, und krystallisirt aus Alkohol in Prismen, welche dem

Biuret: 1) Wiedemann, Ann. Ch. Pharm. 68, S. 324. — 2) A. W. Hofmann, Dt. chem. Ges. 4, S. 262; Huppert u. Dogiel, Zeitschr. Chem. 1867, S. 691; Dt. chem. Ges. 4, S. 475. — 3) Baumann, Dt. chem. Ges. 8, S. 708. — 4) Jahresber. d. Chem. 1864, S. 636. — 5) Ann. Ch. Pharm. 131, S. 251. — 6) Bonnè u. Goldenberg, Dt. chem. Ges. 7, S. 287. — 7) Finckh, Ann. Pharm. 124, S. 331. — 8) E. Schmidt, J. pr. Chem. [2] 5, S. 35. — 9) Dt. chem. Ges. 10, S. 1743. — 10) Ponomareff, Ebend. 11, S. 2156. — 11) Schiff, Ebend. 11, S. 834. — 12) Ebend. 3, S. 651. — 13) Peitzsch u. Salomon, J. pr. Chem. [2] 7, S. 477. — 14) Dresler u. Stein, Ann. Ch. Pharm. 150, S. 248. — 15) Dt. chem. Ges. 4, S. 250.

Diphenylharnstoff ähnlich sind und bei 147° schmelzen (Hofmann¹⁵). Schiff¹²) erhielt beim Erhitzen von Carbanilidsäureäther einen Körper von der Zusammensetzung des Triphenylbiurets, der bei 105° schmilzt und keine Aehnlichkeit mit der von Hofmann untersuchten Substanz besitzt.

Hydroxylbiuret¹⁴) $C_9N_3H_5O_3$ erhielten Dresler und Stein bei der Einwirkung von schwefelsaurem Hydroxylamin auf cyansaures Kali. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von etwas Aether in mikroskopischen Prismen ausgeschieden, die bei 134° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung des Hydroxylbiurets giebt mit Silbernitrat nach einiger Zeit einen flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und in der ammoniakalischen Lösung in der Kälte allmählig, sofort beim Erhitzen metallisches Silber ausscheidet; auch alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung des Hydroxylbiurets bei gewöhnlicher Temperatur geht es in Hydroxylharnstoff über.

IV. Sulfoharnstoff.

Thioharnstoff, Schwefelharnstoff, $CSN_2H_4 = NH_2CSNH_2$. Wurde 1869 von Reynolds entdeckt. Er bildet sich beim Erhitzen von Schwefelcyanammonium auf 150° bis 170°¹), bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium auf Cyanamid oder Cyanamidsilber²), bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Persulfocycansäure³) und bei der Reduction von Acetylpersulfocycansäure⁴).

Claus⁵) empfiehlt zur Darstellung des Sulfoharnstoffs die Lösung von Rhodan ammonium, welche man bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff erhält (s. Bd. II, S. 887), auf ein kleines Volumen einzudampfen und über freiem Feuer schnell zu erhitzen, bis weisse Dämpfe sich zu entwickeln beginnen; die heisse Masse wird alsdann in Wasser gegossen und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Nach Volhard⁶) ist es zweckmässig Rhodanammonium einige Zeit (1 bis 2 Stunden) lang eben im Schmelzen zu erhalten, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten zu zerreiben, mit circa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes kaltem Wasser anzurühren und abzusaugen, dabei bleibt fast aller Sulfoharnstoff, welcher in der Schmelze enthalten war, ungelöst zurück; er wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Beim Erhitzen des Rhodanammoniums wird immer nur ein Theil desselben in Sulfoharnstoff umgewandelt; längere Dauer des Erhitzens steigert die Ausbeute nicht, weil bei der Temperatur, bei welcher das Rhodanammonium in Sulfoharnstoff umgewandelt wird, auch die entgegengesetzte Reaction stattfindet. Bei längerem Erhitzen des Sulfoharnstoffs auf circa 160° tritt auch noch eine andere Zersetzung desselben ein, die zur Bildung von Rhodanwasserstoff-Guanidin führt (s. Bd. III, S. 520). Volhard erhielt im Maximum durch Erhitzen von Rhodanammonium 19 bis 22 Proc. Sulfoharnstoff.

Der reine Sulfoharnstoff krystallisirt in dicken rhombischen Prismen oder in feinen Nadeln; aus Lösungen, welche noch Rhodanammonium enthalten, erhält man ihn in der Regel in feinen seidenglänzenden Nadeln. Er löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers, in Alkohol ist er leicht, in Aether schwer löslich. Die Lösung reagirt neutral, schmeckt bitter und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Er schmilzt bei 149°. Wird er einige Stunden über den Schmelzpunkt erhitzt, so geht er zum Theil in Rhodanammonium über; Volhard fand, dass nach dreistün-

Sulfoharnstoff: 1) Reynolds, Dt. chem. Ges. 2, S. 44. — 2) Baumann, Ebend. 6, S. 1375; 7, S. 26. — 3) Glutz, Ann. Ch. Pharm. 154, S. 44. — 4) Nencki u. Leppert, Dt. chem. Ges. 6, S. 905. — 5) Ebend. 6, S. 726. — 6) Ebend. 7, S. 92. — 7) Mulder u. Smit, Ebend. 7, S. 1637. — 8) Hofmann, Ebend. 2, S. 605. — 9) Ponomareff, Compt. rend. 78, p. 1486. — 10) Delitsch, J. pr. Chem. [2] 8, S. 240; 9, S. 1. — 11) Dt. chem. Ges. 8, S. 767. — 12) Peitsch, Ebend. 7, S. 896. — 13) Nencki, Ebend. 4, S. 722. — 14) Nencki, Ebend. 6, S. 599; Nencki u. Leppert, Ebend. 6, S. 905. — 15) Pike, Ebend. 6, S. 755, 1107. — 16) Volhard, Ann. Ch. Pharm. 167, S. 383; Maly, Ebend. 168, S. 133. — 17) P. Meyer, Dt. chem. Ges. 10, S. 1965. — 18) Volhard, J. pr. Chem. [2] 9, S. 6. — 19) Reynolds, Jahresber. d. Chem. 1871, S. 733. — 20) Nencki, Dt. chem. Ges. 7, S. 158. — 21) Schiff, Jahresber. d. Chem. 1877, S. 349. — 22) Rathke, Dt. chem. Ges. 11, S. 962. — 23) Claus, Ann. Ch. Pharm. 179, S. 132. — 24) Maly, Dt. chem. Ges. 9, S. 173. — 25) Claus, Ebend. 9, S. 226. — 26) Bernthsen u. Klinger, Ebend. 11, S. 492. — 27) Claus, Ebend. 8, S. 41. — 28) Nencki, Ebend. 7, S. 779. — 29) Bernthsen u. Klinger, Ebend. 12, S. 574.

digem Erhitzen von Sulfoharnstoff auf 160° bis 170° die Schmelze noch 34 Proc. unveränderten Sulfoharnstoff enthielt ⁶⁾. Bei längerem Erhitzen auf 170° bis 180° tritt allmähig vollständige Zersetzung ein unter Bildung von sulfokohlensaurem Ammonium und Rhodanwasserstoffguanidin: $5(\text{CSN}_2\text{H}_4) = 2\text{CNSH}(\text{CH}_5\text{N}_3) + \text{CS}_8(\text{NH}_4)_2$ ^{6) 10)}.

Auch beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 140° wird der Schwefelharnstoff in Rhodanammonium zurückverwandelt ¹⁾. Salpetrige Säure oder Salpetersäure-Aether bewirken in der Kälte dieselbe Umwandlung, dabei treten gleichzeitig weitere Zersetzungsproducte auf: Stickstoff, Stickoxyd und Persulfocyan ⁵⁾.

Mit Kaliumhydroxyd, Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt liefert er Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, im ersten Falle auch etwas Schwefelcyanalkalium ¹⁾.

Siedende Salpetersäure oxydirt den Schwefel des Sulfoharnstoffs leicht zu Schwefelsäure; unterchlorigsaurer Salze entwickeln Stickstoff; eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat macht gleichfalls Stickstoff frei und oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäure ¹⁾.

Bei der Elektrolyse einer angesäuerten Lösung von Sulfoharnstoff wird Blausäure und Ammoniak gebildet ⁷⁾.

Wird die alkoholische oder wässrige nicht zu concentrirte Lösung in der Kälte mit Quecksilberoxyd behandelt, so entsteht unter Bildung von Schwefelquecksilber Cyanamid ^{2) 5)}. Digerirt man dagegen Sulfoharnstofflösung mit überschüssigem Quecksilber- oder Bleioxyd und verdunstet das Filtrat zur Trockne, so erhält man nur Dicyandiamid ⁸⁾. Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs findet auch statt beim Kochen seiner Lösungen mit essigsäurem Blei, Cyanquecksilber, oder Silbersalzen.

Bei der Einwirkung von Silberharnstoff auf eine Lösung von Sulfoharnstoff entsteht Cyanamid, Schwefelsilber und Harnstoff ⁹⁾.

Eine ammoniakalische Lösung von Silber entschwefelt den Sulfoharnstoff in der Kälte augenblicklich. Volhard benutzt zur quantitativen Bestimmung des Sulfoharnstoffs eine $\frac{1}{10}$ Silberlösung, die so lange der ammoniakalischen Lösung des Sulfoharnstoffs zugesetzt wird, als noch Abscheidung von Schwefelsilber erfolgt ⁶⁾.

Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff entsteht nach Letnii ¹¹⁾ jodwasserstoffsäures Aethylguanidin.

Aethylloxalsäurechlorid wirkt energisch auf Sulfoharnstoff ein; unter Entwicklung von Salzsäure und einem brennbaren Gase entsteht ein gut krystallisirender Körper $\text{C}_4\text{O}_2\text{SN}_2\text{H}_8$ ¹²⁾.

Wird Alloxan mit Sulfoharnstoff in alkoholischer Lösung auf 100° erwärmt, so entsteht neben schwefeliger Säure und Kohlensäure, Sulfopseudoharnsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{S}\text{O}_3$ ¹³⁾.

Essigsäureanhydrid erzeugt beim gelinden Erwärmen Acetylsulfoharnstoff ¹⁴⁾; bei der Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Benzoylsulfoharnstoff ¹⁵⁾.

Beim Erwärmen von Chloressigsäure und Sulfoharnstoff wird salzsaures Sulhydantoin (Glycolylsulfoharnstoff) gebildet ¹⁶⁾. Chloressigsäureäther bewirkt dieselbe Reaction in der Kälte. Beim Erwärmen von Chloracetanilid und Sulfoharnstoff entsteht Sulhydantoin und Phenylsulhydantoin ¹⁷⁾. Beim Erhitzen von Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff bei Gegenwart von Wasser wird Senfölessigsäure gebildet ¹⁸⁾.

Beim Erwärmen mit Aldehyd entsteht Aethylidensulfoharnstoff ¹⁹⁾; beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Aldehydammoniak wird eine Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs gebildet ²⁰⁾. Mit Glyoxal verbindet sich der Sulfoharnstoff zu einer krystallinischen Verbindung ²¹⁾. Bei der Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid oder von Phosphorsuperchlorid entsteht geschwefeltes Dicyandiamid ²²⁾.

Salze des Sulfoharnstoffs.

1) Jodwasserstoffsäurer Sulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HJ}$ wird bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Persulfocyanensäure gebildet und krystallisirt aus heissem Wasser in wachsartigen tafelförmigen Platten ³⁾.

2) Salpetersaurer Sulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ krystallisirt, wenn eine fast gesättigte wässrige Lösung des Sulfoharnstoffs in der Kälte mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. versetzt wird ¹⁾.

3) Salzsauren Sulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ erhielt Glutz ³⁾ durch Zersetzung des Zinndoppelsalzes des salzsauren Sulfoharnstoffs mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten in Krystallblättern.

4) Sulfoharnstoff-Bleichlorid $2(\text{CSN}_2\text{H}_4) + \text{PbCl}_2$ krystallisirt in Nadeln,

wenn Chlorblei in eine kochende nicht zu verdünnte Lösung von Sulfoharnstoff eingetragen und heiss filtrirt wird²³). In derselben Weise wird das

5) Sulfoharnstoff-Schwefelcyanblei $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{Pb}(\text{CNS})_2$ in zu Warzen vereinigten Nadeln erhalten²³).

6) Sulfoharnstoff-Cadmiumsulfat $2(\text{CSN}_2\text{H}_4) + \text{CdSO}_4$. Kurze dicke Prismen, zuweilen auch lange farblose Krystalle, in Wasser ziemlich leicht löslich²⁴).

7) Sulfoharnstoff-Goldchlorid. Fast neutrale Goldchloridlösung, giebt mit Sulfoharnstoff einen röthlichen Niederschlag, der sich wieder löst; beim langsamen Verdunsten erhält man perlglänzende monokline Krystalle, denen nach Reynolds¹) die Zusammensetzung $\text{AuCl}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2$ zukommen soll; mit überschüssigem Goldchlorid entsteht ein röthlichgelber Niederschlag, der sich rasch zersetzt.

8) Sulfoharnstoff-Platinchlorid. Möglichst säurefreies Platinchlorid, giebt mit Schwefelharnstofflösung einen rothen krystallinischen Niederschlag, der rasch abgepresst und getrocknet nach Reynolds¹) die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2$. HCl besitzt; mit überschüssigem Platinchlorid entsteht erst nach einiger Zeit ein schmutziggelber Niederschlag.

9) Sulfoharnstoff-Quecksilberchlorid. In der wässrigen Lösung von Sulfoharnstoff erzeugt Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag $2(\text{CSN}_2\text{H}_4) \cdot \text{HgCl}_2$ ²⁴), der im Ueberschuss des Sulfoharnstoffs sich wieder löst; beim Verdunsten dieser Lösung bilden sich grosse wasserklare Krystalle einer Verbindung $4(\text{CSN}_2\text{H}_4) \cdot \text{HgCl}_2$. Diese Verbindungen entstehen auch unter Abscheidung von Quecksilber, wenn Quecksilberchlorür mit einer Sulfoharnstofflösung gekocht wird²³)²⁵).

10) Sulfoharnstoff-Quecksilbercyanid $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser wenig löslich, wird durch kochendes Wasser zersetzt¹⁴).

11) Sulfoharnstoff-Quecksilberjodid $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HgJ}_2$. Eine heisse Lösung von Sulfoharnstoff löst Quecksilberjodid reichlich auf; beim Erkalten werden gelbe glänzende Nadeln abgeschieden, die nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich sind²⁴).

12) Sulfoharnstoff-Chlorsilber²) $2\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{AgCl}$. Chlorsilber löst sich in einer mit Salzsäure schwach angesäuerten und erwärmten Lösung von Sulfoharnstoff auf; beim Erkalten krystallisiren glänzende Nadeln, die bei 175° schmelzen²). Eine Verbindung von Silberoxyd und Sulfoharnstoff bildet sich nach Reynolds¹) beim Vermischen der angesäuerten Lösungen von salpetersaurem Silber und Sulfoharnstoff in seidglänzenden Nadeln.

13) Sulfoharnstoff und oxalsaures Silber $6\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$. Beim Kochen einer Sulfoharnstofflösung mit frisch gefälltem oxalsauren Silber scheidet sich ein schwarzer Niederschlag, der aus Silber und Schwefelsilber besteht, ab; beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Doppelverbindung in glänzenden Nadeln, die beim Erwärmen auf etwa 60° und durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt werden²⁵).

14) Sulfoharnstoff-Chlorzink $2(\text{CSN}_2\text{H}_4) \cdot \text{ZnCl}_2$. Grosse glänzende Prismen, ziemlich leicht in warmem Wasser löslich²⁴).

15) Sulfoharnstoff-Zinnchlorür $2(\text{CSN}_2\text{H}_4) \cdot \text{SnCl}_2$. Bildet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen der Componenten²⁴).

Additionsproducte des Sulfoharnstoffs.

1) Acetylchlorid-Sulfoharnstoff²⁷) $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$. Entsteht nach Claus beim Zusammenbringen von Chloracetyl und Sulfoharnstoff bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur, und krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure.

2) Benzylchlorid-Sulfoharnstoff²⁹) $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Sulfoharnstoff vereinigt sich mit Benzylchlorid beim gelinden Erwärmen; das Reactionsproduct wird durch Waschen mit Aether gereinigt. Er ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und schmilzt bei 166° bis 168°; giebt mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz und mit Platinchlorid eine in Wasser schwer lösliche gut krystallisirende Doppelverbindung. Natronlauge oder Ammoniak fallen aus der salzsauren Lösung eine basische Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, die sich beim Erwärmen leicht in Benzylmercaptan und Dicyandiamid zersetzt, und welcher wahrscheinlich die Constitution: $\text{NH} = \text{C} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \\ \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7) \end{matrix}$ zukommt.

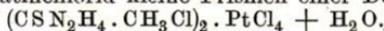
3) Bromsulfoharnstoff $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{Br}_2$ und Chlorsulfoharnstoff $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{Cl}_2$ ²³) erhielt Claus durch Einwirkung von Brom oder Chlor auf eine concentrirte alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs. Die ausgeschiedenen nadel-förmigen Krystalle werden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Beide Verbindungen sind in Alkohol unter Wasser leicht löslich unter Zersetzung; die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen Schwefel ab.

4) Bromäthylsulfoharnstoff²³⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Bromäthyl und Sulfoharnstoff werden mit der 6- bis 8fachen Menge Alkohol in geschlossenen Röhren im Salzbad erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgt ist; beim vorsichtigen Verdunsten der Lösung im Wasserbad krystallisiren gelbliche hexagonale Täfelchen. Beim Kochen ihrer Lösung oder beim Erhitzen mit Alkalien zersetzt sich die Doppelverbindung unter Bildung von Schwefelcyanäthyl, Bromwasserstoff und Ammoniak.

5) Jodäthylsulfoharnstoff²³⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Wird dargestellt wie der Bromäthylsulfoharnstoff; er ist noch leichter zersetzlich als dieser. Erhitzt man Jodäthyl nur kurze Zeit mit Sulfoharnstoff oder lässt man dasselbe auf überschüssigen Sulfoharnstoff einwirken, so entsteht nach Claus eine zweite etwas beständigere Verbindung, die beim Erkalten der Lösung in glänzenden Nadeln krystallisirt $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

6) Jodmethylsulfoharnstoff²⁶⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Entsteht durch directe Vereinigung der Componenten, bei 117° schmelzende weisse Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich²⁶⁾. Beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlor-silber wird das Jod durch Chlor substituirt und die filtrirte Lösung liefert nach dem Verdunsten mit Platinchlorid kleine Prismen einer Doppelverbindung:

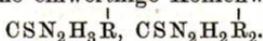


7) Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff²⁷⁾, $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$. Beide Substanzen vereinigen sich, wenn sie zusammengerieben werden, unter Temperaturerhöhung; nachdem die Reaction durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad beendet ist, wird mit heissem Wasser extrahirt, aus welchem beim Erkalten weisse tafelförmige Krystalle anschieszen (vergl. Art. Sulphydantoin).

8) Oxalsäureäther und Sulfoharnstoff $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eine wässrige oder alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff mit Oxalsäureäther versetzt scheidet sofort wohl ausgebildete Prismen der Doppelverbindung aus, die sich, ohne Zersetzung, aus Alkohol umkrystallisiren lassen; durch kochendes Wasser wird sie in die Componenten zerlegt.

Die zusammengesetzten Sulfoharnstoffe sind im Nachstehenden in folgenden Abtheilungen beschrieben:

A. Sulfoharnstoffe, welche einwerthige Kohlenwasserstoffreste enthalten:



B. Sulfoharnstoffe, in welchen Wasserstoffatome durch zweiwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind: $\text{CSN}_2\text{H}_2\overset{\text{II}}{\text{R}}, (\text{CSN}_2\text{H}_3)_2\overset{\text{II}}{\text{R}}$.

C. Sulfoharnstoffe, welche Reste von Säuren enthalten und a) den Säureamiden, b) den Amidosauren entsprechen.

A. Sulfoharnstoffe, welche einwerthige Kohlenwasserstoffreste enthalten.

Die einfach substituirtten Sulfoharnstoffe entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Senföle: $\text{CSNR} + \text{NH}_3 = \text{CSN}_2\text{H}_3\text{R}$ [Will, s. Bd. I, S. 317, Hofmann]^{1) 4)} durch directe Vereinigung eines einfach substituirtten Cyanamids und Schwefelwasserstoff²⁾ und beim Erhitzen der Schwefelcyanwasserstoffverbindungen primärer Ammoniakbasen³⁾.

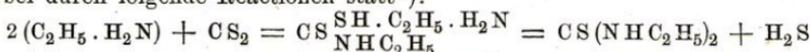
Zusammengesetzte Sulfoharnstoffe: ¹⁾ Hofmann, Ann. ch. phys. 54, p. 204. — ²⁾ Weith, Dt. chem. Ges. 9, S. 810. — ³⁾ Schiff, Ann. Ch. Pharm. 148, S. 338; Clermont, Bull. soc. chim. 24, p. 530. — ⁴⁾ Hofmann, Dt. chem. Ges. 1, S. 25, 169, 201. — ⁵⁾ Hofmann, Ann. Ch. Pharm. 57, S. 265; 70, S. 129. — ⁶⁾ Rathke, Ebend. 167, S. 211. — ⁷⁾ Weith, Dt. chem. Ges. 8, S. 1523. — ⁸⁾ Hobrecker, Ebend. 2, S. 689. — ⁹⁾ Hofmann, Ebend. 2, S. 600. — ¹⁰⁾ Weith, Ebend. 7, S. 10; 8, S. 1530. — ¹¹⁾ Merz u. Weith, Zeitschr. Chem. [2] 4, S. 609. — ¹²⁾ Weith, Dt. chem. Ges. 8, S. 1530. — ¹³⁾ Hofmann, Ebend. 3, S. 264. — ¹⁴⁾ Hofmann, Ebend. 8, S. 106; 12, S. 991. — ¹⁵⁾ Paterno u. Spika, Ebend. 9, S. 81. — ¹⁶⁾ Strakosch, Ebend. 5, S. 696. — ¹⁷⁾ Hofmann, Ebend. 7, S. 508. — ¹⁸⁾ Hofmann, Ebend. 7, S. 516. — ¹⁹⁾ Bernthsen u. Klinger, Dt. chem. Ges. 11, S. 493. — ²⁰⁾ Delbos, Compt. rend. 24, p. 1091. — ²¹⁾ Hofmann, Compt. rend. 47, p. 422; Jahresber. d. Chem. 1858, S. 349. — ²²⁾ Clermont, Compt. rend. 82, p. 512. — ²³⁾ Jahn, Dt. chem. Ges. 8, S. 804. — ²⁴⁾ Ebend. 5, S. 156. — ²⁵⁾ Bendix, Ebend. 11, S. 2263. — ²⁶⁾ Jahresber. d. Chem. 1847 u. 1848, S. 607. — ²⁷⁾ Hofmann, Dt. chem. Ges. 2, S. 455; Hobrecker, Ebend. 2, S. 689. — ²⁸⁾ Merz u. Weith, Ebend. 3, S. 26. — ²⁹⁾ Weith, Ebend. 6,

Von den zweifach substituirten Sulfoharnstoffen ist die weitaus grösste Zahl nach der Formel $\text{CS}(\text{NHR})_2$ zusammengesetzt; Verbindungen von der Zusammensetzung NH_2CSNR_2 sind bis jetzt nur vereinzelt dargestellt.

Die Sulfoharnstoffe $\text{CS}(\text{NHR})_2$ entstehen 1) durch directe Vereinigung von primären Ammoniakbasen mit Senfölen $\text{H}_2\text{R} + \text{CSNR} = \text{CS}(\text{NHR})_2$ 4). 2) Beim Erhitzen primärer aromatischer Ammoniakbasen mit Schwefelkohlenstoff oder Sulfoacetylchlorid entstehen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff disubstituirte Sulfoharnstoffe:



Bei der Einwirkung der primären Ammoniakbasen der fetten Reihe auf Schwefelkohlenstoff entstehen intermediäre Producte, die beim Erhitzen für sich oder in alkoholischer Lösung auf 110^0 bis 120^0 unter Schwefelwasserstoffentwicklung in disubstituirte Sulfoharnstoffe übergehen. Die Bildung der letzteren findet hierbei durch folgende Reactionen statt 4):



Aethylamin

Aethylsulfoacetyl-
saures AethylaminDiäthylsulfo-
harnstoff

3) Disubstituirte Sulfoharnstoffe entstehen ferner durch directe Vereinigung von disubstituirten Cyanamiden und Schwefelwasserstoff 7). 4) Dreifach substituirte Guanidine geben beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff Senföle und disubstituirte Sulfoharnstoffe 8). Für den Diphenylsulfoharnstoff sind ausser den angeführten noch einige weitere Bildungsweisen bekannt geworden (s. u.).

Beim Entschwefeln der ein- und zweifach substituirten Sulfoharnstoffe mit Quecksilber oder Bleioxyd entstehen zunächst einfach-, bez. zweifach substituirte Cyanamide. Die ersteren gehen durch Polymerisation bald in dreifach substituirte Melamine über; die letzteren werden bei Gegenwart von Wasser leicht in zweifach substituirte Harnstoffe umgewandelt. Entschwefelt man zweifach substituirte Sulfoharnstoffe bei Gegenwart von Ammoniak, so entstehen zweifach substituirte Guanidine, bei Gegenwart einer primären Ammoniakbase werden dreifach substituirte Guanidine gebildet [s. Bd. III, S. 521] 9) 10).

Die Sulfoharnstoffe $\text{CS}(\text{NHR})_2$ werden beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder concentrirter Salzsäure in Senföle und primäre Ammoniakbasen zerlegt 1). Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren auf hohe Temperaturen zerfallen sie in primäre Ammoniakbasen, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; Diphenylsulfoharnstoff giebt ausserdem Triphenylguanidin 11).

Bei der Einwirkung von Sulfoacetylchlorid auf die disubstituirten Sulfoharnstoffe entstehen Senföle und Salzsäure 6).

Manche substituirte Sulfoharnstoffe verbinden sich mit Cyan zu Dicyaniden, die bei Behandlung mit verdünnten Säuren in Oxalylderivate übergehen (s. Bd. I, S. 318 u. 319).

1) Aethylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ 9). Entsteht unter Erwärmung bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf Aethylsenföle, wenn der Geruch nach Senföle verschwunden ist wird eingedampft und der Rückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt; er bildet schöne ziemlich lösliche Nadeln, die bei 106^0 schmelzen.

S. 1398; 7, S. 14. — 30) Hofmann, *Ebend.* 3, S. 774. — 31) Rathke, *Ann. Ch. Pharm.* 167, S. 211. — 32) Merz u. Weith, *Zeitschr. Chem.* 1869, S. 583. — 33) Merz u. Weith, *Ebend.* 1868, S. 513, 609. — 34) Claus, *Dt. chem. Ges.* 4, S. 143. — 35) E. Fischer, *Ann. Ch. Pharm.* 190, S. 67. — 36) Hofmann, *Compt. rend.* 47, p. 422; Hall, *Jahresber. d. Chem.* 1858, S. 350. — 37) Weith u. Landolt, *Dt. chem. Ges.* 8, S. 719. — 38) Girard, *Ebend.* 4, S. 985; 6, S. 444. — 39) Maly, *Jahresber. d. Chem.* 1869, S. 637. — 40) *Dt. chem. Ges.* 9, S. 1296. — 41) *Chem. News* 24, p. 87; *Jahresber. d. Chem.* 1871, S. 733. — 42) Nencki, *Dt. chem. Ges.* 7, S. 162. — 43) Borodine, *Jahresber. d. Chem.* 1860, S. 356. — 44) *Dt. chem. Ges.* 8, S. 291. — 45) Schiff, *Ebend.* 11, S. 833. — 46) *Ebend.* 7, S. 1264; 8, S. 667. — 47) Nencki, *Ebend.* 6, S. 599; Nencki u. Leppert, *Ebend.* 6, S. 905. — 48) Miquel, *Bull. soc. chim.* [2] 25, p. 104, 252. — 49) Pike, *Dt. chem. Ges.* 6, S. 755. — 50) Pike, *Ebend.* 6, S. 1105. — 51) *Ebend.* 2, S. 409. — 52) Losanitsch, *Ebend.* 5, S. 156. — 53) Beilstein u. Kurbatow, *Ebend.* 7, S. 1489; *Ann. Chem.* 176, S. 46. — 54) Brückner, *Ebend.* 7, S. 1234. — 55) Arzruni, *Ebend.* 4, S. 406. — 56) Merz u. Weith, *Ebend.* 3, S. 812. — 57) Rathke u. Schäfer, *Ann. Ch. Pharm.* 169, S. 101. — 58) Merz u. Weith, *Dt. chem. Ges.* 3, S. 244. — 59) Fleischer, *Ebend.* 9, S. 993. — 60) Miquel, *Bull. soc. chim.* [2] 28, p. 103. — 61) Baur, *Dt. chem. Ges.* 12, S. 533.

2) Diäthylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ ⁴⁾. Bildet sich beim Erhitzen von äthylsulfo-carbaminsaurem Aethylamin im Wasserbade oder besser beim Erhitzen desselben in alkoholischer Lösung auf 110⁰ bis 120⁰, in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 77⁰ schmelzende Krystalle; die Lösung giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag.

3) Aethylallylsulfoharnstoff s. Aethylthiosinnamin (Bd. I, S. 318).

4) Aethylmethylsulfoharnstoff $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CSNH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Bei 54⁰ schmelzende Krystalle.

5) Aethylphenylsulfoharnstoff^{7) 4)} $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Wird aus Aethylsenföl und Anilin, oder aus Phenylsenföl und Aethylamin erhalten. Grosse klinorhombische, bei 99⁰ bis 99,5⁰ schmelzende Krystalle. Beim Eindampfen mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz; beim Erhitzen mit Anilin geht er in Diphenylsulfoharnstoff über.

6) Allylsulfoharnstoffe s. Thiosinnamin (Bd. I, S. 317).

7) Amylsulfoharnstoff¹³⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})$. Schmilzt bei 93⁰.

8) Angelylsulfoharnstoff¹⁴⁾ (Amylensulfoharnstoff) $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_9)$. Krystallisiert in Nadeln, die bei 103⁰ schmelzen.

9) Benzylsulfoharnstoff¹⁵⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_7\text{H}_7)$ ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 101⁰.

10) Dibenzylsulfoharnstoff¹⁶⁾ $\text{CS}(\text{NHC}_7\text{H}_7)_2$ wird aus Benzylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellt; glänzende vierseitige Tafeln, die bei 114⁰ schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

11) Isodibenzylsulfoharnstoff¹⁵⁾ $\text{NH}_2\text{CSN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Dibenzylamin auf Schwefelcyankalium, und bildet lange bei 156⁰ bis 157⁰ schmelzende Nadeln, welche in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

12) Butylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)$, aus normalem Butylalkohol, schmilzt bei 79⁰. Den Sulfoharnstoff des secundären Butylalkohols erhielt Hofmann durch mehrstündiges Erhitzen von Ammoniak und secundärem Butylsenföl (ätherisches Oel von *Cochlearia offic.*) in weissen Nadeln, die bei 134⁰ schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Isobutylsulfoharnstoff schmilzt bei 93,5⁰¹⁷⁾.

13) Crotonylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_7)$ ist dem Allylsulfoharnstoff ähnlich und schmilzt bei 85⁰¹⁸⁾.

14) Methylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$. Die Jodwasserstoffverbindung krystallisiert in grossen Blättern, die unter 100⁰ schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind¹⁹⁾.

15) Dinaphtylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_{10}\text{H}_7)_2$. Glänzende farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol unlöslich; geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Dinaphtylharnstoff über²⁰⁾.

16) Octylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})$. Farblose bei 112,5⁰ schmelzende Blättchen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich²³⁾.

17) Phenylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsenföl²¹⁾, von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Cyanamid²⁾ und wird am leichtesten dargestellt durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium mit Anilin oder durch Eindampfen eines Gemisches von salzsaurem Anilin und Schwefelcyanammonium^{22) 3)}. Er krystallisiert in Nadeln, die bei 154⁰ schmelzen und löst sich in 400 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in 17 Thln. siedenden Wassers, noch leichter in Alkohol; er verbindet sich nicht mit Salzsäure oder Schwefelsäure, giebt aber ein Doppelsalz mit Salzsäure und Platinchlorid $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}\cdot\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$. Beim Kochen mit salpetersaurem Silber oder mit Eisenchlorid liefert er Phenylharnstoff; beim Entschwefeln der alkoholischen Lösung entsteht Phenylcyanamid (Bd. II, S. 865).

18) Chlorphenylsulfoharnstoff $\text{NH}_2\text{CSNH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ erhielt Losanitsch aus Ammoniak und Chlorphenylsenföl²⁴⁾.

19) Oxyphenylsulfoharnstoff $\text{NH}_2\text{CSNH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$. Bildet sich beim gelinden Erwärmen von salzsaurem Orthoamidophenol und Schwefelcyankalium; weisse Krystalle, in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien löslich, schmilzt bei 181⁰ unter Zersetzung; giebt mit Salzsäure ein in Nadeln krystallisierendes Salz, mit Salzsäure und Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd entsteht nicht Oxyphenylharnstoff, sondern Phenylharnstoff²⁵⁾.

20) Diphenylsulfoharnstoff, Sulfo-carbanilid $\text{CS}(\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Wurde 1846 von Hofmann⁵⁾ durch Erhitzen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Laurent und Gerhardt²⁶⁾ erhielten ihn bei der Destillation eines Gemenges von Anilin, Schwefelcyankalium und Schwefelsäure.

Der Diphenylsulfoharnstoff bildet sich ferner beim gelinden Erwärmen von Anilin mit Phenylsenfö²¹⁾, bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diphenylguanidin oder α -Triphenylguanidin²⁷⁾, bei der Behandlung von α -Triphenylguanidin mit Schwefelwasserstoff bei circa 170°²⁸⁾, durch Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Diphenylcyanamid²⁹⁾, bei der Einwirkung von Anilin auf Xanthogensäure³⁰⁾, auf Sulfoacetylchlorid oder Chlorschwefelkohlenstoff³¹⁾ (Perchlormethylmercaptan CSCl_4) und beim Erhitzen von Sulfoacetylanilamid mit Anilin³²⁾.

Der Diphenylsulfoharnstoff wird am leichtesten dargestellt durch einstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Anilin und Kalihydrat mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff; er krystallisiert beim Verdunsten der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung. Der Diphenylsulfoharnstoff löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, schmeckt sehr bitter und schmilzt bei 144°; beim gelinden Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt er in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Anilinsulfosäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat destillirt reines Anilin, während kohlen-saures Kalium und Schwefelkalium zurückbleiben. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht er in Diphenylharnstoff über⁵⁾; dieselbe Umsetzung erfolgt beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd⁹⁾²⁷⁾. Wird in eine heisse Benzollösung Quecksilberoxyd eingetragen, so entsteht Diphenylcyanamid (Carbodiphenylimid²⁹⁾). Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink zerfällt er in Anilin und Phenylsenfö. Mit nascirendem Wasserstoff liefert er Anilin, Schwefelwasserstoff und in geringer Menge einen in Alkohol und Wasser unlöslichen schwefelhaltigen Körper³²⁾.

Bei der Destillation oder beim Erhitzen mit Kupfer oder mit Chlorblei geht er unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zum Theil in α -Triphenylguanidin über³²⁾³⁷⁾; beim Erhitzen mit mässig verdünnter Salzsäure auf 160° bis 170° liefert er Anilin, Triphenylguanidin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Jod entsteht Phenylsenfö und α -Triphenylguanidin²⁷⁾. Ebenso wirkt salpetrige Säure³⁴⁾. Bei der Entschwefelung der ammoniakalischen Lösung des Diphenylsulfoharnstoffs entsteht nur Diphenylguanidin (vergl. Bd. III, S. 521). Rauchende Salpetersäure wirkt energisch auf Diphenylsulfoharnstoff und bildet Tetranitroazoxybenzol⁵⁹⁾.

21) Den Dibromdiphenylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ erhielt Otto⁵¹⁾³⁷⁾ beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung von Parabromanilin mit Schwefelkohlenstoff; er krystallirt aus Alkohol in langen Säulen und schmilzt bei 178°.

22) Parachlordiphenylsulfoharnstoff $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ erhielt Losanitsch⁵²⁾ aus Parachlorphenylsenfö und Anilin.

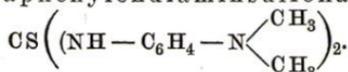
23) Diparachlordiphenylsulfoharnstoff⁵²⁾⁵³⁾ $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$. Glänzende weisse Nadeln, Schmelzpunkt 168°.

24) Dijoddiphenylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{J})_2$ aus Parajodanilin und Schwefelkohlenstoff⁵²⁾, Schmelzpunkt 173°.

25) Nitrodiphenylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ erhielt Brückner beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Phenylsenfö und Paranitranilin auf 100°; er krystallirt in gelben Krusten oder kleinen Nadeln und schmilzt bei 145°.

26) Dinitrodiphenylsulfoharnstoff⁵⁴⁾ $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$. Bildet sich bei der Digestion von Paranitranilin mit Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat; kleine gelbe Nadeln, in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, Schmelzpunkt 160° bis 161°.

27) Dimethylparaphenylendiaminsulfoharnstoff⁶¹⁾



Bildet sich beim Erwärmen von Dimethylparaphenylendiamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff; krystallirt aus heissem Benzol in weissen Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol löslich; Schmelzpunkt 186,5°. Mit Säuren bildet er leicht lösliche Salze.

28) Diphenylsulfosemicarbazid³⁵⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{CS} - \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Entsteht bei der Einwirkung von Phenylsenfö auf eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin, unlöslich in Wasser, schwer in Aether, etwas leichter in Alkohol löslich.

29) Diphenylsulfoacarbamid $\text{CS}[\text{NH} - \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$. Bildet sich beim Erhitzen von phenylsulfoacarbaminsaurem Phenylhydrazin³⁵⁾.

30) Diphenylmethylsulfosemicarbazid³⁵⁾
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N} - \text{NH} - \text{CS} - \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$

erhielt E. Fischer bei der Einwirkung von Phenylmethylhydrazin auf Phenylsenfö; in heissem Alkohol leicht lösliche, bei 154° schmelzende Krystalle.

31) Phenyl-naphtylsulfoharnstoff³⁶⁾ $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSNH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$. Aus Phenylsenfö und Naphtylamin, oder aus Anilin und Naphtylsenfö; krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer löslich.

32) Phenyl-octylsulfoharnstoff²³⁾ $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSNH}(\text{C}_8\text{H}_{17})$. Fein verfilzte Nadeln, die bei 52° bis 53° schmelzen.

33) Metatolylsulfoharnstoff³⁷⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_7\text{H}_7)$. Zu sternförmigen Gruppen vereinigte Prismen, die in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser mässig, in kaltem wenig löslich sind und bei 103° schmelzen.

34) Paratolyläthylsulfoharnstoff $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CSNH}(\text{C}_7\text{H}_7)$. Bei 95° bis 96° schmelzende Tafeln⁷⁾.

35) Diorthotolylsulfoharnstoff³⁸⁾ $\text{CS}[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)]_2$. Bei 165° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche wollige Nadeln. Dimetatolylsulfoharnstoff³⁷⁾. Farblose concentrisch gruppirte, bei 122° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Diparatolylsulfoharnstoff ist in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt in harten Körnern, die bei 176° schmelzen^{37) 4)}.

36) Dixylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ erhielt Hofmann⁴⁰⁾ aus Metaxylidin und Schwefelkohlenstoff in weissen harten Krystallen, die bei 152° bis 153° schmelzen, in heissem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich sind.

B. Zusammengesetzte Sulfoharnstoffe, welche zweiwerthige Kohlenwasserstoffreste enthalten.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf Sulfoharnstoff oder aus Diaminbasen bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff oder beim Erwärmen ihrer Verbindungen mit Schwefelcyanwasserstoff. Die aus den Diaminen gebildeten Sulfoharnstoffe sind beständige Verbindungen, während die aus Aldehyden und Sulfoharnstoff entstandenen Verbindungen unter Wasseraufnahme leicht in die Componenten zerfallen.

1) Aethylidensulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4$. Entsteht nach Reynolds⁴¹⁾ beim Erhitzen von nahezu wasserfreiem Aldehyd und Sulfoharnstoff, und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in kleinen Krystallen erhalten, die in kaltem Wasser unlöslich, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich sind. Siedendes Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien bewirken Zersetzung in Aldehyd und Sulfoharnstoff. Durch Erwärmen einer concentrirten Lösung von Sulfoharnstoff mit Aldehydammoniak erhielt Nencki⁴²⁾ eine Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$, die er als eine Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs betrachtet. Diese Substanz schmilzt bei 180°, löst sich kaum in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether; siedendes Wasser oder verdünnte Säuren zerlegen sie in Ammoniak, Aldehyd und Sulfoharnstoff.

2) Benzidinsulfoharnstoff, Sulfocarbobenzidid⁴³⁾ $\text{CS} \begin{cases} \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{cases}$

Wird als gelbliches Pulver in mikroskopischen Schuppen beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu der alkoholischen Lösung des Benzidins erhalten.

3) Oeanthodisulfureid $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{NHCSNH}_2)_2$. Oeanthol wirkt in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf Sulfoharnstoff unter Erwärmung ein; mit überschüssigem Oeanthol entsteht ein Polysulfureid.

4) Toluydensulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)$ erhält man nach Lussy⁴⁴⁾, wenn man eine alkoholische Lösung von Toluyldiamin mit Schwefelkohlenstoff vermischt, zwei Tage stehen lässt, verdunstet, den Rückstand mit Benzol auszieht und das ungelöst gebliebene in Alkohol löst und durch Zusatz von Wasser fällt. Gelbliches krystallinisches Pulver, das bei 149° schmilzt.

5) Toluyldisulfoharnstoff⁴⁶⁾ $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CSN}_2\text{H}_3)_2$. Entsteht durch eine molekulare Umlagerung von schwefelcyanwasserstoffsäurem Toluyldiamin, die schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig stattfindet. Weisses Krystallpulver, in Wasser und Aether nicht, in heissem Alkohol wenig löslich, schmilzt bei 218°. Beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 105° entsteht ein diäthylirter Toluyldisulfoharnstoff ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$), der bei 225° schmilzt. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid wird Diacetyltoluyldisulfoharnstoff ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2$) gebildet; bei 232° schmelzende Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich.

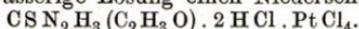
6) Diphenyltoluyldisulfoharnstoff⁴⁶⁾
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3[\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$

erhielt Lussy bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von Toluylendiamin auf Phenylsenföl als weisses Krystallpulver, das bei 238° schmilzt.

C. Sulfoharnstoffe, welche Reste von Säuren enthalten.

a. Den Säureamiden entsprechende Sulfoharnstoffe.

1) Acetylsulfoharnstoff⁴⁷⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Essigsäureanhydrid löst Sulfoharnstoff beim gelinden Erwärmen auf, beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Er entsteht auch in geringer Menge wenn man trocknes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Sulfocyanacetyl einleitet⁴⁸⁾. Der Acetylsulfoharnstoff bildet farblose Prismen, die in Alkohol und heissem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser und in Aether löslich sind; er schmilzt bei 165°. Mit Platinchlorid giebt die wässrige Lösung einen Niederschlag des Salzes:



Beim Entschwefeln mit Cyanquecksilber entsteht Acetylharnstoff.

2) Acetylparatolylsulfoharnstoff⁶⁰⁾ $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_6)\text{CSNH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Bildet sich durch Vereinigung von Sulfocyanacetyl mit Paratoluidin in ätherischer Lösung. Feine biegsame Nadeln, welche bei 175° bis 176° schmelzen, in Aether und heissem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind.

3) Acetylaphtylsulfoharnstoff⁶⁰⁾ $\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{CSNH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Farblose Nadeln, in Wasser nicht, in Aether wenig löslich, löst sich in 40 Thln. siedendem Alkohol, Schmelzpunkt 198°.

4) Acetylphenylsulfoharnstoff⁴⁸⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_2 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) (\text{C}_6\text{H}_5)$. Entsteht beim Vermischen ätherischer Lösungen von Anilin und Sulfocyanacetyl, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich, schmilzt bei 168° bis 169°, bildet mit Säuren Salze, die sich leicht zersetzen.

5) Benzoylsulfoharnstoff $\text{CSN}_2\text{H}_3 (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Chlorbenzoyl und Sulfoharnstoff werden auf 120° erhitzt; das Reactionsproduct wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt⁴⁹⁾; er entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfocyanbenzoyl. Farblose bei 171° schmelzende Prismen, von bitterem Geschmack; in heissem Wasser sowie in Aether löst er sich schwer, in Alkohol leicht; mit Platinchlorid giebt er eine in Wasser unlösliche Verbindung⁴⁸⁾.

6) Benzoylbenzylsulfoharnstoff⁴⁸⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_2 (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) (\text{C}_7\text{H}_7)$. Bildet kleine Prismen die bei 145° schmelzen, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind.

7) Benzoylphenylsulfoharnstoff⁴⁸⁾ $\text{CSN}_2\text{H}_2 (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) (\text{C}_6\text{H}_5)$. Krystallisirt in seidglänzenden biegsamen Nadeln, die bei 149° schmelzen; er wird durch Salpetersäure beim Erhitzen zerstört; bei der Einwirkung überschüssiger Salpetersäure in der Kälte bilden sich gelbe Nadeln von Nitrobenzoylphenylsulfoharnstoff, die bei 230° schmelzen.

8) Citraconsulfocarbaminsäure⁵⁰⁾ $\text{NH}_2\text{CSNH} - \text{COC}_3\text{H}_4\text{COOH}$. Entsteht beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Sulfoharnstoff auf 130°; krystallinisches Pulver, schmilzt bei 222° bis 223°.

9) Oxalylsulfoharnstoffe s. Bd. I, S. 318 u. 319.

10) Succinsulfocarbaminsäure⁵⁰⁾ $\text{NH}_2\text{CSNH} - \text{COC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ erhielt Pike beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Sulfoharnstoff auf 140°; gelbliches krystallinisches Pulver, in heissem Wasser und in Essigsäure löslich, schmilzt bei 211°.

b. Den Amidosäuren und Uramidosäuren entsprechende Sulfoharnstoffe.

1) Metasulfoharnstoffbenzoësäure⁵⁵⁾ $\text{NH}_2\text{CSNH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (Monoxybenzoylsulfoharnstoff). Bildet sich beim gelinden Erwärmen von Schwefelcyanwasserstoffmetamidobenzoësäure. In Alkohol und Wasser löst er sich in der Kälte schwer, leicht in der Wärme.

2) Dimetasulfoharnstoffbenzoësäure syn. Dicarbonylsulfcarb-anilid $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Metamidobenzoësäure auf Schwefelkohlenstoff⁵⁶⁾ und beim Erwärmen dieser Säure mit überschüssigem Sulfocarbonylchlorid, im Wasserbade oder mit Sulfoharnstoff auf 130°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; in Alkalien löst sie sich unzersetzt, beim Kochen der alkalischen Lösung bildet sich Schwefelkalium; beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser wird die entsprechende Harnstoffbenzoësäure gebildet. Mit Bariumcarbonat liefert sie ein in körnigen Massen krystallisirendes Salz $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_4\text{Ba}$.

3) Phenylmetasulfoharnstoffbenzoesäure $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—CS—NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Bildet sich bei der Vereinigung von Metamidobenzoësäure mit Phenylsenföl⁵⁸⁾ und der Metasenfölbzoesäure mit Anilin⁵⁷⁾. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in Alkalien löslich sind.

Sulphydantoïn s. Art. Hydantoïn.

Substituirte Sulfoharnstoffe, welche gleichzeitig Stickstoff und Phosphor enthalten, entstehen durch directe Vereinigung von Senfölen mit dreifach substituirtten Phosphinen. Hofmann*) hat die Verbindungen von Triäthylphosphin mit Allylsenföl (s. Bd. I, S. 319) und mit Phenylsenföl: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—CS—N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$ dargestellt (s. Phenylsenföl).

V. Selenharnstoff.

Benzylselenharnstoff**) $\text{CSeN}_2\text{H}_3(\text{C}_7\text{H}_7)$ erhielt Spica bei der Einwirkung einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Benzylamin auf Selenocyanalkalium; beim Eindampfen im Wasserbade scheiden sich erst Krystalle von Chlorkalium ab, beim weiteren Verdunsten im Vacuum erhält man Krystalle des Benzylselenharnstoffs; er schmilzt bei 70° unter Zersetzung und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die Lösungen zersetzen sich unter Selenabscheidung.

Dibenzylselenharnstoff**) $\text{NH}_2\text{CSeN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Entsteht wie die vorige Verbindung bei Anwendung von Dibenzylamin; farblose Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln, die sich bei 150° zersetzen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beide Harnstoffe werden durch concentrirte Salzsäure in Selen, Blausäure, Benzylamin-, bez. Dibenzylamin-Chlorwasserstoff zerlegt.

Bn.

Harnzucker s. unter Glucose (S. 399).

Harrington s. Mesolith.

Harrisit aus der Cantongrube in Georgia und aus der East Tennessee-Grube in Polk County in Tennessee, dunkel bleigraue bis blaulichschwarze tesserale Krystalle, Hexaëder und Octaëder, hexaëdrisch spaltbar und bisweilen im Inneren Galenit enthaltend, mit $\text{H.} = 3,0$ bis $3,5$ und spec. Gew. = $5,485$, scheint nach Genth's¹⁾ Analysen eine Pseudomorphose von Cu_2S nach Galenit zu sein, welche zum Theil noch mehr oder minder PbS enthält.

Kt.

Hartbraunstein syn. Braunit.

Hartgummi s. unter Kautschuk.

Hartharze s. Harz.

Hartin. Vorkommend in Braunkohle bei Oberhart unweit Gloggnitz in Oesterreich, derb, weiss, mit spec. Gew. = $1,115$. Bei 200° erweichend, bei 230° zu gelblicher klarer Flüssigkeit schmelzbar, angezündet mit heller russender Flamme verbrennbar. In Wasser unlöslich; in Steinöl löslich, daraus sich in Gestalt langer Nadeln ausscheidend. A. Schrötter²⁾ fand 78,26 Kohlenstoff, 10,92 Wasserstoff, 10,82 Sauerstoff. Aehnlich zusammengesetzt ist eine von Forchhammer³⁾ durch Alkohol aus Fichtenstämmen im Marschboden von Holtegaard in Dänemark ausgezogene und Xyloretin genannte Substanz, deretwegen aber nicht der Hartin als Species seinen Namen verlieren und Xyloretinit heissen darf. Der Xyloretin enthält 78,87 Kohlenstoff, 10,87 Wasserstoff und 10,30 Sauerstoff und schmilzt bei 145°. Dem Hartin ähnlich ist noch ein weisses Harz aus dem Val d'Arno in Italien, welches nach Becchi 70,83 Kohlenstoff, 10,17 Wasserstoff, 14,0 Sauerstoff und 5,0 Asche enthält.

Kt.

Hartin, vorkommend in Braunkohle bei Oberhart unweit Gloggnitz und bei Rosenthal unweit Köflich und bei Voitsberg in Steiermark, krystallinisch derb und eingesprengt, kleine anorthische Krystalle, die Combination von Quer-, Längs- und Basisflächen bildend nach J. Rumpf⁴⁾, nach einer Richtung vollkommen spaltbar, optisch zweiaxig. Er bildet meist unbestimmt eckige Körner von wall-

*) Jahresber. d. Chem. 1858, S. 337; 1860, S. 335; Dt. chem. Ges. 3, S. 766. —

**) Spica, Dt. chem. Ges. 10, S. 888. — ¹⁾ Sil. Am. J. [2] 23, p. 415; 30, p. 362; 33, p. 194; 34, p. 209. — ²⁾ Pogg. Ann. 59, S. 37. — ³⁾ J. pr. Chem. 20, S. 459. —

⁴⁾ Wien. Acad. Ber. 60, S. 91.

rathähnlichem Aussehen mit muscheligen Bruche; er ist weiss bis farblos, wachsglänzend, auf den Spaltungsflächen in Perlmutterglanz geneigt, durchscheinend bis halbdurchsichtig, milde, leicht zu zerbröckeln. $H. = 1,0$ bis $1,5$, specif. Gewicht $= 1,036$ bis $1,06$, etwas seifig anzufühlen. $C_3H_5^*$). Bei 73^0 schmelzbar, bei 100^0 verdampfend mit bernsteinartigem Geruch, die Dämpfe beim Erkalten erst sich liquide niederschlagend, dann krystallinisch erstarrend. Mit heller Flamme, starkem Rauch und aromatischem brenzlichen Geruche verbrennbar. In Alkohol und Aether löslich, aus der Lösung sich in Gestalt von Krystallblättchen abscheidend. Von concentrirter Schwefelsäure erst bei Erhitzung über 100^0 unter Schwärzung und Entwicklung schwefeliger Säure angreifbar. *Kl.*

Hartkobalterz, Hartkobaltkies syn. Skutterudit.

Hartmanganerz syn. Braunit und Psilomelan.

Hartmannit syn. Breithauptit.

Hartriegelöl. Die Samen von *Cornus sanguinea* enthalten 17 Proc. fettes nichttrocknendes Oel; es ist hellgrün, dick von schwachem Geruch und nicht unangenehmem Geschmack.

Hartspath syn. Andalusit.

Harttantalerz syn. Ildefonsit.

Harze, Resinae. Die eigentlichen Harze finden sich hauptsächlich im Pflanzenreiche, im Thierreiche finden sich nur wenige harzähnliche Körper, so im Moschus und im Castoreum; die im Mineralreiche vorkommenden sog. fossilen Harze, Bernstein u. s. w. sind unzweifelhaft vegetabilischen Ursprungs, wenn sie auch dem Vorkommen nach jetzt als Mineralien bezeichnet werden.

Bei manchen chemischen Umsetzungen, so bei der trocknen Destillation von Holz, Torf, Fetten, Oelen u. s. w. bilden sich harzähnliche Körper, Brenzharze, wie sie sich im Theer finden; ferner entstehen harzartige Producte¹⁾ durch Einwirkung von Jod oder Phosphorsäureanhydrid auf aldehydartige Körper, wie Essigaldehyd, Bittermandelöl, sowie durch längeres Erhitzen von alkoholischer Kalilösung mit Terpen. Harz findet sich besonders in den höher organisirten Gewächsen; unter den Gewächsen der Tropen finden sich die harzreichen Pflanzen viel häufiger als bei denen der kälteren Zonen; doch ist die im Norden heimische Familie der Abietinen bekanntlich auch reich an Harz. Es findet sich in allen Theilen der Pflanzen mit Ausnahme des Cambiums, doch findet sich das Harz häufig in bestimmten Theilen der Pflanze in besonderen Zellen und Drüsen in grösserer Menge abgesondert, wobei oft einzelne Hohlräume, die sogenannten Harzgänge, ganz mit Harz erfüllt sind. Die hauptsächlichste Bildungsstätte der Harze ist die Rinde, von wo aus sie leicht schon für sich oder nach gemachten Einschnitten ausfliessen. Manche Harze werden auch durch Auskochen der betreffenden Pflanzenstoffe mit Wasser, oder durch Ausziehen mit Alkohol erhalten.

Ueber die Bildung der Harze in den Pflanzen ist nichts mit Sicherheit bekannt; der Zusammensetzung der Harze nach könnte man annehmen, dass viele derselben sich einfach durch Oxydation von Terpenen ($C_{10}H_{16}$) gebildet haben; so zeigen die Harze von Terpentin, Mastix, Copaivabalsam u. a. die Formel $C_{20}H_{30}O_2$; d. i. $C_{20}H_{32} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$; die Harze von Euphorbium, Olibanum, Ladanum u. a. $= C_{20}H_{30}O_3$ d. i. $C_{20}H_{32} + 4O - H_2O$. Die Annahme der Bildung von Harzen durch Oxydation von Terpenen erschien an und für sich berechtigt, da diese Oele schon an der Luft durch Oxydation so leicht verharzen; doch ist es nicht gelungen eines der natürlichen Pflanzenharze durch Oxydation der betreffenden Oele, oder umgekehrt die Oele durch Reduction der Harze zu erhalten. Nach pflanzenphysiologischen Untersuchungen nimmt Wiesner²⁾ an, dass die Harze direct oder durch Einwirkung von Gerbstoff aus Cellulose, Stärkmehl und ähnlichen Substanzen entstehen.

Heldt³⁾ nahm an, dass die Harze durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf die ätherischen Oele entstanden seien, indem dadurch entweder nur Wasserstoff entzogen oder auch gleichzeitig Sauerstoff eingetreten ist; zum Theil ist die Oxydation auch von der Bindung von Wasser begleitet.

*) Nach Schrötter, Pogg. Ann. 59, S. 37; Baumert, Kenng. Uebers. min. Forsch. 1856/57, S. 156; Ullik, Wien. Acad. Ber. 60, S. 91.

Harze: 1) Hlasiwetz, Ann. Ch. Pharm. 139, S. 83; 143, S. 312. — 2) Chem. Centrbl. 1865, S. 756. — 3) Ann. Ch. Pharm. 63, S. 48. — 4) Hlasiwetz und v. Barth, Ann. Ch. Pharm. 139, S. 83. — 5) N. Jahrb. d. Pharm. 32, S. 227.

Die natürlichen Harze enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff wenig Sauerstoff, sie nähern sich in der Zusammensetzung vielen Fetten; die gewöhnlichen Harze sind aber nie einfache chemische Verbindungen, sondern immer Gemenge zum Theil von verschiedenen harzartigen Körpern oft mit ätherischem Oel, gummiartigen und anderen Bestandtheilen; Berzelius und Unverdorben bezeichnen die verschiedenartigen Harze eines solchen natürlichen Gemenges als Alphaharz, Betaharz, Gammaharz u. s. w. Den Gemengtheilen nach zeigen die Harze verschiedene physikalische Eigenschaften: die Balsame sind in Folge eines größeren Gehaltes an ätherischem Oel halbfüssig oder weich; die Weichharze sind bei niedriger Temperatur fest aber nicht spröde, sie lassen sich aber zwischen den Fingern kneten; die Hartharze sind hart und spröde, sie lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur zerreiben; die Gummiharze oder Schleimharze enthalten Beimengungen von Gummi oder Pflanzenschleim; die Federharze zeichnen sich durch die elastische Eigenschaft aus. Die im Mineralreiche vorkommenden fossilen Harze oder Erdharze werden hier nicht besprochen werden. Die Hartharze sind meistens geruchlos und geschmacklos; die Balsame, Weichharze und Gummiharze zeigen oft charakteristischen Geruch und Geschmack.

Die natürlichen Harze sind selten farblos, meistens gelb oder braun gefärbt, amorph; einige lassen sich im reinen Zustande krystallisirt erhalten; sie sind zum Theil durchsichtig oder in dünnen Splittern wenigstens durchscheinend, beim Reiben werden sie stark negativ elektrisch (Harzelektricität); ihr spezifisches Gewicht geht von 0,9 bis 1,2 und 1,3; manche werden schon unter 100° weich, andere schmelzen erst über 300°. Sie sind unlöslich in Wasser, welches ihnen nur Pflanzenschleim und ähnliche Beimengungen entzieht; Alkohol löst manche Harze schon in der Kälte, andere erst beim Sieden; manche sind selbst in siedendem Alkohol unlöslich; die in kaltem Alkohol nicht löslichen Harze wurden von Bonastre als Halbharze oder Unterharze bezeichnet. Die alkoholischen Lösungen der Harze werden auf Zusatz von kaltem Wasser durch Abscheidung des fein vertheilten Harzes milchig getrübt.

Viele Harze sind nur in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, in Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen oder in fetten Oelen löslich. Einige Harze sind für sich in den gewöhnlichen Mitteln unlöslich und werden erst durch Schmelzen löslich.

Die Harze sind nicht flüchtig, an der Luft erhitzt verbrennen sie mit stark leuchtender russender Flamme; bei der trocknen Destillation bilden sich dünnflüssige und dickflüssige Oele (Harzessenz und Harzöl) und Theer (Harztheer), daneben entstehen gasförmige Producte, worunter namentlich schwere Kohlenwasserstoffe, die mit helleuchtender Flamme brennen.

Einige Harze besonders aus der Familie der Umbelliferen bilden hierbei Umbelliferon (s. d. A.), so Galbanumharz (s. S. 313). Schwefelsäurehydrat löst viele Harze in der Kälte ohne Zersetzung, worauf sie auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden werden; beim Erhitzen mit der Säure werden sie verkohlt. Concentrirte Salpetersäure wirkt meistens heftig ein unter Bildung von gelben amorphen Nitroverbindungen; beim Kochen damit bilden sich Oxalsäure und Pikrinsäure oder Oxyipikrinsäure.

Chlor und Brom zersetzen die gelösten Harze; die Zersetzungsproducte sind nicht genauer untersucht.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zeigen die Harze ein sehr verschiedenes Verhalten; die Harze der Abietinen, ferner Mastix, Olibanum, Sandarak, Dammar u. a. werden hierbei kaum angegriffen; dagegen bilden viele andere Harze hierbei ausser den gewöhnlichen flüchtigen Producten der trocknen Destillation, flüchtigen Fettsäuren und humusartigen Substanzen eigenthümliche Körper⁴⁾:

Guajak, Benzoë, Drachenblut, *Asa foetida*, Myrrhe, Acaroidharz und Opoponax liefern Protocatechusäure; Benzoë, Drachenblut, Aloë und Acaroidharz geben Paraoxybenzoësäure; Drachenblut und Gummigutt geben bei der trocknen Destillation Phloroglucin; Galbanum und andere Umbelliferon bildende Harze geben Resorcin; Aloë giebt Orcin, und Gummigutt Isuvitinsäure.

Einige Harze verhalten sich gegen Basen vollkommen indifferent und lösen sich nicht in kaustischen Alkalien; andere verhalten sich wie Säuren, ihre alkoholische Lösung röthet Lackmus; diese Harzsäuren lösen sich in wässerigen reinen und kohlen-sauren Alkalien, im letzteren Falle unter Abscheidung von Kohlensäure; sie lösen sich in wässrigem Ammoniak, und diese Lösung lässt sich ohne Zersetzung abdampfen. Andere Harze reagiren neutral, lösen sich jedoch in kaustischem Alkali, zersetzen aber nicht die kohlen-sauren Alkalien; beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung dieser Harze entweicht alles Ammoniak, und es bleibt reines Harz zurück.

Von den Salzen der Harzsäuren, den Resinaten, sind die Alkalisalze (die Harzseifen) in Wasser und Alkohol löslich; die wässrige Lösung schäumt wie Seifenlösung; beim Verdampfen der Lösung bildet sich aber nicht Seifenleim, und Kochsalz scheidet das Salz nicht aus der wässrigen Lösung ab. Gewöhnliche Seife besonders die Schmierseife wird oft mit der wohlfeileren Harzseife versetzt. Die übrigen Metallsalze der Harzseifen sind in Wasser unlöslich, und werden daher durch doppelte Zersetzung erhalten; diese Harzseifen sind zum Theil in Alkohol, Aether, flüchtigen oder fetten Oelen löslich.

Manche Harze finden in der Medicin Anwendung, besonders die Gummiharze, Guajak u. a.; die meisten finden zum Theil ausgedehnte technische Verwendung: zur Darstellung von Firnissen (Lacken oder Lackfirnissen), von Siegelack, von Harzseifen u. s. w.; ausgedehnte Anwendung finden besonders auch die Federharze, Kautschuk und Guttapercha.

Sacc^{b)} giebt über die Lösungsmittel der Harze Folgendes an:

In Alkohol lösen sich leicht Colophonium, Schellack, Sandarak und Mastix; schwierig löst sich Elemiharz; Copal backt nur darin zusammen; Dammar und Bernstein lösen sich nicht.

In Aether ist Dammar, Colophonium, Elemi, Sandarak und Mastix leicht löslich; Copal schwillt darin auf; Bernstein und Schellack sind unlöslich.

Benzol löst Dammar, Colophonium und Mastix; es löst Elemi und Sandarak schlecht, Bernstein und Schellack nicht.

Petroleumäther löst Dammar und Mastix gut, Colophonium, Elemi und Sandarak schlecht; die übrigen Harze nicht.

Terpentinöl löst Dammar, Colophonium, Elemi, Sandarak und Mastix leicht, Copal schwillt darin auf, Schellack und Bernstein werden nicht gelöst.

Schwefelkohlenstoff löst Dammar und Colophonium leicht, Elemi, Sandarak und Mastix lösen sich schlecht, Copal schwillt darin an, Schellack und Bernstein werden nicht gelöst.

Natronlauge löst Schellack leicht, Colophonium schwierig; die übrigen Harze werden nicht gelöst.

Ammoniak löst nur Colophonium leicht. In Essigsäure schwillt nur Colophonium auf; die anderen Harze werden nicht angegriffen.

Siedendes Leinöl löst Dammar, Colophonium und Mastix leicht; es löst Schellack, Elemi und Mastix schwierig, wirkt nicht auf Copal und Bernstein, nur wenn diese beiden Harze zuerst geschmolzen sind, lassen sie sich mit Leinölfirnis mischen (s. Bernsteinfirnis und Copalfirnis).

Fg.

Harz, Burgunder s. Harz, gemeines.

Harz, flüssiges beschrieb J. Rumpf*) als ein Vorkommen in Klüften der Kohlenflöze bei Köflich in Steiermark; es ist pechschwarz, in dünnen Schichten rothbraun, zähflüssig. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, auch in erwärmtem Terpentin- und Steinöl; an der Luft unveränderlich. Verbrennt mit schwachem bituminösen Geruch, hell leuchtender Flamme, reichlich Asche hinterlassend. Bei 140^o entweichen aromatisch riechende Dämpfe und nach dem Erkalten bleibt ein festes sprödes Harz.

Kt.

Harz, gelbes von Neu-Holland s. Acaroidharz (Bd. I, S. 32).

Harz, gemeines, Fichtenharz, *Rensia alba* und *R. flava*. Der aus verschiedenen Pinus-Arten (*Pinus picca*, *P. Abies* L., *P. sylvestris*, *P. Larix* u. a.) freiwillig oder aus gemachten Einschnitten aufliessende Balsam (Terpentin, s. d. A.) giebt beim Austrocknen an der Luft, oder wenn durch Erhitzen Terpentinöl und Feuchtigkeit mehr oder weniger vollständig entfernt sind, das gewöhnliche Harz oder Fichtenharz; der Balsam von *P. maritima* soll das eigentliche Galipot (s. Bd. III, S. 314) liefern, während zuweilen auch das Harz anderer Pinus-Arten als Galipot bezeichnet wird.

Das gewöhnliche Harz des Handels enthält neben Terpentinöl und Feuchtigkeit noch Unreinigkeiten, zum Theil Holztheile, zum Theil Zersetzungsproducte; es ist danach mehr oder weniger weich, undurchsichtig und trübe, gelb oder braun gefärbt; das reinere Fichtenharz (*Resina pini*, *R. alba*) ist weisslich oder gelblich, in der Kälte zerreiblich, in der Wärme leicht zusammenbackend. Durch Schmelzen und Durchsiehen werden die beigemengten Unreinigkeiten, Holztheile u. s. w. getrennt, das gereinigte Product ist das Burgunderharz *Resina* s. *Pix burgundica*, *R. flava* gelblich oder gelblichbraun, in Folge des Gehaltes an etwas Wasser noch undurch-

*) Naturw. Ver. f. Steiern. 2, S. 204.

sichtig. Nach früheren Angaben soll das eigentliche Burgunder-Pech, welches im Elsass, im Schwarzwalde, Oesterreich und der Schweiz gewonnen wird, von *Pinus Abies* L. stammen.

Durch vorsichtiges Schmelzen des reinen Fichtenharzes bis zur Entfernung von Wasser und Oel wird ein durchsichtiges hartes in der Kälte sprödes Harz erhalten, hellgelb oder gelblichbraun, das Colophonium oder Geigenharz; war es zu stark erhitzt, so ist es braun und enthält neben den unveränderten Harzsäuren Zersetzungsproducte derselben.

Bei der trocknen Destillation wird Fichtenharz zersetzt; es bildet sich Gas (s. Harzgas) und ein flüssiges Oel, aus welchem Pelletier und Walter¹⁾ durch fractionirte Destillation verschiedene Kohlenwasserstoffe isoliren konnten; sie nannten das flüchtigere bei 108° siedende stark lichtbrechende Oel Retinaphtha, das bei 150° destillirte Oel Retinyl, den bei 280° siedenden Kohlenwasserstoff Retinol oder Harzthran; später destillirt ein fester krystallinischer bei 67° schmelzender und bei 325° siedender Kohlenwasserstoff, das Metanaphthalin, von Dumas Resisteren genannt.

Die verschiedenen Fichtenharze unterscheiden sich dadurch, dass sie verschiedene Mengen Wasser und Terpentinöl neben der eigentlichen Harzsäure enthalten (s. Colophon Bd. II, S. 774). Fg.

Harzacrolein s. unter Acrolein (Bd. I, S. 61).

Harze, fossile, Erdharze heissen gewisse fossile Substanzen, welche in Eigenschaften und Zusammensetzung zum Theil als sauerstofffreie Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Harzen jetzt lebender Pflanzen eine gewisse Aehnlichkeit zeigen und mit Torf, Braun- oder Schwarzkohle vorkommen oder von denselben abgeleitet werden, wie der Asphalt, Bernstein, Berengelit, Branchit, Elaterit, Fichtelit, Guayaquil, Hartin, Hartit, Hircin, Idrialit, Ixolyt, Könleinit, Middletownit, Ozokerit u. a. m. Kt.

Harzessenz, Harznaphta, Harzöl, Harzspiritus heissen die aus dem durch trockne Destillation von Harz erhaltenen Theer durch Destillation erhaltenen flüchtigen und dünnflüssigen Oele (s. Colophon Bd. II, S. 774).

Harzfirnisse s. unter Firniss (Bd. III, S. 257).

Harzgas s. Bd. I, S. 1025.

Harzmilch ist die durch fein vertheiltes Harz erhaltene milchähnliche wässrige Flüssigkeit, wie sie besonders aus den Gummiharzen durch Zerreiben erhalten wird (s. Emulsion S. 19), oder durch Mischen einer weingeistigen Harztinctur (Benzoëharztinctur) mit Wasser.

Harzseifen s. unter Harze (S. 627) und Seifen.

Haselnussöl. Die Kerne der Haselnüsse geben nach Wagner²⁾ 50 bis 55 Proc., nach Cloëz³⁾ 60 Proc. fettes Oel; es ist blassgelb dickflüssig von 0,924 specif. Gewicht (0,919 bei 15° nach Cloëz); es erstarrt bei — 19° und ist nicht trocknend.

Die lufttrocknen Kerne geben 2,1 Proc. Asche; Brügelmann fand in 100 Thln. der Kerne 0,37 Phosphor, 0,04 Schwefel, 0,05 Chlor; in den Haselnusschalen: 0,03 Phosphor, 0,01 Schwefel, 0,02 Chlor.

Haselwurzcampher s. Asaron (Bd. I, S. 802).

Haselwurzöl s. Asarumöl (Bd. I, S. 803).

Hasenfett ist honiggelb, dickflüssig, riecht wie Leinöl; es scheidet sich beim Stehen in ein flüssiges und ein festes Fett; bei 47° schmilzt es vollständig. Es soll sich schwer verseifen.

Hatschettbraun. Die unter diesem Namen vorkommende Farbe wird meistens für Ferrocyankupfer gehalten (s. Bd. III, S. 242); nach Reindel⁴⁾ ist es Kalium-Kupferferrocyanür = $(Cfy)_2 \cdot 3 Cu 2K + 12 H_2 O$.

Hatchettin. Ein eigenthümliches an mehreren Orten in der englischen Schwarzkohlenformation vorkommendes wallrath- oder wachsähnliches Harz, welches derbe Massen bildet. Er ist gelblichweiss bis gelb, wenig perlmutterartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat H. = 1 und spec. Gew. = 0,608 (geschmolzen = 0,983). Schmilzt bei 46° bis 77° zu einer klaren Flüssigkeit,

¹⁾ Ann. ch. phys. [2] 67, p. 269. — ²⁾ Dingl. pol. J. 160, S. 466. — ³⁾ Arch. Pharm. [2] 126, S. 21. — ⁴⁾ J. pr. Chem. 103, S. 168.

riecht erhitzt aromatisch, verbrennt angezündet leicht, ist in Aether löslich, eine zähe geruchlose Substanz hinterlassend. Der aus Glamorganshire hat nach Johnston¹⁾ die Formel CH_2 wie der Ozokerit, wogegen andere, wie der von Merthyr-Tydvil in Süd-Wales davon abweichen. Von heisser concentrirter Schwefelsäure wird er verkohlt, von Salpetersäure nicht merklich angegriffen. Dem von Merthyr-Tydvil gleicht ein Vorkommen von Rossitz in Mähren²⁾ und von Sooldorf bei Rodenberg in Nassau³⁾, beide in braunem Thoneisenstein. Ein blättriger knetbarer von Kuchelbad in Böhmen schmilzt nach E. Boricky⁴⁾ bei 85°. *Kt.*

Hatchettolit mit Euxenit und Samarskit in Nord-Carolina in Nord-Amerika vorkommend, krystallisirt tesseral, bildet Octaëder, auch mit dem Hexaëder und $3\text{O}3$, ist gelblichbraun, wachsglänzend, hat $H. = 5$ und spec. Gew. = 4,78 bis 4,85. L. Smith*) fand im Mittel 67,04 Niobsäure, 0,75 Wolfram- und Zinnsäure, 15,61 Uranoxyd, 7,27 Kalkerde, 1,19 Yttererde und Ceroyd, 0,57 Kali, 2,34 Eisenoxydul bei 4,87 Verlust. Aehnlich dem Pyrochlör unterscheidet er sich durch den höheren Urangehalt. *Kt.*

Hauerit von Kalinka bei Vegles unweit Altsohl in Ungarn, begleitet von Schwefel in Thon und Gyps, krystallisirt und derb, stengelige Aggregate bildend. Er ist tesseral, parallelfächig hemiëdrisch, isomorph mit Pyrit, bildet Octaëder

und dieses mit $\infty\text{O}0$, $\frac{\infty\text{O}2}{2}$ und $\frac{3\text{O}3/2}{2}$, ist deutlich hexaëdrisch spaltbar. Dunkel röthlichbraun bis bräunlichschwarz, hat bräunlichrothen Strich, metallischen Diamantglanz, ist in dünnen Lamellen schwach durchscheinend, hat $H. = 4$ und spec. Gew. = 3,463. MnS_2 nach A. Patera**). Giebt im Kolben erhitzt Schwefel ab, einen grünlichen in Salzsäure löslichen Rückstand hinterlassend. *Kt.*

Hausenblase, Ichthyocolla, Fischleim. Ursprünglich ward „Hausenblase“ aus der Schwimmblase des Hausen *Acipenser Huso* L. dargestellt, dann aber auch aus anderen Arten *Acipenser*, *A. Ruthenus* u. a. m., und endlich auch aus der Schwimmblase anderer Fische verschiedener Art: *Gadus*, *Silurus*, *Polynemus*, *Pimelodus* u. s. w.

Zur Herstellung von Hausenblase werden die Schwimmblasen der Fische der Länge nach aufgeschnitten, frisch in heisses Wasser gebracht, sorgfältig von der äusseren Membran und von Blutgefässen durch Maceriren in Wasser und Abreiben gereinigt, worauf sie in eine bestimmte Form gebracht, und dann an der Luft in der Sonne getrocknet werden. Die frische Hausenblase wird oft zu Cylindern aufgerollt in Lyraform gebogen, und kommt als Ringelhausenblase in den Handel; oder sie kommt in platten viereckigen Stücken, durch In- und Uebereinanderschlagen hergestellt, als Bücherhausenblase, oder in flachen unregelmässigen Stücken als Blätterhausenblase, oder in schmalen langen Streifen als Bandhausenblase, oder endlich in dünnen Fäden als Fadenhausenblase vor.

Die beste Hausenblase¹⁾ kommt hauptsächlich aus Russland von Astrachan (hauptsächlich von *Acipenser Huso* und anderen *Acipenser*-Arten); eine andere Sorte russischer Fischleim ist die Samovy-Hausenblase, nach Pereira von *Silurus Glanis*, dem gemeinen Wels stammend; weitere Sorten sind die von Nordamerika von *Gadus merluccius*, eine geringere von *Gadus Morrhuca*; von Brasilien von *Silurus Parkeri*; aus Ostindien, Manilla und anderen Orten von *Polynemus plebejus*; in Deutschland wird eine geringe Sorte aus der Blase des Störs *Acipenser Sturio* hergestellt.

Die Hausenblase ist an trockner Luft unveränderlich, zähe, von fadem Geschmack; sie quillt in kaltem Wasser auf und löst sich beim Erwärmen mehr oder weniger vollständig zu einer farblosen beim Erkalten erstarrenden Gallerte, die sich längere Zeit unverändert hält; Zusatz von Glycerin soll sie lange Zeit vor Zersetzung schützen; sie löst sich auch in schwachem Spiritus, in Wein, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten. Die beste russische Hausenblase löst sich fast vollständig²⁾ mit Hinterlassung weniger fadiger Flocken; die geringeren Sorten, die amerikanischen und besonders die deutsche Hausenblase, hinterlassen merkbare Mengen unlöslichen Rückstandes.

1) J. pr. Chem. 13, S. 438. — 2) F. Fötterle, Geol. Reichsanst. 1854, S. 898. — 3) W. Duncker, Stud. d. Göttinger Ver. bergm. Freunde. 4, S. 283. — 4) Böhm. Ges. d. Wissensch. 1871.

*) Compt. rend. 84, Nr. 19. — **) Pogg. Ann. 70, S. 148.

Hausenblase: 1) Vergl. Archer, Pharm. J. Trans. [3] 1, p. 655; Simonds, Americ. Chem. 5, p. 337. — 2) C. Meyer, Pharm. J. Trans. [3] 4, p. 471, — 3) Muspratt's techn. Chem. 3, S. 1264.

Die Hausenblase hat die Zusammensetzung des Leims (s. Bd. II, S. 1149), sie unterscheidet sich von diesem meistens durch den geringeren Aschengehalt, durch das Verhalten gegen Kalilauge. Beim Verbrennen hinterlässt echte Hausenblase etwa 0,5 Proc. Asche, während Leim 2 bis 3 Proc. Asche giebt. Hausenblase wird in der Kälte mit Kalilauge übergossen durchsichtig, und löst sich allmählig zu einer klaren Lösung, aus welcher sich auch nach längerer Zeit nur wenig Kalkphosphat abscheidet; Knochengallerte wird mit Kalilauge behandelt undurchsichtig, löst sich allmählig auf, wobei sich aber eine grössere Menge von Kalkniederschlag ausscheidet.

Hausenblase in kaltem Wasser oder Spiritus gelöst dient zum Klären von Flüssigkeiten, von Wein, Bier, Caffee u. dgl.; die Fasertheile bilden ein zusammenhängendes Netz, welches die trübenden Theile einschliesst. Sie dient ferner zur Darstellung von essbaren Gallerten. Eine Lösung von Hausenblase in Spiritus auf Seidentaffet gestrichen bildet das englische Pflaster (s. Bd. III, S. 20). Der sogenannte Diamantkitt zum Kitten von Glas und Porzellan ist eine Lösung von Hausenblase in Branntwein (1 Thl. in 8 Thln.), gemischt mit einer Lösung von Mastix in Alkohol, welcher etwas zerriebenes Ammoniakgummi zugesetzt ist ($\frac{1}{2}$ Thl. Mastix, 3 Theile Alkohol und $\frac{1}{4}$ Thl. Ammoniakgummi).

Indem man eine warme hinreichend concentrirte Hausenblasenlösung auf eine geschliffene Glasplatte bringt, diese mit einer zweiten gleichen Platte bedeckt, erhält man das sogenannte Glaspapier, welches zum Durchzeichnen sowie zum Uebertragen von Holzschnitten u. s. w. benutzt wird.

In manchen Gegenden stellt man durch Auskochen der Häute, der Gedärme, Magen und anderer Theile von Knorpelfischen einen „Fischleim“ dar, den man nach dem Trocknen in dünne Blätter schneidet, welche dann als „Hausenblase“ verkauft werden. Oder man stellt Fischleim durch Auskochen ganzer Fische, oder von Fischschuppen besonders Karpfenschuppen dar, indem man zuerst mit verdünnter Säure die Kalksalze auszieht, danach mit Kalk das Fett verseift, und dann mit Wasser auskocht.

Rohart stellte ein Surrogat für Fischleim aus reinem Blutfibrin dar, welches zuerst mit verdünnter Schwefelsäure (von 1,06 bis 1,07 specif. Gewicht) bei 15° acht Tage lang macerirt wurde, dann nach dem Auswaschen in Natronlauge (von 1,025 specif. Gew.) gebracht wird, worin es bald aufschwillt; nach dem Auswaschen in Wasser wird es dann im Wasserbad erwärmt, wobei es ganz dünnflüssig wird, so dass es filtrirt werden kann; beim Eindampfen des Filtrats bleibt der Fischleim³⁾ zurück.

Fig.

Hausmannit, quadratisch, die Krystalle pyramidal, P mit den Seitenkanten $= 116^{\circ} 59'$, diese auch mit $\frac{1}{3}P$, ∞ , selten mit ∞P , oft Zwillinge nach $P\infty$, zum Theil mit mehrfacher Wiederholung, auch derb, krystallinisch-körnige Aggregate bildend. Deutlich basisch spaltbar, weniger deutlich nach P und $P\infty$. Eisen-schwarz, metallisch glänzend; undurchsichtig, hat braunen Strich, $H. = 5,0$ bis $5,5$ und spec. Gew. $= 4,7$ bis $4,9$. $MnO \cdot Mn_2O_3$ oder $2MnO \cdot MnO_2$ nach Analyse des von Ilefeld am Harz*), des von Ilmenau in Thüringen und Filipstad in Werm-land in Schweden**). Vor dem Löthrohre unschmelzbar, mit Reagentien Mangan-reaction.

Kt.

Haut. Die thierische Haut besteht wesentlich aus einer inneren, in ihrer Hauptmasse aus Bindegewebe gebildeten Lage, der Lederhaut (*cutis, derma*) und einer äusseren Schicht, der Oberhaut (*epidermis*). Die Lederhaut, die ihrerseits wieder in zwei Schichten, das Unterhautzellgewebe und die eigentliche Lederhaut (*corium*) zerfällt, quillt stark auf beim Kochen mit Wasser und liefert Leim. Die Oberhaut besteht aus zwei Lagen, der Schleimschicht (*rete Malpighii*) und der Hornschicht (*stratum corneum*), die fast durchweg aus gleichmässig gebildeten in Plättchen umgewandelten Zellen besteht. Die Hornschicht der Epidermis ist in Wasser unlöslich und giebt beim Kochen mit Wasser keinen Leim; sie zeigt in ihrem chemischen Verhalten grosse Uebereinstimmung mit den zahlreichen Gebilden der Epidermis: Federn, Haaren, Horn, Hufen, Nägeln etc. Vergl. Art. Horn-gewebe.

Bn.

Hauyn, tesseral, meist ∞O , auch $O \cdot \infty O$ bis $O, \infty O \infty, 2O2, \infty O2$ in Combination, häufig nur unbestimmt eckige Körner bildend, welche wie die Krystalle in Hauynophyr und anderen jüngeren Eruptivgesteinen eingewachsen sind, auch körnige Aggregate bilden. Mehr oder minder deutlich spaltbar parallel dem Rhombendodekaeder, der Bruch muschelrig bis uneben. Farblos bis weiss (Berzelin), grau, blau, blaulichgrün, selten braun, roth oder schwarz; durchscheinend bis fast

*) Turner, Transact. of the royal Soc. of Edinb. 1827. — **) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 124, S. 521.

undurchsichtig, glas- bis wachsartig glänzend, spröde, hat $H. = 5,0$ bis $5,5$ und spec. Gew. = $2,4$ bis $2,5$. Scheint nach mehreren Analysen ¹⁾ im Mittel aus zwei Molekulen eines Silicates $Na_2Al_3O_4 \cdot Si_3O_4$ und einem Molekul $CaO \cdot SO_3$ zu bestehen, enthält auch etwas K_2O und zeigt Schwankungen bezüglich des Natron- und Kalkerdegehaltes, die zum Theil von Beimengungen abhängen. Vor dem Löthrohre decrepitiert schmelzbar zu blaugrünlichem blasigen Glase, reagirt mit Soda auf Schwefel und ist in Salzsäure löslich, Kieselsäure abscheidend. *Kt.*

Haydenit ist Chabacit aus Maryland.

Hayesenit, Hayesin, Hayesinit, Hayesit s. Boronatrocalcit (Bd. II, S. 156).

Haytorit von Haytor in Devonshire in England sind Pseudokrystalle des Chalcedonquarzes nach Datolith.

Heber. Der gewöhnliche Heber besteht in seiner einfachsten Form aus einer gekrümmten Röhre *bsa* (Fig. 42). Wird der eine Schenkel in eine Flüssigkeit getaucht und das ganze Rohr mit derselben gefüllt, so läuft diese aus dem längeren Schenkel ab, so lange die Mündung *a* desselben tiefer liegt als die Oberfläche *n* der Flüssigkeit, in welche der andere Schenkel eintaucht. Diese Wirkung des Hebers erklärt sich leicht aus dem Bestreben der Flüssigkeitssäulen in den beiden Schenkeln, dem Gesetz der Schwere folgend, herabzufallen. Da nun aber die Bildung eines luftleeren Raumes bei *s* der geringen Schenkellängen wegen nicht möglich, andererseits die Flüssigkeitssäule des Schenkels *sa* schwerer ist, als die des anderen Schenkels von *s* bis zur Oberfläche der Flüssigkeit in der Flasche,

Fig. 42.

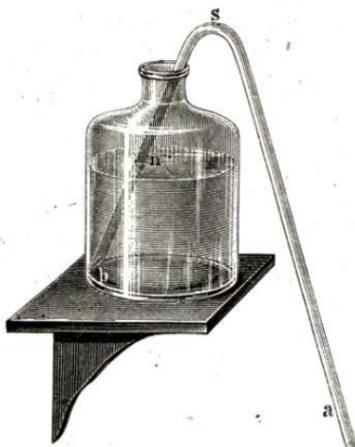


Fig. 43.

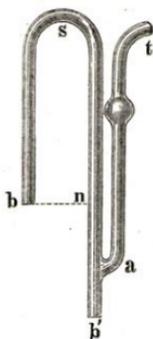
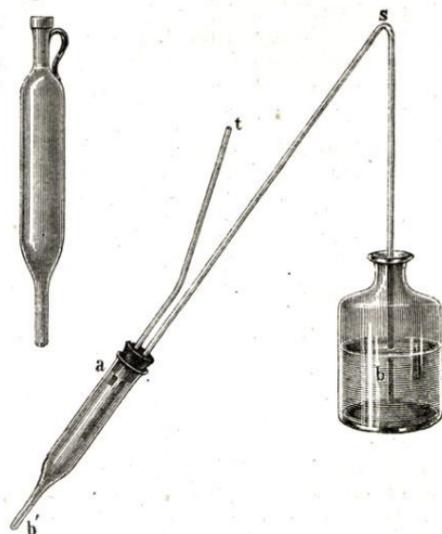


Fig. 44.



Fig. 45.



so erhält erstere das Uebergewicht und fließt ab, während durch den Luftdruck so lange neue Flüssigkeitsmengen in dem anderen Schenkel aufsteigen, als die Flüssigkeit in der Flasche höher steht wie die Ausflussmündung *a*.

Da es bei vielen Flüssigkeiten nicht thunlich ist den Heber durch directes Ansaugen bei *a* zu füllen, so ist namentlich für chemische Laboratorien oft die in Fig. 43 versinnlichte Form vorzuziehen. Beim Gebrauch wird der kürzere Schenkel *bs* in die Flüssigkeit eingetaucht, die Mündung *b'* mit dem Finger geschlossen und so lange bei *t* angesaugt, bis das Heberrohr bis *a* gefüllt ist, dann die Mündung *b'* freigelassen. In Ermangelung eines solchen Hebers kann man sich leicht die von Mohr angegebene Vorrichtung nach Fig. 45 zusammenstellen, die genau so angewendet wird wie der oben beschriebene Heber.

Der Heber wird vielfach angewendet um Flüssigkeiten aus einem Gefäß in ein anderes überzuführen (vergl. Analyse Bd. I, S. 529), Niederschläge von Flüssigkeiten zu trennen oder auch Wasser gleichmässig ausfließen zu lassen (vgl. Auslaugen Bd. I, S. 913).

¹⁾ Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. 2, S. 454.

Der Stechheber ist ein unten und oben offenes, röhrenförmiges, in der Mitte mehr oder weniger bauchiges Gefäß (Fig. 44). Taucht man den Stechheber in eine Flüssigkeit, so füllt er sich nach dem Gesetz der communicirenden Röhren an. Verschliesst man nun die obere Oeffnung mit dem Finger, so bleibt beim Herausheben aus der Flüssigkeit so viel derselben in dem Heber zurück, dass der auf die untere Spitze desselben wirkende Druck der äusseren Luft gleich ist dem der eingeschlossenen Luft und der Flüssigkeit zusammengenommen. In chemischen Laboratorien werden vorwiegend die kleineren Stechheber aus Glas, Pipetten genannt, angewendet (vergl. Analyse Bd. I, S. 522).

F. F.

Heberbarometer s. Barometer (Bd. I, S. 970).

Hebetin ist Willemit.

Hebronit s. Montebrasit.

Hedenbergit aus der Mormorsgrube bei Tunaberg in Södermanland in Schweden, von Arendal in Norwegen, von Fürstenberg bei Schwarzenberg in Sachsen, derbe Massen bildend mit krystallinisch-körniger Absonderung, spaltbar nach einem klinorhombischen Prisma $\infty P = 87^{\circ} 5'$ wie Augit und nach den Quer- und Längsflächen, im Bruche unvollkommen muschelig bis uneben. Grünlichschwarz bis schwärzlichgrün, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, hat perlmuttartigen Glasglanz, grünlichgrauen Strich, H. = 5,5 und spec. Gew. = 3,5 bis 3,6. Enthält auf 1 CaO und 1 FeO 2 SiO₂¹⁾, wogegen ein bei Campiglia in Toskana vorkommendes Mineral, prismatische Krystalle, das Prisma in Combination mit den Quer- und Längsflächen bildend bedeutend weniger CaO und etwas MgO und MnO neben FeO²⁾ enthält. Das Asteroit genannte Vorkommen von Nordmark in Schweden, welches sternförmig strahlig, grau bis weiss, seidenglänzend und undurchsichtig ist, weist bei 3 Proc. Wassergehalt³⁾ auf eine dem Bronzit verwandte Umänderung hin, die sich durch bronzeartige Färbung durch Einfluss der Luft anzeigt.

Kt.

Hedeoma. Das flüchtige Oel von *H. pulegioides* Pers. ist hellgelb von starkem eigenthümlichen Geruch und 0,948 specif. Gewicht.

Hedera s. Epheu (Bd. III, S. 22).

Hederin, Hederinsäure⁴⁾ (nach Davies = C₁₆H₂₆O₄) s. unter Epheu (Bd. III, S. 22).

Hedwigibalsam. Bergzuckerbalsam von *Hedwigia balsamifera* oder *Bursera balsamifera*, aus Westindien und Süd-Amerika, ist dickflüssig und riecht terpeninartig; bei der Destillation mit Wasser destillirt ein ätherisches Oel, angenehm aber terpeninähnlich riechend. Der Balsam soll medicinisch wie Copaivabalsam verwendet werden⁵⁾.

Hedyphan von Langbanshyttan in Wermland in Schweden; krystallinische derbe Massen bildend, graulichweiss mit wachsartigem Diamantglanz, mehr oder weniger durchscheinend, optisch einaxig, mit H. = 3,5 bis 4,0 und spec. Gew. = 5,4 bis 5,5; ist nach Kersten⁶⁾ und Michaelson⁷⁾ wesentlich arsensaures Bleioxyd mit viel Kalkerde, etwas Phosphorsäure und Chlorblei, dem ein gelbes erdiges Mineral von der Mina grande bei Arqueros in Chile⁸⁾ mit wenig Vanadinsäure verwandt erscheint. Vor dem Löthrohre zu weissem Email schmelzbar, die Flamme grünlichblau durch Kupfer färbend und auf Kohle unter Arsenigeruch eine weisse, krystallinisch erstarrende Schlacke gebend.

Kt.

Heidekraut s. *Calluna* (Bd. II, S. 357) und *Erica* (Bd. III, S. 43).

Heidelbeeren s. unter *Vaccinium*.

Heizmaterialien s. Brennmaterialien (Bd. II, S. 187).

Hefe s. Fermente (Bd. III, S. 211). Nach Nägeli besteht untergährige Bierhefe⁹⁾ in 100 Thln. aus: 37 Cellulose mit Pflanzenschleim (die Zellenmembran bildend), 36 Albumin, 9 glutencaseinartigen Proteinkörpern, 2 Peptonen, 5 Fett, 7 Asche, 4 Extractivstoffen u. s. w.

¹⁾ H. Rose, K. Vet. Acad. Handl. 1820, S. 328; Frölich, Rammelsb. Suppl. 5, S. 62; Wolf, J. pr. Chem. 34, S. 236. — ²⁾ G. v. Rath, Zeitschr. dt. geol. Ges. 20, S. 335. — ³⁾ Igelström, Berg- u. hüttenm. Ztg. 29, S. 8. — ⁴⁾ Vgl. Städel, Jahresber. 1877, S. 524. — ⁵⁾ Bonastre, J. pharm. [2] 12, p. 485. — ⁶⁾ Schweigg. J. 1831. 5, S. 22. — ⁷⁾ J. pr. Chem. 90, S. 108. — ⁸⁾ Domeyko, Ann. min. [4] 14, p. 145. — ⁹⁾ Nägeli u. Löw, Chem. Zusammens. d. Hefe; J. pr. Chem. [2] 17, S. 403; Ann. Ch. Pharm. 193, S. 323.

Hekdekan, Cetylwasserstoff ist der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$.

Helenen s. unter Helenin.

Helenin. Ein in der Alantwurzel von *Inula Helenium* (als *Radix Helenii* s. *Enulae officinell*) enthaltener flüchtiger Körper, der sich zuweilen aus der Tinctur oder dem alkoholischen Extract krystallisirt abscheidet, daher schon früh bemerkt ist, so 1760 von Lefebvre, aber vielfach für Benzoësäure gehalten ward. Dieser Körper, schon von Krüger u. Corvinus¹⁾ beschrieben, ist später zuerst von Dumas²⁾, dann genauer von Gerhardt³⁾ untersucht und Helenin genannt; die Zusammensetzung fand Letzterer = $C_{21}H_{28}O_3$; nach Hoyer⁴⁾ soll die Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{28}O_5$ entsprechen. In neuester Zeit hat Kallen⁵⁾ gefunden, dass Gerhardt's Helenin ein Gemenge von drei Substanzen ist, dem eigentlichen Helenin, dessen Zusammensetzung der Formel C_6H_8O oder vielleicht $C_{42}H_{56}O_6$ entspricht; dem flüssigen Alantol, und dem die Hauptmasse der Krystalle bildenden Körper dem Alantsäureanhydrid.

Das Helenin lässt sich durch Destillation der frischen Wurzeln mit Wasser darstellen, das mit dem Wasser übergegangene Oel erstarrt allmählig, und aus dem Destillat scheiden sich Nadeln ab⁵⁾. Zweckmässiger wird die frische Wurzel mit starkem Alkohol ausgezogen, die Tinctur mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser versetzt, wonach das Helenin sich allmählig krystallinisch abscheidet⁶⁾. Oder man destillirt von dem alkoholischen Auszug den Weingeist ab und lässt den Rückstand zum Krystallisiren stehen⁵⁾.

Das Helenin Gerhardt's bildet weisse säulenförmige Krystalle von eigenthümlichem gewürzhaften Geruch; es löst sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ist leicht löslich in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt bei 72° (75° Hoyer) zu einem Oel, das wenn einige Zeit im Schmelzen erhalten nicht mehr krystallinisch erstarrt; das Helenin sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt in talkartigen Blättchen, es lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren und siedet für sich bei 275° bis 280° unter geringer Zersetzung (Gerhardt).

Helenin löst sich in Essigsäure und scheidet sich beim Verdunsten oder auf Zusatz von Wasser unverändert ab; aus der Lösung in heisser Kalilauge fällt es beim Sättigen mit Säuren unverändert. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure bildet sich Nitrohelenin, eine gelbe zerreibliche Masse, leicht löslich in Weingeist, nicht flüchtig. Bei Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzenes Helenin bildet sich Tetrachlorhelenin $C_{21}H_{24}Cl_4O_3$, gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Concentrirte Schwefelsäure löst Helenin mit rother Farbe unter Bildung von Heleninschwefelsäure, deren Barytsalz leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bildet sich Helenen, ein flüssiger öartiger Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ oder $C_{19}H_{26}$, der schwach Aceton ähnlich riecht und bei etwa 290° siedet²⁾.

Helenin absorbt Salzsäuregas, wobei es sich violett färbt. Beim Sieden mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird es nicht zersetzt; beim Erhitzen mit Kali-Kalkhydrat auf 250° wird es zersetzt, es entwickelt sich reichlich Wasserstoff und es bildet sich ein gelbes Oel (Helenen?).

Nach Kallen⁵⁾ wird das Helenin von Gerhardt sowohl durch Erhitzen im Luftstrom, wie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt; beim Erhitzen im Luftstrom sublimirt bei 50° bis 60° ein flüchtigerer und leichter schmelzbarer Körper, während der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren das reine Helenin von Kallen giebt, nach ihm C_6H_8O , welches bei 109° bis 110° schmilzt.

Das unreine Helenin enthält nun neben reinem Helenin noch Alantol und Alantsäureanhydrid⁵⁾. Diese beiden Producte können auch durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhalten werden; durch Abpressen zwischen Fließpapier und Destillation des Papiers mit Wasserdämpfen wird das Alantol ziemlich rein erhalten; es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geschmack und pfeffermünzähnlichem Geruch, und bei nahe 200° siedend.

Das Alantol ist wahrscheinlich = $C_{10}H_{16}O$, isomer mit Laurineencamphor,

Helenin: 1) Scherer's J. 7, S. 575. — 2) J. pr. Chem. 4, S. 434. — 3) Ann. ch. phys. [2] 72, p. 163; [3] 12, p. 188; Ann. Ch. Pharm. 34, S. 192; J. pr. Chem. 35, S. 66. — 4) Jahresber. d. Chem. 1864, S. 537. — 5) Dt. chem. Ges. 1873, S. 1506; 1876, S. 154. — 6) Delffs, Pogg. Ann. 80, S. 440.

mit Phosphorpentasulfid destillirt bildet sich Cymol $C_{10}H_{14}$, welches bei 175° siedet und mit Chromsäure Terephtalsäure giebt.

Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ bleibt nach dem Auspressen der bei der Destillation von Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhaltenen Krystallmasse zurück, und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet farblose prismatische Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack; es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich; es schmilzt bei 66° und siedet bei 275° unter theilweiser Zersetzung; sublimirt aber bei viel schwächerem Erhitzen ohne Zersetzung.

Durch Lösen des Anhydrids in erwärmter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure wird Alantsäure $C_{15}H_{22}O_3$ erhalten; diese Säure krystallisirt in feinen Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen, in Alkohol leicht löslich sind und bei 90° schmelzen, wobei sie unter Abgabe von Wasser wieder Anhydrid bilden.

Alantsäure ist einbasisch und zweiatomig; die Salze sind wenig beständig. Das gelöste Ammoniaksalz hinterlässt beim Abdampfen reine Alantsäure; das Kalisalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt schwierig in kleinen Nadeln; an der Luft zersetzt es sich durch Anziehung von Kohlensäure und Abscheidung von Anhydrid.

Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in warzenförmigen Massen. Das Silbersalz $C_{15}H_{21}O_3 \cdot Ag$ krystallisirt in kleinen silberglänzenden Schüppchen.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Alantsäure $C_{15}H_{21}O_2$ in absolutem Alkohol bildet sich neben wenig Alantsäureäther ein in grossen farblosen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper $C_{15}H_{21}O_2Cl$, welcher bei 140° schmilzt unter Zersetzung und unter Entwicklung von Salzsäure. Beim Behandeln der Chlorverbindung mit überschüssigem Kalk bildet sich Dialantsäure $C_{30}H_{42}O_5 = (C_{15}H_{21}O_2)_2 \cdot O$; sie bildet zwei Reihen Salze. Das neutrale Kalisalz krystallisirt in feinen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, durch viel Wasser aber zersetzt werden. Das Silbersalz $C_{30}H_{40}O_5Ag_2$ wird durch Fällen in weissen Flocken erhalten 5).

Alantamid $C_{15}H_{21}O_2 \cdot H_2N$ wird durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Alantsäureanhydrids erhalten; es krystallisirt in federförmigen Krystallen, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Dieses Amid hat schwach basische Eigenschaften; wird die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Verbindung $(C_{15}H_{21}O_2 \cdot NH_2)_2 \cdot HCl$ in warzenförmigen Massen ab, deren Lösung mit Platinchlorid versetzt ein in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Doppelsalz $[(C_{15}H_{23}O_2N)_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ bildet. Fg.

Helianthus. An den Deckblättchen von *Helianthus annuus*, der Sonnenblume, fand Chardon 1) durchsichtiges Harz, dem Harz von *Pinus maritima* ähnlich. Die getrocknete Pflanze gab 1,9 Proc. Asche (I) (s. unten); der ganze Samen gab 21,8 Proc. 2) (Cloëz), die Samenkerne 40 bis 50 Proc. Oel 3). Die Samen enthalten ferner Helianthensäure (s. unten).

100 Thle. Samen geben nach Anderson 3,3 Proc., nach Wittstein 4,1 Proc. Asche (s. II).

Nach Anderson 4) enthalten 100 Thle. lufttrockner Samen = 6,2 Wasser, 34,7 Oel, 13,3 Proteinkörper (Legumin), 24,0 Gummi und Zucker, 28,5 Holzfaser, 3,3 Asche.

Das Sonnenblumenöl ist ein fettes hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, von 0,926 specif. Gewicht bei 15° ; es erstarrt bei -16° ; es trocknet an der Luft langsam aus; es dient als Speiseöl und als Brennöl.

Die schwarzen Samenschalen, dem Gewicht nach etwa die Hälfte der Samen, enthalten einen schwarzen Farbstoff, Oxalsäure und eine andere Säure vielleicht Aepfelsäure.

Die Asche der ganzen Pflanze 5) (I), die der Samen (II) enthält in 100 Thln. :

Helianthus: 1) Pharm. J. Trans. [3] 4, p. 322; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 859. —

2) Cloëz, Chem. Centr. 1866, S. 239. — 3) Wittstein, Arch. Pharm. [3] 8, S. 289. —

4) Anderson, Chem. Centr. 1860, S. 814. — 5) Ludwig u. Kromayer, Arch. Pharm.

[2] 99, S. 1, 285. — 6) Duprunfaut, chim. rend. 64, p. 764; Chem. Centr. 1868,

S. 608. — 7) Ville u. Joulie, Bull. soc. chim. [2] 7, p. 262. — 8) Arch. Pharm. [2]

98, S. 94.

	I	II		I	II
Kalium	3,7	—	Eisenoxyd	0,2	1,4
Natrium	1,1	1,4	Chlor	5,0	2,1
Kali	44,0	14,8	Schwefelsäure	1,3	2,1
Natron	—	4,7	Phosphorsäure	7,0	31,8
Kalk	9,8	6,8	Kieselsäure	0,7	10,8
Magnesia	5,3	11,0	Kohlensäure	21,6	13,1
Thonerde	0,3	0,2			

Die Helianthsäure⁵⁾ oder Helianthgerbsäure, nach Ludwig u. Kromayer = $C_{14}H_{18}O_8$, wird dargestellt durch Ausziehen der fein zerriebenen Samenkerne mit kochendem Alkohol, Abdestilliren des Auszuges im Wasserstoffstrom, Fällen des filtrirten Rückstandes mit Bleizucker, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats im Vacuum. Die Helianthsäure bildet nach dem Zerreiben eine gelblichweisse Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst; sie löst sich in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braun; die Säure giebt mit Kalkwasser und mit Bleiacetat hellgelbe Niederschläge; sie färbt Eisenchlorid dunkelgrün, fällt Leimlösung aber nicht; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit Salzsäure bei Abschluss der Luft bildet sich ein violetter Farbstoff und ein gährungsfähiger Zucker.

Die Stengel⁶⁾ von *Helianthus tuberosus* enthalten Zucker und geben daher beim Gähren Branntwein; die Knollen, die Topinambour oder Erdbirnen enthalten im September Inulin oder Levulin⁷⁾, im folgenden Frühjahr Rohrzucker und einen optisch activen, aber nicht krystallisirbaren Zucker. Nach Payen geben die Knollen im Frühjahr 8 bis 9 Proc. Alkohol. Nach Siemens⁸⁾ geben die zerriebenen und mit Schwefelsäure gekochten Knollen bis zu 12 Pfund angenehm riechenden Branntwein von 50 Proc. Tralles (von 100 Pfd. Knollen).

Die frischen Knollen enthalten 76,0 Wasser und 1,3 Asche; von zwei verschiedenen Sorten der Knollen dargestellt, gab die Asche:

	I	II		I	II
Kalicarbonat	9,9	36,3	Phosphat von Kalk und Magnesia *)	33,6	16,6
Kalisulfat	11,1	10,7	Kalkcarbonat	4,1	10,2
Kaliphosphat	28,4	8,4	Magnesiicarbonat	1,9	
Chlorkalium	8,4	10,7			

*) mit Thonerde.

Fg.

Helicin. Ein Glucosid, zuerst von Piria¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin dargestellt, dann auch durch Zersetzung von Benzohelicin²⁾ erhalten. Formel $C_{13}H_{16}O_7$. Es ist das Glucosid der salicyligen Säure, daher = $C_7H_5O \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$.

Wird 1 Thln. gepulvertes Salicin ($C_{13}H_{18}O_7$) mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht übergossen, so löst es sich beim Umschütteln allmählig auf; lässt man dann die Lösung in einem flachen offenen Gefässe stehen, so scheidet sich Helicin krystallinisch ab, so dass die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei erstarrt; durch Abtropfen, Abgiessen, Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird die gleichzeitig in geringer Menge gebildete Nitrosalicylsäure entfernt, während reines Helicin krystallisirt.

Nach Schiff³⁾ sollen 10 g Salicin mit 80 g Untersalpetersäure enthaltender Salpetersäure von 1,09 specif. Gewicht übergossen werden; man mengt die Säure mit dem Salicin auf flachen Gefässen, welche man nur 1 bis 1,5 cm hoch anfüllt; man lässt das Gemenge 4 bis 5 Stunden bei 20° bis 30° stehen; der dann gebildete Krystallbrei wird wie angegeben gereinigt.

Durch Kochen von Benzohelicin [$C_{20}H_{20}O_8 = (C_7H_5O)_2 \cdot O \cdot C_6H_{10}O_5$], dem Zersetzungsproduct von Populin (s. d. Art.), mit Magnesia bildet sich unter Aufnahme von Wasser benzoësaures Salz und Helicin (Piria²⁾).

Helicin krystallisirt in geruchlosen feinen weissen Nadeln; diese enthalten 4,5 Proc. Krystallwasser (auf 4 At. Helicin 3 At. Wasser); sie lösen sich in 64 Thln. kaltem, leicht in kochendem Wasser, leichter in Weingeist, aber nicht in Aether.

Die Krystalle verlieren bei 110° das Krystallwasser; das wasserfreie Helicin schmilzt bei 175° zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch

Helicin: 1) Ann. ch. phys. [3] 14, p. 287; Ann. Ch. Pharm. 56, S. 64. — 2) Piria, Ebend. 96, S. 380. — 3) Ebend. 154, S. 18. — 4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, S. 577; Jahresber. d. Chem. 1864, S. 588. — 5) Ebend. 1865, S. 343; Zeitschr. Chem. Pharm. 1866, S. 29. — 6) Ann. Ch. Pharm. 163, S. 223.

erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt unter Bildung von etwas salicyliger Säure.

Bei Einwirkung von Brom auf gelöstes Helicin bildet sich Monobromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7 \cdot H_2O$, welches feucht gallertartig, nach dem Trocknen ein schmutzig weisses amorphes Pulver bildet.

Wird Helicin mit Wasser in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gebracht, so quillt es zu einer Gallerte auf, die nach dem Abpressen und Abwaschen aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine geruchlose bitter schmeckende Krystallnadeln von Monochlorhelicin $(C_{13}H_{15}ClO_7)_2 \cdot 3H_2O$ bildet; zuweilen erstarrt die concentrirte Lösung zu einer Gallerte. Chlorhelicin giebt beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit verdünnten Säuren und bei Einwirkung von Emulsin chlorsalicylige Säure $= C_7H_5ClO_2$.

Bei Einwirkung von Chlorgas auf die alkoholische Lösung von Helicin bildet sich ein stärkmehlartiges, nicht in Wasser, kaum in kochendem Alkohol lösliches Pulver von der Zusammensetzung des Monochlorhelicin $C_{13}H_{15}ClO_7$, welches aber bei Einwirkung von Säuren und Alkalien oder von Emulsin nicht chlorsalicylige Säure bildet, daher nur isomer, nicht identisch mit Monochlorhelicin ist.

Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Helicin löst sich nach beendeter Reaction beim Auswaschen mit Wasser eine Verbindung von Phosphorsäure und Glucose, während ein amorphes rothes Pulver zurückbleibt, das sich nicht in Wasser oder Aether, wenig in Alkohol löst; in verdünnten Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird durch Säuren wieder in rothen Flocken gefällt. Die Zusammensetzung dieses Körpers, der sich wenn feucht an der Luft oxydirt, leichter noch in alkalischer Lösung, konnte nicht festgestellt werden; seine Zusammensetzung nähert sich der des Disalicylaldehyds (Schiff⁶).

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Helicin bildet sich schon in der Kälte Salicylaldehyd. Schwefelsäurehydrat färbt es gelb und löst es dann. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glucose und salicylige Säure. Wässrige Alkalien bewirken beim Erhitzen die gleiche Spaltung. Emulsin zerlegt Helicin leicht und vollständig in einigen Stunden. Bierhefe wirkt langsamer und weniger vollständig.

Bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Helicin unter Vermeidung von Erwärmung (Schiff) bildet sich Salicin $(C_{13}H_{18}O_7)$. Wird die wässrige Lösung von Helicin mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt, die Flüssigkeit dann mit Kohlensäure übersättigt und verdampft, so entzieht Alkohol dem Rückstande Salicin (Lisenko⁴). Bei schwächerer Einwirkung bildet sich hierbei Helicoidin (Swarts⁵).

Helicin löst sich beim gelinden Erwärmen leicht in Aethylchlorid oder Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylhelicin; erwärmt man die Lösung einige Zeit auf 60° bis 70°, entzieht dann das überschüssige Helicin durch Aether, destillirt zur Abscheidung des Acetylchlorids, und versetzt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich eine harzige nach dem Waschen mit Wasser bald krystallinisch werdende Masse von Tetracetohelein ab, welches nach dem Auflösen in heissem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle in seideglänzenden Nadeln krystallisirt; das Tetracetohelein $= C_{13}H_{12}O_7(C_2H_3O)_4$ löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether und in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich Essigsäure, Glucose und Salicylaldehyd (Schiff³).

Helicin wird besonders beim Erwärmen leicht von Benzoylchlorid angegriffen, bei etwa 60° bildet sich Monobenzohelicin, bei 160° Tetrabenzohelicin.

Monobenzohelicin $C_{13}H_{15}O_7 \cdot C_7H_5O$, durch Behandeln mit Aether und mit wenig warmem Wasser gereinigt, bleibt als krystallinisches Pulver zurück, welches aus heissem Wasser in seideartigen Nadeln krystallisirt; es löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und in heissem Alkohol, in Aether ist es fast unlöslich. Wird die Lösung von Benzohelicin in kohlen saurem Natron mit Natriumamalgam behandelt, so bildet sich Populin (Schiff³).

Das unter Vermeidung von Erwärmung aus Helicin dargestellte Benzohelicin ist daher als identisch anzusehen mit dem von Piria²) aus Populin durch Behandlung mit Salpetersäure erhaltenen Präparate (obgleich die Angaben über die Löslichkeit der beiden Präparate in Wasser nicht übereinstimmen³).

Tetrabenzohelicin $C_{13}H_{12}O_7(C_7H_5O)_4$ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Eingiessen in viel Wasser in weissen amorphen Flocken ab; es ist nicht krystallisirt erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und schmilzt leicht zu einem gelblichen Harz. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entwickeln sich Dämpfe von salicyliger Säure; beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenem Rohre bildet sich reichlich Benzoësäure.

Beim Erhitzen von Anilin mit Helicin bilden sich Anilide; wird das Gemenge gelinde erwärmt, das überschüssige Anilin durch Essigsäure, das Helicin durch Aether ausgezogen, der Rückstand in Alkohol gelöst, und nach dem Entfärben mit Thierkohle in Wasser gegossen, so scheidet sich Glycosalhydranilid $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O = C_{13}H_{16}O_6 \cdot C_6H_5N + H_2O$ als gelbliches Pulver ab. Wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Vacuum einige Zeit aufbewahrt, so bilden sich bald glänzende gelbe Blättchen, die an der Luft allmählig grün werden (Schiff³).

Wird Anilin mit Helicin längere Zeit zum Sieden erhitzt, so enthält der Rückstand, in der angegebenen Weise gereinigt, Glycanilosalhydranilid $= C_{25}H_{26}N_2O_5 = C_{13}H_{16}O_5 \cdot (C_6H_5N)_2$ (Schiff).

Tetracetohelicin mit Anilin auf 80° erhitzt, bildet ein Tetracetohelicin-anilid $C_{27}H_{29}NO_{10} = C_{21}H_{24}O_{10} \cdot C_6H_5N$, ein gelblichweisses sandiges Pulver, welches nicht in Wasser, wenig in Aether, leichter in warmem Alkohol löslich ist (Schiff).

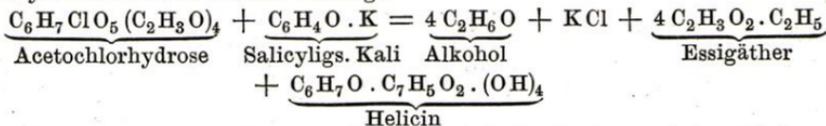
Auch beim Erhitzen von Anilin mit Benzohelicin bilden sich analoge Anilide (Schiff).

Toluidin bildet beim Erhitzen mit Helicin, mit Tetracetohelicin, sowie mit Tetrabenzohelicin analoge Derivate wie Anilin; bei Einwirkung von Toluidin auf die Anilide oder von Anilin auf die Toluide bilden sich dann Anilotoluide.

Durch Einwirkung von Toluidin ist so das Glycosalhydratoluid $C_{13}H_{16}O_6 \cdot C_7H_7N$, das Glycanilosalhydratoluid $C_{13}H_{16}O_5 \cdot C_6H_5N \cdot C_7H_7N$, das Tetracetohelicinotoluid $C_{21}H_{26}O_{10} \cdot C_7H_7N$ und das Tetracetohelicin-anilotoluid $C_{21}H_{26}O_9 \cdot C_6H_5N \cdot C_7H_7N$ dargestellt.

Nachtrag.

Nach dem Druck des Vorstehenden hat Michael*) das Helicin künstlich dargestellt durch Einwirkung von Acetochlorhydrase (s. Bd. III, S. 404) auf Salicylaldehyd-Kali in alkoholischer Lösung:



Danach betrachtet Michael das Helicin als Orthoformylphenylglucosid. Es krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 176°, giebt über den Schmelzpunkt erhitzt eine amorphe gelbe Masse, und bildet bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von Emulsin Glucose und Salicylaldehyd. *Fg.*

Helicoïdin. Von Piria¹) zuerst durch bald unterbrochene Oxydation von Salicin durch Salpetersäure erhalten, bildet sich umgekehrt auch durch gemässigte Reduction von Helicin (Swarts²). Formel $C_{26}H_{34}O_{14}$; es ist als eine Verbindung von Salicin mit Helicin anzusehen: $C_{13}H_{18}O_7 \cdot C_{13}H_{16}O_7$.

Es bildet sich zuerst bei Einwirkung von Salpetersäure von 1,09 specif. Gew. auf Salicin in der Kälte. Aus heissem Wasser krystallisirt, bildet es weisse Nadeln $(C_{26}H_{34}O_{14})_2 \cdot 3H_2O$. Bei Einwirkung von Salpetersäure geht es in Helicin über. Durch Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich neben salicyliger Säure und Zucker Saliretin, bei Einwirkung von Alkalien oder von Emulsin nicht Saliretin, sondern Saligenin. Helicoïdin löst sich leicht beim Erwärmen in Acetanhydrid; wird die Masse nach dem Abwaschen mit Wasser in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich Acethelicoïdin $C_{26}H_{26}O_{14} \cdot (C_2H_5O)_8$ als amorphe Masse ab, die allmählig krystallinisch wird. Das Acethelicoïdin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether; es schmilzt bei 80°; in alkoholischer Lösung zerfällt es beim Kochen mit Schwefelsäure leicht in Essigäther, Glucose, Salicylaldehyd und Saliretin (Schiff³).

Beim Erhitzen von Anilin mit Helicoïdin bei 60° bis 80° bildet sich leicht Helicoïdinanilid $C_{26}H_{34}O_{12}(C_6H_5N)_2$, eine gelbe amorphe Masse, welche beim Erwärmen leicht löslich in verdünnten Säuren ist und Saliretin und Salicylaldehyd bildet⁴).

Beim Erhitzen von Helicoïdin mit überschüssigem Anilin auf 200° bilden sich dunkelgelbe amorphe Massen, welche wahrscheinlich ein Anilid $C_{26}H_{34}O_{10}(C_6H_5N)_4$ enthält, es ist schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure⁴). *Fg.*

*) Compt. rend. 89, p. 357.

Helicoïdin: 1) Piria, Ann. Ch. Pharm. 56, S. 69. — 2) Swarts, Jahresber. d. Chem. 1865, S. 343. — 3) Schiff, Ann. Ch. Pharm. 154, S. 27. — 4) Ebend. S. 36.

Heliotrop ist dunkelgrüner Chalcedon mit rothen Punkten und Flecken.

Helioxanthin¹⁾. Ein rother Farbstoff, durch Einwirkung von Kalinitrit auf Nitroanilin und Versetzen des Productes mit kaustischem Ammoniak erhalten.

Helix. Figuier¹⁾ erhielt durch Ausziehen der Weinbergschnecke (*Helix pomatia*) mit Alkohol eine Substanz, die er als Helicin bezeichnet und als den wirksamen Bestandtheil der Schnecke ansah. Nach Eichwald enthält die Weinbergschnecke Mucin (s. Bd. II, S. 1151).

Nach Joy²⁾ enthält das Gehäuse von *Helix pomatia* 98,5 Proc. kohlen-sauren Kalk und 0,15 organische Substanz; nach W. Wicke³⁾ besteht der Deckel des Gehäuses nach Abwaschen mit Kalilauge aus 5,7 Trialkaliphosphat und 94,3 Kalk-carbonat. Nach Berth. Wicke⁴⁾ enthält der Deckel (a) und das Gehäuse (b) in 100 Thln.:

	a	b		a	b
Kohlensaurer Kalk	86,7	96,1	Erdphosphate	5,4	} 0,8
Kohlensaure Magnesia	1,0	1,0	Eisenphosphate	0,2	
Kieselerde	0,3	1,1	Organische Substanz	6,4	0,9

Fg.

Helleborein. Ein Glucosid, welches sich in Wurzeln und Wurzelblättern der grünen Niesswurz (von *Helleborus viridis*), reichlicher in der schwarzen Niesswurz (*H. niger* L.) findet, von Husemann¹⁾ und Marmé dargestellt und untersucht. Formel $C_{26}H_{44}O_{15}$. Zu seiner Darstellung wird das wässrige Decoct der Niesswurz (oder die Mutterlauge von Darstellung des Helleborins, s. d. Art.) mit Bleiessig versetzt, aus dem Filtrat das Blei durch schwefelsaures und phosphorsaures Natron gefällt, worauf die Flüssigkeit eingedampft und mit Gerbsäure versetzt wird, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abgepresst, mit Weingeist und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht; die Tinctur wird eingedampft und dann mit Aether gefällt; die ab-geschiedenen Flocken werden durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt, bis das Glucosid aus der concentrirten alkoholischen Lösung beim ruhigen Stehen in durchsichtigen fast farblosen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen krystallisirt. Die Krystalle schmecken süsslich, sie werden an der Luft bald undurchsichtig und zerfallen zu einem gelblichweissen hygroskopischen Pulver. Helleborein löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und nicht in Aether; beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt es als durchsichtiges gelbliches Harz zurück, welches beim Zerreiben ein graugelbes Pulver giebt. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. Bis 140° erhitzt färbt es sich gelb, bei 230° wird es teigig und färbt sich braun, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Es wird nicht verändert durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser. In Schwefelsäurehydrat löst es sich mit braunrother Farbe; beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es leicht in Glucose ($2C_6H_{12}O_6$) und Helleboretin $C_{14}H_{20}O_3$, welches letztere sich in blauen Flocken abscheidet, die in Wasser und Aether unlöslich, und in Alkohol mit violetter Farbe löslich sind.

Helleborein reizt stark zum Niesen, es wirkt sehr giftig und ist eins der intensivsten Herzgifte, Katzen und Hunde werden durch Dosen von 0,2 bis 0,4 in mehreren Stunden getödtet; in sehr kleinen und wiederholten Dosen wirkt es wie Digitalin verlangsamernd auf die Herzthätigkeit, in grösseren Dosen plötzlich tödtend.

Fg.

Helleboresin s. unter Helleborin.

Helleboretin s. unter Helleborein.

Helleborin. Ein neben Helleborein doch in geringerer Menge als dieses in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *H. foetidus* und *H. viridis* vorkommendes Glucosid. Von Bastick¹⁾ (1853) zuerst dargestellt, von Husemann und Marmé²⁾ näher untersucht, Formel $C_{36}H_{42}O_6$.

Es findet sich am reichlichsten in der grünen Niesswurz, namentlich in alten

Helioxanthin: ¹⁾ Wagn. chem. techn. Jahresber. 1877, S. 888.

Helix: ¹⁾ J. chim. méd. 6, p. 113. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 82, S. 365. — ³⁾ Ebend. 87, S. 224. — ⁴⁾ Ebend. 125, S. 79.

Helleborein: ¹⁾ Marmé, Zeitschr. f. rat. Med. [3] 26, S. 1; Husemann u. Marmé, Ann. Ch. Pharm. 135, S. 55.

Helleborin: ¹⁾ Pharm. J. Trans. 12, p. 74; Repert. Pharm. [3] 2, S. 61. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 135, S. 61.

dicken Wurzeln, doch immer in geringerer Menge als Helleborein. 25 kg geben 8 bis 10 g des Glucosids.

Zu seiner Darstellung werden die zerkleinerten Wurzeln wiederholt mit Weingeist ausgekocht, die Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand, welcher Helleborein, Helleborin und ein fettes Oel enthält, wird wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, die fettfreien Filtrate werden abgedampft, worauf Helleborin sich krystallinisch abscheidet, während Helleborein in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wird das Helleborin gereinigt²⁾.

Nach Bastick¹⁾ wird die Wurzel mit Alkohol unter Zusatz von wenig Schwefelsäure ausgezogen, die Tincturen werden mit Magnesia versetzt nach Zusatz von Wasser abdestillirt, das Harz abfiltrirt, und das Filtrat mit viel überschüssigem Kali versetzt mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdampfen des Aethers bleibt das Glucosid in Krystallen zurück.

Helleborin bildet glänzend weisse Nadeln; es ist geruchlos und im trocknen Zustande geschmacklos, schmeckt aber in der weingeistigen Lösung scharf und brennend. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, schwierig in Aether und fetten Oelen, leicht in Alkohol oder Chloroform. Es schmilzt erst über 250° und verkohlt dann. Es wird durch verdünnte Alkalien nicht geändert; es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit hochrother Farbe; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es schwierig, leichter durch Erhitzen mit concentrirter Chlorzinklösung zersetzt in Zucker (C₆H₁₂O₆) und Helleboresin C₃₀H₃₈O₄, welches sich als braunes zinkhaltendes Harz ausscheidet, das durch Auskochen mit Salzsäure, Lösen in Weingeist und Ausfällen mit Wasser rein erhalten wird. Getrocknet und zerrieben bildet es ein grauweisses geschmackloses Pulver, das sich nicht in Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol löst, und bei 140° bis 150° unter Bräunung erweicht.

Das Helleborin ist die Ursache der narkotischen Wirkung der dasselbe enthaltenden Helleborus-Arten; schon kleine Dosen wirken trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser giftig; es wirkt auf die Nervencentren, namentlich des Gehirns, durch deren Lähmung der Tod erfolgt.

Fg.

Helleborus. Die Wurzeln der verschiedenen Helleborus-Arten enthalten neben Helleborin und Helleborein scharfe harzartige oder ölartige Körper; *H. foetidus* giebt bei der Destillation der Stiele und Blätter mit Wasser ein riechendes und scharf schmeckendes Destillat¹⁾. Die Wurzeln von *H. hiemalis* geben beim Ausziehen mit Alkohol eine scharf schmeckende weiche fast weisse leicht schmelzbare Masse. Die Wurzel von *H. niger* giebt mit Aether ausgezogen ein scharfes fettes Oel, welches sich verseifen lässt, wobei sich nicht eine flüchtige Fettsäure bildet.

Fg.

Helm s. unter Destillation (Bd. II, S. 949).

Helminth ist Chlorit, sehr dünne, meist gekrümmte Krystalle bildend, welche aus reihenförmig geordneten sehr kleinen sechsseitigen Täfelchen bestehen, oft als Einschluss in Bergkrystall vorkommend.

Helmintholith, Kalkstein mit opalisirenden Muschelschalen.

Helonin syn. Veratrumharz.

Helvella. Die Morcheln (*H. Mitra*) enthalten ein dickflüssiges fettes in Weingeist und Aether lösliches Oel, und ein festes wallrathartiges leicht in kaltem Alkohol und Aether lösliches Fett (Schrader¹⁾).

Helvetan ist ein mikroskopischer gelber, grüner oder rother feinschuppiger Glimmer in den Sernftgesteinen der Schweiz.

Helvin, tesseral, tetraëdrisch-hemiëdrisch, gewöhnlich Tetraëder und Gegen-tetraëder, selten Trigondodekaëder, die Krystalle ein- und aufgewachsen, gruppirte, kugelige Aggregate bildend; unvollkommen octaëdrisch spaltbar. Gelb bis braun, auch gelblichgrün, wachs- bis glasglänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat $H. = 6,0$ bis $6,5$ und spec. Gew. = $3,2$ bis $3,4$. Nach den Analysen des von Schwarzenberg in Sachsen¹⁾, des aus dem Zirkonsyenit des südlichen Norwegens²⁾, des vom Ural und von Lupiko in Finnland³⁾ drei Moleküle eines Silicates $2RO \cdot SiO_2$ darstellend, worin R wesentlich Be, Mn und Fe ist, verbunden mit einem Molekül MnS. Vor dem Löthrohre unter Aufwallen zu gelber unklarer

Helleborus: 1) Braconnot, Ann. ch. phys. 6, p. 438.

Helvella: 1) Schweigg. J. 33, S. 393.

Helvin: 1) C. Gmelin, Pogg. Ann. 3, S. 53. — 2) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 93, S. 453. — 3) Teich, Kokscharow. Min. Russl. 5, p. 320.

Perle schmelzbar, mit Borax Manganreaction, mit Phosphorsalz Kieselskelett. In Salzsäure löslich, Schwefelwasserstoff entwickelnd und Kiesalgallerte abscheidend.

Kt.

Hemialbumin, Hemiproteidin, Hemiprotein von Schützenberger s. Eiweisskörper (Bd. II, S. 1166).

Hemidomblende syn. Miargyrit.

Hemiloge Reihe s. Homologe Reihen.

Hemimellithsäure s. Mellithsäure.

Hemimorphit, orthorhombisch, die Krystalle gewöhnlich tafelförmig durch die Längsflächen bis prismatisch, ∞P $103^{\circ} 50'$, in Combination mit den Quer- und Basisflächen, Domen und Pyramiden, ausgezeichnet durch Hemimorphismus in der Richtung der Hauptaxe, daher an einem Ende gewöhnlich Domen, wie $P\infty$ $117^{\circ} 14'$, $P\infty$ $128^{\circ} 55'$, $3P\infty$, $3P\infty$ u. a. vorkommen; am anderen Ende die Pyramide $2P2$ mit den Endkantenwinkeln = $101^{\circ} 35'$ und $132^{\circ} 56'$. Spaltbar deutlich parallel dem Prisma ∞P , weniger deutlich parallel dem Querdoma $P\infty$. Die Krystalle aufgewachsen, einzeln oder gruppirt, fächerförmig bis zu kugeligen Gestalten; stalaktitisch, traubig, nierenförmig, im Innern stengelig bis faserig, auch derb mit körniger Absonderung bis dicht, selten erdig. Bruch muschelig, uneben bis erdig. Farblos bis weiss, grau, gelb, roth, braun, blau oder grün, glasglänzend, oft in Diamantglanz geneigt, perlmuttartig auf den Spaltungsflächen, durchsichtig bis undurchsichtig; spröde, hat H. = 5 und spec. Gew. = 3,3 bis 3,5, ist pyroelektrisch und dabei polarisch entsprechend der hemimorphen Ausbildung der Krystalle. Enthält 2 ZnO auf 1 SiO₂ und 1 H₂O nach Analysen des von Limburg in Belgien ¹⁾, des aus dem Breisgau ²⁾, von Leadhills in Schottland ³⁾, Tarnowitz in Schlesien ⁴⁾, Rezbanya in Ungarn ⁵⁾, Altenberg bei Aachen ⁶⁾, Nertschinsk in Sibirien ⁷⁾, Moresnet in Belgien ⁸⁾, Cumillas bei Santander in Spanien ⁹⁾, Wiesloch in Baden ¹⁰⁾, des sogen. Wagit von Nischni-Jagurt am Ural ¹¹⁾, von Santander in Spanien ¹²⁾, Scharley in Oberschlesien ¹³⁾. In Säuren löslich, Kiesalgallerte abscheidend, in Kalilauge löslich. Vor dem Löthrohre zerknistern, unschmelzbar, auf Kohle für sich oder mit Soda Zinkbeschlag, mit Kobaltsolution befeuchtet und geblüht blau, stellenweise grün werdend.

Kt.

Hemipinsäure, Zersetzungsproduct der Opiansäure (s. d. Art.).

Hemithrene nannte Brongniart ein Hornblendegestein.

Hemitropie s. Krystallographie.

Hendekatyalkohol und **Hendekatywasserstoff** = C₁₁H₂₃OH oder C₁₁H₂₃H.

Henryit s. Tellurblei.

Henwoodit auf Limonit in der West-Phönixgrube in Cornwall, kugelige Parthien, im Innern strahlig; Bruch muschelig; himmelblau bis blaulichgrün, Strich weiss bis grünlich; hat H. = 4,0 bis 4,5 und spec. Gew. = 2,67. Vor dem Löthrohre unschmelzbar. J. H. Collins *) fand 18,24 Thonerde, 48,94 Phosphorsäure, 1,37 Kieselsäure, 0,54 Kalkerde, 7,10 Kupferoxyd, 2,74 Eisenoxyd, 17,10 Wasser bei 3,07 Verlust.

Kt.

Hepar. Als *Hepar sulfuris* wurde der leberbraunen Farbe wegen zuerst wohl die Kalischwefelleber bezeichnet, genauer als *Hep. sulf. kalinum*; danach wurden auch andere ähnliche besonders pharmaceutische Präparate Hepar genannt: *Hepar sulf. volatile*, Schwefelammonium; *Hep. sulf. calcareum*, Kalkschwefelleber (s. Bd. II, S. 354); *Hepar antimonii*, Spiessganzleber (s. Bd. I, S. 699). Die Darstellung der Schwefellebern war schon früher bekannt, sowohl auf trockenem Wege durch Erhitzen von Schwefel mit Alkalien oder durch Glühen von schwefelsaurem Salz mit Kohle,

Hemimorphit: ¹⁾ Berzelius, Schweigg. J. 30, S. 318; Berthier, J. d. min. 28, p. 341. — ²⁾ Derselbe, Ebend. — ³⁾ Thomson, J. pr. Chem. 22, S. 422. — ⁴⁾ C. Rammeisberg, Handb. d. Mineralchem. 2, S. 663. — ⁵⁾ Smithson, Nicholson's J. 6, S. 78; Monheim, J. pr. Chem. 49, S. 319. — ⁶⁾ Derselbe, Ebend. — ⁷⁾ R. Hermann, J. pr. Chem. 33, S. 98. — ⁸⁾ Schmidt, Ebend. 51, S. 257. — ⁹⁾ C. Schnabel, Pogg. Ann. 105, S. 144. — ¹⁰⁾ Riegel, Jahrb. pr. Pharm. 23, S. 353. — ¹¹⁾ Radoszkowski, Compt. rend. 54, p. 107. — ¹²⁾ Sullivan u. O'Reilly, Ann. min. [6] 6, p. 423. — ¹³⁾ H. Wieser, Geol. Reichsanst. 1871, 112 Verh.

*) N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 868.

und auf nassem Wege durch Lösen von Schwefel in Aetzlaug. Die Schwefel-lebern aus Schwefel und Alkali auf trockenem oder nassem Wege dargestellt, sind aber nicht reine Metallsulfurete, sondern Gemenge derselben je nach der Temperatur mit Sulfat oder Thiosulfat (s. Kaliumsulfuret und Calciumsulfuret Bd. II, S. 354).

Fg.

Hepatin nennt Pavy*) den zuckerbildenden Stoff der Leber.

Hepatinerz syn. Kupferpecherz.

Hepatit, nierenförmiger, krystallinisch-stengeligblättriger Baryt in Alaun-schiefer bei Andrarum in Schonen in Schweden.

Hepatopyrit ist dichter Markasit von Freiberg in Sachsen.

Heptan, Heptylwasserstoff = C_7H_{16} s. Oenanthylwasserstoff.

Heptiden, **Heptin** **). Der dem Acetylen homologe Kohlenwasserstoff C_7H_{12} , eine bei 108° siedende Flüssigkeit, durch Erhitzen von Oenantholchlorid mit alkoholischem Kali dargestellt; giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen gelben, mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag.

Isomer mit Heptiden ist Tetramethylallen = $C_3(CH_3)_4$; bei 70° siedende Flüssigkeit.

Heptinsäure ($C_7H_{10}O_2$) und **Oxyheptinsäure** nennt Demarçay***) Pro-ducte, welche er durch Einwirkung von Brom auf Isobutylacetylessigester erhielt.

Heptyl syn. Oenanthyl ist der Kohlenwasserstoff C_7H_{16} .

Heptylaldehyd, **Heptylalkohol**, **Heptylsäure** u. s. w. syn. Oenanthyl-aldehyd, Oenanthylalkohol, Oenanthylsäure u. s. w.

Heptylen C_7H_{14} syn. Oenanthylen.

Heracleum. Das durch Destillation mit Wasser aus den Früchten von *Heracleum Sphondylium* erhaltene Oel ist von Zincke¹⁾, später von Möslinger²⁾ untersucht. Ersterer erhielt aus 1000 Thln. reifen Samen 3 Thle. Oel; Möslinger erhielt aus frischen reifen Früchten 8 bis 9 Thle. Oel. Das neben dem ätherischen Oel erhaltene wässrige Destillat enthält etwas Methylalkohol und Aethylalkohol, Essigsäure und Capronsäure neben Ammoniak oder einer Aminbase. Das blassgelbe eigenthümlich angenehm riechende sauer reagierende Oel von 0,86 specif. Gewicht bei 20° ist ein Gemenge, welches schon bei 80° anfängt zu sieden²⁾, der Siedepunkt steigt aber zuletzt bis über 300° ; von 1000 g rohem Oel destillirten von 110° bis 175° etwa 6 g; von 175° bis 200° etwa 19 g; von 200° bis 203° etwa 29 g; von 203° bis 206° nahe 640 g; von 206° bis 208° etwa 95 g; von da bis 220° noch nahe 114 g; von da bis 290° destillirten noch etwa 64 g Oel. Die Hauptmasse des Oels destillirt also zwischen 203° und 206° .

Das unter 175° erhaltene Destillat besteht hauptsächlich aus Buttersäureäthyl-ester²⁾ mit wenig Essigsäureäther von Aethylalkohol und von etwas Hexylalkohol. Nach Zincke¹⁾ destillirt zwischen 190° und 195° auch freier Octylalkohol. Die Hauptmasse des Oels, welche bei 203° bis 208° siedet, ist reines Octylacetat; das zwischen 210° und 240° destillirte Oel ist ein Gemenge von Essigsäure- und Capron-säure-Octyläther; über 240° bis 275° destillirt Octylcapronat. Das zwischen 275° und 320° erhaltene Destillat scheint hauptsächlich Caprinsäure-Octyläther zu sein.

Ueber 280° erhitzt zersetzt sich die Masse theilweise, beim Erkalten bildet sich ein Magma von Krystallen, welche nach dem Reinigen farblos, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich sind und bei 66° schmelzen. Der salbenartige Rückstand giebt bei der Verseifung Octylalkohol und eine höhere Fettsäure, wahr-scheinlich Laurinsäure²⁾.

Die Früchte von *Heracleum giganteum* geben bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches zuerst von Franchimont und Zincke³⁾ und dann von Gutzeit⁴⁾ untersucht ist. Letzterer erhielt aus jungen nicht ganz reifen Früchten 0,5 bis 0,6 Proc., aus ganz reifen Früchten bis 2,0 Proc. Oel. Das neben dem Oel erhaltene wässrige Destillat enthält neben Ammoniak freien Methylalkohol neben

*) J. pr. Chem. 77, S. 354; Jahresber. d. Chem. 1859, S. 626; 1860, S. 584. —

) Limpricht, Ann. Ch. Pharm. 103, S. 80; Rubien, Ebend. 142, S. 224. — *) Compt. rend. 86, p. 1086; Chem. Centr. 1878, S. 434.

Heracleum: 1) Ann. Ch. Pharm. 152, S. 1. — 2) Ebend. 185, S. 26; Dt. chem. Ges. 1876, S. 998. — 3) Ann. Ch. Pharm. 163, S. 193. — 4) Ebend. 177, S. 344. — 5) Arch. Pharm. [3] 7, S. 43; Fresen. Zeitschr. anal. Chem. 1877, S. 478.

etwa $\frac{1}{4}$ Aethylalkohol, aus unreifen Früchten dagegen hauptsächlich Aethylalkohol.

Das zwischen 130⁰ und 170⁰ destillirende Oel (etwa 10 Proc. des ganzen Oels) enthält hauptsächlich Aethylbutyrat und etwas Acetat. Die Hauptmasse des Oels (etwa 55 Proc.) destillirt bei 200⁰ bis 206⁰, sie besteht aus Hexylbutyrat und Octylacetat.

Die Früchte von *Heracleum asperum* geben beim Behandeln mit Sodalaug eine flüchtige und flüssige Base von coniinartigem Geruch, die sich in Chloroform löst, und mit Schwefelsäure und Thonerdesulfat Alaunkrystalle giebt (Kirchmann⁵). Fg.

Heraclin¹⁾. Unter diesem Namen kommt ein Sprengmittel in den Handel, welches aus 20 Thln., mit einer Lösung von Pikrinsäure und Kalisalpeter ($\frac{1}{2}$ Pikrinsäure, $\frac{1}{2}$ Kalisalpeter und 36 Wasser) imprägnirtem, Sägemehl gemengt mit 35 Thln. Kalisalpeter, 35 Thln. Natronsalpeter und 15 Thln. Schwefel besteht.

Herapathit²⁾ syn. schwefelsaurem Jodchinin s. Bd. II, S. 548.

Herbstfäden s. Fibroin unter Seide.

Hercynit syn. Harmotom.

Hercynit von Ronsberg im Böhmerwaldgebirge, derbe Massen, klein- bis feinkörnig, mit Spuren octaëdrischer Gestaltung der Körner, an denen muscheliger Bruch, aber keine Spaltbarkeit bemerkbar wird. Schwarz, glasglänzend, undurchsichtig, spröde, magnetisch, hat dunkelgrünes Strichpulver, H. = 7,5 bis 8,0 und spec. Gew. = 3,91 bis 3,93. B. Quadrat³⁾ fand 61,17 Thonerde, 35,67 Eisenoxydul und 2,92 Magnesia. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, das geglühte Pulver wird ziegelroth. Vielleicht gehört dazu ein zu Smirgel gerechnetes Vorkommen von Chester in Massachusetts, worüber U. Shepard⁴⁾ u. L. Smith⁵⁾ berichteten und welches von Jackson und Smith analysirt wurde. Vielleicht gehört aber auch der Hercynit zum Smirgel, da nach H. Fischer beigemengter Magnetit unverkennbar ist. Kt.

Herd. Man bezeichnet in der Metallurgie mit Herd die feuerfeste Unterlage in einem Hüttenapparate (Herdofen, Schachtofen, Flammofen, Gefäßsofen), auf welcher der die Abscheidung eines Metalles etc. bezweckende chemische Process ausgeführt wird; auch wohl die den Herd bildende feuerfeste Masse selbst, z. B. Kalkmergel oder Aescher, aus welcher der Treibofenherd geschlagen wird. B. K.

Herderit von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, dicktafelartige scheinbar hexagonale an Apatit erinnernde Krystalle, gebildet durch die Querflächen mit der Pyramide *P*, deren Endkanten = 141⁰ 16' und 77⁰ 20' sind und dem Prisma $\propto P^{\frac{3}{2}} 115^{\circ}$, womit auch noch andere Gestalten combinirt sind. Undeutlich spaltbar parallel dem Längsdoma $P \approx 115^{\circ} 53'$ und den Querflächen. Bruch muschelig. Weiss, ins Gelbliche oder Grünliche, trübe, zwischen Glas- und Wachsglanz, halbdurchsichtig, spröde, hat H. = 5 und spec. Gew. = 2,98 bis 3,0. Nach Turner⁶⁾ enthält er phosphorsaure Kalkerde und Fluor, nach Plattner⁷⁾ phosphorsaure Thon- und Kalkerde. Vor dem Löthrohre ziemlich schwer unter schwachem Aufwallen zu weissem Email schmelzbar. Das mit Kobaltsolution befeuchtete Pulver sintert in der Oxydationsflamme zusammen und wird blau. Das feine Pulver in concentrirter Salzsäure löslich. Kt.

Herdöfen sind von niedrigen Einfassungswänden eingeschlossene kasten- oder kesselförmige Feuerstätten, in welchen metallurgische Prozesse (Röstungen, Schmelzungen) entweder bei Zuführung von Gebläseluft in höherer Temperatur (Eisenfrisch-, Kupfergaar-, amerikanischer Bleiherd etc.) oder in niedrigerer Temperatur bei Zugluft (Röstherde oder Stadeln, Saigerherd, Zinnpauschherd, Ueberfeinbrennherd etc.) ausgeführt werden. B. K.

Hermannit, ein grünlichgraues faseriges Mineral von Cummington in Massachusetts, nach Hermann⁸⁾ und Schlieper⁹⁾ nahezu $MnO \cdot SiO_2$.

Hermannolith. In sibirischem Granit eingewachsene Individuen, schwarz mit dunkelbraunem Strich, spec. Gew. = 5,32 und muscheligem Bruche, enthält

1) Wagner's Chem. techn. Jahresber. 1876, S. 476; 1877, S. 392; Dingl. pol. J. 220, S. 94. — 2) J. pr. Chem. [2] 14, S. 369; 15, S. 65, 418. — 3) Ann. Ch. Pharm. 55, S. 357. — 4) Sill. Am. J. [2] 9, p. 123. — 5) Ebend. 42, p. 83. — 6) Ann. of Phil. 1828. 4, p. 1. — 7) Breithaupt's Handb. 2, S. 275. — 8) J. pr. Chem. 47, S. 6. — 9) Dana min. p. 226.

nach R. Hermann *) 56,15 niobige Säure, 14,91 Unterilmensäure, 7,03 Untertantal- säure, 12,56 Eisenoxydul, 9,34 Manganoxydul und dürfte zu Niobit gehören. *Kt.*

Herniaria. Goblej stellte aus *Herniaria glabra* eine stickstofffreie krystalli- nische Substanz dar, die er Herniarin nannte; sie enthält 21,2 Kohlenstoff, auf 4,4 Wasserstoff und 34,4 Sauerstoff. Die lufttrockne Pflanze ²⁾ gab (1) von Kiesel- boden 7,1, (2) von Dolomitboden 6,6 Proc. Asche, diese enthält in 100 Thln.:

	(1)	(2)		(1)	(2)
Kali	24,4	6,9	Chlor	2,6	1,0
Natron	4,4	4,7	Schwefelsäure . . .	1,7	1,7
Kalk	14,3	30,4	Phosphorsäure . . .	9,7	8,4
Magnesia	6,3	14,8	Kieselsäure	14,4	6,4
Thonerde	1,3	1,7	Kohlensäure	17,7	21,5
Eisenoxyd	1,0	0,4			

Herregrundit s. Urvölgyit.

Herrerit ist grüner Smithsonit von Albarradon in Mexiko.

Herschelit von Aci Reale in Sicilien, hexagonale Pyramiden mit dem Seiten- kantenwinkel = 124° 45' combinirt mit vorherrschenden Basisflächen, der Bruch ist muschelig. Farblos, glasglänzend, durchsichtig, hat H. = 6 und spec. Gew. = 2,06. Vor dem Löthrohre weiss werdend, zu milchweissem Email schmelzbar, wird von Säuren leicht zersetzt. A. Damour ¹⁾ fand im Mittel 47,42 Kieselsäure, 20,54 Thonerde, 8,84 Natron, 4,28 Kali, 0,31 Kalkerde, 17,74 Wasser. — Sartorius v. Waltershausen ²⁾ gab an, dass der Herschelit nicht bei Aci Reale, sondern bei Aci Castello und Palagonia vorkommt. Seine Analysen gaben im Durchschnitt 46,46 Kieselsäure, 19,20 Thonerde, 1,14 Eisenoxyd, 4,75 Kalkerde, 5,27 Natron, 2,88 Kali und 17,86 Wasser. A. des Cloizeaux ³⁾ bestimmte die Krystalle als niedrige hexagonale Prismen mit rhomboëdrischer Zuspitzung und V. v. Lang ⁴⁾ die von Aci Reale, von den Cyklopen-Inseln bei Sicilien und von Victoria in Australien als orthorhombische Drillinge oder Sechslinge, daher als scheinbar hexagonale.

Kt.

Hesperetin, Hesperetinsäure s. Hesperidin.

Hesperidën. Das Pomeranzenschalenöl, *Oleum corticis Aurantii* (s. Bd. II, S. 749), giebt bei der Destillation neben einem nicht flüchtigen harzartigen Rückstand ²⁾, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ entspricht, als Hauptbestandtheil das flüchtige Hesperidën $C_{10}H_{16}$, welches bei 178° siedet; es bildet bei der unvoll- ständigen Oxydation an der Luft ¹⁾ Essigsäure und Wasserstoffhyperoxyd; beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich keine Terephtalsäure, sondern neben zwei harzigen Sauerstoff und Stickstoff haltenden Körpern in der wässrigen Lösung Oxalsäure und eine eigenthümliche Säure, die Hesperisinsäure ²⁾ $C_{20}H_{16}O_{17} \cdot 2H_2O$. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ³⁾ bildet sich hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und eine kleine Menge einer bei 210° siedenden mit Campher isomeren Flüssigkeit. Bei Einwirkung von Brom bildet sich Hesperidëndibromid, welches beim Erhitzen Cymol bildet ³⁾. Auch bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Hesperidën entsteht Cymol ⁴⁾. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff ⁵⁾ bildet sich eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HJ$.

Fg.

Hesperidin. Mit diesem Namen sind verschiedene Substanzen bezeichnet (s. unten). Als Hesperidin soll hier der zuerst von Lebreton ¹⁾ (1828) in den Früchten der Gattung *Citrus* entdeckte, später von Pfeffer ²⁾ nachgewiesene und von Hoff- mann ³⁾ näher untersuchte Körper bezeichnet werden. Seine Formel ⁴⁾ = $C_{22}H_{26}O_{12}$ [nach früheren Analysen ³⁾ mit weniger reiner Substanz $C_{18}H_{21}O_9$].

*) Bull. soc. nat. de Moscou. 49, p. 179.

Herniaria: ¹⁾ J. pharm. et chim. [4] 20, p. 270. — ²⁾ Arch. Pharm. [3] 8, S. 341. Herschelit: ¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 14, p. 97. — ²⁾ Dessen vulcan. Gest. Sic. u. Isl. p. 260. — ³⁾ Ann. min. 14, p. 350. — ⁴⁾ Phil. Mag. 28, p. 506.

Hesperiden: ¹⁾ Kinzgett, Jahresber. d. Chem. 1876, S. 408. — ²⁾ Wright u. Piesse, Chem. Centr. 1871, S. 740; 1873, S. 261. — ³⁾ Wright, Dt. chem. Ges. 1871, S. 860; 1873, S. 148. — ⁴⁾ Wright, Chem. Soc. J. [2] 12, p. 620; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 853. — ⁵⁾ Jahresber. d. Chem. 1873, S. 370.

Hesperidin: J. pharm. 14, p. 377 (1828). — ²⁾ Botan. Zeitg. 1874, No. 32. — ³⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 26, 685. — ⁴⁾ Ebend. S. 689. — ⁵⁾ Ebend. S. 250. — ⁶⁾ Ebend. S. 687. — ⁷⁾ Ebend. S. 686. — ⁸⁾ Rep. Pharm. 32, S. 207. — ⁹⁾ Arch. Pharm. 27, S. 186. — ¹⁰⁾ Dt. chem. Ges. 1876, S. 690.

Hesperidin*) findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süßen und bitteren Orangen, besonders in dem weissen schwammigen Theile (*Albedo*) der Schalen (Pfeffer²). Das beste Material zur Darstellung von Hesperidin sind die unreifen bitteren Pomeranzen, *Poma aurantii immaturi* des Handels; diese werden grüßlich gepulvert zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen, und der Rückstand mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 50 Thln. Wasser und 50 Thln. Alkohol ausgezogen; beim Uebersättigen des Filtrats mit Salzsäure fällt unreines Hesperidin nieder; um es zu reinigen, wird es in fünfprocentiger Kalilauge gelöst; bei Zusatz von viel Alkohol scheiden sich Unreinigkeiten ab, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure fast reines Hesperidin ab, welches dann durch wiederholtes Auskochen mit Essigsäure haltendem Wasser gereinigt wird. Die unreifen Früchte geben 5 bis 8 Proc. Hesperidin.

Paterno und Briosi⁵) stellten das Glucosid aus den reifen Früchten von *Citrus Aurantium* Risso dar (es findet sich nach ihm auch in den Früchten von *C. limonum*, *C. medica* u. a.); die zerschnittenen und zerquetschten Früchte werden mit Branntwein (1 Thl. Alkohol auf 3 Thle. Wasser) unter Zusatz von hinreichend Kallauge bis zur stark alkalischen Reaction übergossen; die nach mehrtägigem Stehen abgegossene Flüssigkeit wird mit Salzsäure gefällt. Aus 1000 Apfelsinen wurden so 45 g trocknes aber nicht ganz reines Hesperidin erhalten, welches durch wiederholtes Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird; um es ganz rein zu erhalten, wird es in siedender Essigsäure gelöst; beim Erkalten scheiden sich zuerst Unreinigkeiten ab, nach mehrtägigem Stehen krystallisirt reines Hesperidin⁵).

Das Glucosid krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder verdünnten Säuren in feinen weissen mikroskopischen Nadeln; aus alkalischen Lösungen scheidet es sich beim Uebersättigen mit Salzsäure in Sphärokrystallen ab; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 5000 Thln. siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol, und besonders in heisser Essigsäure; es ist nicht löslich in Aether, Benzol, flüchtigen oder fetten Oelen. Es schmilzt bei 243° bis 245°; beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt. Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird es langsam zersetzt; beim längeren Kochen damit bildet sich Hesperetin und Zucker (s. u.); in Schwefelsäurehydrat löst es sich unter Zersetzung mit rother Farbe. Es reducirt nicht die alkalische Kupferlösung.

Hesperidin löst sich in wässrigen Alkalien; die anfangs farblose Lösung färbt sich an der Luft allmählig gelb. Wird die alkalische Lösung zur Trockne verdampft, so färbt sich der Rückstand beim Uebersättigen mit Schwefelsäure roth oder violett.

Hesperidin löst sich auch in kohlen sauren Alkalien, in Kalk- und Barytwasser wie in Bleiessig. Eisenchlorid färbt es braunroth.

Beim Kochen von Hesperidin $C_{22}H_{26}O_{12}$ mit verdünnten Säuren bildet sich Hesperetin $C_{16}H_{14}O_6$ und Glucose $C_6H_{12}O_6$, wobei eine Aufnahme der Elemente des Wassers nicht stattfindet. Bei Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin findet weitergehende Zersetzung statt, es bildet sich Hesperitinsäure (s. u.) neben einer geringen Menge eines nach Zimmtöl riechenden Körpers. Beim Schmelzen von Hesperidin mit Kalihydrat bildet sich Protocatechusäure.

Hesperetin⁶), das Spaltungsproduct des Hesperidins = $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_5O_2 \cdot O \cdot C_{10}H_9O_3$ (früher hatte Hoffmann die Formel $C_{12}H_{11}O_4$ angenommen), wird durch längeres Kochen desselben mit 1procentiger Schwefelsäure erhalten. Es wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt; um es ganz rein zu erhalten, wird es in Aether gelöst, wobei eine harzartige Masse zurückbleibt, während das Filtrat beim Verdampfen reines Hesperetin giebt. Es bildet weisse Krystalle von intensiv süßem Geschmack; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und schmilzt bei 223°. Es ist in wässrigen Alkalien löslich und wird aus dieser Lösung durch Bleiacetat gefällt; Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° wird es zersetzt, wobei sich ein flüchtiger vanilleartig riechender Körper bildet. Beim Erhitzen von Hesperetin mit Kalihydrat auf 100° bildet sich Hesperitinsäure und Phloroglucin (Hoffmann⁷).

Hesperitinsäure $C_{10}H_8O_4$ bildet sich neben Phloroglucin bei Einwirkung von Alkalien auf Hesperidin oder Hesperetin in höherer Temperatur. Zu seiner

*) Plisson (J. pharm. 15, p. 156) gab an, dass der Absatz des Citronöls Hesperidin enthalte, dasselbe meinte Ricker (Jahrb. pr. Pharm. 14, S. 326) im Absatz von Bergamottöl gefunden zu haben; da eine nähere Untersuchung fehlt, so ist es wahrscheinlicher, dass es sich um Bergamottölstearopten oder Bergapten (s. Bd. II, S. 6) handelt (Ohme, Pharm. Centralbl. 1848, S. 384).

Darstellung wird 1 Thl. Hesperetin mit 3 Thln. Kalihydrat in 10 Thln. Wasser gelöst, die Flüssigkeit einige Zeit auf 100° erhitzt und dann mit Salzsäure gefällt; zur Reinigung der Säure wird zuerst das Kalksalz dargestellt, und dessen Lösung mit Bleiacetat versetzt, wobei sich Unreinigkeiten abscheiden; das Filtrat wird mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Hesperetinsäure (deren physikalische Eigenschaften, Ansehen, Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. nicht angegeben sind) schmilzt bei 225° und sublimirt bei 223° , wobei ein kleiner Theil zersetzt wird unter Entwicklung eines vanilleartigen Geruchs. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Protocatechusäure und Essigsäure.

Hesperitinsäure färbt nicht Eisenchlorid; sie bildet mit Basen Salze; Baryt- und Kalksalz sind krystallisirbar und löslich; das Silbersalz wird durch Fällung erhalten (Hoffmann⁷).

Anhang.

I. Hesperidin von Widmann⁸) ist in seinen Eigenschaften verschieden von dem oben beschriebenen Glucosid. Es ist durch längeres Digeriren der Schalen von grünen aber ausgewachsenen Früchten mit Alkohol von 0,90 specif. Gew. dargestellt. Es bildet glasglänzende durchsichtige Krystallblättchen, die schwach süßlich schmecken; sie lösen sich in 40 Thln. kaltem und in 10 Thln. kochendem Wasser, kaum in Alkohol, daher Alkohol die wässerige Lösung fällt. Sie lösen sich nicht in Aether oder fetten Oelen und schmelzen bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Die Lösung dieses Körpers röthet Lackmus, zersetzt kohlen-saures Ammoniak und löst sich in wässrigen Alkalien oder in Kalkwasser mit gelbgrüner Farbe (an der Luft?). Beim Kochen der Lösungen mit verdünnter Säure scheidet sich ein gelbes Harz ab, das sich in Kalilauge mit rother Farbe löst (Jonas⁹).

II. Hesperidin von de Vrij ist ganz verschieden von dem von Lebreton und Hoffmann untersuchten Glucosid (s. oben), daher hierfür besser der Name Aurantiin gewählt wird.

Dieses Product ward bei der Darstellung von Neroliöl aus den Blüten von *Citrus decumana* auf Java erhalten, indem es sich aus dem Destillationsrückstande beim Stehen in Krystallen absetzte. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Bleiacetat zur Abscheidung der färbenden Bestandtheile wird es gereinigt.

Das Aurantiin = $C_{23}H_{26}O_{12} + 4H_2O$ bildet kleine citrongelbe klinorhombische Prismen, die intensiv bitter schmecken, und sich in 300 Thln. kaltem, viel leichter in kochendem Wasser lösen. Es verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 171° ohne Zersetzung. Eisenchlorid färbt das Aurantiin tief braunroth; beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Bildung von Glucose (nach Dehn bildet sich ein mannitähnlicher Körper, s. Hesperidinzucker); aus der Lösung von Aurantiin in wässrigen Alkalien scheidet es sich bei Zusatz von Säuren wieder in Nadeln ab. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich ein von der Protocatechusäure verschiedener Körper, der aber Eisenchlorid auch grün färbt (Hoffmann¹⁰).

Fg.

Hesperidinzucker von Dehn¹⁾, aus de Vrij's Hesperidin dargestellt, ist nach ihm $C_6H_{14}O_6$, bei etwa 75° schmelzend, oder bei 100° getrocknet $C_6H_{12}O_5$, färbt sich bei 134° und verkohlt bei 150° ; sein Drehungsvermögen ist $+8^{\circ}$. Dieser Zucker ist nicht gährungsfähig und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung.

Fg.

Hesperis. Die Samen von *H. matronalis* geben ein fettes grünliches fast geruchloses Oel von 0,928 specif. Gewicht; es ist leicht trocknend, bei -15° noch völlig flüssig (Scheibler).

Hessenbergit von der Fibia am St. Gotthard auf sog. Eisenrosen aufgewachsen, sehr kleine sechsseitig-tafelartige Krystalle¹⁾, gewöhnlich Zwillinge, orthorhombisch oder klinorhombisch, farblos, glasglänzend, durchsichtig, mit $H. = 7$. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, weiss werdend, mit Kobaltsolution geglüht grau, giebt mit Borax oder Phosphorsalz ein klares Glas, in Säuren unlöslich. Ein ganz ähnliches Mineral beschrieb v. Jeremiew²⁾, in ähnlichen Kryställchen auf Orthoklas von Mursinsk am Ural.

Kt.

Hesperidinzucker: ¹⁾ Zeitschr. Chem. [2] 2, S. 103 (1866).

Hessenbergit: ¹⁾ Kennigott, Münch. Acad. 1863. 2, p. 230; Hessenberg, Min. Not. 1866, No. 7. — ²⁾ Petersb. min. Ges. 1863, S. 168,

Hessit, kleine tesserale Krystalle bildend, welche auch für orthorhombische oder hexagonale gehalten worden sind, gewöhnlich derb, krystallinisch-körnig, zwischen dunkelbleigrau und stahlgrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, etwas geschmeidig, hat $H. = 2,0$ und spec. Gew. $= 8,13$ bis $8,56$. Ag_2Te nach G. Rose¹⁾ der aus der Grube Sawodinski am Altai; Petz²⁾ der von Nagyag in Siebenbürgen; Rammelsberg³⁾ der von Rezbanya in Ungarn; Genth⁴⁾ der aus der Stanislaus-Grube in Californien, aus der Red-Cloud-Grube in Colorado, aus der Keersage-Grube, Dry Canyon in Utah; Domeyko⁵⁾ der aus der Grube Conduriaco in Coquimbo in Chile, während Malaguti und Durocher⁶⁾ in sibirischem weniger Tellur fanden. Im Kolben schmelzbar, Sublimat telluriger Säure gebend, auf Kohle leicht schmelzbar und Beschlag telluriger Säure bildend, mit Soda und Kohlenpulver im Kolben erhitzt, giebt er Tellurnatrium, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst. In erwärmter Salpetersäure löslich, aus der Lösung krystallisiert tellurigsäures Silberoxyd. Bisweilen enthält er etwas Gold, welches im Gehalte ansteigend den Petzit von Nagyag als Mittelglied zwischen Hessit und Bunsenin (Tellurgold, auch Krennerit genannt) ergab. Kt.

Hessonit ist gelber bis rother Kalkthongranat.

Heteposit, Hetepozit syn. Heterosit.

Heterologie s. unter Homologie.

Heterogenit von der Grube Wolfgang-Maassen bei Schneeberg in Sachsen, derb, traubig, nierenförmig, dicht, schwarz bis schwärzlich- und röthlichbraun, wenig glänzend, wachsartig auf Schnittflächen, undurchsichtig, hat braunen Strich, $H. = 3$ und spec. Gew. $= 3,44$. A. Frenzel*) berechnete aus seinen Analysen $1 CoO, 2 Co_2O_3$ und $6 H_2O$. Im Kolben Wasser gebend. Vor dem Löthrohre schwer an den Kanten schmelzbar, die Flamme schwach grün färbend, nach dem Glühen schwach magnetisch. Mit Flüssen Kobaltreaction. In verdünnter Salzsäure löslich, Chlor entwickelnd, Lösung grün, bei Verdünnung roth. Kt.

Heteroklin syn. Kieselmangan.

Heteromerie nennt Hermann**) die Erscheinung, dass manche Mineralien bei gleicher Krystallform verschiedene Zusammensetzung zeigen (wie die Turmaline im Schörl, Achroit und Rubellit).

Heteromerit syn. Vesuvian.

Heteromorphie. Die Erscheinung, dass Körper von gleicher chemischer Constitution und Zusammensetzung verschiedene Krystallform zeigen (s. unter Polymorphie).

Heteromorphit s. Jamesonit.

Heterosit in Granit von Hureault bei Limoges in Frankreich eingewachsen, individualisirte Massen bildend, welche nach den Spaltungsflächen für ortho- oder klinorhombisch gehalten werden, da sie nach einem Prisma unter 100° und nach einer Basisfläche spalten, deren Lage nicht genau bestimmt ist. Der Bruch ist uneben. Grünlichgrau ins Blauliche, an der Luft dunkel viol- bis lavendelblau, auch röthlichbraun, glas- bis wachsglänzend, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, hat violblauen bis kermesinrothen Strich. $H. = 4,5$ bis $5,5$ und spec. Gew. $= 3,4$ bis $3,6$. Vor dem Löthrohre zu röthlichgelber krystallinischer Perle schmelzbar, welche in der äusseren Flamme braun, dann schwarz wird, wobei die Flamme grünlich gefärbt wird. In Salzsäure löslich. Dufrenoy¹⁾ fand $41,77$ Phosphorsäure, $34,89$ Eisenoxydul, $17,87$ Manganoxydul, $4,40$ Wasser, $0,22$ Kieselsäure, und da C. Rammelsberg²⁾ in einer Probe desselben vom gleichen Fundorte $32,18$ Phosphorsäure, $31,46$ Eisenoxyd, $30,01$ Manganoxyd, $6,35$ Wasser fand, so könnte die Verschiedenheit auf verschiedene Zersetzungsstadien eines anderen Mineral, vielleicht des Triphylin deuten, wie G. Tschermak³⁾ vermuthete, während Rammelsberg sich für Triplit aussprach. Kt.

Hessit: 1) Pogg. Ann. 18, S. 67. — 2) Ebend. 57, S. 471. — 3) Dessen Mineralchem. S. 18. — 4) Sill. Am. J. [2] 45, p. 305; J. pr. Chem. (N. F.) 10, S. 355; Am. ph. Soc. 1877, 18. Aug. — 5) Compt. rend. 81, p. 602. — 6) Ann. min. 57, p. 60.

*) J. pr. Chem. 1872, S. 404. — **) J. pr. Chem. 35, S. 242.

Heterosit: 1) Ann. ch. phys. 41, p. 337. — 2) Pogg. Ann. 85, S. 443. — 3) Wien. Acad. Ber. 47, Abthl. 1, S. 282.

Heu. — Fütterung¹⁾. Das Heu besteht aus den zum Zwecke der Aufbewahrung getrockneten Futterpflanzen. Seine Bedeutung für die Ernährung der Heu fressenden landwirthschaftlichen Nutzthiere ist nicht zu verkennen, denn in richtiger Qualität und Menge verabreicht vermag es als Beharrungs- und Productionsfutter zu dienen. Ist das Heu ausserdem gut geworben, so weicht es in seinem Nährwerthe von dem des Grünfutters kaum ab²⁾. Bedenkt man zuletzt den schwankenden Wassergehalt³⁾ frischer Pflanzen und deren Theile, welche unter verschiedenen Umständen wachsen, so besitzt das Heu noch den grossen Vorzug für die Ernährung, dass es die Zuteilung gleichmässiger Futterrationen ermöglicht. Das Streben des Landwirthes den für die verschiedenen Nutzungszwecke seiner Thiere nöthigen Bedarf an Heu von mittlerer Güte, an sogenanntem „Normalheu“, festzustellen, ist daher ebenso begreiflich, als auch das Streben, diesen Bedarf als Maassstab zur Beurtheilung für den Werth der übrigen Futtermittel zu nehmen. Gewiss ist es höchst merkwürdig, dass die Lehre von der Ernährung der landwirthschaftlichen Nutzthiere sich analog derjenigen von der Ernährung der Culturpflanzen entwickelte. Wie der Ausgangspunkt bei dieser der Humus, dann der Stallmist⁴⁾ war, so bei der Fütterungslehre das Heu. Die Wirkungen der Düngemittel wurden in „Stallmist-Aequivalenten“ ausgedrückt, alle Futterstoffe, ja selbst das Kochsalz, nach ihrem „Heuwerthe“ berechnet. Und wie der rationelle Feldbau einen mächtigen Aufschwung nahm durch die einfache Erkenntniss der Natur der Pflanzennahrungstoffe, so knüpfte sich auch der Fortschritt in der Thierzucht an die Kenntniss der die thierische Nahrung zusammensetzenden Nahrungsstoffe und an die Functionen, welche diese im Thierleibe zu erfüllen haben. In beiden Fällen wurde aber die Grundlage von Liebig gelegt. Freilich bedurfte es einer verhältnissmässig langen Zeit ehe man das Forschungsergebniss in sich aufnahm, dass das Heu wie der Stallmist nicht eine constante, sondern eine sehr variable Zusammensetzung besitze und gleichfalls nur ein Nährstoffverhältniss repräsentire und zwar keineswegs das zweckmässigste für alle vom Landwirth verlangten Leistungen des Thierkörpers. Fürwahr, ein mächtiger Fortschritt! Der Begriff des sog. Heuwerthes war überwunden und die Fütterung nach Menge und Verhältniss der Nährstoffe angebahnt⁵⁾.

Heu: 1) Liebig, Chem., Physiol. u. Pathol. Braunschweig 1842; Bidder u. Schmidt, Verdauungssäfte u. Stoffwechsel, Leipzig 1852; Bischoff u. Voit, Gesetze der Ernährung des Fleischfressers, Heidelberg 1858; Pettenkofer u. Voit, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 2, S. 52; Henneberg, Beiträge 1. u. 2; Neue Beitr., Göttingen 1860, 1864, 1870; Liebig, Gährung u. Quelle der Muskelkraft, Ann. Ch. Pharm. 153, S. 157; E. Wolff, Ernährung landw. Nutzthiere, 2. Aufl., Berlin 1877; N. Zuntz, Landw. Jahrb. 1879, S. 55. — 2) G. Kühn, Vers.-Stat. 11, S. 177; 16, S. 81; Weiske, Weidew. u. Stallfütterung, Breslau 1871, S. 43. — 3) Zöllner, J. f. Landw. [2] 1, S. 482; 2, S. 79. — 4) Liebig, Chemie, Agric. u. Phys. 9. Aufl. S. 2. — 5) Henneberg, Beiträge 1, S. 136. — 6) Bidder u. Schmidt, l. c.; Voit, l. c.; Zeitschr. f. Biolog. 3, S. 1. — 7) Voit, l. c. S. 304; Biolog. 1, S. 96; 2, S. 233; Stohmann, Ebend. 6, S. 239; Petersen, Ebend. 7, S. 166; Henneberg, Neue Beitr. S. 10; E. Schulze u. Reinke, Landw. Vers.-St. 9, S. 97; E. Schulze u. Märker, J. pr. Chem. 108, S. 169; Neue Beitr. S. 84. — 8) Voit, Zeitschr. f. Biol. 2, S. 6, 459. — 9) Henneberg, Neue Beitr. S. 2, 380. — 10) Pettenkofer, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 2, S. 1. — 11) Seegen, Wien. Acad. Ber. 1870, 2, S. 11; Schenk, Ebend. S. 47. — 12) Nowak, Zeitschr. anal. Chem. 12, S. 316; Petersen, Ebend. S. 447; Ritt- hausen, Arch. f. Physiol. 16, S. 293. — 13) Regnault u. Reiset, Ann. Ch. Pharm. 73, S. 92, 129, 257; Reiset, Compt. rend. 66, p. 172; Nowak u. Seegen, Wien. Acad. Ber. 71 III, S. 329. — 14) Nowak u. Seegen, Arch. f. Physiol. 19, S. 347. — 15) Liebig, l. c. S. 69; Voit, Biol. 3, S. 1; Hoppe-Seyler, Arch. f. Physiol. 7, S. 399; Zuntz, l. c. S. 79. — 16) Voit, Biol. 5, S. 92; 6, S. 377; Lawes u. Gilbert, Landw. Jahrb. 1879, S. 95; E. Wolff, Ebend., Suppl. S. 270. — 17) Voit, Einfluss des NaCl etc. München 1868, S. 148. — 18) Fick u. Wislicenus, Zürich. naturw. Vierteljahrsschr. 10, S. 320; Leube, Dt. Arch. f. klin. Med. 7, S. 7 (Leube erhielt durch 1½ständiges Schwitzen im N-Gleichgew. ein Fünftel der innerhalb 24 Stunden durch den Harn ausgeschiedenen N-Menge im Schweise); E. Wolff, Ber. d. Naturf.-Vers. in München 1877, S. 224 (Vermehrung des Eiweissumsatzes beim arbeitenden Pferde). — 19) Frankland, Phil. Mag. 1866. — 20) Liebig, Ann. Ch. Pharm. 153, S. 168; C. Liebermeister, Dt. Arch. f. klin. Med. 8, S. 153. — 21) Playfair, The food of man, Lond. 1866. — 22) Voit, Biol. 5, S. 332, 432; 9, S. 1, 435. — 23) Zuntz, l. c. S. 108. — 24) Henneberg, Neue Beitr. S. 203; F. Soxhlet, Ber. Wien. Vers.-St., Wien 1878, S. 101. — 25) Milchzeitg. 1879, Nr. 4. — 26) Statist. Jahrb. d. Ackerb.-Minist. f. 1876, S. 98. — 27) Liebig, Agric.-Chem. 9. Aufl. S. 564, 592. — 28) Henneberg, Beitr. 1, S. 192; 2, S. 241, 280; Neue S. 88. — 29) Ebend. S. 310. — 30) Jul. Kühn, Ernähr. d. Rind, 7. Aufl. S. 321, Dresd. 1878.

Zunächst knüpften die wissenschaftlichen Arbeiten an die Erfahrung an. Man bestimmte die Zusammensetzung der Nahrung, welche für eine körperliche Leistung als die beste erkannt war, und baute auf die analytischen Daten seine Schlüsse. So wurde von der Zusammensetzung der Nahrungsrationen der Soldaten und Matrosen auf Menge und Verhältniss der Nährstoffe für leichtere und schwerere Arbeitsleistungen geschlossen; das Nährstoffverhältniss in der Milch wurde zum Musterbilde für die Zusammensetzung der Nahrung der jungen Thiere; die Analyse eines in gewissen Fällen als gut anerkannten Mastfutters lieferte die Anhaltspunkte zur Zusammensetzung des zweckmässigsten Verhältnisses der Nährstoffe für Mastungszwecke. Allein die Wissenschaft konnte unmöglich bei der blossen Begründung der Praxis stehen bleiben. Gewisse Thatsachen, wie z. B. dass der Proteinansatz im Körper keineswegs der Proteinzufuhr entspricht⁶⁾, drängten zur weiteren Forschung, zunächst zur Lösung der Frage nach dem Verbleibe der aufgenommenen Nahrung unter den verschiedenen Umständen, unter welchen zeitweilig das Thier sich befindet. Auf dem Wege des Experimentes suchte man vor allem die Elemente der Einnahme und der Ausgabe des Thierkörpers mit der rigorosesten Genauigkeit festzustellen, um auf diese Weise zu Stoffwechselgleichungen zu gelangen, aus welchen zu ersehen war, ob bei einer bestimmten Fütterung sich der Körper auf seinem Bestande erhält, oder ob in demselben Nahrungselemente zurückbleiben, oder endlich, ob er von seinen Bestandtheilen zusetzt. Die frühere Methode, alles dieses durch blosse Wägungen der Versuchsthiere zu ermitteln, war wegen des ungleichen Wasseransatzes und der Wasserabgabe des Körpers unter verschiedenen Umständen total fehlerhaft.

Um aber zu richtigen Stoffwechselgleichungen zu gelangen, war die Lösung einer Reihe von Fragen anzustreben. Man musste die Ausscheidungswege der Endproducte des thierischen Stoffwechsels genau kennen lernen und sich ausserdem überzeugt haben, dass die den Thierorganismus aufbauenden näheren Bestandtheile: Fleisch, Fett, Wolle etc. constant zusammengesetzt sind⁷⁾. In erster Linie war dieses bezüglich der stickstoffhaltigen Umsetzungsproducte des Eiweisses und des constanten Stickstoffgehaltes des Muskels nöthig. Nach den zahlreichen Untersuchungen von Voit⁸⁾, deren Resultate durch die in Weende unter Leitung Henneberg's⁹⁾ mit Wiederkäuern angestellten Versuche vollkommen bestätigt wurden, findet sich der gesammte von dem Organismus ausgeschiedene Stickstoff der Nahrungs- und Körperbestandtheile unter normalen Verhältnissen in den sensiblen Ausscheidungen; desgleichen lässt sich der Stickstoffgehalt des Fleisches, dieses auch den verschiedensten Körpertheilen entnommen, durch ein und dieselbe Mittelzahl ausdrücken. Hiemit waren aber die wichtigsten Berechnungsfactoren für die Stoffwechselgleichungen gegeben, denn die Bestimmung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs und auch des Wasserstoffs mit Hülfe des Pettenkofer'schen Respirationsapparates¹⁰⁾ ist, besonders für den Kohlenstoff, ebenso exact wie durch die gewöhnliche Elementaranalyse. Es muss hier jedoch aufmerksam gemacht werden, dass man den Voit'schen etc. Versuchen andere gegenüberstellte,

— 30b) H. Weiske, Ann. landw., Wochenbl. 1871, S. 310; Liedke, Agr.-chem. Centralbl. 5, S. 448; 7, S. 107; Emmerling u. P. Wagner, Ebend. 7, S. 330; Oemler u. Fuchs, Vers.-St. 17, S. 211. — 31) Way, J. Agric. Soc. Engl. 1853, I. 151. — 32) Way's Aschenanalysen: Liebig, Agric.-Chem. 9. Aufl. S. 564. — 33) W. Knop u. Arend, Vers.-Stat. 2, S. 32. — 34) Settegast, Fütterungsl. 4. Aufl. S. 180, Breslau 1878. — 35) Ann. landw., Wochenbl. 1871. Nr. 2 u. 3. — 36) Heiden u. Voigt, Agr.-chem. Centralbl. 3, S. 157 (Klee in versch. Wachsth.-Period.); J. Fittbogen, Landw. Jahrb. 1, S. 622 (Wundklee); 3, S. 159 (Seradella); A. Wagner, Agr.-chem. Centralbl. 9, S. 131 (Klee). — 37) W. Deetz, J. f. Landw. 21, S. 57. — 38) Weiske, Weidew. u. Stallf., S. 17; Stöckhardt, J. f. Landw. 1858, Suppl. S. 29. — 39) Settegast l. c. S. 185; Heiden, Agr.-chem. Centralbl. 2, S. 264; Werner, Ebend. 1, S. 238; E. Schulze, Ebend. 10, S. 136. — 40) Settegast, l. c. S. 189; Weiske, Landwirth. 1875, S. 205. — 41) Henneberg, Neue Beitr. S. 203. — 42) J. Kühn, l. c. S. 321. — 43) Kühne, Virch. Arch. 1867, S. 130. — 44) Henneberg, Beitr. 2, S. 349. — 45) A. Stutzer, Landw. Vers.-Stat. 18, S. 64. — 46) Henneberg, Beitr. 2, S. 361. — 47) Hoppe-Seyler, Tagbl. d. Naturf.-Vereins zu Rostock 1871, S. 137. — 48) König, Vers.-Stat. 13, S. 241; 16, S. 147. — 49) E. Schulze, Ebend. 15, S. 81; 16, S. 329. — 50) Liebig, Agr.-Chem. 9. Aufl. S. 47. — 51) Alwens u. Sutter, Oec. Fortsch. 1, S. 97. — 52) E. Schulze, Landw. Vers.-Stat. 20, S. 177; Landw. Jahrb. 6, S. 681; 7, S. 436; Bot. Ztg. 1879, S. 210; O. Kellner, Landw. Jahrb. Suppl. 8, S. 243. — 53) Vogel, Gilb. Ann. 64, S. 161; Bleibtreu, Ann. Ch. Pharm. 50, S. 197; Lautemann, Ann. Ch. Pharm. 125, S. 13; O. Spode, J. pr. Chem. (N. F.) 19, S. 369.

durch welche die Annahme einer brauchbaren Mittelzahl für die Fleischberechnung¹¹⁾, sowie das Voit'sche Gesetz selbst, dass nämlich aller vom Stoffwechsel herrührender Stickstoff im Harn und Koth erscheine, bestritten wurden. Man behauptete, die Will-Varrentrapp'sche Stickstoffbestimmungsmethode sei für Stoffwechselversuche eine fehlerhafte¹²⁾, und in zahlreichen Fällen könne ein Stickstoff-Deficit constatirt werden, d. h. der Stickstoff der umgesetzten Nahrungs- und Körperbestandtheile trete auch noch auf anderen Wegen (durch Haut und Lunge) aus dem Organismus¹³⁾. So veröffentlichten Seegen und Nowak¹⁴⁾ noch jüngsthin Versuche, in welchen Hunde bis zu 9,5 Proc. Stickstoff der umgesetzten stickstoffhaltigen Bestandtheile gasförmig ausscheiden. Bestätigten sich diese Angaben, so wäre natürlich dem seither als thatsächlich Angenommenen der Boden entzogen. Auch müsste zur Gewinnung brauchbarer Stoffwechselgleichungen die Voit-Pettenkofer'sche Methode wesentliche Modificationen erfahren. —

Unter allen Umständen ist bei Anstellung von Stoffwechselversuchen, wobei der jeweilige körperliche Zustand des Versuchstieres eine so grosse Rolle spielt, der Punkt zu fixiren, von welchem auszugehen ist. Soll nämlich der Einfluss irgend einer Futtermischung, die Wirkung eines Genussmittels oder die der äusseren Lebensbedingungen auf den Stoffwechsel geprüft werden, und will man hierbei zu gültigen Schlüssen gelangen, so muss der thierische Organismus unter den Bedingungen, unter welchen man den Versuch ausführt, in einen Gleichgewichtszustand, in das Stickstoff-Gleichgewicht oder in das Stickstoff- und Kohlenstoff-Gleichgewicht gebracht werden. Ist dieses geschehen, dann erst kann man die Wirkung irgend eines Mittels aus der Grösse der Störung des Körpergleichgewichtes erkennen. Die Bedeutung der gehörigen Vorfütterung, ehe der eigentliche Versuch beginnt, ist augenfällig; besonders ist dieselbe bei allen Versuchen mit den Pflanzenfressern (vorab mit den Wiederkäuern), die ja eine verhältnissmässig träge Verdauung haben, so lange fortzusetzen, bis der erwähnte Punkt erreicht ist, oder bis man sicher sein kann, dass alle Ausscheidungen des Thieres und alle an ihm beobachteten Aenderungen durch das gereichte Futter veranlasst sind.

Die schönen Resultate, welche Voit im Vereine mit Bischoff und Pettenkofer durch die mit dem Fleischfresser angestellten Ernährungsversuche erhielt, wurden auch für den Pflanzenfresser bestätigt; und die experimentellen Ergebnisse über den Ansatz und Umsatz von Fleisch und Fett, über den auffallenden Einfluss des Körperzustandes hierbei, über die Wirkung und die Functionen der Kohlenhydrate und Salze bilden daher eine Grundlage der rationellen Fütterungslehre, die für den Landwirth von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Freilich giebt es noch viele controverse Fragen.

Was zunächst das Verhalten der Eiweisskörper anbelangt, welche Liebig vorzugsweise als blutbildende Bestandtheile bezeichnete, so unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass dieselben, wie es schon Liebig bewies, direct im Blute nicht oxydirt werden, dass ihre Zersetzung erst erfolgt, wenn der Säftestrom in Contact mit dem Gewebe sich befindet. Ob hierbei das im Blute befindliche Eiweiss geradezu die Spaltung erfährt oder ob es zuvor Muskelbestandtheil wird, ist noch unentschieden¹⁵⁾. Jedenfalls interessirt die Fütterungslehre in hohem Grade die Thatsache, dass die Grösse des Eiweissumsatzes unter normalen Umständen von der der Eiweisszufuhr sich abhängig zeigt, und dass nur etwas Eiweiss erspart wird, wenn der körperliche Zustand des Thieres ein guter ist oder wenn sich in der Nahrung gleichzeitig Fett oder Kohlenhydrate befinden. Im ersteren Falle gelingt, nach den Versuchen von Voit und Pettenkofer, auch bei reiner Eiweiss-(Fleisch-) Nahrung beim Hunde nicht nur Eiweiss-, sondern auch Fettansatz. Voit vertritt daher die Ansicht, dass alles Körperfett entweder von dem Fette der Nahrung oder von diesem und dem sich bei Umsatz des Eiweisses bildenden Fette stamme; er führte zahlreiche Beweise für eine Fettbildung aus Eiweisssubstanz an; er unternahm ausserdem Versuche mit Milchkühen und suchte, unter Zuhilfenahme der Henneberg'schen Formel für Eiweiss und der Annahme dass sich dieses im Organismus in Fett und Harnstoff spalte, zu beweisen: dass das in der Nahrung den Kühen gereichte Eiweiss nicht allein für die Fett-, sondern auch für die Milchzuckerbildung genüge; er verwarf daher bei den Pflanzenfressern gleichfalls eine Fettbildung aus Kohlenhydraten — diese sollten nur fettersparend wirken — und polemisirte gegen die bezüglichlichen Anschauungen Liebig's. Die Polemik Voit's erscheint jedoch kaum gerechtfertigt. Seine Versuche mit Milchkühen ergaben selbstverständlich nicht eine Fettbildung aus Eiweiss, sondern nur die Möglichkeit einer solchen; nach anderen, mindestens ebenso exacten Versuchen reicht aber der Eiweiss- und Fettgehalt der Nahrung — eine Zuziehung von Körpereiwiss der Versuchsthiere war in diesen Fällen nicht leicht

möglich — nicht hin, um das von den Thieren wirklich producirte Fett zu decken, und den Kohlenhydraten muss daher ein directer Antheil an der Fetterzeugung der Pflanzenfresser zugeschrieben werden ¹⁶⁾.

Eine merkwürdige Thatsache beobachtete Voit ¹⁷⁾ bei seinen Versuchen; sie stand nicht in Einklang mit der herrschenden Ansicht, dass entsprechend der geleisteten Arbeit im Körper Eiweiss umgesetzt würde. Ein Hund, gleichgültig ob derselbe sich in Unthätigkeit befand oder in einem Tretrade bedeutende Arbeit leistete, schied in beiden Fällen nahezu gleiche Stickstoffmengen aus. Diese Beobachtung, später von Anderen ¹⁸⁾ bestätigt, wurde im Zusammenhange mit der bei der Arbeit gesteigerten CO₂-Ausscheidung eine wesentliche Stütze der Anschauung, dass die bei Umsetzung der stickstofffreien und stickstoffhaltigen organischen Körper- und Nahrungsbestandtheile frei werdende Kraft die verschiedenen Thätigkeiten des thierischen Organismus unterhalte und dass nicht den einzelnen Nährstoffklassen ganz bestimmte diesbezügliche Functionen zukämen. In Wahrheit begann man auch die Wärme, welche die Nahrungsstoffe bei der Verbrennung entwickelten ¹⁹⁾, als das Maass der Leistungsfähigkeit der einzelnen Nahrungsstoffe anzunehmen, freilich um sofort in Conflict zu kommen mit der geringen Verbrennungswärme ²⁰⁾, welche die Eiweissstoffe liefern, gegenüber ihrem Einflusse auf die körperlichen Leistungen und gegenüber den praktischen Erfahrungen, nach welchen der Eiweissgehalt der Nahrung, die z. B. dem arbeitenden Thiere, dem arbeitenden Pferde oder Ochsen gereicht wird, stets im Verhältniss zur geleisteten Arbeit steht ²¹⁾. Aber so sehr auch die berührte Frage noch nach verschiedenen Richtungen hin eine offene genannt werden muss, das Eine hatte sie im Gefolge, dass man zur Bestimmung der Nährstoffmischung, in qualitativer und quantitativer Beziehung, sich nicht mehr einseitig nach den den einzelnen Nährstoffklassen zugeschriebenen besonderen Functionen richtete, sondern fragte, welche Nahrung ist nothwendig, um den thierischen Körper bei dieser oder jener Leistung auf seinem Bestande zu erhalten oder ihn darin zu verändern. Diese Fragestellung war für Fütterungsversuche um so mehr angezeigt, als ja auch das Aequivalenzverhältniss zwischen den einzelnen stickstofffreien Nahrungsbestandtheilen sich keineswegs als zutreffend erwies, da es bei ihrer Wirkung als Nahrungsstoffe nicht bloss auf die Wärmemenge ankommt, welche sie bei der Verbrennung liefern, sondern auch auf ihre besonderen Functionen, die sie im Organismus erfüllen ²²⁾, und auf die Verdauungsarbeit ²³⁾, welche sie erfordern, ehe sie in den Kreislauf eintreten können. Die Forderung, welche daher an wissenschaftliche Fütterungsversuche gegenwärtig gestellt wird, ist die der Durchführung derselben in einer Weise, dass fehlerlose Stoffwechselgleichungen resultiren. Aber gerade in dieser Beziehung sind die Experimente wenig zahlreich ²⁴⁾, da ganz abgesehen von der grossen, bei derartigen Versuchen mit Pflanzenfressern sich ergebenden Arbeit, auch die Beschaffung des hierzu nothwendigen Respiroapparates der Kosten wegen nur in selteneren Fällen möglich ist. Aber es ist nicht zu verkennen, dass die seither angestellten zahlreichen Versuche, ob sie nun die Aufgabe hatten die Verdauungscoefficienten der Nährstoffe der Raufutterarten und Kraftfuttermittel für sich oder in verschiedenen Mischungen zu ermitteln, oder ob sie dazu dienen sollten die Menge und das Verhältniss der Nährstoffe für irgend einen Zweck der Thierhaltung festzustellen, in ihren Ergebnissen durch die erwähnten wissenschaftlichen Versuche geprüft und sichergestellt werden müssen; erst dann wird ihre Bedeutung für die rationelle Fütterung richtig hervortreten und nicht mehr angezweifelt werden können. —

Die wichtigste Heusorte ist das Wiesenheu: in Deutschland allein werden circa 550 Millionen Centner desselben auf nicht ganz 6 Millionen Hectar Wiesenfläche, also zwischen 10 bis 11 Proc. des gesammten cultivirten Areal, jährlich geerntet ²⁵⁾. Ihm folgt das Kleeheu, dessen Ernte z. B. in Oesterreich ²⁶⁾ 17 Mill. metrische Centner gegenüber 76 Mill. metr. Ctrn. Wiesenheu im Jahre 1876 betrug. Alle übrigen Heuarten haben nur locale Bedeutung und werden in verhältnissmässig geringer Menge gewonnen.

Ueber die Zusammensetzung des Heues besitzen wir zahlreiche Analysen, von welchen die meisten die Mengen der im Heu enthaltenen organischen Nahrungsstoffe: Proteinsubstanzen, Rohfett, stickstofffreie Stoffe und Rohfaser betreffen [vergl. Tabelle ³⁰⁾ auf S. 651]. Nicht wenige Analysen beziehen sich auch auf die Elementarzusammensetzung des Heues und auf die Zusammensetzung der Heuasche ²⁷⁾. Henneberg ²⁸⁾ giebt die nachstehende Elementarzusammensetzung von verschiedenen Wiesenheusorten an (s. oben auf S. 652),

Kohlenstoff	45,51	45,88	45,81	45,82	46,13
Wasserstoff	6,55	6,07	6,22	5,99	6,17
Stickstoff	2,73	2,52	2,34	1,83	1,72
Sauerstoff	33,91	37,69	35,91	39,81	39,02
Mineralbestandtheile .	11,30	7,84	9,72	6,55	6,96

100,00 100,00 100,00 100,00 100,00

Ein Weender Kleeheu²⁹⁾ enthielt im wasserfreien Zustande 47,22 Proc. C, 5,72 H, 2,88 N, 37,5 O und 6,68 Mineralstoffe.

Wie aus den mitgetheilten Analysen ersichtlich, ist die Zusammensetzung des Heues eine sehr wechselnde. Diese Thatsache ist jedoch nicht überraschend, wenn man bedenkt, wie sehr die Qualität des Heues sich abhängig zeigt von der Art seiner Werbung und den hierbei herrschenden Witterungsverhältnissen, sowie von Art der Futterpflanzen, ihres Entwicklungsstadiums bei der Ernte und der Beschaffenheit des Bodens^{30a)}, worauf sie wachsen. Alle diese Verhältnisse müssen daher bei Beurtheilung der Güte eines Heues von Seite des Landwirthes berücksichtigt werden; sie leiten ihn bei der Werthbestimmung des Heues für Fütterungszwecke.

Die verschiedenen Futterpflanzenspecies, zur Zeit der Heuwerbung i. e. in der Blüthe gesammelt, sind vielfältig untersucht. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Analysen von Way³¹⁾ über die näheren Bestandtheile³²⁾ der Futterpflanzen, sowie die zahlreiche Gräser betreffenden Bestimmungen von Arend und Knop³³⁾. Zur Analyse wurden in beiden Untersuchungen die Pflanzen auf ihren natürlichen Standorten gesammelt.

In 100 Thln. Gräser im frischen Zustande sind nach Way enthalten:

Namen der Pflanzen	Wasser	Proteinsubstanz	Fettsubstanz	Stärke, Zucker etc.	Holzfasern	Asche	Tag der Einsammlung
<i>Anthoxanthum odoratum</i>	80,35	2,05	0,67	8,54	7,15	1,24	25. Mai
<i>Alopecurus pratensis</i>	80,20	2,44	0,52	8,59	6,70	1,55	1. Juni
<i>Arrhenatherum avenaceum</i>	72,65	3,54	0,87	11,21	9,37	2,36	17. Juli
<i>Avena flavescens</i>	60,40	2,96	1,04	18,66	14,22	2,72	29. Juni
<i>Avena pubescens</i>	61,50	3,07	0,92	19,16	13,34	2,01	11. Juli
<i>Briza media</i>	51,85	2,93	1,45	22,60	17,00	4,17	29. Juni
<i>Bromus erectus</i>	59,57	3,78	1,35	33,19		2,11	23. "
<i>Bromus mollis</i>	76,62	4,05	0,47	9,04	8,46	1,36	8. Mai
<i>Cynosurus cristatus</i>	62,73	4,13	1,32	19,64	9,80	2,38	21. Juni
<i>Dactylis glomeratus</i>	70,00	4,06	0,94	12,30	10,11	1,59	13. "
" mit reifen Samen	52,57	10,93	0,74	12,61	20,54	2,61	19. Juli
<i>Festuca duriuscula</i>	69,33	3,70	1,02	12,46	11,83	1,66	13. Juni
<i>Holcus lanatus</i>	69,70	3,49	1,02	11,92	11,94	1,93	29. "
<i>Hordeum pratense</i>	58,85	4,59	0,94	20,05	13,03	2,54	11. Juli
<i>Lolium perenne</i>	71,43	3,37	0,91	12,08	10,06	2,15	8. Juni
<i>Lolium italicum</i>	75,61	2,45	0,80	14,11	4,82	2,21	13. "
<i>Phleum pratense</i>	57,21	4,86	1,50	22,85	11,32	2,26	—
<i>Poa annua</i>	79,14	2,47	0,71	10,79	6,30	0,59	28. Mai
<i>Poa pratensis</i>	67,14	3,41	0,86	14,15	12,49	1,95	11. Juni
<i>Poa trivialis</i>	73,60	2,58	0,97	10,54	10,11	2,20	18. "
Gras von einer Rieselwiese	87,58	3,22	0,81	3,98	3,13	1,28	30. April
" zweiter Schnitt	74,53	2,78	1,52	11,17	8,76	2,24	26. Juni

100 Thle. frischer (blühender) Klee enthielten (Way):

<i>Trifolium pratense</i>	81,01	4,27	0,69	8,45	3,76	1,82	7. Juni
<i>Trifol. prat. perenne</i>	81,05	3,64	0,78	8,04	4,91	1,58	4. "
<i>Trifol. incarnatum</i>	82,14	2,96	0,67	6,70	5,78	1,75	4. "
<i>Trifol. medium</i>	74,10	6,30	0,92	9,42	6,25	3,01	7. "
" " , andere Probe	77,57	4,22	1,07	11,14	4,23	1,77	21. "
<i>Trifol. procumbens</i>	83,48	3,39	0,77	7,25	3,74	1,37	13. "
<i>Trifol. repens</i>	79,71	3,80	0,89	8,14	5,38	2,08	18. "
<i>Onobrychis sativa</i>	76,64	4,32	0,70	10,73	5,77	1,84	8. "
<i>Medicago sativa</i>	69,95	3,83	0,82	13,62	8,74	3,04	16. "
<i>Medicago lupulina</i>	76,80	5,70	0,94	7,73	6,32	2,51	6. "

	Riedgräser (sog. saure Gräser)					Binsen und Simsen				Schilfartige Gräser	
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Kieselsäure	5,49	2,63	3,75	3,21	3,42	0,61	0,68	1,15	3,70	1,60	6,32
Phosphorsäure	0,44	0,60	0,34	0,59	0,65	0,56	0,73	0,67	0,75	0,36	0,63
Eisenoxyd	0,20	0,24	0,26	0,20	0,30	0,15	0,19	0,12	0,15	Spur	0,34
Kalk	0,56	0,57	0,37	0,39	0,53	0,25	0,39	0,53	0,72	0,33	1,44
Magnesia	0,19	0,29	0,26	0,16	0,24	0,22	0,34	0,27	0,33	0,48	0,32
Asche	7,37	7,94	10,85	8,04	8,03	5,61	5,86	5,98	9,22	4,89	11,35
Stickstoff	1,93	1,93	2,23	2,60	2,42	2,20	2,09	2,07	2,40	0,67	2,64
Fett	0,60	2,59	3,04	2,01	3,47	1,10	—	—	2,05	—	—

1 *Briza media* (Zittergras). — 2 *Anthoxanthum odoratum* (Ruchgras). — 3 *Lolium perenne* (Lolch). — 4 *Lolium temulentum* (Taumelloch). — 5 *Hordeum murinum* (Mäusegerste). — 6 *Cynosurus cristatus* (Kammgras). — 7 *Holcus lanatus* (wolliges Honiggras). — 8 *Glyceria aquatica* (Süssgras). — 9 *Glyceria fluitans* (Flutsüssgras). — 10 *Bromus mollis* (Trespe). — 11 *Bromus secalinus* (Roggen-Trespe). — 12 *Bromus sterilis* (Taubetrespe). — 13 *Dactylis glomerata* (Knäuelgras). — 14 *Avena pubescens* (weichhaariger Hafer). — 15 *Arrhenatherum elatius* (Glatthafer). — 16 *Festuca elatior* (Schwingel). — 17 *Aira caespitosa* (Rasenschmiele). — 18 *Anemagrostis Spica Vinti* (Windhalm). — 19 *Koeleria cristata* (Schillergras). — 20 *Milium effucum* (Fluttergras). — 21 u. 22 *Phleum pratense* (Wiesen-Lieschgras). — 23, 24, 25 *Poa pratensis* (Wiesenrispengras). — 26 *Carex remota*. — 27 *Carex vulpina* (braunes Riedgras). — 28 *Carex sylvatica* (Waldriedgras). — 29 *Carex acuta*. — 30 *Carex vericaria*. — 31 u. 32 *Juncus conglomeratus*. — 33 *Juncus acutiflorus*. — 34 *Scirpus Holoschoenus*. — 35 u. 36 *Phalaris arundinacea* (Glanzgras): 35 Halme, 36 Blätter.

Bezüglich des Gehaltes an Stickstoff, Kieselsäure und den übrigen Bestandtheilen bilden die von Knop u. Arend untersuchten süßen und sauren Gräser, die Binsen und schilfartigen Gräser eine vollkommen bunte Reihe, und so wichtig auch die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung ist, durch sie allein kann der Werth und die Eignung der Futterpflanze resp. des aus ihr gewonnenen Heues für die thierische Ernährung nur schwierig ermesen werden. Vielmehr muss man für diesen Zweck chemische und botanische Analyse combiniren, den Habitus der ganzen Pflanze und die physikalische Beschaffenheit ihrer Organe berücksichtigen. Die an Proteinsubstanz ärmsten Futtergräser stehen auch in der Blättentwicklung am weitesten zurück: schmale, dünne, nervige Blätter, desgl. die Stengel (nur bis zu 0,5 Proc. Stickstoff) sind stets stickstoffarm. Die Blätter der vom Vieh verschmähten Riedgräser sind fest und zähe; sie leisten bei der Verdauung einen viel grösseren Widerstand als die Blätter der eigentlichen Gräser, welche, selbst bei hohem Kieselsäuregehalt, durch ihr weiches Gewebe leichter verdaulich sind.

In dem Nährwerte höchst ungleich sind die Futterpflanzen in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien. Je älter die Futterpflanze ist, desto wasserärmer ist sie; ihre Trockensubstanz und ihr absolutes Gewicht sind einem früheren Stadium gegenüber bedeutend vermehrt; zwar wird hierdurch die Heumasse eine grössere, allein das gewonnene Heu ist relativ sehr viel ärmer an Protein und löslichen stickstofffreien Bestandtheilen, sein Nährwerth ist ein geringerer und durch den hohen Rohfasergehalt die Ausnützung bei der Verdauung viel unvollkommener. So enthalten junge Pflanzen bis zu 3,5, reife Pflanzen bis zu 1,5 Proc. Stickstoff; junge Blätter bis 3,7, alte Blätter bis 1,2 Proc. Stickstoff. Nach Ritthausen³⁴) enthielt Luzerneheu am 22. Mai geschnitten 23,8 Holzfaser, 22,9 stickstoffhaltige und 30,8 stickstofffreie Substanzen, dagegen am 3. Juli geschnitten 42,5 — 15,5 — 21,9 Proc. der genannten Stoffe; der Wassergehalt des Heues betrug 12,5 Proc. Fühling³⁴) fand in Eparsette am 17. Mai vor der Blüthe 22,0 Proc., am 1. Juni während der Blüthe 19 Proc. und am 23. Juni 12,7 Proc. Protein der Trockensubstanz. In Weidegras, jung geschnitten, betrogen nach H. Schultze, E. Schulze, M. Märker³⁵) die Proteinstoffe 17,5 Proc., im Heu älterer Pflanzen nur 11 Proc.; von den ersteren waren 40,6 Proc., von den letzteren nur 29,2 Proc. in Wasser löslich. Man hat daher mit Untersuchungen³⁶) über die Zusammensetzung der Futterpflanzen in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien begonnen, um die beste Zeit für den Schnitt, bez. für die Verfütterung feststellen zu können.

Wir geben hier eine bezügliche Untersuchung des englischen Raygrases von W. Deetz³⁷⁾. Das Gras stammte aus dem Weender Versuchsgarten und wurde von circa 14 Tagen zu 14 Tagen untersucht; seine Entwicklung war eine sehr üppige und vielleicht aus diesem Grunde kam es nicht zum Blühen: sein Aeusseres entsprach daher dem Jugendzustande. Nichtsdestoweniger drücken die Analysen deutlich die Aenderungen aus, welche das Gras entsprechend der Vegetationsdauer in seiner Zusammensetzung erfuh.

In 1000 Thln. frischer Substanz:	I	II	III	IV	V	VI	VII
Wasser	812,3	835,1	829,6	824,4	822,4	769,7	748,8
Trockensubstanz	187,7	164,9	170,4	175,6	177,6	230,3	251,2
In 1000 Thln. Trockensubstanz:							
Nfr. Stoffe	365,1	457,5	483,3	487,4	389,3	432,0	483,1
Rohfaser	177,1	214,4	224,3	236,2	325,1	286,1	297,0
Fettsubstanzen	62,1	39,3	31,0	36,7	34,7	30,3	28,9
Stickstoff	44,7	25,6	23,7	20,5	19,2	20,0	12,5
Eiweissstoffe	279,1	160,1	148,2	127,9	119,8	124,7	78,0
Summe der organ. Stoffe	883,4	671,3	886,8	888,2	868,9	873,1	887,0
Fe ₂ O ₃	2,45	1,33	1,62	1,65	0,15	0,38	0,11
Mg O	3,17	2,80	2,82	3,83	0,93	3,99	2,73
Ca O	17,66	14,70	13,06	11,13	13,52	14,45	13,88
K ₂ O	51,57	66,84	49,40	44,78	47,87	41,62	30,66
P ₂ O ₅	12,57	10,83	10,76	10,88	11,28	10,91	9,73
S O ₃	6,89	5,44	9,31	3,64	5,97	9,76	10,43
Cl	6,08	7,30	2,64	2,46	1,78	1,79	1,44
Si O ₂	16,15	19,42	23,51	28,45	49,57	43,92	44,01
Summe der Aschenbestandtheile	116,55	128,67	113,14	111,83	131,08	126,85	113,00
Rohasche	142,95	146,22	127,84	137,36	150,35	137,32	140,05

I: am 6. Mai gesammelt, Gras 4 bis 5 cm hoch; II: Ernte am 25. bis 27. Mai, Grashöhe 9 bis 15 cm, eine Pflanze 3 bis 4 Triebe; III: Ernte den 10. Juni, eine Pflanze 8 bis 10 Triebe, 15 bis 25 cm hoch; IV: Ernte den 24. Juni, Stand sehr dicht, Länge der Blätter 20 bis 32 cm; V: Ernte den 10. Juli, die Pflanzen hatten viele trockne Blätter und waren stark entwickelt; VI: Ernte den 22. Juli, im Stande des Grases keine Zunahme mehr; VII: Ernte den 5. August, Gras im Zurückgehen und Absterben begriffen, es hatte viele trockne Blätter.

Im Zusammenhange mit dem beobachteten Resultate, dass die jüngeren Futterpflanzen reicher an Nährstoffen und daher den Thieren zuträglicher sind und ausserdem von ihnen besser ausgenutzt werden, steht die landwirthschaftliche Forderung, den Grasschnitt so oft er sich wirthschaftlich rechtfertigen lässt, vorzunehmen. Die Versuche Weiske's³⁸⁾ in dieser Beziehung beweisen, dass von derselben Fläche (1 preuss. Morgen = 2553,2 Quadratmeter) geerntet wurden:

	Trockensubstanz	Protein	Rohfaser + Fett	Stärke etc.	Asche
dreimal geschnitten . . .	1785	375	468	804	138 Kilo
zweimal „ . . .	1695	242	450	898	106 „

also im ersteren Falle ein so bedeutendes Plus besonders an Proteinsubstanz, dass hierdurch die Ernte-Mehrkosten reichlich gedeckt werden.

Die Qualität des Heues wird zuletzt sehr beeinflusst durch die Art der Werbung und durch die Witterung, welche hierbei herrscht. Unter allen Umständen muss das Streben des Landwirthes darauf gerichtet sein, ein Heu zu erhalten, welches so viel als möglich den Nährwerth der betreffenden Futterpflanzen besitzt und so schmackhaft ist, dass es von den Thieren gern gefressen wird. Wie bei jeder Nahrung die sogenannten Genussstoffe eine grosse Rolle spielen, so sind auch die riechenden und schmeckenden Bestandtheile des Heues, bezüglich dessen

grösserer oder geringerer Aufnahmefähigkeit und Ausnutzung durch die Thiere und seines Einflusses auf das Wohlbefinden derselben von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Aber Nährwerth und Schmackhaftigkeit des Heues sind unter sonst gleichen Umständen von der Gunst oder Ungunst des Wetters bei der Werbung abhängig. Bei ungünstiger Witterung geerntetes Heu besitzt oder nimmt beim Aufbewahren einen moderigen, schimmeligen Geschmack an und wirkt unter allen Umständen schädlich auf die Gesundheit der Thiere; es hat ausserdem wesentlich an Nahrungswerth eingebüsst. Nach Stöckhardt³⁸⁾ enthielt ein Theil Heu, welchen man bei günstiger Witterung in 3 Tagen erntete, 61,8 Proc. Trockensubstanz, während ein anderer Theil des Heues der nämlichen Wiese, welcher mehrmals beregnet wurde und erst nach 10 Tagen eingefahren werden konnte, nur 56,3 Proc. Trockensubstanz enthielt. Desgl. waren in 100 Thln. unberegnetem Wundkleeheu 11,9 Protein und 3,2 Proc. Fett gegenüber 8,7 Protein und 1,0 Proc. Fett in dem durch ungünstige Witterung nach dreiwöchentlicher Verzögerung geernteten Klee desselben Feldes³⁹⁾. — Eine Erntemethode wird daher um so vortrefflicher sein, je rascher durch sie das Einbringen des Heues — ohne dessen Qualität zu vermindern — geschieht.

Die beiden gebräuchlichsten Methoden der Heuwerbung sind die Dürreheu- und die Braunheubereitung, von welchen die erstere hauptsächlich in Anwendung ist, wenn auch nicht geläugnet werden kann, dass durch die zweite Methode, durch die Braunheubereitung, die Ernte sehr viel rascher und mit einem weit geringeren Verlust an den werthvollen Blättern geschehen kann, da die Futterpflanzen schon vor Eintritt vollständiger Trockenheit geborgen werden können. Auch besitzt das Braunheu einen angenehmen aromatischen Geschmack und wird von den Thieren gern aufgenommen. Freilich gehört einige Erfahrung dazu, um den Grad der Feuchtigkeit zu bestimmen, den die Braunheubereitung erfordert; er ist erreicht, wenn das Futter dreiviertel trocken geworden ist und die Blüten und Blätter noch zähe an den Stengeln hängen; nur dann verläuft der Gährungsprozess, den die Pflanzen in den fest zusammengetretenen Haufen durchzumachen haben, in richtiger Weise. Nach in Prockan angestellten Versuchen⁴⁰⁾ über den Einfluss der Werbungsverfahren auf den Nährstoffgehalt des Heues, enthielten 100 The. Luzerneheu:

	Protein	Stickstofffreie Stoffe	Fett	Rohfaser	Asche
ohne jeden Verlust getrocknet	20,6	37,6	3,7	30,3	7,8
gewöhnliche Dürreheubereitung	18,4	38,0	2,3	34,0	7,2
Braunheubereitung	22,4	29,6	2,7	37,0	7,3

Zur Beurtheilung des Futterwerthes eines Heues liefern die vorhergehenden Bestimmungen dem Landwirthe wohl Anhaltspunkte, allein behufs Herstellung von genauen Futtermischungen müssen sich zu diesen Bestimmungen auch solche über die Ausnützung des Heues durch die Thiere, resp. über seine Verdaulichkeit, sowie über die Wirkung des verdauten Heuantheiles auf den Thierorganismus gesellen. Aber gerade in letzterer Beziehung ist kaum etwas über die Arbeit, welche das Thier bei Verdauung der verschiedenen Heubestandtheile leisten muss, bekannt, und ausser sogenannten praktischen Fütterungsversuchen besitzen wir nur einen von Henneberg⁴¹⁾ mit Hilfe des Respirationsapparates ausgeführten Stoffwechselforschung mit Hammeln bei reiner Wiesenheufütterung. In dem Versuche vom 20. bis 27. Januar 1867 ergaben sich während 24 Stunden bei einer Stallwärme von 10° für die Consumption und Production eines 47,8 Kilo schweren Hammels (durchschnittlich Lebendgewicht) die in der Tabelle, S. 657, angeführten Werthe.

Dagegen sind mit den verschiedenen Heusorten zahlreiche Verdauungsversuche angestellt, deren Resultate nachstehend zusammengefasst sind⁴²⁾. Von den im Heu enthaltenen Bestandtheilen sind in Procenten verdaulich:

	Eiweiss			Fett		
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel
Wiesenheu . . .	38,9	71,0	57	8,5	69,7	46
Grummet . . .	53,0	68,0	61	27,0	57,4	46
Kleeheu . . .	43,0	73,3	60	33,0	75,3	59
	Stickstofffreie Extractstoffe			Rohfaser		
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel
Wiesenheu . . .	48,0	78,8	63	44,6	72,4	58
Grummet . . .	56,7	75,0	66	54,3	74,9	63
Kleeheu . . .	62,5	80,1	69	38,0	59,2	47

Consumtion und Production		Mineral- stoffe	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
		g	g	g	g	g
1. Consumtion.						
2936,5 Futter und Tränke:						
1216,0 Wiesenheu . . .	Trockensubst. g	67,95	460,10	61,55	18,10	389,65
	Wasser g	—	—	24,29	—	194,36
6,0 Kochsalz	{ 997,35	—	—	—	—	—
	{ 5,70	—	—	0,03	—	0,27
1714,5 Brunnenwasser . . .	{ 1,85	1,60	0,10	—	—	0,15
	{ 1712,65	—	—	190,29	—	1522,36
0,8 Körperzuschuss		0,80	—	—	—	—
587,6 atmosphärischer Sauerstoff		—	—	—	—	587,60
Summa 3524,9	1931,60	76,05	460,20	276,16	18,10	2694,39
2. Production.						
1814,5 Excremente:						
1257,0 Koth	{ 424,90	44,00	202,45	25,05	8,45	144,95
	{ —	—	—	92,46	—	739,04
557,5 Harn	{ 49,65	31,15	23,25	2,45	7,65	15,15
	{ —	—	—	53,09	—	424,76
70,3 Körperansatz:						
9,5 Wolle	{ 7,40	0,90	3,45	0,50	0,75	1,80
	{ —	—	—	0,23	—	1,87
7,8 Fleischsubstanz	{ —	—	—	4,55	1,25	1,87
17,1 Körperfett	{ —	—	—	2,06	—	1,97
35,9 Wasser	{ —	—	—	3,99	—	31,91
	{ 35,90	—	—	—	—	—
1640,1 Respirationsproducte:						
780,0 Kohlensäure		—	212,73	—	—	567,27
1,5 Grubengas		—	1,12	0,38	—	—
858,6 Wasser		—	—	95,40	—	763,20
Summa 3524,9	2206,55	76,05	460,20	276,16	18,10	2694,39

Wasserüberschuss = 274,95 g, entsprechend dem aus 30,55 H neu gebildeten Wasser. (70,3 — 9,5 =) 60,8 Körperansatz (excl. Wolle) minus 0,8 Körperzuschuss = 60 g Zunahme an eigentlichem Körpergewicht. Diese geringe Zunahme beweist, dass das gereichte Futter wesentlich Beharrungsfutter war.

Ganz abgesehen von den unter einander so abweichenden Verdauungscoefficienten des einzelnen Nährstoffes, ist es vielfach schwierig anzugeben, was eigentlich verdaut wurde. Man nimmt bekanntlich als verdauten Antheil des Futters die Differenz zwischen Futter- und Kothzusammensetzung an, wobei man berücksichtigt, soweit es die Methode zulässt, die im Koth befindlichen von Darmsecreten, ja mitunter von dem verdauten Eiweiss⁴³⁾ selbst, herrührenden Stoffwechselproducte. Nun wird aber durch die Futter- und Kothanalyse nur sog. Rohfaser, Rohfett, stickstofffreie Extractstoffe (aus der Differenz unter Berücksichtigung der Aschenmenge) und Rohprotein (aus dem Stickstoffgehalte berechnet) bestimmt, welche Stoffe, obgleich die Bestimmungsmethode in allen Fällen die gleiche ist, keineswegs chemisch reine Verbindungen, sondern je nach der Abstammung in ihrer Zusammensetzung wechselnde Gemische sind. Aber gerade in letzterer Beziehung besitzen wir nur vereinzelte Angaben. So ergaben bezüglich der Rohfaser die Henneberg'schen Versuche⁴⁴⁾, dass von ihr nur Cellulose im Verdauungscanal löslich wird, während sich im Koth eine kohlenstoffreichere Rohfaser befindet. A. Stutzer⁴⁵⁾ fand die Rohfaser der Gramineen grösstentheils aus Cellulose bestehend; das Lignin ist nach ihm nur durch inkrustirende Substanzen (organische fettähnliche Körper, Kieselsäure, Kalk etc.) verunreinigte Cellulose. Wurde die Rohfaser mit rauchender Salpetersäure oder Salpetersäure-Schwefelsäure oxydirt, so lieferte sie keine aromatischen Körper, sondern nur Bernsteinsäure, Korksäure und Oxalsäure. Beim Versuche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus der Rohfaser Cellulose auszuscheiden, erhielt Stutzer nur Traubenzucker, wobei von den inkrustirenden Substanzen nichts als Kalk in die Lösung übergegangen war. — Zu den stickstofffreien Extractstoffen zählen selbstverständlich nicht nur Stärke und lösliche Kohlenhydrate, sondern auch alle übrigen bis jetzt nur wenig gekannten stickstofffreien Bestandtheile — mit Ausnahme der in Aether löslichen und der Cellulose —, welche sich in den Futterarten, bez. im Heu finden. Bei ihrer Verdauung gehen in den Koth kohlenstoffreichere, dem sogenannten Lignin ähnlich zusammengesetzte Substanzen über⁴⁶⁾. — Was den Rückstand des Aetherauszuges, das Rohfett, anbelangt, so enthält das der Rauhfutterarten kaum oder doch nur geringe Mengen eigentlicher Glyceride. Neben Chlorophyll und dessen Abkömmlingen enthält der Aetherextract der Rauhfuttermittel noch wachsartige Substanzen, ja selbst Kohlenwasserstoffe. Schon Hoppe-Seyler⁴⁷⁾ machte aufmerksam, dass der Aetherextract von Kleeheu nur sehr wenig wahres Fett, dagegen Cerotinsäure, wachsartige Körper, Cholesterin, Lecithin und reichliche Mengen von zersetztem Chlorophyll enthalte. J. König⁴⁸⁾ fand das Rohfett des Wiesenheues ähnlich zusammengesetzt; es wurde ausserdem ein Kohlenwasserstoff (84,49 Proc. C und 14,89 Proc. H) darin nachgewiesen. Nach E. Schulze⁴⁹⁾ dagegen fehlten dem von ihm untersuchten Wiesenheu-Aetherextract die Glyceride. Diese Aetherextracte, obgleich sie theilweise verdaut werden, dürfen daher nicht als Fettsubstanz angesprochen werden. — Von der grössten Bedeutung aber für die rationelle Thierernährung sind die Untersuchungen über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futterstoffe. Schon Liebig und Wilbrand⁵⁰⁾ beobachteten im Jahre 1834 den hohen Gehalt der Pflanzensäfte an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, welche sich ähnlich wie Ammoniaksalze verhielten. Die so umfassende Untersuchung, welche im Jahre 1860 Alwens und Sutter⁵¹⁾ über den Salpetersäure-Gehalt der Pflanzen unternommen hatten, zeigte, dass zwar die Samen keine oder nur sehr geringe Mengen, dagegen Blätter, Stengel, Wurzeln oft sehr bedeutende Quantitäten Nitrate enthielten. So betrug der Salpetersäuregehalt der Trockensubstanz der Runkelrüben bis 3,01 Proc. und der der Weissrüben 3,46 Proc., oder dieser Stickstoff auf Eiweiss berechnet, entspricht circa 6 Procenten. Seitdem hat man zahlreiche Salpetersäure-, besonders aber in neuester Zeit viele Bestimmungen der amidartigen Körper in den Futterstoffen unternommen und gefunden, dass die letzteren in Knollen und Wurzeln, im Wiesenheu (in allen Stadien der Entwicklung) etc. in reichlicher Menge vorkommen⁵²⁾. Aber mit diesem Befunde ist das, was man bisher als „Proteinsubstanz“ bei der Futterzusammensetzung in Ansatz brachte, hinfällig geworden. — Ausser der Rohfaser, dem Rohprotein etc. sind übrigens auch die übrigen Bestandtheile der Futtermittel zu berücksichtigen, denn sie spielen wie die riechenden und schmeckenden Substanzen, wie gewisse organische Säuren jedenfalls bei der Ernährung eine Rolle. Leider sind hier unsere Kenntnisse besonders lückenhaft, und speciell bei dem Heu hat man bis jetzt von den in geringerer Menge vorkommenden näheren Bestandtheile nur Cumarin, Benzoësäure und Chinasäure⁵³⁾ (Hippursäurebildung im thierischen Organismus!) mit Sicherheit nachgewiesen. — In der That wird es in der nächsten Zeit wesentlich auf die Durchführung ein-

gehender chemischer Untersuchungen der Futtermittel combinirt mit streng wissenschaftlichen Fütterungsversuchen (S. 650) ankommen; denn nur hierdurch wird die Bedeutung und der Werth der bereits angestellten empirischen Fütterungs- und Verdauungs-Versuche sich zweifellos ergeben.

Zlfr.

Heubachit nannte F. Sandberger¹⁾ ein dem Heterogenit verwandtes Mineral von der Grube St. Anton im Heubachthale bei Wittichen in Baden, welches Klüftflächen in Baryt bekleidet und kleinkugelige Aggregate bildet. Schwarz, wenig schimmernd, undurchsichtig, im Striche wenig glänzend, Strichpulver dunkelbraun, hat $H. = 2,5$ und spec. Gew. $= 3,75$, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, giebt mit Borax lasurblaue Perle, worin sich in der Reductionsflamme Nickel ausscheidet, ist in concentrirter Salzsäure löslich unter starker Chlorentwicklung, und die Lösung wird intensiv blaugrün, beim Verdünnen rosenroth. Zeitzschel (a. a. O.) fand 65,50 Kobaltoxyd, 14,50 Nickeloxyd, 5,13 Eisenoxyd, 1,50 Manganoxyd und 12,59 Wasser.

Kt.

Heulandit syn. Stilbit.

Heven, Heveen. Product der trocknen Destillation von Kautschuk (s. d. A.).

Hexacrolsäure s. unter Acrolein (Bd. I, S. 62).

Hexaglyoxalhydrat s. S. 469.

Hexagonglimmer syn. Biotit.

Hexagonit von Goldsmith ist nach König²⁾ Grammatit.

Hexahene. Ein Kohlenwasserstoff C_6H_4 , der sich beim Erhitzen von Naphthalin mit überschüssigem Silberoxyd bildet³⁾.

Hexan syn. Caproylwasserstoff s. Bd. II, S. 411.

Hexenmehl s. Lycopodium.

Hexensäuren nennt Demarcay⁴⁾ die aus dem Acetvaleriansäure-Aether durch Einwirkung von Brom und nachherige Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Producte, die eine Säure $C_6H_8O_2$ bildet lange Krystalle, welche bei nahe 124^0 schmelzen; sie verbindet sich aber nicht mit Basen; die zweite Säure $C_6H_8O_3$ schmilzt bei 187^0 .

Hexepinsäure nennt Maumené⁵⁾ ein durch Oxydation von Zuckerlösung mittelst Kalipermanganat erhaltenes Product, ohne es näher untersucht zu haben.

Hexoylen isomer mit Diallyl s. unter Caproylen (Bd. II, S. 409).

Hexyl syn. Caproyl (Bd. II, S. 400); **Hexyläther** syn. Caproyläther (Bd. II, S. 401); **Hexylaldehyd** s. Capronaldehyd (Bd. II, S. 394); **Hexylalkohol** syn. Caproylalkohol (Bd. II, S. 402); **Hexylamin** syn. Caproylamin (Bd. II, S. 404); **Hexylbenzol** s. unter Caproyl (Bd. II, S. 401); **Hexylchlorür**, **Hexylcyanür** syn. Caproylchlorür, Caproylcyanür s. Bd. II, S. 406 u. 407.

Hexylen syn. Caproylen; **Hexylenalkohol**, **Hexylenglycol** syn. Caproylenglycol (s. Bd. II, S. 407 u. 408); **Hexylenglycol**, **Hexylenoxyd** s. unter Caproylen (Bd. II, S. 408); **Hexylenoxyd** s. Bd. II, S. 408.

Hexylensäure. Durch Behandlung der Trichlorbuttersäure mit Zinkpulver erhalten. Formel $= C_6H_{10}O_2$. Sie krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 39^0 (Pinner⁶⁾).

Hexylhydrin, **Hexylwasserstoff** syn. Caproylwasserstoff; **Hexylmercaptan** syn. Caproylsulhydrat; **Hexylrhodanür** syn. Caproylsulfocyanür (s. Bd. II, S. 410 u. 411).

Hexylsäure s. Capronsäure (Bd. II, S. 395).

Hibiscus. Die unreifen Früchte von *H. esculentus*, zur Familie der Malvaceen gehörig, werden besonders in Egypten als Gemüse benutzt; sie enthalten Amylum, Pectin und Gummischleim; der Stickstoffgehalt der trocknen Früchte $= 2,0$ bis $2,4$ Proc.; die Asche ist reich an Kalisalzen und an Phosphaten. Die reifen Samen

¹⁾ Münch. Acad. 1876, S. 238. — ²⁾ Jahrb. f. Min. 1877, S. 202. — ³⁾ Maumené, Bull. soc. chim. [2] 7, p. 72. — ⁴⁾ Bull. soc. chim. [2] 27, p. 483. — ⁵⁾ Compt. rend. 75, p. 85; Chem. Centr. 1872, S. 501. — ⁶⁾ Dt. chem. Ges. 1877, S. 1054.

enthalten 2,5 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln: 38,8 Kali, 4,8 Natron, 7,8 Kalk, 12,0 Magnesia, 0,8 Eisenoxyd, 24,7 Phosphorsäure, 0,5 Schwefelsäure, 0,7 Kieselerde, 1,5 Chlor, 8,2 Kohlensäure (Popp¹).

Hidrolinsäure ist nach Favre²) an Kali und Natron gebunden in dem in Alkohol löslichen Theil des menschlichen Schweißes enthalten; die Säure = $C_7H_5NO_7$ bildet einen Syrup, ist löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Highgate-Harz syn. Copalin s. Bd. II, S. 798.

Himbeeren. In den bekannten beerenartigen Früchten von *Rubus Idaeus* fand Fresenius: 1) bei Waldhimbeeren, 2) bei rothen Gartenhimbeeren und 3) bei weissen Gartenhimbeeren in 100 Thln.:

	1	2	3
Krümelzucker	3,60	4,71	3,70
Freie Säure	1,98	1,35	1,11
Eiweisskörper	0,54	0,54	0,66
Pectin, Gummi etc.	1,10	1,74	1,40
Kerne und Cellulose	8,46	4,10	4,52
Pectose	0,18	0,50	0,04
Asche	0,40	0,67	0,46
Wasser	83,86	86,55	88,18

Seiffert³) fand in 100 Thln. Waldhimbeeren 81,25 Wasser; in Gartenhimbeeren 87,95 Wasser; erstere gaben beim Pressen 81,64, letztere 90,40 Thle. Saft. Nach Seiffert enthalten Waldhimbeeren (1) und Gartenhimbeeren (2) in 100 Thln.:

	1	2
Kerne	9,90	4,70
Extract	8,25	7,90
Cellulose	4,15	2,26
Asche	0,56	0,36

100 Thle. Waldhimbeeren gaben 2,80 Zucker, 1,38 Säure und 2,80 durch Behandlung von Säuren in Zucker überführbare Kohlehydrate; 100 Thle. Gartenhimbeeren 4,45 Zucker, 1,46 Säure und 0,45 zuckerbildendes Kohlehydrat. Das Verhältniss der Säure zum Zucker ist danach bei Waldhimbeeren = 1:2,03; bei Gartenhimbeeren = 1:3,05.

Nach Fresenius ist bei den im Garten cultivirten Himbeeren das Verhältniss von Zucker zur Säure ein anderes als bei den Waldhimbeeren; bei diesen (1) wie 1:1,8; bei jenen (2) 1:3,5; dann ist bei den cultivirten Früchten der Gehalt an Kernen und Cellulose nicht halb so gross wie bei den wild wachsenden.

Die Himbeeren werden besonders wegen des Aromas vielfach verwendet; zuweilen hat man Zuckersyrup durch Fuchsin gefärbt, um ihm die Farbe des Himbeersaftes zu geben; der rothe Farbstoff des reinen Saftes wird durch Chlorwasser oder Bromdampf hellgelblich, durch 25proc. Salpetersäure wird er nicht verändert, bei Gegenwart von Fuchsin tritt durch Chlorwasser oder Bromdampf eine dunklere sehr beständige Färbung ein, durch Salpetersäure wird die Farbe gelblich; beim Eintauchen von Wolle oder Seide färbt diese sich bei Gegenwart von Fuchsin bleibend roth. Beim Schütteln mit Amylalkohol bleibt dieser farblos bei reinem Fruchtsaft; erscheint aber bei Gegenwart von Fuchsin bleibend roth gefärbt.

Fig.

Himbeerencampher scheidet sich aus dem über ausgepressten Himbeeren abdestillirten Wasser in weissen Flocken ab, die aus der Lösung in Alkohol in Blättchen krystallisiren, in der Wärme auch in Wasser löslich und leicht flüchtig sind.

Himbeerspath, stalaktitisch-traubiger Rhodochrosit.

Himmelsmanna. Veralteter Namen für den aus den Blättern von *Hedysarum Alhagi* austropfenden an der Sonne erhärtenden Saft.

Himmelsmehl, feinerdiger Gyps.

Himmelsöl syn. Uraneläin.

Hjelmit aus dem Steinbruche von Kararfvet bei Broddbo in Schweden in Granit eingewachsen, kleine Trümer und Körner bildend mit Spuren von Krystallbildung und muscheligen Bruche. Schwarz, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat schwärzlich-graues Strichpulver, H. = 5,0 und spec. Gew. = 5,82. Vor dem

¹) Arch. Pharm. [2] 145, S. 140. — ²) Compt. rend. 35, p. 721; J. pr. Chem. 58, S. 365. — ³) Arch. Pharm. [3] 15, S. 324.

Löthrohre decrepitirend und zerfallend, unschmelzbar, in der Oxydationsflamme braun werdend. Mit Phosphorsalz giebt er ein blaulichgrünes Glas, mit Borax ein klares, das unklar gefärbt werden kann, mit Soda in der Reductionsflamme Metallfitter ausscheidend. A. E. Nordenskiöld¹⁾ fand 62,42 Tantalsäure, 6,56 Zinn- und Wolframsäure, 0,10 Kupferoxyd, 4,26 Kalkerde, 5,19 Yttererde, 1,07 Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, 4,87 Uranoxydul, 8,06 Eisenoxydul, 3,32 Manganoxydul, 0,26 Magnesia und 3,26 Wasser; bei einem zweiten Versuche 68 Metallsäuren, 2,98 Glühverlust, kein Lanthan- und Didymoxyd. *Kt.*

Hipparaffin und Hipparin s. Hippursäure (S. 669).

Hippoglossus. Das frische Fleisch von *H. americanus* enthält in 100 Thln. 82,8 Wasser, 17,1 feste Stoffe, darin 1,1 Aschenbestandtheile. Die Asche enthält in 100 Thln.: 37,1 Kali, 12,2 Natron, 0,1 Kalk, 2,5 Magnesia, 0,2 Eisen, 34,4 Phosphorsäure, 1,3 Schwefelsäure, 11,1 Chlor, 0,3 Kieselsäure, 1,1 Kohlensäure²⁾.

Hippophaë. Die reifen Früchte von *H. rhamnoides*, dem Sanddorn, enthalten reichlich Aepfelsäure³⁾, Oxalsäure, Fett und einen Farbstoff⁴⁾, welcher identisch ist mit Quercetin.

Hippuramid, das primäre Amid der Hippursäure $C_9H_8NO_2 \cdot H_2N$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniakgas auf den Methyläther und auch wohl auf den Aethyläther der Hippursäure, und wird durch Abdampfen der Lösung krystallisirt erhalten. Es ist leicht löslich in Aether; bei 15° löslich in 100 Thln. Wasser, 50 Thln. Alkohol und 80 Thln. Holzgeist; beim Kochen mit wässerigen Alkalien zersetzt sich das Amid in Ammoniak und Hippursäure (Jacquemin und Schlagdenhauffen⁵⁾. *Fg.*

Hippursäure, Harnbenzoesäure, Pferdeharnsäure, Urinsäure. Von Liebig¹⁾ (1829) entdeckt und zuerst untersucht; Formel = $C_9H_6NO_3$; nach Dessaignes²⁾ ist diese Säure Benzoyl-Glycocoll = $C_2H_3O_2 \cdot C_7H_5O \cdot HN$; sie ist isomer mit Acetyl-Amidobenzoësäure.

Die Säure war schon früher von Rouelle aus dem Harn der Kühe und Kameele, später (1799) von Fourcroy und Vauquelin³⁾ aus Pferdeharn dargestellt, aber für Benzoësäure gehalten; Liebig erkannte diese Säure zuerst als eigenthümlich und nannte sie nach dem Vorkommen im Pferdeharn: Hippursäure; später fand er sie auch als normalen Bestandtheil des Menschenharns⁴⁾.

Hippursäure ist ein normaler Bestandtheil des Harns der Herbivoren, doch auch im Harn des Menschen und des Hundes findet sie sich als normaler Bestandtheil in grosser Menge bei Pflanzenkost; und selbst bei ausschliesslicher Fleischkost fehlt sie nicht ganz; in reichlicher Menge findet sie sich bei *Diabetes mellitus* im Menschenharn⁵⁾. Nach Weissmann zeigte sich jedoch in mehreren Fällen bei dieser Krankheit erhebliche Verminderung an Hippursäure¹⁵⁾. Sie ist ferner im Guano⁶⁾ gefunden, in den Excrementen von *Testudo graeca* und *T. tabulata*, in den Excrementen der Raupen und Schmetterlinge, der Habichtsmotten⁷⁾, ferner in den Hautschuppen bei Ichtyosis⁸⁾, in einer Hydrocel-Flüssigkeit⁹⁾, vielleicht auch im Castoreum. Das Vorkommen der Hippursäure im Ochsenblut (Verdeil u. Dollfus) sowie im Schweiss nach Genuss von Benzoësäure ist nicht bestätigt.

¹⁾ Pogg. Ann. 101, S. 286. — ²⁾ Chittenden, Sill. Am. J. [3] 13, p. 123; Jahresber. d. Chem. 1877, S. 1014. — ³⁾ Erdmann, J. pr. Chem. 55, S. 191. — ⁴⁾ Dingl. pol. J. 162, S. 143. — ⁵⁾ Compt. rend. 45, p. 1012; Chem. Centrbl. 1858, S. 189.

Hippursäure: ¹⁾ Liebig, Pogg. Ann. 17, S. 389; Ann. Ch. Pharm. 12, S. 20. — ²⁾ Dessaignes, Compt. rend. 21, p. 1224; Ann. Ch. Pharm. 58, S. 322. — ³⁾ Trommsd. J. 6. 2, S. 197. — ⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 37, S. 82. — ⁵⁾ Lehmann, J. pr. Chem. 6, S. 112; Hüfneld, Ebend. 8, S. 552. — ⁶⁾ E. Marchand, J. pharm. [2] 7, p. 134. — ⁷⁾ J. Davy, Edinb. Phil. Mag. [2] 45, p. 17. — ⁸⁾ Schlossberger, Ann. Ch. Pharm. 90, S. 378. — ⁹⁾ Lücke, Chem. Centr. 1860, S. 181. — ¹⁰⁾ Erdmann u. Marchand, J. pr. Chem. 26, S. 492; vgl. Hutstein, Arch. Pharm. [2] 66, S. 274. — ¹¹⁾ Chem. Centr. 1858, S. 831. — ¹²⁾ Ann. Ch. Pharm. 105, S. 207. — ¹³⁾ Ebend. 124, S. 181. — ¹⁴⁾ Ebend. 52, S. 86. — ¹⁵⁾ J. pr. Chem. 74, S. 106. — ¹⁶⁾ Ebend. 89, S. 190. — ¹⁷⁾ Salkowsky, Dt. chem. Ges. 1878, S. 500. — ^{18a)} Weiske, Wildt u. Pfeiffer, Dt. chem. Ges. 1873, S. 1410. — ^{18b)} Jahresber. d. Chem. 1873, S. 870. — ¹⁹⁾ J. pharm. 27, p. 646; Rep. Pharm. 75, S. 61. — ²⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 43, S. 198. — ²¹⁾ J. pr. Chem. 27, S. 356. — ²²⁾ Ebend. 35, S. 309. — ²³⁾ Wöhler u. Frerichs, Ann. Ch. Pharm. 65, S. 336, 338. — ²⁴⁾ Erdmann u. Marchand, J. pr. Chem. 26, S. 491. — ²⁵⁾ Lautemann, Ann. Ch. Pharm. 125, S. 9. — ²⁶⁾ Nencki, Dt. chem. Ges. 1878, S. 2143. — ²⁷⁾ Graebe u. Schultzen, Ann. Ch. Pharm. 142, S. 346, 349. — ²⁸⁾ Kühne u. Hallwachs,

Hippursäure findet sich im Harn der Thiere wie der Menschen in sehr wechselnden Mengen besonders nach Art der Nahrung und anderen Umständen, sowie nach dem Maasse der Arbeit, reichlicher bei nicht zu angestrenzter Thätigkeit; Luxusperde liefern daher reichlicher Hippursäure, Arbeitsperde dagegen Benzoësäure¹⁰⁾. Kraut¹¹⁾ fand in den Morgens auf freier Weide gehenden Kühen in 1 Liter des sehr sauren Gesamtharns mehr als 1,0 g Hippursäure durchschnittlich; der Nachmittagsarn von des Morgens auf der freien Weide befindlichen Kühen enthielt in 1 Liter gegen 8 g der Säure; der Morgenarn von des Nachts im Stalle gefütterten Kühen enthielt viel weniger Hippursäure. Nach Hallwachs¹²⁾ lieferte eine Kuh in 24 Stunden über 50 Gramm Hippursäure. Von wesentlichem Einfluss auf die Quantität ist ganz besonders die Art des Futters. Henneberg, Stohmann und Rautenberg¹³⁾ fanden den Kuhharn bei Fütterung mit Haferstroh und Weizenstroh am reichsten an Hippursäure (2,1 bis 2,7 Hippursäure in 100 Thln. Harn), bei Futter mit Heu und Leguminosen fand sich am wenigsten Hippursäure (nur 0,4 Proc.); bei Fütterung mit Wiesenheu enthielt der Harn 1,2 bis 1,4 Proc. Hippursäure, also etwa die mittlere Menge. Der Harn von Kaninchen enthielt bei Ernährung mit ligninreichem Futter oder mit Wiesenheu reichlich Hippursäure; bei Füttern mit Brod oder enthälsten Erbsen oder mit Klee fanden sich nur geringe Mengen^{18a)}. Hofmeister^{18b)} fand im Harn eines Schafes bei Kleefutter in 24 Stunden nur 5,3 g; bei Wiesenheufutter 30 g Hippursäure.

Auch im Menschenharn findet sich diese Säure am reichlichsten bei Pflanzennahrung, am wenigsten bei reiner animalischer Nahrung; Pettenkofer¹⁴⁾ fand den Harn eines Mädchens, welches nur Obst, Brod und Wasser genoss, so reich an Hippursäure wie den von Herbivoren; Weissmann¹⁵⁾ fand bei gemischter Nahrung im Menschenharn von 24 Stunden 2,4 g Hippursäure, bei rein animalischer Kost nur 0,76 g.

Bence Jones¹⁶⁾ fand im normalen Harn bei zwei Individuen 4,8 und 6,5 g Hippursäure pro 24 Stunden.

Auch im Harn von Hunden nimmt der Gehalt an Hippursäure ab bei rein animalischer Kost sowie beim Hunger, aber er fehlt auch hier nicht ganz¹⁷⁾.

Ure¹⁹⁾, sowie Keller und Wöhler²⁰⁾ beobachteten zuerst, dass Benzoësäure im Thierorganismus in Hippursäure übergeführt und als Hippursäure durch den Harn ausgeschieden wird; danach lag es nahe anzunehmen, dass die Pflanzensubstanzen besonders die Gräser Benzoësäure oder wenigstens Benzoylverbindungen enthalten, deren Gegenwart die Bildung von Hippursäure bedingen; durch wiederholte Untersuchung¹²⁾ ist es nun bestimmt nachgewiesen, dass gewöhnliches Wiesenheu wie auch Haferstroh, Weizenstroh u. s. w. keine Benzoësäure oder überhaupt keine Benzoylverbindungen oder andere Substanzen, die leicht in Hippursäure übergehen, enthalten. Meissner u. Shepard waren der Ansicht, dass die Strohfasern des Futters hauptsächlich Hippursäure bilde; nach Weissmann¹⁵⁾ soll hauptsächlich das sogenannte Lignin das Material liefern; dagegen sprechen die Erfahrungen, dass z. B. Stroh sich in dieser Beziehung sehr verschieden zeigt; dass bei Weizenstroh und Haferstroh sich reichlich, bei Weizen, Hafer oder bei Bohnenstroh sich aber wenig Hippursäure bildet.

Wenn also einerseits die Futterstoffe keine fertige Benzoylverbindungen enthalten, so ist doch daran zu erinnern, dass sich bei der Oxydation der Protein-

Jahresber. d. Chem. 1859, S. 638; Artur Hoffmann, Inauguraldissert., Strasburg 1877. — ²⁰⁾ Compt. rend. 37, p. 251; J. pharm. [3] 32, p. 44; Ann. Ch. Pharm. 87, S. 225; Jahresber. d. Chem. 1857, S. 367. — ³⁰⁾ Zeitschr. Chem. 1867, S. 466; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 430. — ³¹⁾ Riley, J. pharm. [2] 22, p. 354. — ³²⁾ Schwarz, Ann. Ch. Pharm. 54, S. 29. — ³³⁾ Ebend. 63, S. 125; vgl. Städeler, Ebend. 77, S. 18. — ³⁴⁾ Ebend. 50, S. 170. — ³⁵⁾ Ebend. 58, S. 267. — ³⁶⁾ Ebend. 54, S. 29. — ³⁷⁾ Ebend. 99, S. 373. — ³⁸⁾ Dauber, Ebend. 74, S. 202; Schabus, Wien. Acad. Ber. 1850, S. 211; Miller, Jahresber. d. Chem. 1852, S. 526. — ³⁹⁾ Schwarz, Ann. Ch. Pharm. 75, S. 190. — ⁴⁰⁾ Dt. chem. Ges. 1878, S. 1247. — ⁴¹⁾ Limpricht u. v. Uslar, Ann. Ch. Pharm. 88, S. 133. — ⁴²⁾ Jahresber. d. Chem. 1862, S. 142. — ⁴³⁾ Wanklyn u. Chapman, Chem. Soc. J. [2] 6, p. 161; Jahresber. d. Chem. 1868, S. 296. — ⁴⁴⁾ Ann. Ch. Pharm. 112, S. 66. — ⁴⁵⁾ Ebend. S. 59. — ⁴⁶⁾ Ebend. 100, S. 69. — ⁴⁷⁾ J. pr. Chem. 97, S. 58. — ⁴⁸⁾ Ann. Ch. Pharm. 174, S. 99. — ⁴⁹⁾ Ebend. 133, S. 335; vgl. Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, S. 548. — ⁵⁰⁾ Ann. Ch. Pharm. 134, S. 303. — ⁵¹⁾ Arch. Pharm. [2] 116, S. 39. — ⁵²⁾ Ann. Ch. Pharm. 78, S. 203. — ⁵³⁾ Dt. chem. Ges. 1879, S. 653. — ⁵⁴⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharmakop. 6, S. 233. — ⁵⁵⁾ Handb. d. chem. Analyse 4. Aufl. Berlin 1875.

substanzen Benzoylverbindungen, Benzaldehyd und Benzoësäure bilden (s. Bd. I, S. 1170). Bei der Fäulnis der Eiweisskörper entstehen Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure; letztere geht im Organismus in Benzoësäure bez. Hippursäure über, während die Phenyllessigsäure Phenacetursäure liefert (E. und H. Salzkowski⁵³).

Garrod²¹) fand nach dem Genuss von 20 bis 30 g Benzoësäure 15 bis 29 g Hippursäure neben der normalen Menge Harnsäure; Marchand²²) fand nach dem Genuss von 30 g Benzoësäure 34 g Hippursäure im Harn. Auch Bittermandelöl²³), Mandelsäure, Zimmtsäure²⁴), Chinasäure u. a.²⁵), Acetophenon²⁶) gehen im Thierorganismus in Hippursäure über; Chlorbenzoësäure²⁷) bildet Chlorhippursäure, Nitrotoluol giebt Paranitrohippursäure. Dagegen bilden Salicylsäure, Toluylsäure, Anisylsäure u. a. nicht Hippursäure, sondern Salicylursäure, Toluylursäure u. s. w.; Phtalsäure²⁷) wird nicht verändert.

Was den Ort der Bildung der Hippursäure im Thierkörper betrifft, so nehmen Kühne und Hallwachs an, dass dieselbe sich im Leberkreislauf bilde; Andere nehmen an, dass sie sich in den Nieren bilde²⁸). Bunge und Schmiedeberg⁵⁴) zeigten, dass beim Durchleiten von Blut, welches Benzoësäure und Glycocoll enthält, durch frisch ausgeschnittene Nieren Hippursäure gebildet wird, dass dagegen Pferde, bei welchen die Nieren aus dem Kreislauf ausgeschaltet sind, keine Hippursäure bilden.

Die Hippursäure lässt sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocoll-Zinkoxyd, oder auf Glycocoll-Silber; die Einwirkung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 120°. Auch Benzoësäure bildet im zugeschmolzenen Glasrohr mit Glycocoll bei 12- bis 20stündigem Erhitzen auf 160° Hippursäure (Dessaigues²⁹). Endlich bildet sie sich auch beim 3- bis 4stündigen Erhitzen von gleichen Aequivalenten Benzamid und Chlorlessigsäure auf 150° bis 160°; in dem beim Ausziehen mit Aether bleibenden Rückstande findet sich Hippursäure (Jazukowitsch³⁰).

Zur Darstellung von Hippursäure benutzt man den frischen Harn von Kühen oder Pferden, am besten von solchen Thieren, die nicht zu anstrengender Arbeit benutzt wurden, und die frei geweidet, oder vorzugsweise mit Wiesenheu, Hafer- oder Weizenstroh gefüttert wurden. Der Harn von Kameelen und Elefanten soll besonders reich an Hippursäure sein. Bei Anwendung von solchem Harn, der nicht zu arm an Hippursäure ist, wie der von frei weidenden Kühen oder von mit Wiesenheu gefütterten Pferden, genügt es den Harn unmittelbar mit starker Salzsäure (auf 1 l = 50 bis 70 ccm Säure) zu versetzen, worauf sich beim längeren Stehen (nach 12 bis 24 Stunden) unreine Hippursäure abgeschieden hat³¹). In der Regel wird der Harn für sich oder nach Zusatz von Kalkhydrat auf $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ Vol. eingedampft, und erst nach dem Absetzenlassen wird die klare Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt³²). Nach Hoppe-Seyler⁵⁵) wird der frische Harn von Pferden oder Rindern aufgekocht zum Syrup verdunstet, und dieser mit Alkohol extrahirt; vom Filtrat wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand kalt mit Salzsäure versetzt, so lange noch krystallinische Abscheidung erfolgt. Die ausgefällte Hippursäure wird nach einigen Stunden abfiltrirt, ausgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Erwärmt man den Harnextract mit der Salzsäure oder lässt man denselben Tage lang mit derselben stehen, so scheiden sich harzige Massen ab, welche die weitere Reinigung der Hippursäure, die nach obigem Verfahren sehr leicht ist, ausserordentlich erschweren.

Gregory³³) versetzt den Kuhharn zuerst mit etwas Kalkmilch, kocht auf, colirt und verdampft das Filtrat auf $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ Vol., man übersättigt dann die erkaltete klare Flüssigkeit mit Salzsäure.

Um aus Menschenharn Hippursäure darzustellen, wird der zur Syrupsconsistenz abgedampfte Urin mit Salzsäure übersättigt, und dann Aether und etwas Alkohol zugesetzt; die obere Schicht ist eine Lösung von Harnstoff und Hippursäure in Aether, beim Schütteln mit Wasser wird Harnstoff in Wasser gelöst, Hippursäure bleibt im Aether (Liebig³⁴).

Die nach einem oder dem anderen Verfahren erhaltene unreine mehr oder minder stark braun gefärbte Säure wird nach Zusatz von etwas Kalkmilch in kochendem Wasser gelöst, das Filtrat mit etwas Chlorkalk versetzt und damit erhitzt zur Zerstörung des widerlichen Harngeruchs; das Filtrat wird durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt.

Oder man vertheilt 600 g rohe Säure in 600 g kaltem Wasser, setzt 100 g Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht zu, und lässt das Gemenge nach wiederholtem Umrühren 24 Stunden kalt stehen, wonach filtrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Bensch³⁵) löst die rohe Säure nach Zusatz von Kalkmilch in kochendem

Wasser, das Filtrat wird mit Alaunlösung bis zur neutralen Reaction versetzt, und wenn es auf 40° erkaltet ist mit kohlen saurem Natron versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht; aus dem Filtrat fällt man die Hippursäure mit Salzsäure, löst den Niederschlag nach dem Abpressen in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle; aus dem Filtrat scheidet sich dann reine Hippursäure ab.

Schwarze³⁶⁾ löst die rohe Säure in Wasser und Kalkmilch, fällt das Filtrat mit überschüssigem kohlen sauren Natron und versetzt dann noch mit Chlorcalcium, wo mit dem kohlen sauren Kalk Farbstoffe und Verunreinigungen niedergerissen werden; das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt und die Hippursäure wenn nöthig mit Thierkohle gereinigt.

Gössmann³⁷⁾ löst die rohe Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Sieden und setzt, um Farbstoffe und Riechstoffe zu zerstören, zur siedenden Lösung allmählig Kalipermanganat hinzu; aus der von Manganoxyd abfiltrirten Lösung wird die reine Säure durch Salzsäure gefällt.

Die reine Hippursäure bildet farblose glänzende wasserhelle oder milchweisse Säulen³⁸⁾, rhombische Krystalle von 1,308 specif. Gewicht; sie röthet Lackmus, schmeckt aber nicht sauer. Die krystallisirte Säure braucht etwa 600 Thle. Wasser von 0° zur Lösung; sie löst sich leicht in kochendem Wasser oder in Alkohol, weniger leicht in Aether; sie löst sich in 50 Thln. kaltem und 3 Thln. siedendem Amylalkohol.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung scheidet Hippursäure sich zuweilen als krümlige amorphe Säure ab; in kochendem Wasser gelöst scheidet sie sich wieder amorph ab, in Ammoniak gelöst wird sie nach dem Uebersättigen mit Salzsäure aber wieder krystallisirt erhalten³⁹⁾.

Zersetzungen.

1. Die Hippursäure schmilzt über 130° (bei 188° nach Campani⁴⁰⁾ unter Bräunung und langsamer Zersetzung; bei 210° sublimirt etwas Benzoësäure; bei 240° destillirt roth gefärbte Benzoësäure neben Benzonnitril und Blausäure, und es bleibt in der Retorte ein harzartiger in Alkohol und Aether löslicher Körper, der beim Erhitzen erweicht⁴¹⁾.

2. Durch Kochen mit Wasser wird reine Hippursäure auch nach längerer Zeit nicht zersetzt (Städeler); beim raschen siedenden Eindampfen von Pferdeharn wird die darin enthaltene Hippursäure unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

3. Bei Einwirkung von Ozon auf eine alkalische Lösung der Säure bilden sich die Oxydationsproducte von Essigsäure und von Benzoësäure⁴²⁾.

4. Beim Kochen von Hippursäure in wässriger Lösung mit Bleihyperoxyd bildet sich Benzamid und Kohlensäure (Fehling). Wird die Masse in einer Retorte gekocht, so entwickelt sich ein die Augen reizender heftig riechender Dampf; das wässrige Destillat ist sauer und reducirt Silberoxyd, enthält aber nicht Ameisensäure.

5. Wird ein breiartiges Gemenge von Hippursäure und Bleihyperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich Benzoësäure und Hipparaffin (s. S. 669).

6. Beim Erwärmen von gelöster Säure mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich Benzoësäure, Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak.

7. Beim Behandeln mit Kalipermanganat und Alkali entwickelt die Hippursäure fast allen Stickstoff als Ammoniak⁴³⁾.

8. Wird Stickoxydgas in eine Lösung von Hippursäure in Salpetersäure geleitet, so bildet sich unter Entwicklung von Stickstoff die stickstofffreie Benzoglycolsäure (s. S. 670).

9. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure bildet sich Nitrohippursäure (s. S. 667).

10. Schwefelsäurehydrat zersetzt Hippursäure beim Erhitzen auf 120° vollständig, unter Schwärzung der Masse bildet sich schweflige Säure und Benzoësäure.

11. Wasserfreie Schwefelsäure wird von Hippursäure absorbirt; die dabei entstehende braune Flüssigkeit enthält Sulfohippursäure $C_9H_9NSO_6$; das Barytsalz der Säure $C_9H_7NSO_6 \cdot Ba + H_2O$ krystallisirt in Nadeln. Durch Kochen der Säure mit Bleioxydhydrat bildet sich ein basisches Bleisalz $C_9H_7NSO_6 \cdot Pb + PbO$. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösung von Sulfohippursäure in Salpetersäure bildet sich Sulfobenzoësäure $C_7H_6SO_6$ (Schwanert⁴⁴⁾).

12. Hippursäure löst sich ohne Zersetzung in heisser concentrirter Salzsäure; beim halbstündigen Kochen damit zerfällt sie aber vollständig in Glycocoll ($C_2H_5O_2N$) und Benzoësäure ($C_7H_6O_2$) (Dessaigues²⁾).

Die gleiche Zersetzung wie durch Salzsäure erleidet die Hippursäure beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser), sowie beim Kochen mit Salpetersäure und beim längeren Kochen selbst durch Oxalsäure, wobei sich salpetersaures oder oxalsaures Glycocoll bildet.

13. Chlorgas zersetzt die gelöste Hippursäure langsam unter Bildung von Benzoglycolsäure (s. S. 671).

Wenn ein Gemenge von Hippursäure und Salzsäure erwärmt und allmählich chlorsaures Kali zugesetzt wird, so bilden sich Mono- und Dichlorhippursäure (s. S. 666).

Die wässrige Lösung der Säure zersetzt sich beim Kochen auf Zusatz von überschüssigem Chlorkalk (Liebig).

14. Phosphorpentachlorid wirkt erst in der Wärme auf Hippursäure zersetzend ein; bei Anwendung gleicher Aequivalente bildet sich reichlich Salzsäure, es verflüchtigt sich Phosphoroxychlorid, und es bleibt ein brauner harzartiger Rückstand, der in Alkohol und Ammoniak löslich ist (Schwanert).

Bei Anwendung von 2 Aeq. Phosphorperchlorid auf 1 Aeq. Hippursäure destillirt zuerst fast nur Phosphoroxychlorid, von 180° bis 200° destillirt ein dickflüssiges Liquidum; das zwischen 220° bis 250° erhaltene Destillat erstarrt grösstentheils krystallinisch und besteht hauptsächlich aus Chlorhippursäure (s. u.).

Das dickflüssige Oel giebt rectificirt Phosphoroxychlorid, bei 196° siedendes Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$ und ein bei 200° siedendes Oel, welches beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrt; diese Krystalle haben die gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie die zuerst bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Hippursäure erhaltenen Krystalle von Chlorhippurin = $2C_9H_6ClNO$; sie schmelzen bei 40° bis 50°, siedend bei 220°; sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, aber in jedem Verhältniss löslich in Alkohol. Diese Verbindung wird von wässriger oder alkoholischer Kalilauge nicht zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Benzoesäure und Ammoniak.

Die Krystalle absorbiren Salzsäuregas und bilden die Verbindung $C_9H_6NOCl.HCl$, diese Verbindung ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; die weingeistige Lösung wird durch Silbersalz, Quecksilbersalz oder Platinchlorid nicht gefällt (Schwanert⁴⁵).

15. Beim Erhitzen mit concentrirter Zinkchloridlösung (1 Thl. $ZnCl_2$ auf 1 Thl. Wasser) zerfällt die Hippursäure in Benzoesäure, die zum Theil sublimirt, und in Glycocoll, welches in Lösung bleibt zum Theil mit Zinkoxyd verbunden.

Beim Erhitzen eines ganz trocknen Gemenges von 1 Thl. Hippursäure mit 1 Thl. Quarzsand und 2 Thln. Zinkchlorid auf 300° bis 350° destillirt unter Kohlensäureentwicklung hauptsächlich Benzonitril; es bildet sich hierbei nur wenig Glycocoll und Benzoesäure, etwas Salmiak und geringe Menge Kohle (Gössmann⁴⁶).

16. Brom zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Hippursäure gesetzt und damit einige Zeit erhitzt giebt beim Abdampfen Monobromhippursäure $C_9H_8BrNO_3$ in weissen mikroskopischen Krystallen, die sich in der Kälte schwer in Wasser, Alkohol oder Aether, leichter beim Erwärmen lösen. Wenn feucht, zersetzen sie sich bald an der Luft unter Abscheidung von Brom. Das Kalium- und Natronsalz sind nicht krystallisirbar; das Kalksalz $(C_9H_7BrNO_3)_2 : Ca$ krystallisirt in weissen Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind (Maier⁴⁷).

17. Jod wirkt auf Hippursäure in gleicher Weise wie Brom; es bildet sich Monojodhippursäure $C_9H_8JNO_3$, die sich beim Abdampfen in farblosen und geruchlosen Nadeln abscheidet; die Salze dieser Säure sind alle löslich, nur das Silbersalz ist unlöslich (Maier⁴⁷). Sie ist isomer, nicht identisch mit der aus Diazhippursäure dargestellten Jodhippursäure (s. S. 668). Jod wirkt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd nicht zersetzend auf Hippursäure ein (Weselsky⁴⁸).

18. Nascirenden Wasserstoff zersetzt Hippursäure und bildet verschiedene Producte. Wird die concentrirte wässrige angesäuerte Lösung der Säure mit Natriumamalgam versetzt, so bildet sich neben Glycocoll Benzoesäure und eine reichliche Menge von Benzylalkohol C_7H_8O , ferner eine weisse krystallinische Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$ und eine stickstoffhaltende schleimige Säure, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und vielleicht der Benzoleinsäure entspricht (Herrmann⁴⁹).

Wird dagegen Hippursäure in stark alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entwickelt sich anfangs reichlich Wasserstoff, und bei weiterer Einwirkung bildet sich zuerst Hydrobenzursäure $C_{18}H_{24}N_2O_6$, die leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether ist. Bei anhaltender Einwirkung entsteht neben Glycocoll die in Alkohol und Aether leicht lösliche Hydrobenzylursäure (s. S. 669).

19. Bei der trocknen Destillation von 1 Thl. Hippursäure mit 3 Thln. Barythydrat bildet sich ohne Abscheidung von Kohle: Benzol, Ammoniak und Methylamin. Bei der trocknen Destillation mit gebranntem Kalk destillirt Ammoniak und Benzonitril, während der Rückstand verkohlt (Kraut⁵¹).

20. Bei Einwirkung von Ferment in alkalischer Lösung zerfällt Hippursäure in Benzoesäure und Glycocoll (Buchner⁵²).

Nach Boussingault enthält der Harn ein Ferment, welches die Zerlegung der Hippursäure und die Bildung von Benzoesäure veranlasst.

I. Substitutionsproducte der Hippursäure.

1. Chlorhippursäure.

Chlorbenzoesäure geht im Thierkörper in Chlorhippursäure über (S. 663). Bei Behandlung von Hippursäure mit 2 bis 3 Thln. chloresurem Kali und 6 bis 9 Thln. Salzsäure bildet sich meistens ein Gemenge von Mono- und Dichlorhippursäure, eine ölige Flüssigkeit, welche durch Auskochen mit Wasser getrennt wird, wo sich vorzugsweise Monochlorhippursäure löst; oder man trennt die beiden Säuren durch Umkrystallisiren der Kalksalze (Otto¹).

Monochlorhippursäure $C_9H_8ClNO_3$, durch Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und Verdampfen dargestellt, ist eine zähe gelbliche geruchlose Masse, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem Wasser schmilzt sie und löst sich bei hinreichend Wasser auf; in Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss löslich. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich Monochlorbenzoesäure und Glycocoll. Salpetersäure löst sie ohne sie zu verändern; wird in diese Lösung salpetrige Säure geleitet, so entwickelt sich Stickgas; durch Zusatz von Wasser scheiden sich Chlorbenzoesäure und Chlorbenzoylglycolsäure²) $C_9H_7ClO_4$ ab; die durch Auflösen in Aether und Waschen mit Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Verdunsten im Vacuum als wachsweiße farblose strahlig krystallinische Masse erhalten wird, welche in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich ist, und durch Wasser wieder gefällt wird. Die Säure schmilzt bei gelinder Wärme, beim Kochen mit Alkali bildet sich Chlorbenzoesäure und Glycocoll.

Die Chlorbenzoylglycolsäure löst sich in wässrigem Ammoniak, diese Lösung wird durch Bleiacetat oder Silbernitrat gefällt (Otto).

Monochlorhippursäure löst sich in wässrigen Alkalien, die Lösung färbt sich beim Erhitzen braun. Die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten reine Säure.

Das Bleisalz $(C_9H_7ClNO_3)_2 \cdot Pb$ krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln. Ebenso das Kalksalz $(C_9H_7ClNO_3)_2 \cdot Ca + 4H_2O$. — Das neutrale Kali- und Natronsalz ist schwierig oder gar nicht krystallisirbar. Ein saures Natronsalz $C_9H_7ClNO_3 \cdot Na + C_9H_8ClNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in Nadeln.

Das Silbersalz wird durch Fälln als schwerer weisser, in kaltem Wasser etwas löslicher Niederschlag erhalten, der sich am Licht oder beim Kochen mit Wasser nicht verändert¹).

2. Dichlorhippursäure

$C_9H_7Cl_2NO_3$. Von Otto³) dargestellt, wird durch heisses Wasser von der Monochlorhippursäure getrennt, oder durch Zersetzung des Kalksalzes dargestellt. — Sie ist eine weiche Masse, die allmähig an der Luft, schneller unter Wasser körnig krystallinisch wird; sie löst sich in heissem Wasser weniger als Monochlorhippursäure, ist aber in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether löslich. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, bei 60° riecht sie aromatisch terpeninartig; die Krystalle zerfliessen beim gelinden Erwärmen. Salpetersäure löst sie ohne Veränderung. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Dichlorbenzoesäure und Glycocoll. Die Salze sind meistens löslich und krystallisirbar. Das Barytsalz $(C_9H_6Cl_2NO_3)_2 \cdot Ba + 3H_2O$ krystallisirt in Nadeln. Neutrales Bleisalz $(C_9H_6Cl_2NO_3)_2 \cdot Pb + 4H_2O$ wird durch Fällung des Kalksalzes mit neutralem Bleiacetat in der Kälte erhalten. Wird die Lösung der Säure mit Bleizuckerlösung versetzt zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine in der Hitze weiche, nach dem Erkalten zerreibliche Masse; durch Auflösen in kochendem absoluten Alkohol

Substitutionsproducte etc: 1) Ann. Ch. Pharm. 122, S. 131. — 2) Ebend. S. 164. — 3) Ann. Ch. Pharm. 122, S. 134. — 4) Compt. rend. 31, p. 490; Ann. Ch. Pharm. 78, S. 600; J. pr. Chem. 51, S. 525. — 5) Dt. chem. Ges. 1874, S. 1673. — 6) Ann. Ch. Pharm. 112, S. 70. — 7) Zeitschr. Chem. 1862, S. 97; Jahresber. d. Chem. 1862, S. 260.

erhält man beim Erkalten des Filtrats ein basisches Salz $2[(C_9H_6Cl_2NO_3)_2 \cdot Pb] + PbO + 6H_2O$, eine schmutzgelbe amorphe Masse.

Das Kalksalz $(C_9H_6Cl_2NO_3)_2 \cdot Ca$ krystallisirt aus wässriger Lösung je nach der Temperatur mit 5, 9 oder 10 At. H_2O in harten weissen Krusten oder kleinen Nadeln; bei 100° getrocknet ist es wasserfrei.

Natronsalz $C_9H_6Cl_2NO_3 \cdot Na + H_2O$ bildet kleine farblose weiche Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol und in Säuren lösen.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure verliert beim Verdunsten alles Ammoniak.

Die Aethylverbindung $C_9H_6Cl_2NO_3 \cdot C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die alkoholische Lösung der Säure erhalten; der Aether ist ein gelbliches schweres Oel, in kaltem oder heissem Wasser kaum löslich, mit Alkohol oder Aether lässt er sich in jedem Verhältniss mischen; er ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Aus einem Gemenge von Mono- und Dichlorhippursäure wird beim Sättigen mit kohlensaurem Kalk ein in Nadeln krystallisirendes Salz $C_{18}H_{13}Cl_3N_2O_6 \cdot Ca + 5H_2O$ erhalten, dessen Lösung mit Silbersalz gefällt das Salz $= C_{18}H_{13}Cl_3N_2O_6 \cdot Ag_2$ giebt, welches sich in heissem Wasser ohne Zersetzung löst und beim Erkalten unverändert krystallisirt (Otto).

3. Nitrohippursäure

$C_9H_8(NO_2)NO_3$. Von Bertagnini⁴⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hippursäure dargestellt; bildet sich durch Umwandlung von Nitrobenzoësäure im Thierkörper, und wird dann im Harn abgeschieden.

Zu ihrer Darstellung wird Hippursäure in kalter rauchender Salpetersäure gelöst, worauf der Lösung unter Vermeidung von Erwärmung allmählig das gleiche Volumen Schwefelsäure zugesetzt wird; nach vollständiger Erhaltung nach einigen Stunden wird die Lösung allmählig mit dem dreifachen Volumen Wasser gemengt; beim längeren Stehen der Flüssigkeit scheidet sich ein grosser Theil der Nitrohippursäure krystallisirt ab; wird die Mutterlauge mit gelöstem kohlensaurem Natron bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich noch mehr von der Nitrosäure ab. Die unreine Säure wird mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Kalksalz durch Umkrystallisiren gereinigt, und die Lösung des reinen Salzes mit Salzsäure zersetzt.

Nitrohippursäure krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die sich in 270 Thln. Wasser von 23° , leicht in siedendem Wasser lösen; aus der heissgesättigten Lösung scheidet sich die Säure in Oeltropfen ab, die bald krystallinisch erstarren. Die Säure ist leicht in Alkohol und in Aether löslich. Sie schmilzt bei 150° bis 160° zu einem farblosen Oel, ohne sich zu zersetzen; stärker erhitzt färbt sie sich röthlich, und entwickelt bei höherer Temperatur Dämpfe von Nitrobenzoësäure. Durch kochende Salzsäure, sowie beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird sie in gleicher Weise wie Hippursäure zersetzt unter Bildung von Nitrobenzoësäure. Beim Erhitzen mit Kalk entwickelt sich Ammoniak und destillirt ein röthliches im Wasser zu Boden sinkendes nach Zimmtöl riechendes Oel⁴⁾.

Bei Einwirkung von Schwefelammonium bildet sich nach Schwanert Amidohippursäure (s. unten).

Nitrohippursäure bildet mit Basen die Salze $C_9H_8(NO_2)NO_3 \cdot M$, von Bertagnini⁴⁾ untersucht; sie sind meistens krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich; die Alkalisalze verpuffen beim Erhitzen; die Metallsalze geben bei der trocknen Destillation ein zimmtartig riechendes Oel.

Das gelöste Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln. Das Bleisalz $(C_9H_7N_2O_5)_2 \cdot Pb$ wird durch Fällen als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten; kalt gefällt enthält es 5 At. H_2O ; heiss gefällt ist es wasserfrei.

Eisenoxydsalz wird durch doppelte Zersetzung als gelber flockiger Niederschlag erhalten; es ist löslich in kochendem Wasser.

Kalisalz scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in krystallinischen Krusten ab; es reagirt alkalisch, und ist in Wasser und in schwachem Alkohol leicht löslich.

Kalksalz $(C_9H_7N_2O_5)_2 \cdot Ca \cdot 3H_2O$ bildet weisse Krystallnadeln. Kupfersalz $(C_9H_7N_2O_5)_2 \cdot Cu$ wird durch Fällen aus kalten Lösungen als hellblauer Niederschlag erhalten, der sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lässt.

Magnesiumsalz ist krystallinisch, in Wasser und in Weingeist leicht löslich. Natronsalz krystallisirt aus Wasser in Nadeln; es verhält sich ähnlich wie das Kalisalz, ist aber in Weingeist weniger leicht löslich als dieses.

Silbersalz $C_9H_7N_2O_5 \cdot Ag$ wird durch Fällen aus verdünnten Lösungen kry-

stallinisch erhalten; das Salz löst sich ziemlich leicht in der Kälte in Wasser oder Alkohol, leichter noch beim Erhitzen. Feucht zersetzt das Salz sich im Licht, wenn trocken verändert es sich nicht.

Zinksalz scheidet sich aus den heiss gemischten Lösungen von Chlorzink und Kalksalz in Nadeln ab, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen; bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser.

4. Paranitrohippursäure

$C_9H_8(NO_2)NO_3$. Findet sich im Harn in Verbindung mit Harnstoff nach dem Einnehmen von Nitrotoluol, welches selbst in Gaben von 5g für einen Hund fast ohne merkbare schädliche Wirkung war. Von Jaffe⁵⁾ dargestellt und untersucht.

In dem beim Abdampfen des Harns bleibenden syrupartigen Rückstande bildet sich beim Stehen ein krystallinischer Bodensatz, der nach dem Absaugen der Mutterlauge mit heissem Alkohol behandelt wird, beim Abdampfen des Alkohols scheiden sich Krystallblättchen von paranitrohippursäurem Harnstoff aus $= C_9H_8N_2O_5 \cdot CON_2H_4$. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol wird das Barytsalz der Säure, und durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure die Paranitrohippursäure $C_9H_8(NO_2)NO_3$ erhalten; sie bildet grosse orangerothe Prismen, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen; in heissem Wasser, worin sie zuerst schmilzt, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie enthält kein Krystallwasser; bei 129° schmilzt sie.

Das Barytsalz $(C_9H_7N_2O_5)_2 \cdot Ba + 4H_2O$ bildet lange asbestähnliche gelbliche Krystallnadeln, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen; bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei.

Das Silbersalz $C_9H_7N_2O_5 \cdot Ag$ wird durch Fällung erhalten; es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in farblosen glänzenden Nadeln ab.

Der aus dem Harn zuerst dargestellte paranitrohippursäure Harnstoff: $C_9H_8N_2O_5 \cdot CON_2H_4$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen schwach perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen, in Aether fast unlöslich sind. Die Krystalle sind wasserfrei, sie schmelzen bei 180° unter Gasentwicklung. Mit Salzsäure gekocht zerfällt die Verbindung unter Bildung von Nitrobenzoesäure.

Die Lösung der Harnstoffverbindung reagirt stark sauer; bei Einwirkung von Metalloxyden bilden sich krystallisirbare paranitrohippursäure Salze.

5. Amidohippursäure.

Von Schwanert⁶⁾ dargestellt und untersucht, $= C_9H_8(H_2N) \cdot NO_3$. Sie bildet sich wenn eine Lösung von Nitrohippursäure in gesättigter Schwefelammoniumlösung anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; auf Zusatz von Salpetersäure scheidet sich Amidohippursäure in leichten weissen Blättchen ab, die sich in 360 Thln. Wasser von 20° und in 1200 Thln. absolutem Alkohol von 15° lösen; in kochendem Wasser oder Alkohol sind sie leicht löslich; in Aether sind sie nicht löslich; die Lösungen färben sich an der Luft bald röthlich bis braun.

Amidohippursäure löst sich leicht in verdünnten Säuren, aus der Lösung in concentrirter Salzsäure scheiden sich beim Stehen braune Krystallblättchen $C_9H_8(NH_2)NO_3 \cdot HCl$ ab, die schon an der Luft Salzsäuregas verlieren. Amidohippursäure löst sich leicht in wässrigen Alkalien, die Lösung färbt sich an der Luft bald braun; Säuren fällen diese Lösungen nicht. Kallilauge zersetzt die Amidosäure erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° (Schwanert).

Wird die Lösung von Amidohippursäure in Salpetersäure anhaltend mit salpetriger Säure behandelt, so bildet sich salpetersaure Diazohippursäure $C_9H_7N_3O_3 \cdot NO_3H$; dieses Nitrat krystallisirt in weissen Prismen; es ist leicht in Wasser löslich, aber explosibel.

Das Chlorhydrat der Diazohippursäure bildet mit Goldchlorid $(C_9H_7N_3O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3)$ und mit Platinchlorid krystallisirbare Verbindungen (Griess⁷⁾). Beim anhaltenden Kochen der wässrigen Lösung von Diazohippursäure bildet sich eine leicht in Wasser lösliche Säure, wahrscheinlich Oxyhippursäure $C_9H_9NO_4$.

Bei Einwirkung von Brom auf Diazohippursäure bildet sich ein Perbromür $C_9H_3N_3O_3 \cdot HBr \cdot Br_2$, welches bei Einwirkung von Ammoniak Diazohippuramid bildet $= C_9H_7N_3O_3 \cdot HN$, welches in farblosen Prismen krystallisirt. Wird schwefelsaure Diazohippursäure mit Jodwasserstoff behandelt, so bildet sich Monojodhippursäure $C_9H_8NO_3J$, welche mit der von Maier dargestellten Säure

nur isomer ist, insofern diese Säure Jodbenzoyl-Glycocoll ist = $C_2H_5O_2.HN.C_7H_4JO$, während die früher (S. 665) erwähnte Jodhippursäure jodirtes Glycocoll $C_2H_5JNO_2$ enthält. Diese Jodhippursäure bildet farblose Krystallblättchen, die sich wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol lösen. Sie löst sich in wässrigem Ammoniak, und wird durch Säuren wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag (Griess⁷).

II. Derivate der Hippursäure.

1. Hipparin und Hipparafin.

Die Producte der Einwirkung von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in der Wärme auf Hippursäure sind von Schwarz¹⁾ und von J. Maier²⁾ dargestellt und untersucht.

Zur Darstellung dieser Producte lässt man das breiartige Gemenge von Hippursäure, Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme 12 bis 24 Stunden stehen, wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus und zieht den getrockneten Rückstand mit heissem Alkohol aus; der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand enthält Benzoësäure und Hippursäure, Hipparafin und Hipparin; durch Auswaschen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron werden die beiden Säuren entfernt; aus dem Rückstande löst kochendes Wasser Hipparin auf, während Hipparafin zurückbleibt.

Das Hipparafin C_8H_7NO krystallisirt in weissen seidenglänzenden Nadeln; sie sind geruchlos und geschmacklos, unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether. Hipparafin schmilzt bei 200⁰ bis 210⁰, es sublimirt in geringer Menge schon unter 100⁰ in feinen Nadeln. Es löst sich wenig in Kalilauge, leicht in Schwefelsäure oder reiner Salpetersäure; nach Schwarz wird es aus der Lösung in diesen Säuren durch Wasser unverändert gefällt; beim Erwärmen mit rother rauchender Salpetersäure bildet sich Benzoësäure; beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt; beim Erhitzen desselben in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoff auf etwa 220⁰ destillirt ein farbloses Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Chromsäure sowie ein Gemenge von chloresaurem Kali und Salzsäure wirken nicht verändernd auf Hipparafin; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak [Schwarz¹⁾, Maier²⁾].

Hipparin $C_9H_9NO_2$, wie oben erwähnt dargestellt, krystallisirt in grossen seidenglänzenden Nadeln, die sich leicht in Weingeist, in Aether und in kochendem Wasser lösen; bei 45⁰ schmelzen, danach aber erst bei etwa 20⁰ erstarren (Maier²⁾).

2. Hydrobenzursäure und Hydrobenzylursäure.

Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte alkalische Lösung von Hippursäure, von Otto³⁾ dargestellt und untersucht. Bei dieser Einwirkung entsteht aus 2 At. Hippursäure ($2.C_6H_5NO_2$) durch Aufnahme von 6 At. Wasserstoff eine Hydrobenzursäure genannte Säure = $C_{18}H_{24}N_2O_6$; zu gleicher Zeit bildet sich unter weiterer Aufnahme von 2 At. Wasserstoff und Abspaltung von Glycocoll ($C_2H_5NO_2$) eine neue Säure die Hydrobenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_4$; bei anhaltender Einwirkung von Wasserstoff auf Hippursäure bildet sich nur Hydrobenzylursäure. Das Gemenge der beiden Säuren scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von hinreichend Säure als ölige Flüssigkeit ab, aus welcher reiner alkoholfreier Aether Hydrobenzylursäure löst, während Hydrobenzursäure als darin unlöslich zurückbleibt.

a. Hydrobenzursäure $C_{18}H_{24}N_2O_6$ wird, nachdem sie wie angegeben durch Aether von der beigemengten Hydrobenzylursäure getrennt ist, durch Auswaschen mit Wasser und Behandeln der alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt; beim Verdampfen der Lösung bleibt sie zurück als geruchlose gelbliche terpenartige Masse, die erst nach Monate langem Stehen krystallinisch wird; sie löst sich nicht in alkoholfreiem Aether oder in kaltem Wasser, in kochendem Wasser schmilzt sie ohne sich zu lösen; in heissem Alkohol ist sie fast in jedem Verhältniss löslich; bei Zusatz von Wasser scheidet sie sich wieder als Oel ab. Hydrobenzursäure löst sich in kaustischem und in kohlensaurem Kali in der Kälte ohne Veränderung; die Lösung in kaustischem Ammoniak giebt mit den Metallsalzen Niederschläge, welche beim Kochen zersetzt werden.

Derivate der Hippursäure: 1) Ann. Ch. Pharm. 75, S. 201. — 2) Ebend. 127, S. 161. — 3) Ann. Ch. Pharm. 132, S. 271; 134, S. 303. — 4) Ann. Ch. Pharm. 68, S. 54. — 5) Ebend. 79, S. 369; 80, S. 18. — 6) Gössmann, Ebend. 90, S. 181.

Beim Erhitzen von Hydrobenzursäure mit concentrirter Salzsäure bilden sich Glycocoll und eine ölartige Säure $C_{14}H_{18}O_4$; zugleich bilden sich wohl durch secundäre Zersetzung geringe Mengen verschiedener anderer Producte. Aus der ölartigen Säure wird zuerst durch Sättigen mit Barytwasser das Barytsalz dargestellt, und durch Zersetzung desselben die reine Säure $C_{14}H_{18}O_4$ erhalten; diese gleicht im Ansehen der Benzoësäure, sie zeichnet sich aber durch einen widrigen Geruch und durch niedrigeren Schmelzpunkt aus. Das Barytsalz dieser Säure $C_{14}H_{16}O_4 \cdot Ba + 16H_2O$ ist krystallisirbar; der Aether durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure erhalten = $C_{14}H_{16}O_4 \cdot (C_2H_5)_2$ riecht sehr unangenehm und siedet gegen 200^0 .

Die Säure nimmt an der Luft leicht Sauerstoff auf und geht in $C_{14}H_{16}O_5$ über; entsprechend oxydirt sich der Aether an der Luft zu $C_{14}H_{14}O_5 \cdot (C_2H_5)_2$.

Hydrobenzursäure wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt, wobei sich ein Geruch nach Bittermandelöl entwickelt.

b. Hydrobenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_4$. Bleibt beim Verdampfen der ätherischen Lösung als gelbes geruchloses Oel zurück, es ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Säure löst sich leicht in wässrigen Alkalien, diese Lösung absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff unter Bildung von Hydroxybenzylursäure (s. d. u.).

Wird Hydrobenzylursäure ($C_{16}H_{21}NO_4$) mit Kalilauge bei Luftabschluss erhitzt, so zerfällt sie unter Bindung von H_2O in Benzylalkohol (C_7H_8O), Glycocoll ($C_2H_5NO_2$) und Hydrobenzoësäure*) $C_7H_{10}O_2$; ihr Kalksalz ($C_7H_9O_2 \cdot Ca$) krystallisirt in Nadeln, welche 3 oder 5 At. H_2O enthalten. Die freie Säure wie das Kalksalz nehmen beim wiederhollen Umkrystallisiren an der Luft Sauerstoff auf, und gehen durch verschiedene Zwischenproducte (Otto führt $C_7H_9O_2$ und $C_7H_8O_2$ an) zuletzt in reine Benzoësäure $C_7H_6O_2$ über.

Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Hydrobenzylursäure ein, bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, das sich wie Benzoylwasserstoff verhält. Concentrirte Salzsäure zersetzt Hydrobenzylursäure beim Erhitzen vollständig in Benzylchlorür, Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung vielleicht $C_{14}H_{14}O_3$, was aber nicht festgestellt ist.

c. Hydroxybenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_5$. Das Oxydationsproduct der Hydrobenzylursäure (s. oben) ist eine krystallinische Substanz, die in feuchtem Zustande widrig riecht, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und zwischen 60^0 und 70^0 schmilzt. Sie löst sich in Schwefelsäurehydrat mit kirschrother Farbe; beim Erwärmen mit Salpetersäure löst sie sich; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein nach Bittermandelöl riechendes Oel ab.

Die Hydroxybenzylursäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, welche durch Eisenoxysalze braun, durch die Salze von Blei, Quecksilber und Silber weiss gefällt werden. Das Kalksalz $C_{16}H_{19}NO_5 \cdot Ca \cdot 3H_2O$ krystallisirt schwierig und ist in Wasser leicht löslich.

Im Vacuum verliert Hydroxybenzylursäure allmählig Wasser, und bildet eine Säure $C_{16}H_{19}NO_4$, die bei 70^0 bis 75^0 schmilzt und mit den Basen besondere von den hydroxybenzylursäuren Salzen verschiedene Salze bildet; so ist das Barytsalz $C_{16}H_{17}NO_4 \cdot Ba$; das Kalksalz $C_{16}H_{17}NO_4 \cdot Ca + 3H_2O$ ist schwerer löslich in Wasser als das Salz der normalen Säure. Die Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ nimmt, wenn längere Zeit in Berührung mit Wasser, dasselbe wieder auf und geht in die ursprüngliche Säure $C_{16}H_{21}NO_5$ über.

Beim Kochen von Hydroxybenzylursäure mit wässrigen Alkalien zerfällt sie ($2C_{16}H_{21}NO_5$) unter Aufnahme der Elemente von 1 At. H_2O : in Benzylalkohol (C_7H_8O), Glycocoll ($C_2H_5NO_2$) und Hydroxybibenzoësäure ($C_{14}H_{18}O_5$); das Kalksalz dieser Säure, bei 140^0 getrocknet = $C_{14}H_{16}O_5 \cdot Ca$; die Aethylverbindung $C_{14}H_{16}O_5 \cdot (C_2H_5)_2$ ist eine wasserhelle Flüssigkeit von äusserst widrigem Geruch, an den der Hollunderblüthen erinnernd, und bei 207^0 siedend.

Die freie Hydroxybibenzoësäure ($C_{14}H_{18}O_5$) wie ihre Salze verändern sich an der Luft rasch unter Bildung von Benzoësäure ($2C_7H_6O_2$) und Wasser (Otto).

3. Benzoylglycolsäure.

Die der Hippursäure (Benzoylglycol) entsprechende Glycolsäure = $C_9H_8O_4$, von Strecker (1847) zuerst beobachtet⁴⁾ und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippursäure erhalten; von ihm und Socoloff näher untersucht⁵⁾.

Zur Darstellung dieser Säure wird trockne Hippursäure mit Salpetersäure zu einem Brei angerieben und in die kalt gehaltene Masse unter Umrühren oder

*) Otto nimmt an, dass diese Hydrobenzoësäure identisch ist mit der Benzoleinsäure von Herrmann (s. S. 665).

Umschütteln Stickoxydgas geleitet, so lange sich noch Stickgas entwickelt. Wenn die Flüssigkeit grün erscheint, so wird durch Zusatz von viel kaltem Wasser die Benzoylglycolsäure abgeschieden, die Masse filtrirt, der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und die gelbliche Krystallmasse in Wasser vertheilt mit Kalkmilch neutralisirt; die Masse wird erwärmt heiss filtrirt, worauf das Kalksalz beim Erkalten krystallisirt. Durch Abwaschen der Krystalle mit kaltem Wasser und Abpressen zwischen Papier wird das Salz rein erhalten. Durch Auflösen des Kalksalzes in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure wird die Benzoylglycolsäure als leichtes krystallinisches Pulver abgeschieden. Wird das Kalksalz in Alkohol gelöst mit Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich beim Verdunsten der filtrirten Lösung die Säure in grossen Krystallen ab⁵⁾.

Nach Gössmann⁶⁾ wird die Benzoylglycolsäure erhalten, wenn in die Lösung von Hippursäure in verdünnter Kalilauge ein langsamer Strom Chlorgas geleitet wird; sobald die Entwicklung von Stickgas aufgehört hat, wird die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt zur Krystallisation eingedampft; die Säure scheidet sich aus der warmen Flüssigkeit in öartigen Tropfen aus, die beim Erkalten krystallinisch erstarren.

Benzoylglycolsäure krystallisirt in Säulen, oft in dünnen Tafeln; sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser; beim Kochen mit wenig Wasser schmilzt sie zuerst zu öartigen Tropfen; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt die Säure und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen wird sie zersetzt unter Entwicklung von Benzoësäure. Die alkoholische Lösung nimmt beim längeren Stehen einen eigenthümlichen Geruch an. Bei Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung von Benzoylglycolsäure bildet sich Benzoësäure-Aether.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt Benzoylglycolsäure in Glycolsäure ($C_2H_4O_3$) und Benzoësäure ($C_7H_6O_2$). Rascher findet diese Zersetzung statt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Benzoylglycolsäure neutralisirt die Basen vollständig; die Salze $C_9H_7O_4M$ sind meistens in Wasser, viele auch in Alkohol löslich; beim Kochen mit Wasser werden sie langsam zersetzt.

Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen der Lösung alles Ammoniak und hinterlässt freie Säure.

Das Barytsalz ($C_9H_7O_4$)₂.Ba + 2H₂O krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln.

Das Bleisalz wird durch Fällen des Kalksalzes mit gelöstem Bleizucker erhalten; der flockige weisse Niederschlag löst sich in vielem heissem Wasser, worauf sich zuerst ein basisches Salz $2[(C_9H_7O_4)_2.Pb] + PbO.3H_2O$ in kugelförmigen Krystallen abscheidet. Aus der Mutterlauge des basischen Salzes scheidet sich bei längerem Stehen das neutrale Salz ($C_9H_7O_4$)₂.Pb in ähnlichen Krystallen wie das basische Salz ab. Beim Fällen des in kaltem Wasser gelösten Kalksalzes mit Bleiessig bildet sich ein flockiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser übergossen sich zum Theil darin löst, aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen ein basisches Salz $2[(C_9H_7O_4)_2.Pb] + 5PbO$ in feinen Nadeln ab.

Das Eisenoxydsalz ($C_9H_7O_4$)₆.Fe₂ + Fe₂O₃.28H₂O wird durch Fällen des Kalksalzes als fleischfarbener in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten; bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei.

Das Kalisalz krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in dünnen Tafeln; ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das Kalksalz ($C_9H_7O_4$)₂.Ca + H₂O krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die sich in 43 Thln. kaltem und 7,5 Thln. siedendem Wasser lösen; aus einer kochend gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten oft nur wenig krystallisiertes Salz ab; beim Umgießen der Flüssigkeit gesteht oft die Lösung in wenigen Augenblicken zu einer dicken Gallerte.

Das Kupfersalz krystallisirt in blauen rhombischen Tafeln, die sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser lösen; bei 100° verliert das Salz Krystallwasser und wird dadurch grün und undurchsichtig.

Das Magnesiumsalz krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln.

Das Natronsalz $C_9H_7O_4.Na.3H_2O$ krystallisirt leicht und bildet grosse rhombische Tafeln.

Das Silbersalz $C_9H_7O_4.Ag$ bildet weisse mikroskopische Krystalle, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen; wenn feucht schwärzen sie sich rasch am Licht.

Das Zinksalz ($C_9H_7O_4$)₂.Zn + 4H₂O krystallisirt aus einer kochend gesättigten Lösung des Kalksalzes bei Zusatz von gelöstem Chlorzink in voluminösen langen und dünnen Nadeln; das Salz verliert bei 100° alles Krystallwasser. *Fg.*

Hippursäure-Aether. Von diesen Verbindungen sind nur wenige dargestellt und untersucht.

Aethylverbindung $C_9H_8NO_3 \cdot C_2H_5$. Von Stenhouse ¹⁾ dargestellt, bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung von Hippursäure; oder auch wenn eine in der Wärme gesättigte alkoholische Lösung von Hippursäure Monate lang an einem warmen Orte stehen bleibt (Liebig).

Zur Darstellung des Aethers leitet man Salzsäuregas in eine heisse alkoholische Lösung von Hippursäure in einen passenden mit Rückflusskühler verbundenen Apparat, bis die dickflüssige Lösung mit Wasser versetzt ein Oel abscheidet, das bald krystallinisch erstarrt. Der Aether bildet weisse fettig anzufühlende seidenglänzende Nadeln, die sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser lösen, in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind; der Aether ist geruchlos und hat einen scharfen dem Terpentinöl ähnlichen Geschmack; sein specif. Gew. = 1,043 bei 23°; er schmilzt bei 44° und erstarrt bei 32°. Bei der trocknen Destillation wird er grösstentheils zersetzt unter Verbreitung eines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs; beim Erhitzen an der Luft entwickelt sich Benzoësäure.

Chlorgas bildet ein neutrales weisses krystallisirtes Substitutionsproduct, welches dem Chlorbenzoyl ähnlich riecht, das unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist, und daraus wieder krystallisirt. Es wird durch Wasser nicht zersetzt unter Bildung von Benzoësäure (wie Chlorbenzoyl); beim Erhitzen mit Kalilösung wird es zersetzt unter Bildung von Chlorkalium, wonach auf Zusatz von Salzsäure sich farblose Krystalle abscheiden, die weder Benzoësäure noch Hippursäure sind.

Beim Erhitzen des Aethers mit Schwefelsäure wird er geschwärzt unter Bildung von Benzoësäure; auch Salpetersäure und Salzsäure zersetzen ihn leicht. Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien bildet sich Hippursäure und Alkohol; Ammoniakgas wirkt nicht darauf (?).

Amylverbindung. Bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine kochende Lösung von Hippursäure in Amylalkohol bildet sich wenig Amyläther. Zu seiner Darstellung wird hippursäures Silber mit Jodamyl unter Zusatz von Amylalkohol auf 150° bis 160° erhitzt. Der Amyläther krystallisirt in kleinen Nadeln, die schwachen Fruchtegeruch haben, und bei nahe 28° schmelzen (Campani ²⁾).

Methylverbindung $C_9H_8NO_3 \cdot CH_3$ (Jacquemin und Schlagdenhaufen ³⁾) bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine heisse später bis zum Sieden erhitzte Lösung von Hippursäure in Methylalkohol, welche in einem Kolben mit Rückflusskühler enthalten ist; man lässt die freie Salzsäure etwas abdampfen, übersättigt die syrupartige Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und zieht mit Aether aus, bei dessen freiwilligem Verdunsten der Methyläther in weissen durchscheinenden vierseitigen Prismen zurückbleibt.

Der Methyläther löst sich in 120 Thln. kaltem und in 60 Thln. Wasser von 30°; beim stärkeren Erhitzen mit Wasser schmilzt er zu einem Oel, das sich bei hinreichend Wasser langsam löst. Der Methyläther löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol, Holzgeist und Aether, und wird durch Wasser daraus gefällt.

Er schmilzt bei 60° und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, beim Erhitzen auf 120° bis 140° verwandelt er sich in Dampf; bei 140° ist dieser gelb, bei 200° zeigt er die Farbe des Platinsalmiaks; bei 204° zersetzt der Aether sich, es entwickelt sich Ammoniak, es destillirt Benzonnitril, und es bleibt Kohle zurück.

Säuren und Alkalien zersetzen den Methyläther ähnlich wie Aethyläther; bei Einwirkung von Ammoniakgas bildet sich das Hippuramid (s. d. Art.). *Fg.*

Hippursäure-Salze, Hippurate. Diese Säure ist einatomig, die Salze sind $C_9H_8NO_3 \cdot M$. Hippursäure verbindet sich direct mit Basen und zersetzt die kohlen-sauren Salze; die wässrige Säure löst beim Erhitzen Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Die Hippurate sind meistens krystallisirbar, fast alle in Wasser, viele auch in Alkohol, einige in Aether löslich. Sie werden durch stärkere Säuren zersetzt, wobei die Hippursäure sich aus den Lösungen krystallisirt abscheidet. Beim längeren Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich Benzoësäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Ammoniak (Methylamin) und es destillirt Benzol; bei der trocknen Destillation der Salze für sich tritt meistens

Hippursäure-Aether: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 31, S. 148. — ²⁾ Dt. chem. Ges. 1878, S. 1247.

— ³⁾ Compt. rend. 45, p. 1011; Chem. Centr. 1858, S. 189.

Hippursäure-Salze: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 54, S. 29. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 75, S. 102.

— ³⁾ J. pr. Chem. 102, S. 3, 27. — ⁴⁾ Ebend. 77, S. 446. — ⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 124, S. 181. — ⁶⁾ J. pharm. [2] 21, p. 314. — ⁷⁾ J. pr. Chem. 65, S. 369.

der Geruch nach Benzonnitril auf. Die Salze sind hauptsächlich von Schwarz¹⁾ untersucht.

Ammoniaksalz. Die Lösung des neutralen Salzes verliert beim Abdampfen Ammoniak, und bei hinreichender Concentration krystallisirt saures Salz $C_9H_8NO_3 \cdot NH_4 + C_9H_9NO_3 + H_2O$ in quadratischen Säulen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen; im Vacuum getrocknet ist das Salz wasserfrei; bei 180° bis 200° wird es zersetzt und hinterlässt einen rothen Rückstand, der Hippursäure enthält.

Barytsalz. Neutrales Salz $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot Ba + H_2O$ bildet sich beim Erwärmen der Säure mit nicht zu viel kohlen-saurem Baryt; es scheidet sich aus der concentrirten Lösung in quadratischen Prismen oder in Krystallkrusten ab; es verliert bei 100° sein Krystallwasser. Beim Kochen mit überschüssigem kohlen-sauren Baryt gelatinirt die alkalische Flüssigkeit beim Abdampfen; die getrocknete Masse schmilzt beim Erwärmen ohne Gewichtsverlust zu einem durchsichtigen Glase.

Ein Doppelsalz mit benzoësaurem Baryt $(C_9H_8NO_3) \cdot (C_7H_5O_2) \cdot Ba + 2H_2O$ scheidet sich aus einem Gemenge von benzoësaurem und hippursaurem Baryt aus der syrupsdicken Mutterlauge in matten Krystallwarzen ab, die sich umkrystallisiren lassen (Schwarz²⁾).

Bleisalz scheidet sich beim Fällen aus kalten Lösungen als weisser käsiger amorpher Niederschlag ab; beim Fällen von heissen Lösungen oder durch Lösen des amorphen Salzes in heissem Wasser scheidet sich das Salz in feinen seidenglänzenden Nadeln $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot Pb \cdot 2H_2O$ als voluminöse Krystallmasse ab, die sich oft plötzlich besonders in concentrirten Lösungen in dichte breite glänzende Blättchen $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot PbO + 3H_2O$ verwandelt. Das Salz ist in heissem Wasser etwas löslich.

Beim Kochen mit überschüssigem Bleioxyd bildet sich eine unlösliche, in der Hitze weiche Masse.

Eisenoxydsalz. Neutrales Eisenchlorid giebt mit gelöstem hippursauren Salz selbst in sehr verdünnten Lösungen einen isabellfarbenen Niederschlag $(C_9H_8NO_3)_4 \cdot OFe_2$, der in kaltem Wasser fast unlöslich, bei Gegenwart von freier Hippursäure etwas löslich, in überschüssigem Eisenchlorid ziemlich leicht löslich ist. Es löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten theils amorph, theils in rothen Prismen ab.

Beim Kochen mit Wasser bildet sich ein basisches Salz $(C_9H_8NO_3)_6 \cdot Fe_2 + Fe_2O_3$, eine dichte harzartige braune Masse (Salkowsky³⁾).

Wreden⁴⁾ hatte zur volumetrischen Bestimmung von Hippursäure im Harn das Titriren mit neutraler Eisenchloridlösung vorgeschlagen; nach Salkowsky³⁾ ist diese Methode, weil der Niederschlag nicht ganz unlöslich ist, ungenau; nach Henneberg, Stohmann und Rautenberg⁵⁾ macht die Wirkung des völlig neutralen Eisenchlorids auf das Filtrirpapier das Verfahren ungenau, weshalb sie statt des neutralen Chlorids neutrales Ferrinitrat nehmen, welches aber auch in Folge der Gegenwart von reducirend wirkenden Substanzen im Harn unsichere Resultate giebt.

Kalialsalz. Neutrales Salz $C_9H_8NO_3 \cdot K + H_2O$, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol oder Aether; bei 100° getrocknet ist es wasserfrei. Beim Verkohlen entwickelt sich ein angenehmer, dem der *Satureja hortensis* ähnlicher Geruch.

Saures Salz $C_9H_8NO_3 \cdot K + C_9H_9NO_3 + H_2O$ nach Schwarz bildet breite atlasglänzende Blättchen. Nach Gerhardt⁶⁾ vielleicht nur Gemenge von freier Säure und neutralem Salz.

Kalksalz $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot Ca + 3H_2O$ krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, die sich in 18 Thln. kaltem und 6 Thln. kochendem Wasser lösen, und bei 100° getrocknet wasserfrei sind.

Kobaltsalz $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot Co \cdot 5H_2O$ krystallisirt in rosenrothen Nadeln oder Warzen; die schön rothe wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Das Salz verliert bei 100° das Krystallwasser.

Kupfersalz $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot Cu \cdot 3H_2O$ krystallisirt in schön himmelblauen rhombischen Prismen, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Alkohol lösen, und beim Erkalten daraus krystallisiren. Das Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird grün. Es löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe, die Lösung wird durch Alkohol oder Aether nicht gefällt, beim Abdampfen scheidet sich ein Salz in grünlichen undeutlich krystallinischen Krusten ab, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist.

Magnesiumsalz $(C_9H_8NO_3)_2 \cdot Mg + 5H_2O$ krystallisirt aus concentrirten Lö-

sungen in Krystallwarzen, die bei 100° nur 4 At. H₂O verlieren, so dass das Salz (C₉H₈NO₃)₂ · Mg · H₂O zurückbleibt.

Natronsalz (C₉H₈NO₃ · Na)₄ · H₂O. Das krystallinische Salz über Schwefelsäure getrocknet, nimmt auch bei 100° nicht an Gewicht ab; es ist leicht löslich in Wasser und in siedendem Weingeist, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol und in Aether.

Nickelsalz (C₉H₈NO₃)₂ · Ni · 5H₂O. Apfelgrüne undeutlich krystallinische Rinden, wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in heissem Alkohol löslich, nicht in Aether.

Quecksilberoxydulsalz wird durch doppelte Zersetzung als weisser käsiger Niederschlag erhalten.

Silbersalz C₉H₈NO₃ · Ag · H₂O. Durch doppelte Zersetzung aus kalten Lösungen dargestellt ist es ein weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst beim Erkalten seidenglänzende Krystallnadeln giebt, die bei 100° getrocknet wasserfrei sind.

Strontiansalz (C₉H₈NO₃)₂ · Sr · 5H₂O scheidet sich aus der heissen wässerigen oder alkoholischen Lösung in voluminösen Blättchen ab, die sich in Wasser und Alkohol wenig in der Kälte, leicht beim Erhitzen lösen; in Aether sind sie wenig löslich. Bei 100° verlieren sie alles Krystallwasser.

Zinksalz (C₉H₈NO₃)₂ · Zn · 5H₂O bildet sich beim Zusammenbringen von metallischem Zink mit siedender wässriger Lösung von Hippursäure, sowie beim Fällen mässig concentrirter Lösungen von Zinksalz und hippursäurem Salz. Es krystallisirt beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung in zarten Blättchen, die bei auffallendem Licht in Farben schillern; es löst sich in 53 Thln. Wasser von 17° und 4 Thln. Wasser von 100°; in 60 Thln. kaltem 82procentigen und in viel weniger siedendem Alkohol; auch in heissem Aether ist es wenig löslich. Beim Trocknen verlieren die Krystalle das Wasser und zugleich den Glanz (Löwe 7).

Fg.

Hircin, Hircinharz. Ein fossiles Harz, welches nach Piddington *) muschelförmigen Bruch hat, gelblichbraun, nach aussen dunkler, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, sehr zähe und elastisch ist und spec. Gew. = 1,10 hat. Es schmilzt in der Kerzenflamme und brennt mit gelblicher russender Flamme und giebt beim Erhitzen für sich einen eigenthümlichen, fast thierischen Geruch. Nach vollständiger Verbrennung bleibt nur wenig Asche. In siedendem Wasser wird das Harz weich und zeigt den eigenthümlichen Geruch. In kaltem Alkohol wenig, in heissem zur Hälfte löslich, beim Erkalten weisse Flocken abscheidend. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist auch in Aether wenig löslich. In Salpeter- oder Schwefelsäure verhält er sich wie andere ähnliche Substanzen.

Kt.

Hircinsäure nannte Chevreul die beim Verseifen von Hammelfett erhaltene flüchtige Fettsäure, wohl nur ein Gemenge von Buttersäure mit anderen flüchtigen Fettsäuren.

Hirn, Hirnfett, Hirnwachs s. unter Gehirn (Bd. III, S. 344) und Cerebrinsäure (Bd. II, S. 487).

Hirschhorn. Das Geweih des Hirsches und der rehartigen Thiere besteht wie die Knochen der Säugethiere aus Knorpel und Aschenbestandtheilen. Der Knorpel löst sich beim Kochen leichter als der von Knochen, und bildet eine Gallerte, welche mit Zusätzen von Wein, Gewürzen u. s. w., *Gelatina cornu cervi*, wohl als Nahrungsmittel für Reconvalescenten früher mehr als jetzt benutzt wird.

Beim Glühen des Hirschhorns bleibt Asche von der Zusammensetzung der Knochenasche, *Cornu cervi ustum album*, zurück; das jetzt unter diesem Namen verkäufliche Product wird ausnahmslos aus Knochen dargestellt, ist also Knochenasche, oft gemengt mit Kreide oder Gyps. Bei der trocknen Destillation von Hirschhorn bilden sich die gleichen Producte wie bei der trocknen Destillation anderer thierischer Substanzen; ein wässriges Destillat, Hirschhorngeist oder Hirschhornspiritus (*Spiritus cornu cervi*), ein mehr oder weniger dickflüssiger Theer Hirschhornöl (*Oleum cornu cervi*), und ein festes mit Theer imprägnirtes Product, das Hirschhornsalz (*Sal cornu cervi*).

Der Hirschhornspiritus, das wässrige Destillat ist eine mehr oder weniger brenzliches Oel enthaltende wässrige Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit geringen Mengen Cyanammonium, Schwefelammonium etc. und Salzen von Basen der Picolinreihe. — Das ganz unreine Product, wie es unmittelbar durch trockne Destillation thierischer Substanzen erhalten wird, wurde zum officinellen Gebrauch filtrirt zur Abscheidung des nicht gelösten Theers und rectificirt; es stellt so eine

*) Arch. Pharm. 74, S. 318; Chem. Gaz. 1852, p. 213; Pharm. Centr. 1853, S. 28.

weingelbe Flüssigkeit dar, wesentlich eine wässrige etwas ätherisches Oel enthaltende Lösung von kohlensaurem Ammoniak neben geringen Mengen von Pyridin und anderen Picolinbasen. Als Ersatz für *Spiritus cornu cervi* dient jetzt in der Pharmacie *Liquor ammonii carbonici pyro-oleosi*, eine Lösung von 1 Thl. unreinem kohlensaurem Ammoniak (*Ammon. carb. pyro-oleosum* (s. unten) in 5 Thln. Wasser (*Pharmacopoea Germanica*).

Das Hirschhornöl (*Oleum cornu cervi*) bildet ein dickflüssiges schwarzbraunes Oel, welches bei der Rectification das flüchtigere dünnflüssige *Oleum animale aetherium*, das Thieröl (s. d. Art.), giebt.

Das Hirschhornsalz (*Sal volatile cornu cervi*) ist ein mit Theer und Oel imprägnirtes kohlensaures Ammoniak, welches auch die Basen der Thieröle enthält. Statt des durch trockne Destillation von Thiersubstanzen: Horn, Knochen u. s. w. erhaltenen ungleichen Productes ist das officinelle *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* ein Gemenge von reinem *Ammon. carb.* mit Thieröl (32 Thle. des ersten auf 1 Thl. Thieröl nach der *Pharm. Germ.*). Gereinigtes Hirschhornsalz ist synonym für kohlensaures Ammoniak.

Fg.

Hirschhorn, vegetabilisches nennt Puscher¹⁾ eine Masse, welche er durch Maceriren von weissen Rüben mit verdünnter 8 procent. Schwefelsäure und Trocknen der so behandelten Substanz in der Nähe eines Ofens erhält, welche Masse dem natürlichen Hirschhorn sehr ähnlich, nur etwas heller und nicht glänzend ist, weshalb sie nach dem Trocknen mit einem braunen Politurlack überzogen wird.

Fg.

Hirschtalg, früher officinell, dem Hammeltalg ähnlich. Er löst sich theilweise in kochendem Alkohol, beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Talg von 0,97 specif. Gewicht, der bei 57° schmilzt, während fettes Oel gelöst bleibt.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil ist meist spröde, geruchlos, von 0,968 specif. Gewicht; er schmilzt etwas über 49°.

Der Talg wird durch Kalilauge vollständig verseift.

Hirse. Die Samen von *Panicum* sind von v. Bibra²⁾ untersucht; er fand darin (1 Hirsenmehl, 2 geschälte Hirse, 3 Dhurha oder Negerhirse aus Afrika):

	1	2	3
Albumin	0,55	0,87	—
Pflanzenleim	3,3	3,4	} 4,6
Casein	0,3	0,5	
Unlösliche Proteinsubstanz	5,9	5,5	4,1
Gummi	10,6	9,1	3,8
Zucker	1,3	1,8	1,4
Fett	8,8	7,4	3,9
Stärke (und Sand)	58,8	59,1	70,0 *)
Wasser	10,3	12,2	12,0

*) Stärkmehl und Schalen.

Polson³⁾ fand in ägyptischer Hirse: 10,1 Kleber, 49,0 Stärkmehl, 3,1 Fett, 1,5 Gummi und Zucker, 25,4 Cellulose, 8,0 Wasser und 1,8 Asche.

Nach Waltl enthält lufttrockne Rispenhirse 77 Proc. Stärke. Poleck fand im Samen 3,88 Proc. (1); Wildenstein⁴⁾ 3,3 Proc. (2) Asche, enthaltend:

	1	2	3
Kali	9,6	14,1	12,8
Natron	1,3	—	1,3
Kalk	0,8	1,0	12,1
Magnesia	7,7	9,2	7,6
Thonerde und Eisenoxyd	0,6	0,6	0,7
Schwefelsäure	0,3	0,1	16,0
Phosphorsäure	18,3	28,6	0,6
Kieselsäure	59,8	45,0	45,0
Chlornatrium	1,4	—	1,1
Chlorkalium	—	0,2	—
Kohle	—	0,8	—

¹⁾ Dingl. pol. J. 183, S. 241. — ²⁾ v. Bibra, Die Getreidearten u. d. Brot. Nürnberg. 1860. —

³⁾ Polson, J. pr. Chem. 76, S. 320. — ⁴⁾ Wildenstein, Jahresber. d. Chem. 1850, S. 667.

Das Hirsenstroh giebt lufttrocken = 4,8 Proc. Asche; diese hat die unter 3 angegebene Zusammensetzung. Ein Hektar giebt nahe 2000 kg Körner und 4000 kg Stroh; darin sind in den Körnern ungefähr 76 kg und im Stroh 194 kg Salze.

Fg.

Hirseneisenstein, Hirsenstein ist fein oolithisches Rotheisenerz.

Hisingerit, amorph, oft nierenförmig gestaltet, derb und eingesprengt, Bruch muschelrig; pechschwarz, mit leberbraunem bis grünlichbraunem Striche, wachsglänzend bis in Glasglanz neigend, undurchsichtig, spröde, hat H. = 3,5 bis 4,0 und spec. Gew. = 2,6 bis 3. Vor dem Löthrohre mehr oder weniger schwer schmelzbar zu schwarzem magnetischen Glase; in Säuren löslich, schleimige Kieselsäure abscheidend. Wesentlich ein wasserhaltiges Silicat von Eisenoxyd und Eisenoxydul mit wechselndem Gehalt an MgO für FeO nach zahlreichen Analysen¹⁾ der Vorkommnisse von Riddarhyttan in Wermland, Gillinge in Södermanland, Langban, Solberggrube in Nerike, Waldemarsvik und Tunberg in Schweden, Bodenmais in Baiern (Thraulit), Orijärwi in Finnland (Skotiolith), Cornwall in England²⁾. Auch der Polyhydrit von Breitenbrunn in Sachsen gehört dazu.

Kt.

Hislopit, Glaukonit führender Kalk aus Centralindien, welcher durch etwa 14 Proc. Glaukonit grün gefärbt ist³⁾.

Hitchcockit aus der Cantongrube in Georgia in Nordamerika, stalaktitisch, als Ueberzug, weiss, blaulich, gelblich, grünlich, zum Theil schalig abgesondert. H. = 2,75 bis 3,0. Enthält nach Genth⁴⁾ 18,74 Phosphorsäure, 25,54 Thonerde, 29,04 Bleioxyd, 20,86 Wasser, 0,90 Eisenoxyd, 1,44 Kalkerde, 1,98 Kohlensäure, 0,04 Chlor und scheint ein Gemenge zu sein.

Kt.

Högauit ist Natrolith vom Hohentwiel.

Höllenstein syn. geschmolzenem salpetersauren Silber (s. d.).

Hörnesit aus dem Banat, eingewachsen in grauem krystallinisch-grosskörnigem Kalk, radialstrahlige schneeweisse perlmutterartig glänzende Parthien bildend, deren frei herausragende Krystallenden nach W. Haidinger⁵⁾ auf klinorhombische Krystallisation hinweisen. Die linearen breiten verwachsenen Krystalle würden auf die Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem Prisma von 107° und einer Hemipyramide hinweisen. Vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, mehr oder weniger durchscheinend, sehr milde, dünne Blättchen biegsam. H. = 0,5 bis 1,0; spec. Gew. = 2,474. In Säuren leicht löslich. C. v. Hauer⁶⁾ fand 24,54 Magnesia, 46,33 Arsensäure und 29,07 Wasser, entsprechend 8 H₂O, 3 MgO und 1 As₂O₅.

Kt.

Hövelit nennt Girard das Chlorkalium von Stassfurth (syn. Sylvin).

Hoffmannit ein dem Chloanthit nahestehender Kies von Hüttenberg in Kärnten, welcher bei spec. Gew. = 7,046 nach Weyde⁷⁾ 60,40 Arsen, 13,37 Nickel, 5,10 Kobalt, 13,49 Eisen und 5,20 Schwefel enthält.

Kt.

Hoffmann's Tropfen. *Liquor anodynus mineralis*, ein ursprünglich durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure erhaltenes Gemenge von Aether und Alkohol, wurde zuerst von einem Haller Apotheker Machmeyer verkauft und besonders auf Fr. Hoffmann's (1660—1742) Empfehlung vielfach gebraucht, daher als *Liq. anod. min. Hoffmanni*, Hoffmann's Tropfen bezeichnet. Jetzt ist statt dessen der *Spiritus aethereus officinell*, ein Gemenge von 1 Thl. Aether mit 3 Thln. starkem Alkohol.

Als *Liquor anodynus vegetabilis* ward wohl eine Lösung von Essigäther in Alkohol bezeichnet, ein Präparat, das weniger allgemein in Aufnahme gekommen ist.

Fg.

Hohlspath syn. Chiastolith.

Hohofen s. Eisen, kohlenstoffhaltiges (Bd. II, S. 1077).

Holcus. *H. lanatus* enthält trocken 6,37 Asche; diese besteht in 100 Thln. aus: 34,8 Kali, 8,3 Kalk, 3,4 Magnesia, 0,3 Thonerde, 4,4 Schwefelsäure, 28,3 Kieselerde, 1,8 Kohlensäure, 8,0 Phosphorsäure, 3,9 Chlorkalium und 6,6 Chloratrium (Way und Ogston⁸⁾).

¹⁾ s. Rammelsberg's Hdb. d. Mineralchem. S. 664. — ²⁾ Church, Chem. Soc. J. [2] 8, p. 3. — ³⁾ Houghton, Phil. Mag. [4] 17, p. 16. — ⁴⁾ Sill. Am. J. [2] 23, p. 424. — ⁵⁾ Wien. Acad. Ber. 40, S. 18. — ⁶⁾ Ebend. — ⁷⁾ Petersb. min. Ges. 2, S. 3. — ⁸⁾ Jahresber. d. Chem. 1850, Tab. B zu S. 661.

Holländische Flüssigkeit, Holländisches Oel, Oel der holländischen Chemiker s. Aethylenchlorid (Bd. I, S. 154).

Hollunderblüthenöl. Das durch Destillation und Cohobation von Wasser über die Blüten von *Sambucus nigra* erhaltene Oel; nach Pagenstecher¹⁾ dünnflüssig; nach Eliason krystallinisch von Wachsconsistenz, leichter als Wasser, in absolutem Weingeist und Aether leicht löslich. — 1000 Thle. Blüten geben etwa 3 Thle. Oel. Nach Müller²⁾ geht beim Erhitzen von frischen Hollunderblüthen mit Wasser zuerst eine geringe Menge Oel als Dampf über, das erste wässerige Destillat ist gelb, und giebt beim Ausschütteln mit Aether und Verdampfen desselben gelbliche Krystallblättchen.

Fg.

Hollunderschwamm, Fungus Sambuci, enthält Gummi, Fett und Mycose³⁾.

Holmesit, Holmit von Amity in Newyork, in Nordamerika, scheinbar hexagonal, ortho- oder klinorhombisch mit ∞P nahe 120° , sechsseitige Tafeln, zum Theil mit pyramidalen Flächen, welche wie die verticalen horizontal gestreift sind, gewöhnlich einzelne Lamellen und blätterige Aggregate bildend. Vollkommen basisch spaltbar, röthlichbraun bis gelb, diamantglänzend in metallischen Glanz geneigt, mehr oder weniger durchscheinend, optisch zweiaxig, spröde, hat $H. = 5,0$ bis $5,5$ und spec. Gew. = $3,06$ bis $3,15$. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, sich weiss brennend und undurchsichtig werdend. In Salzsäure löslich, ohne Gallertbildung. Wesentlich Silicat von Thonerde, Kalkerde und Magnesia mit etwas Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Natron und Wasser⁴⁾.

Kt.

Holmium nennt Cleve⁵⁾ ein Metall, welches nach ihm im Erbiumoxyd enthalten ist; nach Soret⁶⁾ ist es identisch mit Philippium von Delafontaine.

Holotyp syn. Haidingerit.

Holz. Damit bezeichnet man die Stämme, Aeste und Wurzeln der Bäume und grösseren strauchartigen Gewächse. An dem Stamm und den Aesten bemerkt man von aussen nach innen folgende concentrische Lagen: Als äusserste Hülle die aus Zellgewebe bestehende Rinde; zunächst innerhalb den Bast, eine aus längeren und zäheren Faserzellen und aus Gefässen gebildete Schicht; dann folgt der Splint, das junggebildete Holz, welcher wie ein Ring das eigentliche Holz umschliesst und sich von demselben durch eine hellere Farbe unterscheidet, endlich das reife Holz; hat letzteres zugleich eine dunklere Färbung oder findet sich in dessen Mitte ein Holzcylinder von veränderter dunklerer Farbe, so wird jenes und dieses auch als Kernholz oder Herz bezeichnet. Im Mittelpunkt enthält der Stamm das Mark, ein ganz aus Zellen gebildetes lockeres Gewebe, welches an vielen Stellen als Markstrahlen sich strahlenförmig bis zur Rinde erstreckt.

Das Gewebe des Holzes ist ursprünglich gebildet aus Zellen und mehr oder weniger verlängerten Gefässen, deren Wandungen aus Cellulose bestehen, und welche in ihrem Innern eine grosse Menge Saft enthalten; nach und nach scheiden sich gewisse in dem Saft gelöste Stoffe in den Zellen und Gefässen in festem Zustande aus, lagern sich innen an der Wand derselben ab und inkrustiren dieselben; zum Theil setzen sich wohl auch, insofern die Zellen- und Gefässmembran selbst mit Saft getränkt ist, Stoffe in derselben ab. Indem fortwährend neuer fester Stoff sich auf und in der Membran ablagert, wird der Saft aus den Zellen und Gefässen mehr und mehr verdrängt, diese füllen sich zuletzt fast ganz mit fester Masse an, werden hart und unbiegsam und stellen so den Zustand der vollendeten Verholzung dar. Beim Wachsen der Bäume findet folgender Vorgang statt: Jedes Jahr wird auf der innersten Fläche des Bastes, oder zwischen Bast und Splint, rundum eine Lage von Gefässbündeln neu erzeugt, welche Splint bilden, während der ältere Splint allmählig sich verdichtet und in eigentliches Holz umwandelt. Diese Zunahme der Holzmasse erfolgt in unserem Klima nicht gleichmässig, sondern wird durch den Winter unterbrochen, wodurch sichtbare ringförmige und concentrische Lagen entstehen, die man mit dem Namen Jahre oder Jahresringe bezeichnet, und deren scharfe Abgrenzung meist dadurch besonders hervortritt, dass der innere Umfang eines jeden Ringes poröser oder auch anders gefärbt ist als der äussere. Je langsamer daher eine Holzart wächst, z. B. auf einem hohen dem Wetter ausgesetzten Standorte, um so dichter lagern sich die Jahresringe zusammen und bilden einen geschlossenen Holzkörper.

¹⁾ Rep. Pharm. 73, S. 35. — ²⁾ Arch. Pharm. 45, S. 153. — ³⁾ Stickel, Arch. Pharm. [2] 119, S. 242. — ⁴⁾ Richardson, J. pr. Chem. 14, S. 38; Clemons, Sill. Am. J. 24, p. 171; Brush, Ebend. [2] 18, p. 407; Plattner, Breith. Handb. d. Min. 2, S. 385. — ⁵⁾ Compt. rend. 89, p. 478. — ⁶⁾ Ebend. 89, p. 521.

So zählt Fichtenholz des bayerischen Waldes von 3000 bis 4000 Fuss Höhe, welches zu Geigendeckeln verarbeitet wird, auf 2,5 cm 30 bis 40, Fichtenholz aus der Ebene von München nur 5 bis 8 Jahresringe. Da bei Bäumen der Tropen ein Stillstand des Wachsthumts beinahe gar nicht eintritt, so erklärt es sich, dass bei diesen Jahresringe entweder gar nicht oder nur undeutlich zu erkennen sind.

Die Holzarten sind in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich verschieden; sie sind nicht allein in ihrem Aeussern — unter sich verglichen — mit abweichenden Eigenschaften begabt, sondern auch Hölzer von Stämmen ein und derselben botanischen Species zeigen auffallende, nicht unbedeutende Verschiedenheiten, die durch wechselnde Einflüsse des Standortes, des Klimas, des Alters bedingt sind. Was die Farbe betrifft, so ist im Allgemeinen dieselbe bei unseren einheimischen Holzarten meist heller, vom Weisslichen bis in das Bräunliche spielend, während hingegen die Hölzer der Tropen viel stärker ausgeprägte Farben besitzen. In ein und derselben Holzmasse selbst sind die färbenden Stoffe häufig ungleich abgelagert, so dass meist bei der Bearbeitung der Hölzer die mehr oder minder grosse Anhäufung hervortritt und die sogenannten Masern, Wolken, Streifen, Flecken, Adern, Flammen etc. darbietet, welche meist als eine Schönheit des Holzes geschätzt werden. Der Kern des Holzes ist gewöhnlich dunkler als das äussere Holz und der Splint; Holz von alten Bäumen ist dunkler als von jungen derselben Art; einige Zeit nach der Fällung des Stammes wird die Farbe dunkler als sie ursprünglich war, man sagt: das Holz dunkelt nach. Hinsichtlich ihrer Härte unterscheidet man in der Praxis harte, halbharte und weiche Hölzer, welche Eintheilung insofern unbestimmt und willkürlich ist, als zwischen den drei Klassen keine scharfen Grenzlinien festzusetzen sind und die Holzarten im Ganzen unzählige Abstufungen der Härte darbieten. Zu den harten rechnet man das Holz der Eiche, Ulme, Roth- und Weissbuche, des Buchs-, Birn-, Pflaumen- und Kastanienbaumes; zu den halbharten das Eschen-, Ahorn-, Akazien-, Birken-, Erlen-, Lerchen- und Kiefernholz; zu den weichen das Holz der Fichte, Tanne, Linde, Pappel, Weide etc. Die härtesten Hölzer finden sich unter den in den Tropen gewachsenen und dunkle Farbe ist in der Regel mit grösserer Härte, sowie sehr helle Farbe mit geringerer Härte verbunden. Die Härte der Hölzer steht mit deren Dichtigkeit in innigem Zusammenhang, daher in der Regel die sehr harten Hölzer auch ein höheres specif. Gewicht haben. Die verschiedenen Angaben über das specifische Gewicht der Hölzer stimmen nicht überein, was nicht überraschen kann; dasselbe ist zusammengesetzt aus der festen Holzmasse, dem darin befindlichen Wasser und der eingeschlossenen Luft, und diese sind in den Hölzern in verschiedenen Verhältnissen enthalten. An und für sich ist die Holzmasse, auch bei den leichtesten Hölzern, wenn durch Raspeln und Austrocknen frei von Luft und Feuchtigkeit, specifisch schwerer als Wasser. Rumford¹⁾ fand das specif. Gewicht für Eichen- und Buchenholz in ganzen Stücken 1,53, für Birken- und Pappelholz 1,48 und für Tannen- und Ahornholz 1,46. Betrachtet man dagegen die verschiedenen Hölzer in frischem Zustande, so findet man das specif. Gewicht derselben oft geringer und sehr verschieden, je nachdem die Hölzer mehr oder weniger porös und mehr oder weniger trocken sind. Nur bei den dichtesten ist dasselbe so gross, dass sie in Wasser zu Boden sinken, was jedoch bei allen erfolgt, wenn das Wasser sie vollständig durchdringt und alle Luft aus ihnen verdrängt. Das specif. Gewicht ist übrigens nicht bloss bei verschiedenen Hölzern sehr ungleich, sondern auch bei einer und derselben Holzart zeigen sich darin beträchtliche Abweichungen, indem das Klima und der Standort der Bäume sowie ihr Alter auf die Dichtigkeit des Holzes Einfluss haben, weshalb das Kernholz immer specifisch schwerer ist wie der Splint. Welchen Einfluss Wachsthum und Gefüge auf die Dichtigkeit des Holzes haben, beweisen Nördlinger's²⁾ Beobachtungen. Nach Denselben besass

Buchenholz von 40 Jahrringen auf 2,5 cm . . .	0,770	spec. Gew.
" " 13 " " " . . .	0,677	" "
" " 10 " " " . . .	0,412	" "
" " 5 $\frac{1}{2}$ " " " . . .	0,368	" "

Holz: 1) Schweigg. N. J. f. Chem. u. Pharm. 8, S. 168. — 2) Nördlinger, Die techn. Eigenschaften d. Hölzer. Stuttgart 1860. — 3) J. pr. Chem. 2, S. 207; Karmarsch, Handb. d. mechan. Technologie. — 4) Muspratt, Chemie etc. deutsch v. Kerl u. Stohmann, 3. Aufl. 3, S. 886. — 5) J. pr. Chem. 17, S. 65. — 6) Dingl. pol. J. 166, S. 224. — 7) J. pr. Chem. 7, S. 35. — 8) Polyt. Centrabl. 1874, S. 855. — 9) Ann. ch. phys. [3] 39, p. 291; Dingl. pol. J. 129, S. 42. — 10) Dingl. pol. J. 22, S. 150. — 11) Ann. ch. phys. [3] 10, p. 156; Compt. rend. 24, p. 275, 422. — 12) Ann. Ch. Pharm. 46, S. 97. — 13) Ebend. 50, S. 407. — 14) Ebend. 127, S. 116. — 15) Ebend. 17, S. 139;

Es lässt sich daher für das specif. Gewicht einer bestimmten Holzart nicht eine allgemein gültige Zahl, sondern nur annähernd eine höchste und eine niedrigste Grenze angeben, zwischen denen das specif. Gewicht der betreffenden Holzart gewöhnlich liegt, und die zum Theil weiter auseinander liegen, wie die specif. Gewichte zweier verschiedenen Holzarten. Solche Grenzwerte sind nach Beobachtungen von Karmarsch³⁾ für die gebräuchlichsten Holzarten in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Namen der Holzarten	Specifisches Gewicht						Durchschnitts- gewicht eines Cubikmeters trockn. Holzes in kg
	Im frischen Zustande			Nach dem Trocknen			
	Geringst. Gewicht	Höchstes Gewicht	Durch- schnitt	Geringst. Gewicht	Höchstes Gewicht	Durch- schnitt	
Ahorn	0,843	0,944	0,893	0,612	0,750	0,681	728
Apfelbaum . .	0,960	1,137	1,048	0,674	0,793	0,733	777
Birke	0,851	0,987	0,919	0,591	0,738	0,664	712
Buche (Roth-)	0,852	1,109	0,980	0,590	0,852	0,721	728
Eiche	0,885	1,062	0,973	0,650	0,920	0,785	841
Erle	0,809	0,994	0,901	0,423	0,680	0,551	583
Esche	0,778	0,927	0,852	0,540	0,845	0,692	744
Fichte (Roth- tanne)	0,794	0,993	0,893	0,376	0,481	0,428	453
Föhre (Kiefer)	0,811	1,005	0,908	0,463	0,763	0,613	647
Kirschbaum . .	0,928	0,928	0,928	0,577	0,715	0,646	696
Lärche	0,694	0,924	0,809	0,473	0,565	0,519	550
Linde	0,710	0,878	0,794	0,439	0,604	0,522	550
Pappel	0,758	0,956	0,857	0,353	0,591	0,472	502
Tanne (Weiss- tanne)	0,894	0,894	0,894	0,455	0,746	0,600	647
Ulme	0,878	0,941	0,909	0,568	0,671	0,619	664
Weide	0,715	0,855	0,785	0,392	0,530	0,461	485
Weissbuche (Hainbuche)	0,939	1,137	1,038	0,590	0,728	0,759	809

Untersuchungen über das specif. Gewicht von Hölzern sind noch ausgeführt worden von Brisson, Marcus Bull, Werneck, Muschenbröck⁴⁾, Hartig²⁾, Winkler⁵⁾ und Mader⁶⁾.

Ausser der Farbe, der Härte und dem specif. Gewicht sind noch andere physische Eigenschaften der Hölzer von Wichtigkeit, wie z. B. Festigkeit, Spaltbarkeit, Biegsamkeit, Elasticität etc.; hinsichtlich dieser Eigenschaften verweisen wir, da sie nur auf die mechanische Verarbeitung des Holzes Bezug haben, auf: Karmarsch, Handb. d. mechan. Technologie.

Was die chemische Zusammensetzung des Holzes anlangt, so besteht dieselbe zunächst aus der festen Holzmasse und dem Saft. Erstere wird gebildet durch die ursprüngliche Zellen- und Gefässmembran und durch die Stoffe, welche sich später auf und in derselben ablagerten und dadurch die Verholzung bewirkten. Der Saft besteht aus Wasser, welches verschiedene organische und unorganische Stoffe aufgelöst enthält; letztere bleiben beim Verbrennen des Holzes zurück als Holzasche. Auch kann das frische und lufttrockne Holz angesehen werden als bestehend aus Wasser, unorganischen und organischen Stoffen, welche beide letzteren theils der festen Holzmasse, theils dem Saft angehören.

J. pr. Chem. 8, S. 321. — ¹⁶⁾ Dingl. pol. J. 91, S. 372. — ¹⁷⁾ Compt. rend. 8, p. 51; 48, p. 210; J. pr. Chem. 16, S. 436. — ¹⁸⁾ Chem. Centr. 1857, S. 321; Jahresber. d. Chem. 1857, S. 491. — ¹⁹⁾ Compt. rend. 48, p. 202, 862; Jahresber. d. Chem. 1859, S. 537. — ²⁰⁾ Compt. rend. 66, p. 456; Zeitschr. anal. Chem. 7, S. 282; Chem. Centr. 1868, S. 615. — ²¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 138, S. 1; Suppl. 5, S. 223. — ²²⁾ Dt. chem. Ges. 1875, S. 476; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 785. — ²³⁾ J. pr. Chem. (N. F.) 19, S. 146. — ^{23a)} J. pr. Chem. 42, S. 25; Ann. Ch. Pharm. 64, S. 387. — ²⁴⁾ Schäffer, Sämmtliche Papierversuche. 6 Thle. in einem Bande. Regensburg 1772. — ²⁵⁾ Dingl. pol. J. 154, S. 362; 164, S. 270; 214, S. 1. — ²⁶⁾ Muspratt, Chem., techn. etc.

Der Wassergehalt des lebenden oder frisch gefällten Holzes ist verschieden und hängt von mehreren Umständen ab; er variirt bei ein und demselben Holze nach dem Alter und der Dichtigkeit und nimmt mit Zunahme derselben ab; daher enthält das Kernholz weniger Wasser als der Splint; er ist ferner bei den verschiedenen botanischen Arten sehr ungleich und ist im Allgemeinen bei den weichen Hölzern grösser wie bei den harten; nach Schübler und Hartig⁷⁾ enthalten 100 Thle. frisch gefälltes Holz an Wasser:

Schwarzpappel (<i>Populus nigra</i>)	51,8	Rothbuche (<i>Fagus sylvatica</i>)	39,7
Baumweide (<i>Pop. alba</i>)	50,6	Roskastanie (<i>Aescul. hippocastanum</i>)	38,2
Lärche (<i>Pinus larix</i>)	48,6	Weisstanne (<i>Pinus Abies dur.</i>)	37,1
Ital. Pappel (<i>Populus italica</i>)	48,2	Eiche (<i>Quercus pedunculata</i>)	35,4
Linde (<i>Tilia europaea</i>)	47,1	Birke (<i>Betula alba</i>)	30,8
Rothtanne (<i>Pin. Picea dur.</i>)	45,2	Esche (<i>Fraxinus excelsior</i>) !	28,7
Ulme (<i>Ulmus campestris</i>)	44,5	Ahorn (<i>Acer pseudoplatanum</i>)	27,0
Erle (<i>Betul. alnus</i>)	41,6	Saalweide (<i>Salix caprea</i>)	26,0
Kiefer (<i>Pyms sylvestris</i>)	39,7	Hainbuche (<i>Carpinus betulus</i>)	18,6

Der Wassergehalt der Hölzer ist selbstverständlich auch wechselnd nach der Jahreszeit, er ist im Frühjahr und Sommer grösser als im Spätherbst und im Winter, weswegen die letzteren Jahreszeiten am passendsten sind zum Fällen von Brenn- und Nutzholz. Schübler und Neuffer⁷⁾ fanden z. B. im Holze der Tanne und der Esche im Januar beziehungsweise 52,7 und 28,8, im April dagegen 61,0 und 36,0 Proc. Wasser. Wenn das frisch gefällte Holz vor Regen geschützt längere Zeit an der Luft liegt, so giebt es an letztere so viel Wasser ab, bis es sich mit dem Wassergehalte der Luft ins Gleichgewicht gesetzt hat, es wird lufttrocken; ein Theil des Wassers wird hartnäckig zurückgehalten und kann nur durch stärkere Erwärmung weggebracht werden. Dichte harte Holzarten trocknen dabei unter gleichen Umständen langsamer als weiche lockere, ganze Stämme langsamer als geschnittenes und gespaltenes Holz. Der Wassergehalt des lufttrocknen Holzes ist kein constanter, sondern er wechselt nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, der es ausgesetzt war; er schwankt zwischen 15 und 25 Proc., beträgt daher im Mittel 20 Proc.; es kann daher das lufttrockne oder durch Wärme getrocknete Holz wieder eine grössere Menge Wasser anziehen, wenn es feuchter Luft ausgesetzt wird. Durch das Austrocknen tritt eine Volumverminderung des Holzes ein — Schwinden⁸⁾; diese ist in der Längenrichtung nur unbedeutend, dagegen weit stärker in der Quere; durch Wiederaufnahme von Wasser dehnt sich das getrocknete Holz aus — es quillt auf. Die unorganischen Bestandtheile des Holzes,

Bearbeitet von Kerl und Stohmann. 3. Aufl. 5, S. 809 ff. — ²⁷⁾ Dingl. pol. J. 164, S. 464. — ²⁸⁾ Würtemb. Gew.-Bl. 1864, S. 100; Dingl. pol. J. 172, S. 238. — ²⁹⁾ Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 40, p. 66; Dingl. pol. J. 196, S. 553. — ³⁰⁾ Dingl. pol. J. 185, S. 313. — ³¹⁾ Compt. rend. 64, p. 1167; Dingl. pol. J. 185, S. 308. — ³²⁾ Dingl. pol. J. 194, S. 256. — ³³⁾ Ebend. 171, S. 196. — ³⁴⁾ Ebend. 206, S. 235; 204, S. 342. — ³⁵⁾ Ebend. 208, S. 316. — ³⁶⁾ Ebend. 204, S. 341; 219, S. 367. — ³⁷⁾ Ebend. 199, S. 431. — ³⁸⁾ Polyt. Centralbl. 1872, S. 1098, 1100. — ³⁹⁾ Dt. Ind.-Ztg. 1872, S. 194. — ⁴⁰⁾ Bull. soc. chim. 1874, 21, p. 572. — ⁴¹⁾ Dingl. pol. J. 194, S. 87. — ⁴²⁾ Dt. chem. Ges. 1873, S. 1206; Wagn. techn. Jahresber. 1873, S. 848. — ⁴³⁾ Bull. soc. chim. 1873, 20, p. 235; Wagn. techn. Jahresber. 1873, S. 847. — ⁴⁴⁾ Dt. chem. Ges. 1873, S. 1561; Wagn. techn. Jahresber. 1873, S. 848. — ⁴⁵⁾ Dt. chem. Ges. 1875, S. 781; Wagn. techn. Jahresber. 1875, S. 1018. — ⁴⁶⁾ Dingl. pol. J. 220, S. 479, 564. — ⁴⁷⁾ Bull. soc. chim. [2] 7, p. 148; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 972. — ⁴⁸⁾ Dt. Ind.-Ztg. 1876, S. 387. — ⁴⁹⁾ Dingl. pol. J. 174, S. 55; 176, S. 482. — ⁵⁰⁾ Bull. soc. chim. [2] 4, p. 410; Jahresber. d. Chem. 1865, S. 851. — ⁵¹⁾ Meyer, Chem. Technol. d. Holzes als Baumaterial. Braunschweig, Vieweg 1872. — ⁵²⁾ Dingl. pol. J. 189, S. 456. — ⁵³⁾ Ebend. 167, S. 312; 181, S. 43. — ⁵⁴⁾ Polyt. Centralbl. 1857, S. 479; Wagn. techn. Jahresber. 1857, S. 445. — ⁵⁵⁾ Dingl. pol. J. 189, S. 184. — ⁵⁶⁾ Dt. chem. Ges. 1875, S. 783. — ⁵⁷⁾ Dingl. pol. J. 78, S. 492. — ⁵⁸⁾ Polyt. Centralbl. 1861, S. 1150. — ⁵⁹⁾ Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1838, S. 562, 585; 1839, S. 307. — ⁶⁰⁾ Wagn. techn. Jahresber. 1864, S. 623. — ⁶¹⁾ Dingl. pol. J. 154, S. 448. — ⁶²⁾ Polyt. Centralbl. 1872, S. 665. — ⁶³⁾ Dt. chem. Ges. 1872, S. 546. — ⁶⁴⁾ Dingl. pol. J. 164, S. 391. — ⁶⁵⁾ Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1844, S. 29. — ⁶⁶⁾ Dingl. pol. J. 202, S. 390. — ⁶⁷⁾ Wagn. techn. Jahresber. 1876, S. 1090. — ⁶⁸⁾ Dingl. pol. J. 210, S. 78. — ^{68a)} Ebend. 160, S. 48. — ^{68b)} Ebend. 163, S. 306. — ^{68c)} Dt. Ind.-Ztg. 1866, S. 258. — ^{68d)} Dingl. pol. J. 215, S. 287. — ⁶⁹⁾ Ebend. 202, S. 176. — ⁷⁰⁾ Lond. Ausstell.-Ber. Berlin 1852. I, S. 416. — ⁷¹⁾ J. pr. Chem. 71, S. 385; Dingl. pol. J. 145, S. 21. — ⁷²⁾ Dingl. pol. J. 123, S. 117. — ⁷³⁾ Dessen System d. Metallurgie 3, S. 34.

die entweder im Saft gelöst sind oder in fester Form in der Holzmasse abgelagert sich finden, kennen wir hauptsächlich nur in dem Zustande, in welchem diese Stoffe beim Einäschern oder Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben. Unter den Aschenbestandtheilen des Holzes, die vom Boden herrühren, finden wir Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chlor. Wie diese Stoffe unter sich im lebenden Holze verbunden sind, darüber wissen wir noch sehr wenig (s. Asche organ. Körper Bd. I, S. 804). Die Menge der Asche ist bei den verschiedenen Holzarten sehr verschieden; sie schwankt zwischen 0,2 und 5 Proc. und beträgt im Mittel 2 Proc.; im Allgemeinen enthalten die Nadelhölzer weniger Asche als die Laubhölzer. Ein und dasselbe Holz, auf verschiedenem Standpunkte gewachsen, giebt wechselnde Mengen von Asche, ebenso enthalten die verschiedenen Theile desselben Baumes sehr ungleiche Mengen, sie ist beim alten Stamme am kleinsten, grösser in jungen Stämmen, noch grösser in den Zweigen und in der Rinde, wie die Versuche von Saussure und Violette⁹⁾ ergeben haben. Saussure erhielt beim Eichenbaum

von 100 Thln. geschälter junger Zweige .	0,4 Thle. Asche
„ 100 „ ihrer Rinde	6,0 „ „
„ 100 „ eines Eichenstammes . . .	0,2 „ „
„ 100 „ seiner Rinde	6,0 „ „

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Asche von Hölzern sind ausgeführt worden von Berthier¹⁰⁾, Karsten⁴⁾, Chevandier¹¹⁾, Hertwig¹²⁾, Bödinger¹³⁾, Henneberg⁴⁾, Rössler¹⁴⁾, Witting, Heyer und Vonhausen u. s. w.; in der Tabelle auf S. 682 sind einige dieser Analysen zusammengestellt.

Die elementare Zusammensetzung der organischen Masse des Holzes, d. h. des Gemenges von fester Holzsubstanz und organischen Saftbestandtheilen, wie es nach dem vollständigen durch Wärme bewirkten Austrocknen des Holzes zurückbleibt, ist von Schödler und Petersen¹⁵⁾, Gay-Lussac und Thenard, Prout, Payen, Chevandier¹⁶⁾ etc. ermittelt; da diese Analysen namentlich für die Werthbeurtheilung des Holzes als Brennstoff von Interesse sind, so lassen wir die Resultate derselben, auf aschenfreies Holz berechnet, hier folgen:

Namen der Holzart	Bestandtheile in 100 Thln.		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff
Ahorn ¹⁵⁾ (<i>Acer campestre</i>) . .	49,80	6,31	43,89
Birke ¹⁵⁾ (<i>Betula alba</i>)	48,60	6,37	45,02
Buche, Roth- (<i>Fag. sylvatica</i>)	50,61	6,23	43,16
	49,43	6,07	44,50
	49,89	6,07	44,04
Buche, Weiss- (<i>Carpinus betul.</i>)	49,25	6,40	44,65
	48,53	6,30	45,17
	49,48	6,08	44,44
Eiche (<i>Quercus Robur</i>)	50,64	6,03	43,33
	49,43	6,07	44,50
	50,00	6,20	43,80
Erle (<i>Betula alnus</i>)	48,96	5,98	45,06
	49,19	6,22	44,59
Fichte (<i>Pinus sylvestris</i>) . . .	51,59	6,11	42,30
	49,94	6,25	43,81
Kiefer (<i>Pinus picea</i>)	49,59	6,38	44,02
Lärche (<i>Pinus Larix</i>)	50,11	6,31	43,58
Linde (<i>Tilia europaea</i>)	49,41	6,86	43,73
Pappel (<i>Popula nigra</i>)	49,70	6,31	43,99
Pappel, Zitter- (<i>Pop. tremula</i>)	50,31	6,32	43,37
	47,00	5,80	47,20
Tanne (<i>Pinus Abies</i>)	51,71	6,11	42,18
	49,95	6,41	43,65
Ulme (<i>Ulmus campestris</i>) . . .	50,19	6,43	43,39
Weide (<i>Salix fragilis</i>)	48,41	6,36	44,80
	51,75	6,19	42,06

	Rössler		Bödinger			Heyer u. Vonhausen			Berthier			
	Föhrenholz	Fichtenholz	Rothbuchenholz	Kieferholz	Lärche	Rothbuchenholz	Kieferholz	Lindenholz	Birkenholz	Erlenholz	Tannenholz	Fichtenholz
Aschenmenge auf 100 Thl. lufttrocknes Holz . . .	0,738	1,109	—	0,143	0,322	—	—	5,00	1,00	—	0,83	—
Kali	10,355	6,136	15,80	2,79	15,24	6,94	12,23	0,55	12,72	—	16,80	4,41
Natron	3,934	8,543	2,76	15,99	7,27	0,34	0,44	—	—	—	—	3,53
Chlornatrium	1,439	0,532	0,21	1,48	0,92	—	0,03	0,19	0,03	0,06	0,08	0,92
Kalk	20,836	15,714	60,35	30,36	25,85	43,59	50,26	46,53	43,85	40,76	29,72	38,51
Magnesia	4,433	1,207	11,28	19,76	24,50	5,39	8,43	1,97	2,52	2,03	3,28	9,56
Manganoxydul	5,561	10,906	—	18,17	13,51	Spur	0,39	0,54	2,94	—	4,48	0,36
Eisenoxyd	3,406	5,029	—	—	—	0,62	0,61	0,09	0,42	—	10,53	0,09
Phosphorsaurer Kalk	—	—	3,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphors. Eisenoxyd	6,402	11,527	1,84	5,10	6,18	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	3,520	7,201	—	—	—	0,62	1,07	0,81	0,37	1,24	0,80	1,67
Schwefelsaurer Kalk	—	—	2,30	3,31	2,91	2,13	2,45	1,97	4,78	4,06	6,15	4,37
Kieselsäure	8,203	4,679	1,46	3,04	3,60	7,94	5,05	2,51	3,61	6,25	3,14	0,91
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	28,29	19,04	38,71	28,76	25,17	24,93	35,66
Kohlensäure	24,901	22,795	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sand etc.	7,00	5,726	—	—	—	4,28	—	—	—	—	—	—

Die von verschiedenen Forschern und mit den verschiedenartigsten Hölzern angestellten quantitativen Analysen ergaben das Resultat, dass die verschiedenen Holzarten in der Zusammensetzung ihrer organischen Masse nur wenig von einander abweichen, und nahezu dieselbe Zusammensetzung haben; ferner zeigen dieselben, dass die Hölzer mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff wie die reine Cellulose enthalten, dagegen beträgt in denselben der Wasserstoff mehr wie nöthig um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden. Diese Unterschiede zwischen der Cellulose und dem Holze rühren von den beigemengten kohlen- und wasserstoffreichen Saftbestandtheilen her. Zu bemerken ist noch, dass unter den Saftbestandtheilen der Bäume sich auch stickstoffhaltige befinden, dass die Hölzer demnach auch Stickstoff enthalten. Chevandier¹⁶⁾ fand an Stickstoff im Minimum 0,81 (bei Fichtenholz) und im Maximum 1,15 Proc. (bei Eichenholz). Im Mittel kann man demnach die chemische Zusammensetzung des Holzes annehmen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	Wasser
Trocken und aschenfrei	50	6	44	—	—
„ „ aschenhaltig	49,5	6	43,5	1	—
Lufttrocken und aschenhaltig	39,6	4,8	34,8	0,8	20

Die näheren organischen Bestandtheile des Holzes theilen sich in solche, die in dem Saft gelöst sind und durch Wasser aus dem Holze ausgezogen werden, und in solche, die in Wasser unlöslich sind und die eigentliche feste Holzmasse bilden. Erstere sind sehr mannigfach und kommen allgemeiner vor, wie Gummi, Pflanzeneiweiss etc., oder sie finden sich nur in gewissen botanischen Arten, wie z. B. Gerbsäure, Farbstoff, Harze etc. Die feste Holzmasse wird bei allen Hölzern zunächst aus der Cellulose, den Wandungen der Zellen und Gefässe gebildet; ausserdem betheiligen sich an dem Aufbau des Holzkörpers noch andere organische Stoffe, welche sich in und auf die Zell- und Gefässmembran ablagern, wodurch je nach der Menge derselben das Holz eine grössere Dichtigkeit und grössere Härte erlangt. Von Payen¹⁷⁾ wurde die Substanz, welche die Zellwandungen verdickt, als inkrustirende Materie, und von F. Schulze¹⁸⁾ als Lignin bezeichnet; Payen stellte dieselbe jedoch nicht rein dar, er betrachtete sie als ein Gemenge von vier verschiedenen Körpern, welche sich in verschiedener Weise gegen die Lösungsmittel verhalten, und denen er vom Worte Lignin abgeleitete Namen gab. Turpine gab allen Stoffen, welche sich aus dem Zellsafte ausscheiden und die Wände der Zellen inkrustiren, den Namen *sclerogene*. Fremy¹⁹⁾ läugnet die Existenz inkrustirender Substanzen, er nimmt an, dass es mehrere Arten Holzfaser giebt, die er Vasculose, Paracellulose und Fibrose nennt, und die sich gegen verschiedene Lösungsmittel verschieden verhalten (s. Cellulose Bd. II, S. 459). E. Fremy u. Terreil²⁰⁾ unterscheiden drei nähere Bestandtheile des Holzgewebes (Eichenholz), welche sich von einander trennen lassen: Holzcuticula, welche die Hautschicht der Fasern und Zellen des Holzes bildet, unlöslich in Schwefelsäure mit 2 Mol. Wasser, leicht löslich in Chlorwasser und in Salpetersäure; inkrustirende Substanzen, im Innern der Fasern und Zellen, welche indessen nicht als eine einzige Substanz anzusehen sind, sondern, nachdem sie von den anderen Körpern getrennt sind, aus drei Theilen bestehen, nämlich einem in Wasser löslichen, einem in Kalilauge löslichen Theile und einem dritten Körper, der nach der Behandlung mit Chlor in Kali löslich wird; sie werden durch Schwefelsäure geschwärtzt und lösen sich in Chlorwasser nicht; Cellulose, die in Schwefelsäure löslich, durch Chlorwasser und Salpetersäure nur schwer angegriffen wird. J. Erdmann²¹⁾ versucht in einer Arbeit über die Concretionen der Birnen darzuthun, dass die sogenannte inkrustirende Materie Payen's, welche bisher als ein Körper von unbestimmter Zusammensetzung betrachtet wurde, als eine bestimmte chemische Verbindung anzusehen sei; er bezeichnet die Substanz, die in den Birnen durch Verdickung und Erhärtung der Zellwände die Bildung von Concretionen verursacht, als Glucodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$, welche sich durch Kochen mit Salzsäure spaltet unter Bildung von Traubenzucker und einem unlöslichen Körper, den er Drupose nennt (s. Bd. III, S. 399). In einer späteren Arbeit über die Constitution des Tannenholzes kommt Erdmann zu dem Resultate, dass das mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether erschöpfte Holz von *Pinus Abies* eine (nach Abzug von etwas Asche) der Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ entsprechende Zusammensetzung habe; er bezeichnet das so gereinigte Holz als Glucolignose, welche Verbindung beim Kochen mit Salzsäure eine Spaltung erleidet unter Bildung von Traubenzucker und einem unlöslichen Körper, den er Lignose nennt. F. Bente²²⁾, der die Untersuchungen von J. Erdmann über die Constitution des Tannenholzes wiederholte, erhielt Resultate, wonach er bezweifelt, dass die Glucolignose ein

chemisches Individuum sei, da sie Lignose in wechselnden Verhältnissen giebt. Th. Thomsen²³⁾ fand bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes, dass kalte verdünnte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Holze der verschiedenen Laubbäume wechselnde, immer aber sehr bedeutende Mengen (8 bis 26 Proc.) einer mit der Cellulose isomeren Substanz auszieht, die er Holzgummi nennt, obgleich sie sich in mehreren Beziehungen von den gewöhnlichen Gummisäuren unterscheidet. In den Nadelhölzern fehlt dagegen das Holzgummi oder es tritt darin nur in verschwindend kleiner Menge auf. Er hält das Holzgummi für dieselbe Substanz, die Poumarède und Figuier^{23a)} aus Pappel- und Buchenholz darstellten und für „Pectin“ hielten. Die Menge des Holzgummis in den Laubhölzern nimmt von der Peripherie gegen die Axe des Stammes zu. Nach Thomsen hat das Holzgummi die Formel $C_6H_{10}O_5$ und folgende Eigenschaften: In kaltem Wasser und Alkohol löst es sich nicht; aber mit einer genügenden Menge Wasser gekocht giebt es eine Lösung, die beim Erkalten stark opalisirt; die Lösung reagirt sauer; mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht in Zucker umgewandelt; neutrales und basisches Bleiacetat, Kupfersulfat und Fehling's Lösung geben damit Niederschläge; Jodtinctur verändert das Holzgummi nicht. Thomsen schliesst aus seinen Versuchen, dass das Holzgummi ein Bestandtheil der sogenannten inkrustirenden Substanz ist, und dass letztere kein homogener Körper sein kann. Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen lässt sich daher mit Bestimmtheit annehmen, dass die verholzende Substanz keine constante Zusammensetzung hat, sondern ein Gemisch von mehreren noch nicht näher gekannten Körpern ist, wofür der Umstand spricht, dass der chemische Charakter derselben in verschiedenen Hölzern beträchtlich von einander abweicht, und dass, wenn man auf Holz nach einander verschiedene Lösungsmittel wie Salzlösungen, verdünnte Säuren, verdünntes und concentrirtes Ammoniak, Alkohol, concentrirte Essigsäure einwirken lässt, man damit eine Reihe verschiedener Stoffe in wechselnden Mengen ausziehen kann.

Die Holzfaser wurde zuerst von Jac. Christian Schäffer²⁴⁾ 1772 als Surrogat für Lumpen in der Papierfabrikation in Vorschlag gebracht, aber erst in der neuesten Zeit wurde dieses technisch ausgenutzt. Die Methoden zur Umwandlung des Holzes in Papiermasse lassen sich auf zwei Systeme zurückführen: das eine basirt auf einem einfach mechanischen, das andere auf einem chemischen Prozesse. Das Product auf mechanischem Wege erhalten, bezeichnet man als Holzstoff, Holzzeug, das auf chemischem Wege erzielte als Cellulose oder Lignitcellulose. Von den verschiedenen Holzarten eignen sich besonders diejenigen, welche ein weniger dichtes Gefüge haben, sich also leicht in einen fein zertheilten Zustand überführen lassen, vor allem weiche Hölzer, wie Aspen-, Kiefer-, Fichten-, Tannen-, Föhren-, Pappel-, Linden- und Birkenholz.

Die Idee, auf mechanischem Wege durch Schleifen Holz in Papiermasse zu verwandeln, rührt von F. G. Keller in Heinichen (Sachsen) her; er vermochte aber nicht seine Erfindung praktisch auszubilden, was erst möglich wurde, als er sich mit Völker in Heidenheim in Württemberg verband, dessen Verfahren zu einer der wichtigsten Erfindungen der Neuzeit wurde. Völker's²⁵⁾ Verfahren besteht darin: Das entrindete Holz wird der rauhen Mantelfläche eines um eine horizontal liegende Axe rasch rotirenden Schleifsteins unter gelindem Druck und beständigem Zufluss von Wasser so ausgesetzt, dass die Längensfasern des Holzes der Axe des Schleifsteines parallel liegen; dadurch werden die Fasern in unendlich kleine Theile zerrissen, die dann durch Siebwerke nach ihrer Feinheit gesondert werden. Völker's Verfahren ist von Anderen vielfach abgeändert und angeblich verbessert worden²⁶⁾. Der Holzstoff, dem stets noch die ganze Menge der sogenannten inkrustirenden Materie anhängt, ist in Folge dessen immer starr, unschmiegsam und wenig verfilzungsfähig; er giebt daher, für sich verarbeitet, ein brüchiges Papier und kann daher nur als Zusatz zum Hadernstoff dienen. Die Cellulose ist dagegen von diesen Uebelständen frei, sie besteht aus weichen geschmeidigen Fasern und kann daher ohne jeglichen Zusatz von Hadern verarbeitet werden. Die zahlreichen Methoden, um Cellulose darzustellen, gründen sich darauf, durch Behandlung mit lösenden Flüssigkeiten, namentlich Säuren oder alkalischen Laugen, diejenigen Stoffe, welche die Zellmembran verdicken und welche die Zellen unter einander verkitten, zu lösen und zu zerstören, um dadurch die einzelnen Zellmembranen zu isoliren, die dann, ihres Zusammenhanges beraubt, durch ganz leichten Druck in eine breiige Masse verwandelt werden können. Das Holz wird zuerst entrindet und dann in Stücke von etwa 20 mm Länge und 5 bis 8 mm Dicke zerkleinert. Barne und Blondel²⁷⁾ lassen Salpetersäure auf vorher mit Wasser befeuchtetes Holz einwirken, welches Verfahren aber nach Versuchen im Laboratorium der königl. württembergischen Centralstelle für einen grossen

Betrieb nicht ausführbar ist ²⁸⁾. Orioli ²⁹⁾ schlug hierzu Königswasser vor; Bachet und Machard ³⁰⁾ wenden Salzsäure an, erhalten das Ganze durch einströmenden Dampf 10 Secunden lang im Sieden, und verarbeiten ausserdem die saure Flüssigkeit, die reichlich Traubenzucker enthält, auf Spiritus; nach Payen ³¹⁾ soll dieses Verfahren gute Resultate geben. Watt und Burgess ³²⁾, Clark ³³⁾, Sinclair ³⁴⁾, Keegan ³⁵⁾, Ungerer ³⁶⁾, Méne ³⁷⁾, Tessié du Motay ³⁸⁾, Aug. Prinz ³⁹⁾, F. D. Blyth und G. A. Suthby ⁴⁰⁾ und Matthieson ⁴¹⁾ kochen das Holz mit Aetznatronlauge von verschiedener Concentration und unter mehr oder weniger hohem Druck. Menzies ⁴²⁾ lässt auf das zerkleinerte und angefeuchtete Holz Chlorgas wirken, wäscht und kocht dann in geschlossenen Cylindern mit einer schwachen alkalischen Lösung; Knab ⁴³⁾ zieht das Holz unter Hochdruck mit Ammoniak aus; Aussedot ⁴⁴⁾ setzt Holz Wasserdämpfen aus mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Alkalien, Kalk etc. Weldon ⁴⁵⁾ nimmt eine Lösung von Aetzkalk und Chlorcalcium; Mitscherlich ⁴⁶⁾ kocht mit einer Lösung von schwefligsaurem Kalk, Gyps und Salzsäure; Tilghmann ⁴⁷⁾ erhitzt Holz und andere vegetabilische Fasern in verschlossenen Gefässen mit wässriger schwefeliger Säure und wenig Alkali. Nach Feyerabend ⁴⁸⁾ wird auch eine Holzstoff-Seife bereitet aus Talgseife oder Cocosnussölseife und gemahlenem Holze, welche durch die mechanische Reibung die leichte Ablösung des Schmutzes von der Wäsche bewirkt. Holzstoff kann auch zu künstlichem Holz (*bois durci*) verwendet werden, welches zuerst von Latry & Co. in Paris aus Sägespänen von Palisanderholz mit Blutalbumin zu feineren Schreinerarbeiten, Uhrdecorationen etc. hergestellt wurde ⁴⁹⁾. Der Holzstoff oder feine Sägespäne werden mit einer passenden Menge mit Wasser verdünnten Blutes vermischt und bei 50° bis 60° getrocknet; das trockne Pulver wird in Formen gefüllt und mittelst sehr kräftiger hydraulischer Pressen zusammengepresst, während die Platten der Pressen mit Gas erhitzt werden.

Bemerkenswerth ist auch, dass Holz durch längeres Injiciren von verdünnter Salzsäure unter einem Druck von 2 Atmosphären in die mit der Rinde versehenen Stämme, nachheriges Auswaschen mit Wasser in derselben Weise und Trocknen mittelst eines durchgetriebenen Luftstromes von 37° eine vorzügliche Plasticität erlangt, so dass sich das so behandelte Holz im feuchten Zustande auf $\frac{1}{10}$ seines ursprünglichen Volumens zusammenpressen lässt ⁵⁰⁾.

Das gefällte Holz erleidet unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit verschiedene chemische Veränderungen, wodurch dasselbe zunächst seine natürliche Festigkeit und den Zusammenhang seiner Fasern verliert, weiterhin wird auch die Structur mehr und mehr unendlich, und zuletzt verwandelt es sich in eine erdartige leicht zerreibliche Masse. Wenn auch noch Vieles über die Art und die Ursachen dieser chemischen Veränderungen unaufgeklärt ist, so wollen wir hier doch versuchen, diese Zersetzungserscheinungen begrifflich zu scheiden und ihrem Wesen nach festzustellen, wobei wir in Betreff der chemischen Vorgänge auf den Artikel „Humus“ verweisen. Eine verhältnissmässig seltene Erscheinung ist die weinige Gährung ⁵¹⁾ des Holzes, d. i. eine Alkoholgährung seines Zellsaftes, der Zucker und in Zucker überführbare Substanzen enthält, wobei die stickstoffhaltigen löslichen organischen Stoffe eine nothwendige Nahrung der Hefepilze bilden; dabei ist nicht ausgeschlossen, dass auch eine Essigbildung des Alkohols eintritt. Die Gährung tritt ein, wenn man frisch gefällte saftreiche Baumstämme in der Wärme sich selbst überlässt, ohne dass ihre Austrocknung rasch erfolgen kann, also in geschlossenen dumpfen Räumen; dieselbe lässt sich leicht durch den auftretenden weinigen Geruch erkennen, und es gelingt auch leicht, den Alkoholgehalt solcher Hölzer durch Destillation seiner Späne mit Wasser nachzuweisen. Viel häufiger treten beim Holz die Veränderungen auf, welche man als Vermoderung und Fäulniss bezeichnet, welche auch die Verwerthbarkeit des Holzes am meisten beeinträchtigen. Bei der Vermoderung, Trockenfäule, Weissfäule oder Verstocken nimmt das Holz in verhältnissmässig kurzer Zeit eine helle beinahe weisse Farbe und eine völlig zerreibliche Beschaffenheit an, wobei das weissfaule Holz, wenn der Process wie an warmen Tagen rasch verläuft, eine auffallende Phosphorescenz zeigt. Die Vermoderung des Holzes ist nur bei Anwesenheit von Luft möglich und ist ein Oxydationsprocess (Verwesung), und erstreckt sich nicht allein auf die Saftbestandtheile, sondern auch auf die Holzsubstanz, daher das vermoderte Holz chemisch wesentlich verändert ist. Dieselbe tritt am leichtesten ein an Orten, welche an sich keineswegs besonders feucht zu sein brauchen, die indessen dem Holze nicht gestatten, diejenigen Mengen von Feuchtigkeit, welche es noch in sich hat, durch Verdunstung abzugeben, oder wo das Holz unter günstigen Wärmeverhältnissen einer häufigen Anfeuchtung, ohne dazwischen eine völlige Austrocknung zu erleiden, unterliegt. Die

Anwesenheit starker Basen, z. B. Kalk, begünstigt die Entstehung des Trockenmoders. Bei der Fäulniss, auch als nasse Fäulniss von der Vermoderung (Trockenfäule) unterschieden, ist die Anwesenheit einer grösseren Menge von Wasser und eine unausgesetzte Befeuchtung einer der Hauptbedingungen, ausserdem noch eine gewisse Höhe der Temperatur und ein gewisser Gehalt des Holzes an eiweissartigen Stoffen; für die Nothwendigkeit der letzteren spricht wenigstens die Beobachtung, dass mit Wasser ausgekochte oder auch nur gut ausgelaugte Holzspäne in der Wärme und bei Berührung mit Wasser nicht faulen, sondern sich erst zersetzen, nachdem man sie mit der durch Auskochen der Holzspäne erhaltenen Flüssigkeit übergossen hat, worauf sie sich in eine schmierige oder wenigstens leicht zerreibliche Masse verwandeln. Die Anwesenheit von atmosphärischer Luft scheint bei der Fäulniss nicht nothwendig zu sein, wenigstens beobachtet man dieselbe bei Holz auch auf dem Boden von Sümpfen, tief in der Erde, kurz an Orten, wo von einem erheblichen Zutritt von Sauerstoff nicht die Rede sein kann. Das Product des Fäulnissprocesses ist ein röthlich, bräunlich oder gar schwärzlich gefärbter Körper von geringer Festigkeit, daher auch die Bezeichnung Rothfäule. Beide Arten der Fäulniss sind übrigens in vielen Fällen nicht scharf zu unterscheiden und finden auch oft, je nach den äusseren Umständen, gleichzeitig oder nach einander an demselben Holzstücke statt. Bei der Fäulniss, namentlich bei der Trockenfäule tritt auch sehr häufig der sogenannte Schwamm oder Holzschwamm, verschiedene Arten von Pilzen oder Schwämmen, auf, welcher nun seinerseits, da er seine Nahrung aus dem Holze zieht, dessen Zerstörung beschleunigt.

Ob diese Pilzbildung die Ursache oder Folge der Fäulniss ist, darüber gehen die Ansichten auseinander. Für die grössere oder geringere Dauer des Holzes sind gewisse Verhältnisse von Einfluss, so z. B. die Umstände, unter denen das Holz gewachsen ist; in kälterem Klima gewachsenes Holz ist dauerhafter als das aus wärmeren Gegenden; armer Boden erzeugt dauerhafteres Holz als feuchter und an Pflanzennährstoffen reicher; schwere dichte Hölzer sind im Allgemeinen haltbarer und der Fäulniss weniger zugänglich als die leichten Hölzer, ebenso geht der Splint viel schneller in Fäulniss und Vermoderung über als das Kernholz; auch ist der Gehalt an gewissen Bestandtheilen von Einfluss, so macht ein Harzgehalt der Nadelhölzer das weniger dichte Holz derselben äusserst dauerhaft, indem der Terpentinde Eindringen von Feuchtigkeit und die Vegetation niedriger Organismen verhindert; ebenso wirkt der Gerbstoffgehalt des Eichenholzes günstig, indem dadurch die Proteinstoffe unlöslich werden. Bei der in neuerer Zeit so massenhaften Verwendung von Holz, namentlich im Eisenbahnbau, ist es daher in technischer wie in national-ökonomischer Beziehung von grosser Bedeutung, dem Holze durch ein zweckmässiges Verfahren eine grössere Dauerhaftigkeit und grosse Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss und Vermoderung zu geben, d. h. das Holz zu conserviren. Für die Fäulniss im Allgemeinen sind Feuchtigkeit, Luft und eine gewisse Wärme Hauptbedingungen, und ausserdem wird dieselbe wesentlich begünstigt durch die stickstoffhaltigen gelösten organischen Saftbestandtheile. Hieraus ergeben sich auch die Mittel, welche zur Abhaltung der trocknen und nassen Fäulniss mehr oder weniger brauchbar sind. Die zahlreichen Mittel, die zu diesem Zwecke in Vorschlag gebracht wurden, lassen sich je nach dem bei ihrer Anwendung zu Grunde liegenden Principe in folgende Abtheilungen bringen:

1. Conservirung des Holzes durch Austrocknung. Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass gehörig ausgetrocknetes Holz an einem trocknen Orte sich sehr lange unverändert hält; es ist daher das einfachste, Holz vor seiner Verwendung möglichst lufttrocken werden zu lassen oder noch besser für gewisse Zwecke, z. B. Bauhölzer etc., das Holz künstlich in Dörröfen zu trocknen, in welchen das Holz direct von den Verbrennungsgasen der Feuerung umspült wird, wobei selbstverständlich auch die Bestandtheile des Rauches als antiseptisch wirken. Eine theilweise Austrocknung erfolgt auch beim Ankohlen des Holzes, welches als Stangen für Telegraphen oder als Pfähle für Geländer in den Boden eingeschlagen wird, durch welches Verfahren wenigstens der Beginn der Fäulniss etwas hinausgerückt wird; ausserdem wirkt hier aber noch mit die Tränkung einer (der verkohlten Schicht zunächst liegenden) Holzschicht mit antiseptischen Verbrennungsproducten und die Eigenschaft der Kohle selbst, von aussen eindringende faulende Substanzen auf sich zu verdichten und bis zu einem gewissen Sättigungsgrade unschädlich zu machen. Uebrigens haben sich in der neueren Zeit bedeutende Autoritäten, wie Nördlinger, G. L. Hartig und Duhamel, durch Versuche belegt, gegen das Ankohlen des Holzes auf das Allerentschiedenste ausgesprochen. Das oberflächliche Verkohlen des Holzes wird auch in Frankreich im Grossen zur Conservirung der Schiffsbauhölzer und der Eisenbahnschwellen angewendet⁵², und

benutzt man dort Apparate (von de Lapparent⁵³) mit Leuchtgasgebläsevorrichtung.

2. Conservirung des Holzes durch Abschluss der Luft. Das Austrocknen an der Luft oder durch künstliche Erwärmung ist nur dann von Nutzen, wenn das Holz bei seiner Verwendung sich in einer trocknen Umgebung befindet; ist dieses nicht der Fall, so muss das Holz mit einer Umhüllung versehen werden, die das Eindringen der Feuchtigkeit in das Innere des Holzes abhält. In diesem Sinne wirken die Holzanstriche mit Leinöl, Leinölfirniss, Oelfarben, Holz- und Steinkohlentheer etc. Selbstverständlich wirkt ein solcher Anstrich auf feuchtem Holze schädlich, indem dadurch das nachherige Austrocknen des Holzes verhindert wird und die Fäulniss innerlich noch rascher vor sich geht. Hierher gehört auch das weniger vollkommen wirkende Mittel der Umhüllung der Hölzer mit Lehm, indem Hölzer in einem gleichförmig feuchten Lehm Boden weniger dem Verderben ausgesetzt sind als in einem Sandboden von wechselnder Feuchtigkeit oder in einem Kalkboden.

3. Conservirung des Holzes durch Entfernung der Saftbestandtheile. Da die Saftbestandtheile wesentlich die Fäulniss begünstigen, so wurde als eines der wirksamsten Mittel zur Fäulnissverhinderung vorgeschlagen, durch Auslaugen diese Stoffe vor der Verwendung des Holzes aus demselben zu entfernen. Das Auslaugen geschah auf verschiedene Weise: entweder legte man das Holz längere Zeit in fließendes Wasser, oder man kochte es mit Wasser, oder das Holz wurde gedämpft. Das Auslaugen in fließendem Wasser führt nur langsam und unvollkommen zum Ziele, und ebenso ist das Auslaugen durch Kochen in Wasser ein unvollkommenes. Das Dämpfen geschieht in einem möglichst dicht zu verschliessenden Kasten, in den man überhitzten Wasserdampf eintreten lässt; zuerst wird die Luft aus dem Apparate und den Holzporen verdrängt und durch einen Hahn entweichen gelassen, bis der gespannte Dampf sämtliche Hohlräume erfüllt. Die bisherigen Erfahrungen stimmen darüber überein, dass durch das Dämpfen auch nur eine oberflächliche Auswaschung der betreffenden Holzstücke erreicht wird, daher diese Methode auch nur mehr eine sehr beschränkte Anwendung findet. Barlow⁵⁴) machte den Vorschlag, Holz dadurch von dem Saft zu befreien und trocken zu machen, dass man Luft durch dasselbe einpresst, so dass sie den Stamm durchdringen und den Saft heraustreiben soll.

4. Conservirung des Holzes durch Imprägniren. Die Stoffe, die hierbei Verwendung finden, sind theils Salze, besonders Metallsalze, oder empyreumatische kreosothaltige Flüssigkeiten, wie sie durch Destillation des Holzes und der Steinkohle gewonnen werden; diese Stoffe sind demnach solche, welche in hohem Grade fäulnisswidrig wirken, oder solche, die, indem sie sich mit den Saftbestandtheilen verbinden oder dieselben in irgend einer Weise verändern, diese widerstandsfähiger gegen Fäulniss machen; auch sind sie theilweise dadurch von günstigem Einfluss, dass sie das Holz weniger hygroskopisch und weniger leicht durch Wasser durchdringbar machen. In Nachfolgendem bringen wir zunächst eine Zusammenstellung derjenigen Mittel, welche zur Imprägnirung von Holz in Vorschlag gebracht wurden, worauf wir dann eine Darstellung der Imprägnirungsmethoden folgen lassen. Die hauptsächlichsten Stoffe, welche zum Imprägniren empfohlen wurden, sind: Kochsalz, Salzsoole oder Meerwasser (Volmeister 1798, Perkins 1806, Bowden 1815, Granville 1837, Boucherie 1839); Chlorcalcium (Boucherie); Borax⁵⁵) (Beer 1868); unterschwefligsaurer Kalk gelöst in wässriger schwefliger Säure⁵⁶) (Weatherley 1875); Alaun; Eisenvitriol, holzessigsäures Eisen (Flocton 1837, Bethell 1838); Chlorzink⁵⁷) (Burnett 1838); holzessigsäures Zink⁵⁸) (Scheden 1860); Zinkvitriol; Kupfervitriol und Grünspan (Margary 1837, Boucherie 1839), oder eine Mischung von Eisen- und Kupfervitriol (Earle 1843); Quecksilberchlorid [Davy und Knowles 1821, Kyan 1832⁵⁹], nach Letzterem wurde dieses Verfahren Kyanisiren genannt]; Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Chlorkalium $HgCl_2 + 2KCl$, erhalten durch Zersetzung einer Lösung von Carnallit mit Quecksilberoxyd⁶⁰) (Wagner, R. 1864); basisch-essigsäures Blei; arsenige Säure; Theerdampf (Prechtl 1822); Dämpfe von Eupion und Kreosot (Moll 1835); Holztheeröle (Flocton 1837); Steinkohlentheeröle (Bethell 1838); Kreosot mit Aetznatronlauge vermengt (Vohl 1857)⁶¹); Paraffin in Petroleumäther gelöst (Melchior Hock)⁶²); Geigenharz in Schwefelkohlenstoff gelöst (Gebr. Vivier)⁶³).

Um die Imprägnirungsfüssigkeiten in das Innere des Holzes zu bringen, wendet man in der Praxis verschiedene Methoden an. Das einfachste ist mehr oder weniger langes Einlegen der Hölzer in das kalte flüssige Imprägnirungsmittel; dieses Verfahren ist nur bei sehr dünnen Hölzern mit Nutzen anwendbar, bei starken Hölzern ist der Erfolg nur ein sehr geringer, indem es wegen des Luft-

gehalten der Hölzer nicht gelingt, die Flüssigkeiten in das Innere derselben zu bringen. Um die in der Kälte so schwache Einwirkung auf Holz zu steigern, haben Büttner und Möring das Verfahren dahin modificirt, dass die Flüssigkeit durch Einleiten von Dampf zur Siedhitze gebracht wird, allein auch nach dieser Methode ist die Aufnahme der Imprägnierungsflüssigkeit in das Holz nur sehr unbedeutend. Wir erwähnen hier auch des Verfahrens von Champy 1813, der Holz durch Erhitzen in Fetten (Talg) auf 200° und desjenigen von Leuchs⁶¹⁾ 1862, der Holz durch Kochen in Paraffin imprägnirt. Die Fetttheilchen, die in das Innere des Holzes dringen, wirken natürlich nur abschliessend gegen die schädlichen atmosphärischen Einflüsse, daher so behandelte Hölzer kein Wasser aufnehmen; diese Verfahren sind aber zu kostspielig, daher für die Praxis von keinem Werthe.

Eine andere Methode gründet sich darauf, das Holz abwechselnd in zwei Imprägnierungsflüssigkeiten, die in Berührung mit einander eine unlösliche Verbindung bilden, einzutauchen; auf diese Weise sollte nicht bloss das Wieder- auswaschen der eingedrungenen Stoffe verhindert werden, sondern man wollte durch die Einverleibung grosser Mengen fester Stoffe dem Holze andere Eigenschaften, wie grössere Härte, grösseres specif. Gewicht etc. verleihen. Gossier 1828 schlug vor Lösungen von Chlorcalcium und Glaubersalz, oder Eisenvitriol und arsensaurem Natron; Traffy 1838 Zinnchlorid oder Chlorkupfer mit Soda oder Kalkwasser; Fleselle 1840 Wasserglas und verdünnte Schwefelsäure oder Alaunlösung, dann Potaschenlösung; Buchner und Eichthal⁶⁵⁾ 1844 Wasserglas und Eisenvitriol; Ransome 1845 Wasserglas und Säure; Venzat und Bonner 1846 Kupfervitriol und Chlorbarium. Payen „metallisirt“ (wie er es nennt) das Holz in der Weise, dass er das Gefäss, in welchem es sich befand, luftleer pumpt und dann mit der ersten Salzlösung anfüllt, deren Eindringen ins Holz noch durch Druck befördert wurde; ebenso wird, nach Entfernung der ersten, die zweite Lösung eingepresst; als Salze wendete er zuerst (1841) Eisenvitriol und Chlorcalcium, oder Eisenvitriol und Potasche, oder Alaun und Potasche, dann 1846 Schwefelcalcium oder Schwefelbarium und Säuren oder Eisenvitriol an; A. Müller⁶⁶⁾ schlug als Salze Natriumphosphat und Chlorbarium; Rogé, Poret, Baffay und Dupré⁶⁷⁾ Bleisalz und Wasserglas oder Seife; Hatzfeld⁶⁸⁾ Gerbsäure und holzessigsäures Eisen vor. Die Anwendung zweier Imprägnierungsflüssigkeiten, die sich gegenseitig zersetzen, ist von gar keiner praktischen Verwerthung, denn wenn es auch gelingt, unter Hochdruck die erste Flüssigkeit in das Innere des Holzes zu bringen, so ist dieses bei der zweiten nicht mehr möglich, indem gleich in den äussersten Holzschichten durch die Bildung eines unlöslichen festen Körpers Verstopfungen eintreten, welche ein weiteres Eindringen nicht mehr gestatten. Von Boucherie 1839 rührt eine Methode her, deren Princip ist, den hydrostatischen Druck der Imprägnierungsflüssigkeit (Kupfervitriollösung) selbst zu benutzen, um einerseits den Saft aus dem Holze auszupressen und um jene dann selbst an dessen Stelle zu setzen. Die zu imprägnirenden noch mit der Rinde versehenen Stämme, welche nur an den beiden Hirnenden gerade abgeschnitten sind, werden etwas schräge gelegt, an dem höheren Ende mit einer luftdichten Kappe versehen, in welche eine mit dem Reservoir der Imprägnierungsflüssigkeit in Verbindung stehende Röhrenleitung mündet; das Reservoir befindet sich auf einem Gerüste in der Höhe von etwa 10 m über den zu imprägnirenden Holzstämmen, so dass ungefähr der Druck einer Atmosphäre auf die obere Hirnfläche des Holzes wirkt. Wenn auch nach dieser Methode die Imprägnierung viel vollständiger erfolgt, als durch blosses Einlegen der Hölzer in die Flüssigkeit, so ist man durch dieselbe doch nicht im Stande, den Saft vollständig aus dem Holze zu verdrängen und das Holz vollständig damit zu durchtränken; die Imprägnierung beschränkt sich nur auf den Splint, während das schwer durchtränkbare Kernholz fast unberührt bleibt (König^{68a)}, Weltz^{68b)}, Wittstein^{68c)} u. Paulet^{68d)}). Ein anderes ebenfalls von Boucherie 1839 herrührendes Verfahren, das aber wegen seiner Umständlichkeit und Kostspieligkeit keine Anwendung gefunden hat, besteht darin, zur Imprägnierung die natürliche Vegetationskraft des Baumes zu benutzen; der noch stehende oder eben erst gefällte Baum wird mit einem Einschnitt unten am Stamme, nachher mit seiner blossgelegten unteren Hirnfläche mit der Imprägnierungsflüssigkeit in Verbindung gebracht; der Baum saugt dieselbe durch den Holzkörper nach oben und vertheilt sie durch die kleinsten Zweige gerade als wenn es sich um die Aufsaugung der durch die Wurzeln aufgenommenen für die Ernährung des Baumes nothwendigen Bodenflüssigkeit handelt. Die Methode der Anwendung von Hochdruck⁶⁹⁾ — pneumatisches System — zur Imprägnierung von Holz rührt von Bréant her, ist aber erst später von Legé-Fleury, Payen, Pirronnet, Burnett u. Bethell⁷⁰⁾ in die Praxis eingeführt

worden; dieselbe besteht darin, Hölzer in hermetisch verschlossene metallene Gefässe zu bringen, mittelst einer Luftpumpe die Gefässe und die Hohlräume der eingeschlossenen Hölzer von Luft möglich zu befreien und alsdann unter hohem Druck die Imprägnirungsflüssigkeit einströmen zu lassen. Auf keinem anderen Wege wird eine so vollständige Durchtränkung der Hölzer bewirkt als mittelst der pneumatischen Methode; die damit bisher erzielten Erfolge sind ausserordentlich günstig, daher dieselbe jetzt von den meisten Bahnverwaltungen in Anwendung ist. Als Imprägnirungsflüssigkeit wendet man vorzugsweise Zinkchloridlösung oder schwere Theeröle (kurzweg Kreosotöle genannt, daher das Verfahren Kreosotiren) an⁵¹⁾. Je besser das Holz vor der Imprägnirung ausgetrocknet war, desto grösser ist die Wirkung; die Flüssigkeit saugt sich in alle weicheren Theile begierig ein und durch die energische Wirkung der Druckpumpen wird dieselbe sehr tief in das Holz gepresst.

Gleich allen organischen Körpern erleidet das Holz bei höherer Temperatur eine Zersetzung, die verschieden ist, je nachdem die Erhitzung bei freiem Luftzutritt oder bei Luftabschluss erfolgt. Bei hinreichendem Luftzutritt verbrennt Holz vollständig und rauchlos und die Producte der Verbrennung sind nur Kohlensäure und Wasser. Wird die Erhitzung des Holzes bei Abschluss der Luft vorgenommen d. h. der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht einige Grade über 100° zuerst Wasser, das als hygroskopisches Wasser in dem Holz enthalten war, später beginnt eine Entwicklung von Gasen und Dämpfen, die nur zum Theil condensirbar sind, das Wasser nimmt eine saure Reaction an, die mit der fortschreitenden Destillation immer stärker wird, das Destillat wird immer mehr gefärbt, es condensiren sich auch leichtere gefärbte Brandöle, die auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmen (Holzöl, frisch rectificirt gelblich, an der Luft bald sich bräunend); auf die leichten Oele folgen nun die schweren dunkler gefärbten Brandöle, der Theer und zuletzt bleibt in der Retorte Holzkohle zurück. Die in die Vorlage übergegangenen Flüssigkeiten trennen sich in der Ruhe in zwei Schichten, eine obere wässrige Flüssigkeit, welche Holzgeist, Aceton und andere leicht flüchtige Producte neben Essigsäure und Theerbestandtheilen enthält, und zur Darstellung von Holzgeist (s. Methylalkohol) und von Holzessigsäure (s. S. 693) dient, und eine untere Schichte von öligen und harzigen Bestandtheilen — Holztheer — (s. S. 697). Die Producte der trocknen Destillation sind abhängig von der Qualität des Holzes, von dem langsamen oder rascheren Erhitzen und der angewandten Temperatur. Bei niederen Hitzgraden bildet sich eine verhältnissmässig grössere Menge Wasser; in höheren Temperaturen werden dagegen in reichlicherer Menge Kohlenwasserstoffe, Essigsäure etc. erzeugt. Bei der langsamen Destillation werden als Gase Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoffgas, Sumpfgas und nur geringe Mengen von schweren Kohlenwasserstoffen gebildet, und das Gasgemisch ist daher nur wenig leuchtend; wird aber Holz rasch und stark erhitzt, so dass sich die flüssigen Destillationsproducte zersetzen, so bilden sich auf Kosten des Theers grössere Mengen von schweren Kohlenwasserstoffen, wie Aethylen und homologe Kohlenwasserstoffe, Acetylen etc., und das Gasgemisch wird leuchtend, wie Pettenkofer⁷¹⁾ zuerst beobachtete und worauf sich die Darstellung von Leuchtgas aus Holz gründet (s. Bd. I, S. 1023).

Wie bereits oben erwähnt enthält, wenn man den Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser vereinigt annimmt, lufttrocknes Holz nur 40 Proc. und ganz getrocknetes 50,0 Proc. brennbarer Stoffe; indem dieses Wasser bei der Verbrennung als Dampf weggeht, giebt das Holz nur einen verhältnissmässig geringen Wärmeeffect, weil der Wasserdampf etwa viermal so viel Wärme absorbirt, um gleiche Temperaturen hervorbringen als die übrigen Verbrennungsproducte. Aus diesem Grunde wurde man schon längst veranlasst für Zwecke des Hüttenwesens etc., überhaupt da wo es sich um Hervorbringung sehr intensiver Hitzgrade handelte, aus dem Holze einen Brennstoff von höherer Heizkraft zu erzeugen durch Verkohlung. Bei der Verkohlung des Holzes zur Darstellung von Holzkohle beabsichtigt man eine möglichst grosse Ausbeute an Kohle von einer guten Qualität. Hierauf hat vor Allem einen grossen Einfluss die Temperatur, bei welcher die Verkohlung vorgenommen wird, wie aus Untersuchungen von Violette⁷²⁾ über Faulbaumholz hervorgeht (s. Tabelle a. f. S.).

Hieraus ergibt sich: die unter 280° erzeugte Kohle ist unausgebrannt, sogenannter Brand und nähert sich noch sehr dem Holze; bei 280° beginnt, die Kohle zerreiblich zu sein, sie ist braunroth — Rothkohle — leicht entzündlich und eignet sich zur Fabrikation des Jagdpulvers; über 280° wird sie dunkler und bei 350° wird sie schwarz — Schwarzkohle; zwischen 1000° und 1500° und darüber ist die Kohle schwarz, dicht, compact, sehr fest und schwer entzündbar; bei der Temperatur des schmelzenden Platins ist sie sehr schwer zu

Nummer	Temperatur der Verkohlung	Gewicht der dabei gewonnenen Kohle	Gefundene Elementarbestandtheile in 100 Thln. Kohle			
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust	Asche
1	150 ^o	100	47,510	6,120	46,290	0,080
2	160	98,00	47,605	6,064	46,271	0,085
3	170	94,55	47,775	6,195	45,953	0,098
4	180	88,59	48,936	5,840	45,123	0,117
5	190	81,99	50,614	5,115	44,062	0,221
6	200	77,10	51,817	4,994	43,976	0,226
7	210	73,14	53,373	4,903	41,538	0,200
8	220	67,50	54,570	4,150	41,393	0,217
9	230	55,37	57,146	5,508	37,047	0,314
10	240	50,79	61,307	5,507	32,705	0,515
11	250	49,57	65,587	4,810	28,967	0,632
12	260	40,23	67,890	5,038	26,493	0,559
13	270	37,14	70,453	4,641	24,192	0,555
14	280	36,16	72,639	4,705	22,097	0,568
15	290	34,09	72,494	4,981	21,929	0,610
16	300	33,61	73,236	4,254	21,962	0,569
17	310	32,87	73,633	3,829	21,812	0,744
18	320	32,23	73,573	4,830	21,086	0,518
19	330	31,77	73,551	4,626	21,333	0,476
20	340	31,53	75,202	4,406	19,962	0,477
21	350	29,66	76,644	4,136	18,441	0,613
22	432	18,87	81,643	1,961	15,245	1,162
23	1020	18,75	81,974	2,297	14,148	1,597
24	1100	18,40	83,292	1,702	13,793	1,224
25	1250	17,94	88,138	1,415	9,259	1,199
26	1300	17,46	90,811	1,583	6,489	1,151
27	1500	17,31	94,566	0,739	3,840	0,664
28	über 1500	15,00	96,517	0,621	0,936	1,945

zerbrechen, giebt, wenn man sie von einiger Höhe auf einen Stein fallen lässt, einen Metallklang, verbrennt schwer und nur in der unmittelbaren Berührung mit der Flamme, indem sie sich sehr langsam verzehrt, und erlischt aus der Flamme genommen sogleich. Andere Versuche von Violette⁷²⁾ haben auch ergeben, dass die verschiedenen bei derselben Temperatur verkohlten Hölzer nicht dieselbe Menge Kohle und nicht von gleicher Zusammensetzung liefern; so gab Ebenholz 52 Proc. und Rosskastanie 30 Proc. Kohle; es scheint darnach, dass sich die verschiedenen Hölzer bei gleichen Temperaturen mit ungleicher Leichtigkeit zersetzen.

Auf die Ausbeute an Kohle hat auch Einfluss der raschere oder langsamere Gang der Verkohlung. Karsten⁷³⁾ erhielt aus 11 verschiedenen lufttrocknen Hölzern im Durchschnitt: bei rascher Verkohlung 14,4 Proc. und bei langsamer Verkohlung 25,6 Proc. Kohle; Violette⁷²⁾ bei Faulbaumholz bei raschem Gang 9,0 und bei langsamem Gang 18,9 Proc. Der Grund liegt darin: Wird Holz einer langsam steigenden Temperatur ausgesetzt, so entweicht das hygroskopisch und chemisch gebundene Wasser zum grössten Theil unterhalb der Temperatur, bei welcher eine lebhaftere Zersetzung des Holzes eintritt, und das Wasser kann nicht mehr so zersetzend auf den Rückstand einwirken, daher eine grössere Kohlausbeute. Wird das Holz aber rasch auf eine hohe Temperatur gebracht, so werden die äusseren Holztheilchen schon verkohlt sein, bevor aus den inneren Theilen das Wasser ausgetrieben ist; wenn nun dieser sich später entwickelnde Wasserdampf mit den glühenden Kohlen zusammenkommt, so zersetzt sich dieser mit Kohle zu Kohlenoxyd und Wasserstoff; ausserdem wirkt auch die als Zersetzungsproduct auftretende Kohlensäure auf die glühende Kohle, wird zu Kohlenoxydgas und die Ausbeute an Kohle nimmt ab. Für die Praxis ergiebt sich daher als Hauptregel, man soll stets bei so langsam steigender und bei so niederer Temperatur als möglich verkohlen.

Es giebt zwei Hauptarten der Holzverkohlung: nämlich die mit theilweisem

Zutritt und die mit vollständigem Abschluss der atmosphärischen Luft. Holzverkohlungen unter theilweisem Luftzutritt wird entweder in Gruben, Haufen, Meilern oder Meileröfen ausgeführt. Die Verkohlungen in Gruben, das älteste Verfahren, findet nur noch selten Anwendung, und zwar zur Verkohlungen von geringem Prügel- und Reisigholz. Hierzu dient eine in die Erde gegrabene Grube, die sich nach unten etwas verjüngt. In dieselbe wirft man einige Bündel Reisigholz, zündet sie an, wirft, sobald die Flamme rein ist, Holz nach, lässt dieses ebenfalls unter Zusammenstossen so weit brennen, bis es nur wenig Rauch giebt, fährt auf diese Weise mit dem Anfüllen der Grube fort, bis sie voll ist, giebt dann eine Rasendecke und erstickt das Feuer noch durch Aufwerfen von Erde. Durch de la Chabaussière ist diese Verkohlungsart in so weit verbessert worden, als Derselbe die Gruben ausmauerte, diese Mauern mit Zuccanälen, mit einem eisernen Hute und mit einer Abzugsöffnung für die Dämpfe versah.

Meiler-Verkohlung. Unter einem Meiler versteht man einen nach gewissen Regeln aufgeschichteten und mit einer beweglichen Decke von Kohlenlösch (Kohlenstaub mit mehr oder weniger Erde vermengt), welche beim Schwinden des Holzes während der Verkohlung nachsinkt, versehenen Holzhaufen. Zur Aufstellung der Meiler wählt man gewöhnlich einen Ort, der möglichst vor dem Winde geschützt ist, also mit Bäumen umgeben oder durch eine Bergwand gedeckt ist. Der Boden darf nicht zu feucht sein; er wird fest gestampft und wo er zu feucht ist, mit einem Rost von Bohlen, Zweigen, Aesten bedeckt, über die eine Schicht Erde, Sand oder Kohlenklein gleichförmig ausgebreitet wird. Man unterscheidet stehende und liegende Meiler. Der stehende Meiler hat die Form einer Halbkugel und wird mit gespaltenen Scheiten in aufrechter Stellung beschickt. Man errichtet zuerst den Quandel, welcher den Mittelpunkt des Meilers bildet; derselbe besteht gewöhnlich aus drei oder vier armsdicken mit Reisig umwundenen Stangen von 3,5 bis 5 m Länge, die in einem Abstände von einander so gestellt sind, dass in der Mitte ein freier Raum bleibt, der Quandelschacht (Wälscher Meiler), den man mit Kienholz, Spänen, Kohlen anfüllt; seltener wird der Quandel nur aus einem starken geraden Stamm gebildet (Slavonischer Meiler), und dann lässt man im unteren Theile des Meilers an der einen Seite einen Canal frei, die Zündgasse. Der Quandel dient bei dem nun folgenden Richten des Meilers, der kunstmässigen Anordnung und Aufstellung des Holzes, zum Anhalt. Man setzt das Holz rund um den Quandel so dicht als möglich, so dass so wenig als möglich Zwischenräume entstehen; kleinere Meiler erhalten nur eine Schicht, bei grösseren Meilern setzt man zwei bis drei Schichten von Holzscheiten über einander, und rundet die conische Holzmasse durch die sogenannte Haube, gewöhnlich aus horizontal gelegten Scheiten bestehend, ab. Der gerichtete Meiler wird darauf mit einer Decke versehen, und zwar zuerst mit der grünen oder Unterdecke, bestehend aus Laub, Reisig, Moos, Schilf etc., die auch hauptsächlich dazu dient, der oberen Erd- oder Löschdecke eine gute Unterlage zu gewähren und das Eindringen der Erde oder Kohlenlösch in das Innere des Meilers zu verhindern. Zum Festhalten der ganzen Decke, besonders bei grossen Meilern, dient die sogenannte Rüstung, eine einfache rings um den Meiler angebrachte Vorrichtung von Stangen, Zweigen etc. Das Anzünden geschieht von oben durch den Quandelschacht oder von unten durch die Zündgasse. In beiden Fällen geräth der Meiler zuerst in seinem innersten Theile in Brand; das Feuer wird anfangs noch verstärkt, indem man oben und an den Seiten Oeffnungen anbringt und so den Zug befördert; diese Oeffnungen verschliesst man nach einiger Zeit und die Gase und Dämpfe können dann nur noch durch die Rüstung entweichen. Anfangs entwickelt sich eine grosse Menge von Wasserdampf, grösstentheils von dem hygroskopischen Wasser des Holzes herrührend, der sich zuerst an der Decke verdichtet, so dass diese äusserlich feucht erscheint — das Schwitzen oder Abbähen. Das erste Anfeuern muss daher möglichst rasch erfolgen, weil sonst, wenn die Wasserdämpfe zu lange zurückgehalten werden, leicht Explosionen entstehen, wodurch die Decke abgeworfen oder auch der ganze Meiler zertrümmert wird — das Werfen, Schlagen. Allmählig verändert sich die Farbe des Dampfes, er wird lichter an Farbe, beginnt leichter zu werden und aufzusteigen, während die Decke zu trocknen anfängt. In dieser Zeit ist der Quandel und ein Theil des ihn umgebenden Holzes sowie ein grosser Theil der Haube verzehrt und die Decke bekommt Risse; von diesem Zeitpunkte an ist der bis dahin stattgehabte stärkere Luftzutritt nicht mehr nothwendig, ja er würde sogar schädlich wirken; der nur mit einer leichten Unterdecke versehene Fuss des Meilers wird nun vollständig gedeckt, die übrige Decke zugleich fester angeschlagen, von Rissen befreit und nach Befinden verstärkt; dieses vollständige Herstellen der Decke nennt man das Umfassen oder

Umfangen des Meilers. Es beginnt nun der zweite Process — das Treiben, wobei die Verkohlung von innen nach aussen allmählig fortschreitet, welche weniger durch ein theilweises Verbrennen der Holzmasse, als vielmehr durch die hohe Temperatur des Kernes unterhalten wird. In dem Zustande des Treibens verbleibt der Meiler gewöhnlich 2 bis 4 Tage. Nach dieser Zeit ist der grösste Theil des Holzes verkohlt mit Ausnahme der äussersten Holzschicht unter der Decke und am Boden, wo die Abkühlung zu stark ist. Um auch diese Schichten zu verkohlen, ist die Hitze allein nicht mehr ausreichend, es muss jetzt wieder Luftzutritt und Verbrennung stattfinden, was man Zubrennen nennt, indem man an dem Meiler Löcher, sogenannte Räume, anbringt. Man beginnt am Saume unter der Haube und zwar mit zwei Reihen von Räumen im Abstände von etwa 30 cm, mit denen man von oben nach unten vortrückt bis zum Fusse. Wann die vorhergehenden Räume geschlossen und neue gestossen werden sollen, erkennt man an der Beschaffenheit des aus den Räumen tretenden Rauches; anfangs ist dieser schwarz undurchsichtig reizend, wenn er lichter, leichter, durchsichtiger oder gar blau wird, dann ist es Zeit die Räume zu schliessen. Ist man zuletzt mit den Räumen am Fusse angelangt, und gehen diese blau, so erkennt man, dass die Verkohlung an allen Stellen des Meilers beendet ist, und man trifft geeignete Vorkehrungen, Aufbringen von nassem Sand oder feuchter Erde auf die Decke etc., dass das nun folgende Abkühlen des Meilers unter möglichst vollkommenem Luftabschluss vor sich gehen kann.

Die Verkohlung in liegenden Meilern (Haufen) geschieht nur mehr in beschränktem Maasse, da man im Allgemeinen die dazu nöthigen Langhölzer besser als Bau- und Nutzholz verwerthen kann. Der Haufen, welcher die Gestalt eines länglichen Vierecks hat, wird in der Weise angelegt, dass man zuerst der Länge nach in gleichen Abständen drei starke Stangen — Unterlager — auf die Kohlstätte legt, den Haufen durch Pfähle, der Höhe des Haufens entsprechend, begrenzt, und diese Pfähle inwendig mit Latten versieht, um die Decke zu halten. Die ungespaltenen entrindeten Holzstämme werden dann quer über die Unterlager gelegt, wobei die stärksten zu unterst zu liegen kommen und alle Zwischenräume mit kleinem Holz ausgefüllt werden. An dem einen — vorderen — Ende (Fuss) macht man ihn niedriger als an der entgegengesetzten Hinterwand (Segel), damit die am Fuss eingeleitete und nach dem Segel fortschreitende Verkohlung in dem Maasse, als die Temperatur im Innern des Haufens steigt, sich allmählig über grössere Holzmassen ausbreitet. Am vorderen Ende bleibt eine Oeffnung zum Anzünden, die mit Bränden, Spänen etc. ausgefüllt wird; die Decke, aus Erde und Kohlenklein (Lösche) bestehend, wird an den Seiten zwischen der Verschalung in den Holzstämmen eingestampft, obenauf kommt eine Decke von Reisig, Blättern und Lösche, die man durch Schlagen und Stampfen möglichst dicht macht. Der Gang der Verkohlung wird ebenso geleitet wie bei stehenden Meilern; er ist nur dadurch abweichend, dass sich beim Haufen die Verkohlung nach einer Richtung — vom Fuss zum Segel — fortpflanzt, während sie sich in einem Meiler vom Centrum aus allseitig verbreitet.

Die Meilerverkohlung ist in allen Fällen, wo es sich zunächst um Gewinnung von Kohle handelt, am meisten in Anwendung; sie hat aber den Nachtheil, dass die hierbei auftretenden flüchtigen Nebenproducte verloren gehen; es ist mehrmals versucht worden, bei dieser Art von Verkohlung die nutzbaren Nebenproducte zu gewinnen, aber nicht immer mit Erfolg, indem das Aufsammeln derselben an den Meilern durch Störung im Gange oft mehr schadet als es Nutzen bringt. So wurde empfohlen, die Decke aus gelöschtem Kalk zu machen, um die Essigsäure als essigsauren Kalk zu gewinnen. Andere wie Foucaud schlugen vor, die Decke aus tragbaren mit Lehm überstrichenen Horden zu machen und leiteten die Dämpfe durch angebrachte Röhren in Verdichtungsfässer ab, was aber den nicht zu unterschätzenden Nachtheil hatte, dass die Decke nicht nachgiebig war. Auch versuchte man die Verkohlung in Meileröfen, bei welchen die poröse und bewegliche Meilerdecke durch ein festes Gemäuer ersetzt wird. Der Vortheil, der dadurch erreicht wurde, liegt nur in der Aufsammung einer grossen Quantität der flüchtigen Verkohlungsproducte, nicht aber in der Qualität und Quantität der gewonnenen Kohlen und ausserdem, dass der Betrieb weniger von der Witterung abhängig ist, als bei den Meilern. Die Meileröfen haben entweder die Gestalt eines Meilers oder eines Haufens, und ausserdem eine Röhre zum Fortleiten der Dämpfe nach den Verdichtern; die Verkohlung wird nach demselben Principe geleitet wie in den Meilern. Sie haben den Uebelstand, dass der Verkohlungsprocess weniger gut beaufsichtigt werden kann und alle Vortheile und Erleichterungen, welche die Beweglichkeit der Meilerdecke gewährt, gehen bei der festen Ofenwand verloren; sie sind schwer zu beschicken und schwer zu entleeren, sie

erfordern Anlagecapital und Unterhaltungskosten; aus diesen Gründen sind sie daher niemals, wenn es sich zunächst nur um Gewinnung von Kohle handelt, praktisch geworden, sondern werden eben nur da angewendet, wo auch die flüssigen Verkohlungsproducte gewonnen und verwerthet werden sollen. Denselben Zweck hat man auch bei der Verkohlung ohne Zutritt der atmosphärischen Luft im Auge, welche in Retorten, Oefen etc. ausgeführt wird (s. unten „Holzessig“ und S. 697 „Holztheer“). Von Violette rührt auch ein Verfahren her zur Darstellung von Kohle für Schiesspulver mit überhitztem Wasserdampf; hier handelt es sich um eine Kohle von möglichst gleicher Zusammensetzung, was bei den übrigen Verkohlungsmethoden nicht erreicht werden kann (s. Schiesspulver).

Holzessig, Holzessigsäure, Holzsäure ist in der wässerigen sauren Flüssigkeit enthalten, welche bei der trocknen Destillation des Holzes erhalten wird. Der Holzessig lässt sich daher in allen Fällen gewinnen, wo man die Verkohlung des Holzes so ausführt, dass die hierbei auftretenden Dämpfe abgeleitet und verdichtet werden können. Diese Art der Verkohlung lohnt sich aber nur dann, wenn der gewonnene Holzessig und Theer verwerthet werden können; ist dieses nicht der Fall, so wird das Holz in Meilern oder Haufen verkohlt, und man lässt die flüchtigen Producte unbenutzt entweichen.

Die Apparate zur Verkohlung des Holzes mit gleichzeitiger Gewinnung des Holzessigs und Theeres sind in ihrer Construction sehr verschieden; entweder sind sie liegende oder stehende Cylinder oder Kästen mit äusserer Heizung oder gemauerte Oefen mit innerer Heizung. Am meisten sind jetzt angewendet die liegenden Cylinder^{1) 2)} aus Eisenblech; dieselben haben eine Länge von 1,80 bis 3 Meter und einen Durchmesser von 0,75 bis 1,50 m, und sind gewöhnlich zu zweien über eine Feuerung eingemauert; am vorderen Ende sind die Cylinder offen, und werden nach der Füllung mit Holz durch eine einpassende aus dickem Eisenblech verfertigte Thüre oder durch fest zu schraubende Deckel verschlossen. Aus dem der Thüröffnung entgegengesetzten Ende der Retorte werden durch eine Röhre die Gase und Dämpfe in die Condensationsgefässe geleitet, wo sich der Theer und der Holzessig abscheidet, während man die nicht verdichtbaren Gase verbrennt. Statt der Cylinder benutzt man auch viereckige Kästen aus zusammengesetzten gusseisernen Platten, die mit einem gemauerten Ofen umgeben sind; nachdem dieselben mit Holz gefüllt sind, setzt man einen Deckel auf, heizt an, und leitet die Gase und Dämpfe durch die am oberen Theil des Kastens seitlich angesetzte eiserne Röhre zu den Condensationsgefässen. In Frankreich werden noch vielfach aufrechtstehende Cylinder, welche aus der Feuerung herausgehoben werden können, angewendet; wenn dieselben mit Holz gefüllt sind, setzt man einen eisernen Deckel auf, der mit Schrauben und Keilen luftdicht befestigt und mit Lehm verschmiert wird, hebt die Cylinder mittelst eines Krahns in die Höhe und lässt sie in den aus feuerfesten Steinen cylinderförmig gemauerten Ofen nieder, worauf letzterer mit einem Deckel verschlossen wird. Die Dämpfe und Gase entweichen durch eine an der Seite des Cylinders angebrachte Röhre nach den

Holzessig: 1) Muspratt's Chemie, bearbeitet von Kerl u. Stohmann, 3. Aufl. 2, S. 979; Assmuss, Die trockne Destillation des Holzes. Berlin 1867. — 2) Lunge, Dingl. pol. J. 180, S. 142. — 3) Ebend. 159, S. 397. — 4) Ebend. 188, S. 188. — 5) Ebend. 161, S. 102. — 6) Knapp's Lehrb. d. Techn. 3. Aufl. 1, S. 239. — 7) Percy-Knapp, Metallurgie 1, S. 141. — 8) Polyt. Centralbl. 1862, S. 323. — 9) Dingl. pol. J. 147, S. 20. — 10) Moreau, Deutsch. Engineering 1874, S. 204. — 11) Dt. chem. Ges. 1878, S. 1271; Chem. Centralbl. 1878, S. 384. — 12) Engl. Pat. v. 28. Sept. 1848; Monit. scientific. 1864, S. 1150. — 13) Dingl. pol. J. 200, S. 146. — 14) Stoltze, Anleitung die rohe Holzsäure zu benutzen. Halle 1820. — 15) Chem. Ackersmann 1861, S. 152. — 15a) Dingl. pol. J. 207, S. 231. — 16) Völkel, Ann. Ch. Pharm. 80, S. 309. — 17) Kane, Ann. Ch. Pharm. 19, S. 288; Völkel, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 66. — 18) William Dancer, Ann. Ch. Pharm. 132, S. 240. — 19) Völkel, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 66; Heill, Dt. chem. Ges. 1877, S. 936. — 20) Cahours, Ann. Ch. Pharm. 76, S. 286. — 21) Barré, Compt. rend. 68, p. 1222; Dt. chem. Ges. 1869, S. 310; Anderson, Dingl. pol. J. 183, S. 242. — 22) Krämer u. G. Grodzki, Dt. chem. Ges. 1878, S. 1356. — 22a) Vincent, Compt. rend. 77, p. 808; Chem. Centralbl. 1873, S. 259, 726; Lorin, Dt. chem. Ges. 1873, S. 687. — 23) Pettenkofer u. Buchner, Ann. Ch. Pharm. 87, S. 256; 96, S. 186. — 24) J. pr. Chem. 20, S. 385. — 25) Ann. Ch. Pharm. 10, S. 298. — 26) Ann. Ch. Pharm. 86, S. 66. — 27) Ann. Ch. Pharm. 82, S. 49; Dingl. pol. J. 124, S. 434. — 28) Dingl. pol. J. 124, S. 375; Reichenbach, Dingl. pol. J. 209, S. 449. — 29) E. Dolfus, Chem. Centralbl. 1875, S. 728, 744; Wagner's Techn. Jahresber. 1875, S. 886. — 30) Dingl. pol. J. 182, S. 174. — 31) Ebend. 218, S. 317.

Condensationsapparaten. In Russland bedient man sich häufig der von Hessel construirten sog. Thermokessel^{3) 1)}, um harzreiche Hölzer zu destilliren, wobei man neben Holzessig und Theer auch reichliche Mengen von Terpentinöl gewinnt; derselbe ist ein aufrecht stehender eingemauerter innen gut mit Thon ausgeschmierter Cylinder von starkem Eisenblech, von denen mehrere gemeinsam eingemauert sind. Die Feuerung wird nur um die Seitenwände des Cylinders geleitet; am mittleren frei liegenden Theil des Kesselbodens befindet sich zur Ableitung eines Theiles der Destillationsproducte ein eisernes Rohr; jeder Kessel hat seitlich eine Ansatzröhre zum Entleeren der Kohlen; der Deckel enthält ein Mannloch zum Einfüllen des Holzes und ein Abzugsrohr für die Dämpfe und Gase. Beim Beginn des Heizens leitet man gleichzeitig aus einem Dampfkessel durch ein Rohr Dampf in den Kessel, um die gleichmässige Erwärmung des Holzes zu beschleunigen; bei etwa 100° beginnt die Destillation des Terpentinöls; es wird dann der Dampf abgestellt und das Feuer verstärkt; wenn die Zersetzung des Holzes beginnt, erkenntlich an dem Erscheinen von Essigsäure und brenzlichen Producten, wechselt man die Vorlage, um das Terpentinöl und das Wasser für sich zu gewinnen; das zweite Destillat ist eine sehr concentrirte Essigsäure. Von Gillot⁴⁾ und Autier⁵⁾ sind gleichfalls Apparate zur trocknen Destillation des Holzes beschrieben worden.

Gemauerte Oefen sind zuerst von Reichenbach zu Blanks in Mähren zur Verkohlung des Holzes angewendet worden; diese bilden ein Quadrat, dessen Raum von einer doppelten Mauer umgeben wird; die innere Mauer ist aus feuerfesten Steinen und die äussere aus gewöhnlichen Ziegelsteinen gefertigt; der Zwischenraum zwischen beiden Mauern ist etwa 30 cm breit und mit Sand dicht ausgefüllt. Bei diesen Oefen wird das Feuer mittelst einer Röhrencirculation ins Innere der Holzmasse eingeführt; diese Röhren, in jedem Ofen zwei, sind von Eisen und stehen mit einer Feuerung in Verbindung. Der ursprüngliche Reichenbach'sche Ofen war oben offen und wurde, nachdem das Holz eingefüllt war, oben mit einer Schicht Rasen und Erde, oder mit einer eisernen Platte, deren Fugen gut verstrichen wurden, bedeckt; später erhielten diese Oefen aber ein solides Gewölbe aus Stein. Am Boden des Ofens befindet sich ein ausgemauerter Canal, der mit einer eingemauerten Röhre in Verbindung steht, wodurch die Destillationsproducte nach den Sammlern und Kühlern geleitet werden. Bei dem Schwarz'schen^{1) 6)} Verkohlungssofen, in Schweden in Anwendung, werden die heisse Luft und die Flamme nicht durch eiserne Röhren geleitet, sondern die heissen Verbrennungsproducte gelangen direct in den inneren Raum des Ofens und die Destillationsproducte ziehen durch die am Boden des Ofens angebrachten Abzugsröhren in die Condensatoren, während die nicht verdichtbaren in den Schornstein geleitet werden. Haupterforderniss ist bei diesem Ofen eine genaue Regelung des Sauerstoffzutritts, da sonst zu viel von dem Holz consumirt wird. Nach demselben Principe baute Grill⁷⁾ einen Ofen, der auf den Eisenwerken zu Dalfors in Schweden in Anwendung ist, und Christian⁸⁾ einen transportablen Ofen. Zur Verkohlung des Holzes, um die flüchtigen Producte zu gewinnen, sind auch Meileröfen⁹⁾ — feststehende und gemauerte Meiler — zur Anwendung gekommen; dieselben sind entweder rund oder viereckig und werden wie die Meiler beschickt^{1) 10)}. Auf einen Schachtofen zur Gewinnung von Holzessig ohne besondere Anwendung von Brennmaterial erhielt G. Scheffer in Pfungstadt bei Darmstadt ein deutsches Reichspatent¹¹⁾. A. P. Halliday in Salford construirte einen Apparat für Darstellung von Holzessig aus Sägespänen, gebrauchter Lohe und ausgelaugten Farbhölzern, der in englischen Farbstoff-Extract-Fabriken in Anwendung ist^{12) 1)}. Salomons und Azulay¹⁾ verkohlen Sägespäne etc. mit überhitztem Wasserdampf; die Dämpfe passiren ein Schlangenrohr, welches in einer mit den Destillationsproducten gefüllten Abdampffanne liegt, um so die Wärme des Dampfes zugleich zur Verdampfung der condensirten Producte zu benutzen.

Die Ausbeute an Holzessig wie die von Kohle, Theer und Gas hängt von vielen Umständen ab, so von der Beschaffenheit des Holzes, von der Construction des Apparates, von der Temperatur und von dem Gang des Verkohlungsprocesses. Erfahrungsgemäss liefern die Laubhölzer mehr oder eine stärkere Holzessigsäure als die Nadelhölzer; in England, wo die Holzessigsäurefabrikation im Grossen betrieben wird, zieht man das Eichenholz, altes eichenes Bauholz, Abfälle von den Schiffswerften etc. allen anderen vor (Chapmann¹³⁾). Auch das Alter des Baumes, sowie seine Theile beeinflussen die Ausbeute; altes Holz, wenn nicht faul, liefert mehr als junges, und dieses mehr als die Zweige; Bäume, die auf trockenem Boden gewachsen sind, geben mehr Essigsäure, als Bäume vom Sumpfboden. Die Menge und die Concentration der Holzessigsäure hängen ferner wesentlich von dem Wassergehalt des verwendeten Holzes ab; ein ganz frisch gefälltes Holz giebt zwar viel

mehr aber bedeutend schwächeren Holzessig als lufttrocknes; in manchen Fabriken wird das Holz, um einen stärkeren Holzessig zu erhalten, vor der Verkohlung gedörrt. Den allergrössten Einfluss auf die Ausbeute äussert die bei der trocknen Destillation angewandte Temperatur. Wird Holz rasch und stark erhitzt, bringt man also dasselbe in eine im Rothglühen befindliche Retorte, so erhält man ein wenig Essigsäure enthaltendes Destillat, dagegen eine reichliche Menge von leuchtenden Gasen; wird das Holz aber langsam, also allmählig bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, so enthält das Destillat viel mehr Essigsäure, was, wenn bei der Verkohlung der Hauptzweck die Gewinnung von Holzessig ist, wohl zu berücksichtigen ist. Ueber die zu erzielende Ausbeute an Holzessig, Theer und Kohle liegen Angaben vor von Stoltze¹⁴⁾ für künstlich getrocknetes und von Assmuss¹⁾, Peters¹⁵⁾ und Watson Smith^{15a)} für lufttrocknes Holz.

Nach Peters lieferten 100 Thele. Holz von:

Holzart	Holzessig	Essigsäure	Theer	Kohle
Weissbuche	48,3	6,1	4,9	23,9
Birke	48,0	5,7	6,0	21,1
Erle	47,7	3,9	5,2	24,0
Eiche	47,6	5,4	6,4	24,9
Esche	46,8	4,0	6,4	23,7
Rothbuche	46,3	5,3	6,2	23,8
Linde	46,2	6,3	8,9	21,8
Föhre	44,9	2,7	10,1	28,0
Weide	43,4	6,3	6,2	23,6
Lärche	42,8	2,9	9,5	22,6
Ahorn	42,2	5,5	6,2	26,3
Tanne	40,9	2,4	11,0	26,1
Fichte	40,6	2,8	9,4	28,3

Nach Stoltze ist die Verschiedenheit der Ausbeute an Destillationsproducten bedingt durch den Gehalt an Gummi, Harz, Extractivstoffen etc., denn die verschiedenen Holzarten, welche durch Auskochen mit Wasser, Alkohol etc. von jenen Bestandtheilen befreit waren, lieferten ihm ein gleichmässiges Ergebniss von 47 Proc. Holzessig. Nach Payen liefern die Hölzer um so viel mehr Essigsäure, je reicher sie an sogenannten inkrustirenden Substanzen sind.

Der Holzessig ist von rothbrauner Farbe, eigenthümlichem brenzlichen stechenden Geruch und saurem beisenden Geschmack; sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,025 und 1,042; er besteht zum grössten Theile aus Wasser und Essigsäure; ausserdem enthält er in geringerer Menge flüchtige alkoholartige Bestandtheile, wie Methylalkohol, Methylacetat, Aceton¹⁶⁾, Aldehyd¹⁷⁾, Dimethylacetal¹⁸⁾, Furfurol¹⁹⁾; dann Spuren von flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Xylol²⁰⁾ etc.; ferner geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren wie Ameisen-, Propion- Butter- und Valerian-²¹⁾, Croton- und Angelicasäure²²⁾; in sehr geringer Menge Ammoniak und andere flüchtige organische Basen, Methylamin^{22a)} etc., von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Holzes herrührend; dann Brenzcatechin (Oxyphensäure²³⁾, Phenol, Kresol, Kreosot und ausserdem viel aufgelöstes Brandharz.

Die unter dem Namen Lignon von Weidmann und Schweizer²⁴⁾, Mesit von Reichenbach²⁵⁾ und Xylit von Völkel²⁶⁾ als Begleiter des Holzessigs beschriebenen Körper wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung von Anderen immer ungleich gefunden, daher kein Zweifel besteht, dass dieselben Gemenge sind.

Unterwirft man den rohen Holzessig einer Destillation, so gehen zuerst die flüchtigeren Bestandtheile über, wie Methylalkohol, Methylacetat etc., die den rohen Holzgeist (s. Methylalkohol) bilden. Später folgt schwach saures Wasser von einer geringen Menge ausgeschiedenen Oeles getrübt und gelblich gefärbt; je weiter die Destillation fortschreitet, desto mehr Essigsäure enthält die übergehende Flüssigkeit; das erhaltene saure Destillat ist der destillirte Holzessig; derselbe riecht wie der rohe Holzessig, hat eine gelbe Farbe und lässt sich auch durch wiederholtes Rectificiren wegen Gehalt an Kreosot, Furfurol etc. nicht ungefärbt erhalten. Nach beendigter Destillation des rohen Holzessigs bleibt in der Retorte Brandharz, Holzessigtheer oder Holzessigpech, zurück, ein klarer syrupartiger, oder auch bei stärkerem Eindampfen harzartiger dunkelbrauner wenig klebriger Körper, von saurem schwach bitterem Geschmack. Schüttelt man den

einmal destillirten Holzessig mit Aether, so nimmt dieser eine gelbliche Farbe an, und der Holzessig wird farblos. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein gelb-braunes Oel zurück, welches einen eigenthümlichen Geruch nach geräuchertem Fleisch hat und sich in Kalilauge löst unter Entwicklung eines betäubenden Geruchs, der von einer geringen Menge einer organischen Basis herrührt, weil er auf Zusatz von Säure wieder verschwindet. Wird der Holzessigtheer mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine dickflüssige Masse von schwarzbrauner Farbe ab; die darüber stehende Flüssigkeit ist stark gefärbt, schmeckt sauer und bitter. Kocht man die dickflüssige Masse öfters mit Wasser aus, so nimmt letzteres Essigsäure, Assamar, flüchtige Oele, Kreosot u. s. w. auf; der Rückstand ist spröde, lässt sich pulvern und besteht aus einem in Aether mit gelber Farbe löslichen roth-braunen Harz und einem braunen in Alkohol löslichen Körper²⁶⁾. Der rohe Holzessig wird als solcher nur zum kleinsten Theile zum Conserviren von Fleisch, Holz etc. verwendet; der grösste Theil dient dazu, theils um verschiedene unreine essigsaurer Salze, die in der Färberei und beim Zeugdruck in grosser Menge verbraucht werden und dazu schon in weniger reinem Zustande brauchbar sind, daraus darzustellen, theils zur Gewinnung reiner concentrirter Essigsäure oder essigsaurer Salze, oder endlich eines zum Gebrauch an Speisen geeigneten Essigs, welche letztere Verwendung indess wegen der beträchtlichen mit der gänzlichen Entfernung der brenzlichen Stoffe verbundenen Kosten besonders in den Ländern, wo, wie z. B. in England, die Essigerzeugung aus Alkohol wegen der hohen Steuer sehr kostspielig wird, mit ökonomischem Vortheil auszuführen ist.

Zur Gewinnung einer concentrirteren Essigsäure wendet man im Grossen zwei verschiedene Methoden an. Nach der einen Methode wird der rohe Holzessig durch Absitzenlassen von dem Theer vollständig getrennt, in einer kupfernen Destillirblase destillirt und der zuerst übergehende Theil des Destillates, etwa 10 Proc. als roher Holzgeist für sich aufgefangen; die Destillation wird dann so lange fortgesetzt als noch Holzessig übergeht. Bei diesem Verfahren ist ein Verlust an Essigsäure nicht zu vermeiden, weil mit dem Holzgeist zugleich auch etwas Essigsäure übergeht und weil ein Theil derselben mit den Brandharzen als Rückstand im Destillationsgefässe verbleibt; auch geht ein Theil der im rohen Holzessig gelösten Theerbestandtheile mit der Essigsäure über, und muss diese dann noch anderweitig gereinigt werden. Nach der zweiten jetzt meistens angewandten Methode wird der rohe Holzessig in einem geräumigen Bottich unter stetem Umrühren mit Kalkmilch versetzt, bis eine deutliche alkalische Reaction eintritt, wodurch ein Theil der gelösten Theerstoffe abgeschieden wird, welche man durch Absitzenlassen entfernt. Will man den Holzgeist gewinnen, so bringt man die neutralisirte Flüssigkeit in eine eiserne Blase mit Helm und Kühlvorrichtung, und destillirt etwa den vierten Theil ab. Beabsichtigt man dieses nicht, so wird die klare Lösung des essigsaurer Kalkes sogleich, oder im anderen Falle nach dem Abdestilliren des rohen Holzgeistes, in Pfannen bis zur Hälfte verdampft, dann so viel Salzsäure hinzugemischt, bis gerade eine schwach saure Reaction eintritt; dadurch wird wieder ein Theil der Theerstoffe als Schaum abgeschieden, den man abnimmt; hierauf wird die Lösung zur Trockne verdampft. Der trockne holzessigsaurer Kalk, von dem auch ein Theil unter dem Namen Rothsatz in den Handel kommt, wird dann geröstet, um ihm einestheils das Wasser zu entziehen, und andertheils um die noch anhängenden empyreumatischen Oele zu verflüchtigen oder zu verkohlen; das Rösten muss mit grosser Aufmerksamkeit ausgeführt werden, damit die Essigsäure nicht mit zersetzt wird. Um aus dem gerösteten Kalksalz die Essigsäure zu gewinnen, destillirte man dasselbe früher allgemein mit Schwefelsäure, was mit Uebelständen begleitet war, indem sich schwer löslicher Gyps bildet, von dem die Essigsäure nur verdünnt abdestilliren und ausserdem war dieselbe verunreinigt mit schwefeliger Säure und übelriechenden aus der Zersetzung der Brandharze durch den Einfluss der Schwefelsäure entstandenen Producten. Jetzt führt man die Destillation meistens mit Salzsäure aus, deren Anwendung von Völkel²⁷⁾ und Christl²⁸⁾ vorgeschlagen wurde. Die anzuwendende Menge der Säure richtet sich nach der Zusammensetzung des essigsaurer Kalkes und nach der Stärke der darzustellenden Essigsäure. Nimmt man auf 100 Thle. essigsaurer Kalk 90 bis 95 Thle. Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht, so erhält man eine Essigsäure von 1,058 bis 1,061 specif. Gewicht, die ungefähr 50 Proc. reine Essigsäure enthält. Die nach diesem Verfahren gewonnene Essigsäure ist frei von Salzsäure, farblos und ist für die meisten technischen Zwecke ohne Weiteres verwendbar; sie hat jedoch noch einen schwach empyreumatischen Geruch, der ihr durch Destillation mit 2 bis 3 Proc. Kaliumdichromat genommen werden kann.

Um reine concentrirte Essigsäure darzustellen, wendet man jetzt allgemein das essigsaurer Natron an, welches erhalten wird durch Neutralisiren von destil-

lirtem Holzessig mit Soda, oder durch Zersetzung des essigsäuren Kalks mit Soda oder Glaubersalz [s. Essigsäure] ¹⁾ ²⁹⁾.

Richter ³⁰⁾ hat um den beim Rösten des Kalksalzes stattfindenden Verlust zu vermeiden vorgeschlagen, statt des Kalksalzes das höheren Temperaturen besser widerstehende Barytsalz zu verwenden, woraus man mit Leichtigkeit reine Essigsäure gewinnen kann. H. Rothe ³¹⁾ beschreibt ein Verfahren zur Reinigung des Holzessigs; nach demselben wird der rohe Holzessig mit 25 Proc. Säuregehalt, aus gedörftem Holze gewonnen, in einer kupfernen Blase mit Kühlschlange von Zinn unter Zusatz von etwas Holzkohle rectificirt, der Holzgeist für sich aufgefangen, das darauf folgende saure Destillat über eine Kokssäule, ähnlich den Koksthürmen zur Condensation der Salzsäure, in einem feinen Regen fließen lassen, während von unten durch eine Düse ein langsamer Strom auf 40° erwärmter trockner Luft continüirlich eingeblasen wird; dadurch werden die brandigen Oele oxydirt oder verflüchtigt und ein Theil des Wassers verdampft, wodurch die Essigsäure noch mehr angereichert wird, welche ganz farblos und von rein saurem Geschmack ist; der geringe empyreumatische Geruch verschwindet, wenn man die Säure zuletzt noch durch ein Rohr treibt, welches mit entkalkten Knochenkohlenstückchen angefüllt ist; dadurch erhält man eine Säure, welche zur Darstellung eines vortrefflichen Speiseessigs verwendet werden kann.

Der Holzessig dient auch zur Darstellung von essigsäuren Salzen, wie Bleizucker, essigsäure Thonerde und essigsäures Eisenoxydul, welche Salze in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung finden. Im Handel unterscheidet man zwei Sorten von Bleizucker, braunen und weissen; der braune Bleizucker wird dargestellt, indem man Bleiglätte in rohem Holzessig auflöst, die Auflösung durch Abdampfen concentrirt, die concentrirte Lösung unter Umrühren mit der dreifachen Menge Wasser versetzt, den gebildeten Theerschaum abnimmt, die Flüssigkeit wieder concentrirt, nöthigenfalls nochmals verdünnt, und dann zur Krystallisation eindampft; die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird, so lange sie nicht zu sehr gefärbt ist, frischen Lösungen zugesetzt; zuletzt bleibt aber eine syrupdicke, fast schwarze Mutterlauge — Bleithran —, welche auf Essigsäure verarbeitet wird. Zuweilen dampft man aber auch die Lösung der Bleiglätte in Holzessig so weit ab, dass sie beim Erkalten unter Rühren zu einer festen gelben oder schwarzen nach Theer riechenden Masse geseht, die in Stücke zerschlagen als rohes holzessigsäures Blei in den Handel kommt. Die Darstellung des weissen Bleizuckers geschieht mittelst destillirter oder gereinigter Holzessigsäure. Die essigsäure Thonerde gewinnt man, indem die Bleizuckerlösung mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun versetzt wird. Das essigsäure Eisenoxydul wird erhalten entweder durch Auflösen von Eisen in Holzessig (*Bouillon noir*, schwarze Brühe) oder durch Vermischen von Eisenvitriollösung mit einer Lösung von Bleizucker (s. Essigsäure Salze).

Holztheer ist die zähe dicke Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation des Holzes aus der sauren wässrigen Flüssigkeit abscheidet; Theer wird daher gewonnen, wenn man Holz in geschlossenen Apparaten verkohlt. An manchen Orten wie z. B. in Russland, Schweden, werden lediglich zum Zwecke der Theergewinnung, namentlich des Birkentheers (Deggut oder Doggert) grosse Quantitäten von Holz verkohlt — Theerschwelerei —, was in Meilern oder Gruben geschieht; diese werden dann so angelegt, dass der bei der Verkohlung des Holzes sich bildende Theer am Boden der Meiler oder Gruben durch eine Röhre nach aussen abgeleitet werden kann ¹⁾.

Holztheer: ¹⁾ Knapp, Lehrb. d. chem. Techn. 3. Aufl., 1, S. 243; Muspratt, Theoret. etc. Chemie, bearbeitet von Kerl u. Stohmann. 3. Aufl. 3, S. 932. — ²⁾ Dingl. pol. J. 175, S. 311. — ³⁾ Fehling, Ann. Ch. Pharm. 106, S. 388; Fritzsche, Ann. Ch. Pharm. 109, S. 250; Wahlforss u. Quist, Zeitschr. Chem. 1869, S. 73. — ⁴⁾ Lougine, Bull. soc. chim. 1869, p. 81. — ⁵⁾ Duclou, Ann. Ch. Pharm. 109, S. 135. — ⁶⁾ Schweigg. N. Jahrb. 61, S. 177; 62, S. 129; Völkel, Pogg. Ann. 82, S. 496. — ⁷⁾ J. pr. Chem. 1, S. 1; Völkel, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 99. — ⁸⁾ Jahresber. Berz. 13, S. 354; Völkel, Ann. Pharm. 86, S. 103. — ⁹⁾ Schweigg. N. Jahrb. 68, S. 1; Völkel, Ann. Pharm. 86, S. 103. — ¹⁰⁾ Jahresber. Berz. 15, S. 408. — ¹¹⁾ Dt. chem. Ges. 1878, S. 329, 1455; 1879, S. 1371. — ¹²⁾ Gorup-Besanez, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 223; 143, S. 129; Hlasiwetz, Ann. Ch. Pharm. 106, S. 339; Hugo Müller, Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, S. 703; Marasse, Ann. Ch. Pharm. 152, S. 59; Tiemann u. Mendelsohn, Dt. chem. Ges. 8, S. 1136; Reichenbach, Schweigg. N. Jahrb. 66, S. 301. — ¹³⁾ Völkel, Ann. Ch. Pharm. 86, S. 91. — ¹⁴⁾ Assmuss, Die trockne Destillation des Holzes. Berlin 1867.

Der Holztheer ist je nach der Holzart von verschiedener Consistenz, Farbe und Geruch. Aus Nadelhölzern ist er syrupartig, dunkelbraun, glänzend, klebrig und von eigenthümlichem empyreumatischen Geruch. Der Theer aus Laubhölzern ist nicht klebrig, sondern mehr fettartig, von widerlich brenzlichem nicht harzartigem Geruch und dunkelbrauner, auch bläulichgrauer (Eспенholztheer) Farbe. Theer aus Birkenrinde ist sehr dünnflüssig, ölarartig, schwarzblau oder auch grau-blau, opalisirend, von durchdringendem eigenthümlichen Geruch; derselbe ist sehr flüchtig und specifisch leichter als Wasser. Auch hat die Art der Gewinnung Einfluss, so ist der bei der Holzgasbereitung erhaltene Theer wesentlich von dem bei der Retorten- oder Meiler-Verkohlung gewonnenen verschieden (Thenius²). Der Holztheer ist wie der Steinkohlentheer ein Gemenge der verschiedenartigsten Körper; er ist zusammengesetzt aus flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, dann aus einer Reihe von verschiedenen der aromatischen Gruppe angehörigen Alkoholen, ätherartigen und anderen Verbindungen, die man noch nicht näher kennt. Bis jetzt sind als Bestandtheile des Holztheers mit Sicherheit bekannt: Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol, Cumol, Naphthalin, Chrysen, Reten³), Pyren, Terebin⁴) und Paraffin; Alkohole der Phenolreihe: Phenol, Kresol⁵), Phlorol; Verbindungen der Guajacolreihe: Guajacol, Kreosol, Brenzcatechin. Nach A. W. Hofmann's¹¹) neuesten Untersuchungen steht fest, dass ausser den ein-säurigen und zweisäurigen Phenolen das Buchenholztheeröl, zwischen 240⁰ und 290⁰ siedend, noch eine ganze Reihe dreisäuriger Phenol-Derivate enthält, von welchen bis jetzt als bestimmt nachgewiesen sind: die Dimethyläther der Pyrogallussäure, der Methylpyrogallussäure und der Propylpyrogallussäure; die von Reichenbach als Bestandtheile des Buchenholztheers beschriebenen Körper Cediret¹⁰) und Pittacall⁹) sind nach A. W. Hofmann Oxydationsproducte des pyrogallussäuren Dimethyläthers. Die von Reichenbach im Buchenholztheer gefundenen Körper, wie Eupion⁶), Kapnomor⁷) und Picamar⁸) sind entweder Gemenge und noch nicht rein dargestellt, oder sie bilden sich erst bei der Abscheidung aus anderen noch nicht gekannten Bestandtheilen des Theers.

Das Kreosot, von Reichenbach aus dem Buchenholztheer erhalten, besteht vorwiegend aus Guajacol und Kreosol und enthält nur geringe Mengen von Phenol und Kresol¹²).

Ausserdem enthält der Holztheer noch mehr oder weniger Holzessigsäure, Holzgeist sammt den im Holzessig vorkommenden alkoholartigen Flüssigkeiten, auch sehr geringe Mengen Ammoniak.

Unterzieht man den Holztheer einer wiederholten Destillation, so geht zunächst mit saurem Wasser (Holzsäure) ein gelb gefärbtes flüchtiges Oel — leichtes Theeröl (Holzöl, Brandöl nach Berzelius) — über, das leichter wie Wasser ist, und aus Benzol, Toluol etc., aus Eupion und anderen noch nicht näher untersuchten Oelen besteht; ist alles leichte Oel übergegangen, tritt eine kleine Pause ein; alsbald beginnt die Destillation wieder und zwar viel gleichmässiger, es geht jetzt mit wenig Holz-säure ein dickflüssiges gelb oder röthlich gefärbtes Oel über, welches im Wasser untersinkt — schweres Theeröl — und neben anderen Körpern das Kreosot enthält. Sind ungefähr 50 Proc. des Theers abdestillirt, so wird die rückständige Masse nach dem Erkalten hart, glasartig, glänzend braunschwarz — schwarzes Pech, Schusterpech —. Bei sehr flüssigem leichten Theer tritt diese Consistenz erst nach Abzug von 60 bis 80 Proc. des Theers ein. Das Pech löst sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkler Farbe in Weingeist und Kalilauge auf¹³). Setzt man die Destillation des Theers bis zur Trockne fort, so treten zuerst permanente Gase auf, dann destillirt bei 250⁰ bis 300⁰ ein gelbes bis röthliches dickes sehr fettes schweres Oel über, welches feste Kohlenwasserstoffe wie Paraffin, Pyren, Chrysen aufgelöst enthält. Je weiter die Destillation fortschreitet, desto paraffinhaltiger erscheint das Oel, und es sammelt sich in der Vorlage und dem Retortenhalse Paraffin in Krystallen oder in Butterconsistenz an; zuweilen erscheint auch Naphthalin. Zu Ende der Destillation entsteht wieder eine Gasentwicklung und es sublimirt im Retortenhalse ein glänzendes rothbraunes Pulver, welches sich zwischen den Fingern kneten lässt, geruchlos ist und einen schwach bitterlichen Geschmack hat. In der Destillirblase bleibt als Rückstand sehr schöner mehr oder weniger poröser, sehr harter und schwer verbrennlicher Koks zurück¹⁴).

Der Holztheer dient als Schutzmittel gegen Mauerfeuchtigkeit, als Wagenschmiere etc., das Pech zum Dichten der Fugen an Schiffen, zum Legen von sogenanntem Asphaltpflaster etc., das leichte Oel als Fleckenwasser etc., und die schweren Oele werden auf Kreosot und Russ verarbeitet. Fr.

Holzäther s. Methyläther.

Holzalkohol, Holzgeist syn. Methylalkohol.

Holzasbest syn. Bergholz.

Holzeisenstein, Limonit als Versteinerungsmittel von Holz.

Holzfaser s. Cellulose (Bd. II, S. 459).

Holzgrün, Xylochlorsäure. Der Farbstoff eines in Fäulniß begriffenen grün gefärbten Holzes lässt sich durch Digeriren mit verdünntem wässerigen Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in dunkelgrünen glanzlosen Flocken erhalten, die licht- und luftbeständig sind, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in wässrigen Alkalien, und in der Kälte auch in Schwefelsäurehydrat und in Salpetersäure, die Lösung ist smaragdgrün. Beim Erhitzen des trocknen Farbstoffs bilden sich vanilleartig riechende Dämpfe¹⁾. *Fg.*

Holzgummi von Thomsen s. S. 684.

Holzhuminsäure, Holzulminsäure s. Humussubstanzen.

Holzkupfer und **Holzkupfererz** ist faseriger Olivenit.

Holzöl s. S. 689.

Holzopal, Opal als Versteinerungsmittel von Holz.

Holzsäure syn. Holzessigsäure s. S. 693.

Holzschwefelsäure s. unter Cellulose (Bd. II, S. 461).

Holzspiritus syn. Holzgeist.

Holzstein, Hornstein oder mikrokrySTALLISCHER Quarz als Versteinerungsmittel von Holz.

Holzstoff s. S. 684.

Holztheer s. S. 697.

Holzzinn, faseriger Kassiterit.

Homberg's Phosphor. Homberg bemerkte 1693 dass ein Gemenge von Chlorcalcium und Kalk (so der Rückstand von der Ammoniakdarstellung) nach dem Glühen in einem verschlossenen Gefässe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, phosphorescirt, daher dieses Product als Homberg's Phosphor bezeichnet war.

Homberg's Pyrophor. Ein durch Glühen von 3 Thln. Alaunpulver und 1 Thl. Mehl erhaltener Pyrophor (s. d. Art.).

Homichlin von Plauen und Röttis im sächsischen Voigtlande und von anderen Orten. Dem Chalkopyrit ähnlich, von Breithaupt als Species getrennt, krystallinisch, derb und eingesprenzt, spaltbar nach einer spitzen quadratischen Pyramide und basisch, zwischen messing- und speisgelb, metallisch glänzend, undurchsichtig, etwas milde, hat schwarzen Strich, H. = 3,5 bis 4,0 und spec. Gew. = 4,38 bis 4,48. Giebt im Kolben Sublimat von Schwefel, im Glasrohre schweflige Säure, schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu spröder magnetischer Kugel mit graulichrothem Bruche und enthält nach Th. Richter²⁾ 22,1 (25,81) Eisen, 43,2 (43,76) Kupfer und 34,7 (30,21) Schwefel. *Kl.*

Homilit von Stokoë bei Brevig in Norwegen, mit Erdmannit und Melinophan vorkommend, nach A. E. Nordenskiöld³⁾ klinorhombisch, ähnlich dem Datalith und Gadolinit, nach A. des Cloizeaux⁴⁾ Krystalle doppeltbrechend, einzelne mit doppeltbrechendem Kern und einfachbrechender Rinde, gelbe ganz einfachbrechend, Spaltungsflächen nicht bemerkbar. Schwarz bis gelb, wachs- bis glasglänzend, in dünnen Splittern schwach durchscheinend, Strich grau, hat H. = 4,5 bis 5,5 und spec. Gew. = 3,28 bis 3,34. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu schwarzem Glase, mit Borax Eisenreaction, mit Phosphorsalz Kieselsäure, giebt mit Schwefelsäure und Alkohol Borsäurereaction; ist in Salzsäure leicht und vollständig auflöslich, nach Damour Kieselgallerte abscheidend. Nach den Analysen S. R. Paikkull's⁵⁾ und A. Damour's⁶⁾ annähernd 2 CaO, 1 FeO, 1 B₂O₃ und 2 SiO₂ enthaltend, mit geringen Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Natron, Kali, Manganoxydul, Ce-, La- und Di-Oxyde und Wasser, wie es scheint zum Theil nicht ganz rein, zum Theil Wasser enthaltend durch chemische Veränderung, angezeigt durch

¹⁾ Bley, Arch. Pharm. [2] 94, S. 129. — ²⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. 17, S. 385; 18, S. 321. — ³⁾ N. Jahrb. f. Min. 1877, S. 586. — ⁴⁾ Ann. ch. phys. [5] 12, p. 405. — ⁵⁾ Geol. Ver. Stockholm, 3, S. 229. — ⁶⁾ Ann. ch. phys. [5] 12, p. 410.

das wechselnde optische Verhalten mancher Krystalle. A. Damour analysirte auch krystallinische einfachbrechende Parthien und Adern, welche hell- oder dunkelbraun sind, durchsichtigen, etwas geringere Härte und minderes specifisches Gewicht haben, im Kolben reichlich saures Wasser geben und 28,01 Kieselsäure, 5,54 Borsäure, 3,31 Thonerde, 19,28 Ceroxydul, 8,09 Lanthan, Didymoxyd, 5,24 Eisenoxydul, 1,35 Manganoxydul, 11,00 Kalkerde, 1,98 Kali, 0,45 Zinnsäure, 12,10 Wasser, 3,47 Zirkon enthalten. Als Pseudomorphose des Homilit betrachtet zeigen sie einen grossen Unterschied in der Zusammensetzung, namentlich in den Mengen der Hauptbestandtheile des Homilit. Kt.

Homoanisylsäure syn. Aniscarbonsäure s. Bd. I, S. 638.

Homobrenzcatechin findet sich im Buchenholztheeröl (s. unter Kresol).

Homocinchonin wurde von Hesse ein Umlagerungsproduct genannt, das beim Schmelzen des Homocinchonidinbisulfats (s. unten) entsteht.

Homocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ wird von Hesse¹⁾ ein Chinaalkoloïd genannt, das sich hauptsächlich in der Rinde von *Cinchona rosulenta* vorfindet, und identisch mit Winckler's Cinchovatin¹⁾, Koch's Cinchonidin¹⁾²⁾ und dem Cinchonidin von Skraup und Vortmann²⁾ ist. Es macht überdies zu $\frac{1}{3}$ Pasteur's Cinchonidin¹⁾ aus.

Das in 20 bis 30 Thln. heissen Wassers gelöste Homocinchonidinsulfat bildet bei 35° stark übersättigte Lösung, worauf die Trennung desselben von dem Cinchonidinsulfat beruht, welches diese Eigenschaft in geringerem Maasse ausgeprägt zeigt.

Das aus dem gereinigten Sulfat dargestellte Homocinchonidin krystallisirt aus starkem Alkohol in grossen Prismen, aus verdünntem in Blättchen. Von Aether wird es nach Koch sehr schwer gelöst.

In seinen Lösungen lenkt es die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Mit den Säuren bildet es neutrale und saure Salze, über welche bis jetzt nur wenig bekannt ist.

Das Chlorhydrat $C_{19}H_{22}N_2O, HCl + H_2O$ bildet rhombische Octaëder, welche das Axenverhältniss $a:b:c = 0,7855:1:0,9601$ (v. Lang) besitzen.

Das Chloroplatinat ist $C_{19}H_{22}N_2O, PtCl_6H_2 + H_2O$.

Das neutrale Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot SO_4H_2 + 6H_2O$ scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in käsigen bis gallertartigen, weissen, aus zarten Nadeln bestehenden Massen ab, welche das Krystallwasser sehr leicht verlieren. Das in den Handel gebrachte Sulfat ist daher in der Regel wasserfrei. Dasselbe bildet leichte, der gebrannten Magnesia ähnliche Stücke, welche beim Zerbrechen keine glänzenden Nadeln zu erkennen geben, falls es frei von Cinchonidinsulfat ist.

Das saure Sulfat krystallisirt in Nadeln, die nachdem sie im Exsiccator entwässert worden sind, beim Schmelzen ohne Gewichtsverlust in $C_{19}H_{22}N_2O \cdot SO_4H_2$ übergehen, deren basischer Bestandtheil grosse Aehnlichkeit mit dem Cinchonin (s. Homocinchonin) hat.

Wird die Auflösung dieses Alkoloïds in verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung vermischt, so bildet sich gemäss der Gleichung $C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + CH_2O_2$ Cinchoteninid und Ameisensäure³⁾.

Das Cinchoteninid wird aus seiner alkoholischen Lösung in fadenförmigen, aus Wasser in compacten Krystallen erhalten. Letztere sind monoklinoëdrische Prismen (Axenverhältniss derselben nach v. Lang $a:b:c = 1,121:1:0,457$) und enthalten $3H_2O$. Die wässrige Lösung reagirt neutral; sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Verdünnte Säuren oder Alkalien, auch Barytwasser, lösen es mit Leichtigkeit. Mit Schwefelsäure bildet es das Salz $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2 \cdot SO_4H_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, das in weissen Prismen krystallisirt, deren wässrige Lösung sauer reagirt; mit Platinchlorid die Verbindung $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2 \cdot (HCl)_4 \cdot PtCl_4$.

Mit Jodäthyl verbindet sich das Homocinchonidin direct, damit Jodäthylhomocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O, C_2H_5J$ bildend⁴⁾, welches in langen Nadeln krystallisirt, aus denen Silberoxyd eine in Wasser sehr lösliche Base abscheidet, deren Chlorhydrat mit Platinchlorid die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O, C_2H_5Cl \cdot HCl + PtCl_4$ liefert. Während verdünnte Säuren (z. B. verdünnte Schwefelsäure) das erwähnte Jodid in Trijodid $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J \cdot J_2$ verwandeln, erzeugt Kalilauge beim längeren Kochen damit Aethylhomocinchonidin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, das in

Homocinchonidin: 1) Hesse, Dt. chem. Ges. 10, S. 2156. — 2) Skraup, Wien. Anz. 1879, S. 178. — 3) Skraup u. Vortmann, Ann. Ch. Pharm. 197, S. 235. —

4) Claus u. Buchler, Dt. chem. Ges. 11, S. 1820.

langen glänzenden bei 90° bis 91° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform lösen. Die Base bildet mit Säuren, die es leicht neutralisirt, neutrale, leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze. Das Platinsalz, welches in gelben Blättchen krystallisirt, ist $C_{21}H_{26}N_2O$, $PtCl_6H_2 + H_2O$.

Das Aethylhomocinchonidin verbindet sich nochmals mit Jodäthyl und liefert dann eine Verbindung, welche in langen seideglänzenden, bei 236° schmelzenden Nadeln krystallisirt und 20,59 Proc. J, entsprechend der Formel $C_{21}H_{26}N_2O$, C_2H_5J , enthält. O. H.

Homocinchonin ist nach Hesse¹⁾ das von Skraup²⁾ untersuchte Cinchonin. Letzterer führt dagegen aus, dass das Cinchonin bei seiner Verbrennung, wenn dieselbe nicht ganz besonders langsam ausgeführt werde, ein Plus im Kohlenstoffgehalt ergebe und dass bei Vermeidung dieses Fehlers die Formel des Cinchonins zu $C_{19}H_{22}N_2O$ gefunden werde. Nach Skraup wäre mithin das Homocinchonin ein Isomeres des Cinchonins, wenn nicht ein und dieselbe Substanz. O. H.

Homocuminsäure s. unter Cuminalkohol (Bd. II, S. 837).

Homogujacol syn. Kreosol.

Homokreatin³⁾ $C_5H_{11}N_3O_2$. Product der Einwirkung von Cyanamid auf Methylamidopropionsäure (s. unter Propionsäure).

Homolactinsäure, von Cloëz⁴⁾ aus den Mutterlaugen von Knallquecksilber erhalten, ist nach Fahlberg⁵⁾ unreine Glycolsäure, was schon Dessaignes⁶⁾ behauptet hatte.

Homologie, homologe Reihen. Als homologe Körper oder Homologe bezeichnet man die Glieder gewisser Reihen von organischen Verbindungen, welche sich durch die Atomgruppe CH_2 oder allgemeiner nCH_2 von einander unterscheiden und in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten eine oft weitgehende Uebereinstimmung zeigen.

J. Schiel¹⁾ war der Erste, welcher 1842 darauf aufmerksam machte, dass die Radicale der als Alkohole bezeichneten Körper eine regelmässige progressive Reihe bildeten, in welcher sich immer das nächst folgende Glied von dem vorhergehenden durch eine Zunahme um CH_2 unterschied, und dass dem entsprechend die Eigenschaften dieser Körper eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit zeigen, welche besonders in den nahezu gleichen Siedepunktsdifferenzen, wie dies schon vorher von H. Kopp²⁾ für die Methyl- und Aethylverbindungen nachgewiesen wurde, zu erkennen sei. Gleichzeitig betonte er noch die Existenz von weiteren solchen Reihen, was dann von Dumas³⁾ vier Monate später für die wichtigsten fetten Säuren als wirklich zutreffend gezeigt wurde. Den Namen homolog gebrauchte zuerst Gerhardt⁴⁾, welcher eine grössere Anzahl solcher Reihen zusammenstellte, um dieselben zu einer Grundlage der Systematik organischer Verbindungen zu benutzen. Von diesem Zeitpunkte an gewannen die homologen Reihen eine immer grössere Bedeutung als Klassificationsprincip in der organischen Chemie, indem sie in Verbindung mit einer anderen Eintheilungsart in Reihen, welche die durch chemische Metamorphosen aus einander entstehenden Körper umfassten, und welche Gerhardt heterologe oder genetische Reihen nannte, die chemische Constitution und die gegenseitigen Beziehungen ganzer Gruppen von Verbindungen in der einfachsten Weise erkennen und durch allgemeine Formeln ausdrücken liess.

¹⁾ Hesse, Dt. chem. Ges. 10, S. 2157. — ²⁾ Skraup, Ann. Ch. Pharm. 197, S. 352. — ³⁾ J. pr. Chem. [2] 12, S. 244. — ⁴⁾ Compt. rend. 34, p. 364; J. pr. Chem. 55, S. 483. — ⁵⁾ Ebend. [2] 7, S. 329. — ⁶⁾ Compt. rend. 38, p. 44; J. pr. Chem. 62, S. 61.

Homologie etc.: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 43, S. 107. — ²⁾ Ebend. 41, S. 86. — ³⁾ Compt. rend. 15, p. 935. — ⁴⁾ Gerhardt's Lehrb. d. organ. Chem. Leipzig 1854. 1, S. 138. — ⁵⁾ Kopp, Ann. Ch. Pharm. 96, S. 2. — ⁶⁾ Linnemann, Ann. Ch. Pharm. 162, S. 39. — ⁷⁾ Landolt, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 6, S. 129. — ⁸⁾ Naumann, Dt. chem. Ges. 1874, S. 173. — ⁹⁾ Kopp, Ann. Ch. Pharm. 96, S. 153, 303; 100, S. 19. — ¹⁰⁾ Baeyer, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1286. — ¹¹⁾ Delffs, Ann. Ch. Pharm. 92, S. 277. — ¹²⁾ Gladstone u. Dale, Jahresber. 1863, S. 98. — ¹³⁾ Landolt, Pogg. Ann. 123, S. 603; Jahresber. 1864, S. 101. — ¹⁴⁾ Gladstone, Dt. chem. Ges. 1870, S. 247, 369. — ¹⁵⁾ Wüllner, Jahresber. 1868, S. 111. — ¹⁶⁾ Ann. Ch. Pharm. 110, S. 141.

Ein Beispiel einer solchen Klassifikation nach homologen und heterologen Reihen giebt das folgende Schema:

Alkohol	Chlorid	Mercaptan	Amidbase	Aldehyd	Säure	Säurechlorid
CH_3OH	CH_3Cl	CH_3SH	CH_3NH_2	CH_2O	CH_2O_2	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OCl}$

In den Verticalreihen haben wir die homologen Substanzen, in den Horizontalreihen die durch gleiche Reactionen in gleicher Weise veränderten und daher wieder unter sich homologen Zersetzungsproducte der betreffenden Körper, ähnlich wie bei einem Kartenspiel, in welchem alle Karten von derselben Farbe neben einander, alle gleichwerthigen Karten unter einander angeordnet sind.

Es ist gewissermassen selbstverständlich und braucht kaum noch besonders betont zu werden, dass eine Zusammensetzungs-differenz um $n\text{CH}_2$ nicht immer ähnliche Eigenschaften bedingt, sondern dass dazu noch eine analoge chemische Constitution erforderlich ist. Methylalkohol und Methyläther, oder Essigsäure und Essigsäuremethyläther, oder Aethylaldehyd, Allylalkohol und Aethylmethylketon etc. weichen in ihrer Zusammensetzung auch um $\pm \text{CH}_2$ von einander ab, aber zu keiner Zeit wurden derartige Körper als homolog betrachtet. Ueberhaupt hat die grosse Zahl von isomeren Verbindungen, über welche gegenwärtig die organische Chemie verfügt, eine Unterscheidung in mehr oder weniger vollkommene Homologie nöthig gemacht. Die Homologie ist um so vollständiger, in je zahlreicheren und verschiedenen tief eingreifenden Reactionsprocessen wieder analoge Producte gebildet werden. So ist dem Methylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ der Aethylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ in möglichst vollkommener Weise homolog, denn nicht bloss bei den Umsetzungen, welche auf einer Veränderung der Hydroxylgruppe beruhen, sondern auch bei den eine viel tiefer gehende Umgestaltung der ursprünglichen Verbindung veranlassenden Oxydationsprocessen werden analoge Zersetzungsproducte entstehen. Von den beiden isomeren Propylalkoholen liefert dagegen nur der normale Propylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ bei der Oxydation entsprechende Producte, und ist daher als das wahre Homologe des Aethylalkohols zu betrachten, während bei dem secundären Propylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ dies in geringerem Grade der Fall ist. Die vier isomeren Butylalkohole werden durch Halogenwasserstoffsäure, Phosphorhalogenüre, concentrirte Schwefelsäure etc. in analoger Weise verändert. Bei der Oxydation zeigen dagegen nur der normale- und der Isobutylalkohol dem Aethylalkohol ein ähnliches Verhalten, sind daher demselben vollkommener homolog als die beiden anderen, von denen der secundäre Butylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ bei der Oxydation sich wie der secundäre Propylalkohol verhält, und daher als dessen wahres Homologe betrachtet wird, während das Trimethylcarbinol $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ das Anfangsglied einer neuen Reihe der tertiären Alkohole bildet. Von den beiden dem Aethylalkohol resp. normalem Propylalkohol homologen Butylalkoholen ist wieder der normale Butylalkohol vollkommener homolog als der Isobutylalkohol. Es wird dies ohne weiteres klar, wenn wir die Eigenschaften der aus beiden entstehenden Oxydationsproducte näher betrachten. Die aus ersterem zu erhaltende normale Buttersäure ist, was chemisches Verhalten anbelangt, der Essigsäure und Propionsäure vollständiger homolog als die aus dem Isobutylalkohol resultirende Isobuttersäure.

Das physikalische Verhalten eines Körpers steht in innigem Zusammenhange mit seiner Constitution. Es ist daher erklärlich, wenn bei homologen Körpern eine gleiche Zusammensetzungs-differenz auch eine gleiche Aenderung der Eigenschaften zur Folge hat. Besonders auffallend zeigt sich dies an den Siedepunkten und Dampfspannungen organischer Substanzen^{5) 6) 7) 8) 9)}. In homologen Reihen steigen, wenn die Homologie der einzelnen Glieder eine möglichst vollkommene ist, die Siedepunkte der einzelnen Glieder dem Zuwachs um CH_2 sehr annähernd proportional, wie dies beispielsweise aus der Zusammenstellung (a. f. S.) hervorgeht.

Dieselben Siedepunktsdifferenzen treten auch, vorausgesetzt dass der Druck nicht unter eine halbe Atmosphäre sinkt, bei kleineren und grösseren Drucken als dem Atmosphärendruck auf, oder mit anderen Worten, das von Dalton vermuthete Gesetz, dass allen Substanzen bei gleich weit von ihrem Siedepunkt entfernten Temperaturen eine übereinstimmende Dampftension zukommt, hat bei homologen Substanzen seine Gültigkeit⁷⁾.

In geringerem Grade zeigt sich diese Regelmässigkeit bei den Schmelzpunkten homologer starrer Substanzen. Sehr häufig nimmt auch hier der Schmelzpunkt mit der Zunahme des Molekulargewichtes um CH_2 zu, wie bei den

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Methylalkohol	$\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}$	60 ⁰	
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,5	18,5
Norm. Propylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,5	19
„ Butylalkohol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	117	19,5
„ Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	137	20
„ Hexylalkohol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	157	20

	Formel	Siedepunkt	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	99 ⁰	
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	119	20
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	140	21
Norm. Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	162	22
„ Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	184	22
„ Capronsäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	205	21
„ Oenanthylsäure	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	225	19

höheren Fettsäuren, oder er nimmt ab, wie bei den niedersten Gliedern derselben Reihe, oder er nimmt, wie dies von Baeyer¹⁰⁾ für die Säuren der Oxalsäurereihe nachgewiesen wurde, bei den Gliedern mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, bei den Gliedern mit ungeraden Kohlenstoffatomen dagegen zu.

Auch für das spezifische oder Molekularvolumen flüssiger Substanzen ist eine einfache Beziehung zur Homologie nachgewiesen, insofern als nach Kopp⁹⁾ innerhalb einer homologen Reihe einer Zusammensetzungsdifferenz um $\pm \text{CH}_2$, eine Differenz des Molekularvolumens um ± 22 entspricht, z. B.:

	Formel	Molekular- gewicht	Specif. Volumen	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	46	42	
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60	64	22
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74	86	22
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88	108	22
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102	130	22

Das Gleiche gilt für das molekulare Lichtbrechungsvermögen $\left(\frac{n-1}{d} \cdot M\right)$ homologer Substanzen, welches sich nach den Untersuchungen von Delffs¹¹⁾, Gladstone und Dale¹²⁾, Landolt¹⁴⁾ und Willner¹⁵⁾ dem Mehrgehalt an CH_2 entsprechend um eine ziemlich gleiche Grösse im Mittel 7,6 zunimmt, z. B.:

	Siede- punkt	Specif. Gew. d	Brechungs- index n	Specif. Brechungs- vermögen $\frac{n-1}{d}$	Molekulares Brechungs- vermögen $\frac{n-1}{d} \cdot M$
Methylalkohol	66 ⁰	0,7964	1,32789	0,4117	13,17
Aethylalkohol	78,7	0,8011	1,36054	0,4501	20,70
Propylalkohol	90	0,8042	1,37938	0,4717	28,30
Butylalkohol	107	0,8074	1,39395	0,4879	36,11
Amylalkohol	132	0,8135	1,40573	0,4987	43,89

Ausser den homologen Reihen wurden von Schiel¹⁶⁾ noch sogenannte hemiloge Reihen aufgestellt, welche analoge, in ihrer Zusammensetzung aber um $n\text{C}_2\text{H}_2$ von einander abweichenden Substanzen umfassten, z. B. Methylalkohol

CH_4O und Allylkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; Benzylalkohol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ und Zimmtalkohol $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ u. s. w. Auch Gerhardt unterschied Substanzen, welche bei grosser Aehnlichkeit der Eigenschaften eine grössere Differenz der Zusammensetzung zeigen als die homologen von denselben, und nannte solche Körper isolog, z. B. Alkohol und Phenol, Essigsäure und Benzoësäure, Aldehyd und Bittermandelöl u. s. w. Die Eintheilung organischer Verbindungen in hemiloge oder isologe Reihen hat jedoch niemals rechten Anklang gefunden. C. H.

Homoprotocatechusäure *), Zersetzungsproduct der Homovanillinsäure durch Erhitzen mit Salzsäure.

Homosalicylaldehyd s. unter Kresol.

Homoterephtalsäure, Oxydationsproduct des Propylisopropylbenzol**).

Homotoluylsäure syn. Cumoylsäure s. Bd. II, S. 852.

Homovanillinsäure ***). Aus Aceteugenol entsteht durch Oxydation zuerst Acethomovanillinsäure, und daraus durch Zersetzung mit Natronlauge Homovanillinsäure = $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Homoveratrinsäure = Homodimethylprotocatechusäure = $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ist durch Methylierung von Homovanillinsäure dargestellt †).

Honig. Der Honig ist bekanntlich das Secret der Bienen (*Apis mellifica*), welches aus den Nectarien und Pollen der Blumen stammt. Honig ist wesentlich eine Lösung von verschiedenartigem Zucker in wenig Wasser. In 100 Thln. gutem Honig finden sich 17 bis etwa 20 Proc.; in manchem flüssigen Honig (Cubahonig, Senegalhonig) bis 25 Proc. Wasser. v. Schneider¹⁾ fand in 100 Thln. Honig: 87 Thle. Zucker und 13 Thle. Wasser. Der im Honig enthaltene Zucker ist oft hauptsächlich Dextrose, gemengt mit Levulose, häufig findet sich hauptsächlich Invertzucker (gleiche Aequivalente von Dextrose und Glucose, s. Bd. III, S. 410). Soubeiran²⁾ findet im Honig drei Zuckerarten: Dextrose, einen nach rechts drehenden durch Säuren intervertirbaren Zucker, und eine unkrystallisirbare Levulose. Darüber ob der im Honig enthaltene Zucker nur durch Umwandlung von Rohrzucker entstanden ist, sind die Ansichten verschieden. Nach Röders³⁾ enthält harter Honig von mit Traubenzucker gefütterten Bienen nur Dextrose, er war hart und weniger süss als gewöhnlicher Honig. Heidehonig enthielt dagegen nur Invertzucker, während Cubahonig auch Levulose und Dextrose, letztere aber in überwiegender Menge enthielt.

Mancher Honig ist fast hart, körnig krystallinisch, so dass er sich in Stücke schneiden lässt, die nicht zusammenfliessen; er enthält hauptsächlich Glucose, die sich leicht daraus darstellen lässt (s. S. 401). Anderer Honig ist weich oder flüssig, er enthält besonders Fruchtzucker.

Ausser Zucker und Wasser enthält Honig geringe Mengen fremder Bestandtheile, Stickstoffsubstanzen, Wachs, Farb- und Riechstoffe, und Aschenbestandtheile. Reiner Honig löst sich vollständig in absolutem Alkohol, verschiedene fremde Substanzen bleiben zurück; Erlenmeyer und v. Planta⁴⁾ fanden bei verschiedenen Honigsorten in 100 Thln. wasserfreiem Honig 0,08 bis 0,33 Stickstoff und 0,012 bis 0,88 Phosphorsäure (P_2O_5). Wird Honig mit gleichen Volumen absolutem Alkohol geschüttelt, so bleibt Glucose zurück; Aether fällt aus der alkoholischen Lösung Fruchtzucker; die Aetherlösung mit Kalkwasser geschüttelt giebt an dieses Gerbsäure ab, während Wachs im Aether gelöst und beim Abdampfen zurückbleibt⁵⁾.

Dietrich⁶⁾ brachte eine filtrirte Lösung von 1 Thl. Honig in 3 Thln. Wasser auf den Dialysator; es dialysirten 50 Proc. des Honigs; die Lösung der Krystalloide hinterliess nach dem Abdampfen klaren hellgelben wenig gefärbten Honig von ausserordentlich feinem Geruch und angenehmem Geschmack. Die auf dem Dialysator zurückgebliebene Schleimflocken enthaltende colloïdale Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen Honig, der rein süss aber fade, nicht aromatisch schmeckt.

*) Dt. chem. Ges. 1877, S. 207. — **) Paterno u. Spica, Chem. Centr. 1877, S. 788. — ***) Tiemann u. Nagajosi Nagai, Dt. chem. Ges. 1877, S. 204. — †) Tiemann u. Matsumoto, Dt. chem. Ges. 1878, S. 143.

Honig: 1) Ann. Ch. Pharm. 162, S. 235. — 2) Compt. rend. 28, p. 774; J. pr. Chem. 49, S. 65. — 3) Chem. Centr. 1864, S. 1002. — 4) Ebend. 1874, S. 790. — 5) Scheitz u. Ludwig, Arch. Pharm. [3] 1, S. 423. — 6) Chem. Centr. 1877, S. 318. 7) Ann. ch. phys. [4] 26, p. 362; Jahresber. d. Chem. 1872, S. 851. — 8) Jahresber. d. Chem. 1873, S. 1066. — 9) J. pr. Chem. 71, S. 315. — 10) Ebend. 58, S. 430.

Der reine Honig wird durch freiwilliges Ausfliessen aus den Waben bei gewöhnlicher Temperatur erhalten (Jungfernhonig); er ist kaum oder wenig gefärbt; anderer Honig wird durch Erwärmen und Auspressen erhalten und ist weniger oder mehr dunkel gefärbt. Reiner Honig ist vollkommen neutral, unreiner Honig reagirt oft sauer. Reiner Honig in Wasser gelöst verändert sich äusserst langsam an der Luft; unreiner Honig wird rasch sauer und geht in alkoholische oder saure Gährung über. Gelöster Honig kann leicht in weinige Gährung versetzt werden; man stellt so den Honigwein oder den Meth dar und andere alkoholische Flüssigkeiten; der von den Franzosen als Hydromel bezeichnete Branntwein, wie er in Polen und Russland dargestellt wird, soll durch Gährung von Honig dargestellt werden. Nach Boussingault⁷⁾ bildet sich bei der Gährung von Honig weniger Alkohol und mehr Kohlensäure als dem verschwundenen Zucker entspricht; statt berechneten 193,6 Alkohols und 170 Kohlensäure wurden 177,6 Alkohol und 190 Kohlensäure erhalten.

Honig wird bekanntlich vielfach als solcher verzehrt oder zur Darstellung von Backwerk, als Versüssungsmittel für Liqueure u. s. w. benutzt. Für medicinische Zwecke wird der Honig gereinigt (*Mel depuratum* s. *despumatum*) durch Auflösen in 2 Thln. Wasser, Erhitzen auf 100°, Abschäumen oder Filtriren und Abdampfen zur Syrupsdicke; er ist flüssig mehr oder weniger gefärbt. Rieckher⁸⁾ setzt der Honiglösung vor dem Erhitzen etwas frisch gefälltes Thonerdehydrat zu, zur Abscheidung der fremden Stoffe, Farbstoff, Gerbstoff u. s. w.

Im Honig von *Polybia apicipennis*, der Honigwespe, finden sich zuweilen grosse Krystalle von Rohrzucker (Karsten⁹⁾).

Der Honig der mexikanischen Honigameise ist eine fast reine Lösung von unkrystallisirbarem Fruchtzucker, der im Vacuum getrocknet = $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ist; er enthält eine Spur einer flüchtigen Säure, die Silbersalz reducirt (Wetherill¹⁰⁾).

Honigstein, Mellit, quadratisch, die Krystalle gewöhnlich eine stumpfe quadratische Pyramide P mit den Endkanten = $118^{\circ} 16'$, Seitenkanten = $93^{\circ} 1'$, diese auch combinirt mit $\infty P\infty$, $0P$ (diese bisweilen convex) und $P\infty$, unvollkommen spaltbar parallel P . Ausser krystallisirt auch krystallinisch körnig, Aggregate bildend bis eingesprenzt, selten stalaktitisch, als Ueberzug bis erdig als Anflug. Honiggelb bis gelblichweiss, oder bis röthlichbraun, wachsglänzend in Glasglanz geneigt, halbdurchsichtig bis durchscheinend, wenig spröde, hat gelblichweissen Strich, $H. = 2,0$ bis $2,5$ und spec. Gew. = $1,57$ bis $1,64$. Enthält $1 Al_2O_3$, $3 C_4O_3$ und $18 H_2O$ nach den Analysen des in Braunkohle von Artern in Thüringen¹⁾, des in der Schwarzkohle von Malöwka, Gouvern. Tula in Russland²⁾. Giebt beim Erhitzen Wasser und flüchtige Producte und verkohlt, beim Verbrennen Thonerde als Rückstand. In Säuren und in Kalilauge löslich. Wasser zieht beim Kochen etwas Säure aus. Der weisse krystallinisch-körnige in Kohlen führendem Sandstein der Grünandssteinformation von Walchow in Mähren enthält nach A. Duflos³⁾ mehr Thonerde und weniger Wasser, auch wurde nicht ermittelt, ob die Säure Mellitsäure ist.

Kt.

Honigsteinsäure syn. Mellithsäure.

Honigzucker s. Glucose (Bd. III, S. 399).

Hopëit vom Altenberge bei Aachen, orthorhombisch, $\infty P2$, dessen brachydiagonale Kante = $82^{\circ} 20'$, mit Quer- und Längsflächen, mit der Pyramide P , deren Endkanten = $106^{\circ} 36'$ und $140^{\circ} 0'$ sind, mit $P\infty$ (Endkante = $101^{\circ} 0'$), $0P$ u. a. Gestalten, vollkommen spaltbar nach den Querflächen. Graulichweiss, glasglänzend, auf den Querflächen perlmutterartig, hat $H. = 2,5$ bis $3,0$ und specif. Gew. = $2,76$. Ist löslich in Salz- und Salpetersäure; schmilzt vor dem Löthrohre zur farblosen Kugel, die Flamme grün färbend, giebt mit Soda eine gelbe Schlacke und Zinkbeschlag; mit Kobaltsolution giebt die geschmolzene Probe ein blaues Glas. Nach N. Nordenskiöld*) ist er ein Phosphat von Zinkoxyd mit etwas Cadmium und Wasser.

Kt.

Hopfen; darunter versteht man die weiblichen unbefruchteten Blütenkätzchen oder Dolden der Hopfenpflanze (*Humulus Lupulus* L.), Familie der Urticeen, einer rankenden Pflanze getrennten Geschlechtes; dieselbe wächst wild, wird aber viel-

Honigstein: 1) Klaproth, Dessen Beitr. 3, S. 114; Wöhler, Pogg. Ann. 7, S. 325. — 2) J. v. Iljenkow, Moskau min. Ges. 1859; Kokscharow, Beitr. z. Min. Russl. 2, S. 228. — 3) J. pr. Chem. 38, S. 321.

*) Jahresber. Berz. 1825, S. 198.

fach angebaut; der wild wachsende Hopfen wird aber nur höchst selten benutzt, da derselbe die nutzbaren Bestandtheile des cultivirten Hopfens nur in geringen Mengen enthält. Unter den zarten dachziegelförmigen über einander liegenden Blättchen oder Schuppen der Hopfenkätzchen befinden sich goldgelbe kleine klebrige Körner (Drüsen), die man durch Klopfen und Absieben von den Blüten trennen kann; sie haben den Namen Hopfenmehl oder Lupulin erhalten und sind vorzugsweise reich an den wirksamen Bestandtheilen des Hopfens. Diese sind: ätherisches Oel, das Hopfenöl, welches durch Destillation des Hopfens mit Wasser erhalten werden kann und der Träger des aromatischen Geruchs und Geschmacks des Hopfens ist. Der lufttrockne Hopfen enthält 0,2 bis 0,8 Proc. des Oeles; dasselbe ist gelblich gefärbt, stark nach Hopfen riechend, neutral, schwefelfrei, bitter schmeckend, von 0,91 specif. Gewicht, und zersetzt sich mit schmelzendem Kali in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Kohlensäures und valeriansaures Kali; in Wasser ist es fast unlöslich, ertheilt aber demselben seinen Geruch und Geschmack; es besteht nach Personne¹⁾, ähnlich wie das Valerianöl, aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und Valerol $C_{12}H_{10}O_2$; letzteres geht durch Oxydation in Valeriansäure über, daher haftet dem alten Hopfen der eigenthümliche Geruch dieser Säure an. Nach R. v. Wagner²⁾ ist das Hopfenöl ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen $C_{10}H_{18}O$ und eines sauerstofffreien $C_{10}H_{16}$ Oeles. Balling ist der Ansicht, dass das Hopfenöl die Löslichkeit des Hopfenharzes in der siedenden Bierwürze vermittele, was von Lintner³⁾ widersprochen wird. Ferner enthält der Hopfen etwa 15 Proc. eines durch Alkohol ausziehbaren, in Wasser schwer löslichen Harzes, Hopfenharz, welches sehr bitter schmeckt; enthält das Wasser Salze, Zucker, Gummi, so löst es vom Harze beträchtliche Mengen, daher geht dasselbe in die Bierwürze, wird aber bei der Gährung der Würze zum Theil wieder abgeschieden; es trägt nebst dem Hopfenöle zum langsamen und regelmässigen Verlaufe der Gährung bei. Nach Vlandereen⁴⁾ hat dasselbe die Zusammensetzung $C_{64}H_{70}O_{11} \cdot H_2O$.

Gerbsäure, in den verschiedenen Hopfensorten 2 bis 5 Procent; nach R. v. Wagner⁵⁾ ist sie identisch mit der Gerbsäure des Gelbholzes der Moringerbäure. Etti C.⁶⁾ giebt ihr die Formel $C_{25}H_{24}O_{13}$ und glaubt, dass sie verwandt ist mit der Gerbsäure der Eichenrinde, der Rinde von *China nova* etc. Die Hopfengerbsäure ist für den Brauprocess von Wichtigkeit, weil durch sie der Pflanzenleim aus der Würze entfernt und diese dadurch geklärt wird.

Hopfenbitter⁷⁾, das krystallisirbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol löslich ist, und an der Luft sich leicht verändert. Ausserdem enthält der Hopfen Gummi, Zucker^{7a)}, Bernsteinsäure, Eiweissstoffe etc. und Salze.

Nach V. Griessmayer⁸⁾ sollen im Hopfen, je nach der Sorte, ein oder zwei Alkaloïde enthalten sein, nämlich ein flüssiges oder vielleicht festes und krystallisirendes aber mit Wasserdämpfen destillirbares (er nennt dasselbe Lupulin), und ein gasförmiges aber in Wasser lösliches: Trimethylamin. Personne¹⁾ und F. L. Winkler⁹⁾ fanden, dass bei der Destillation des Lupulins (Hopfenmehl) mit Wasser Valeriansäure übergeht.

Hopfen: 1) Compt. rend. 38, p. 309; Jahresber. d. Chem. 1854, S. 653. — 2) J. pr. Chem. 58, S. 351; Jahresber. d. Chem. 1853, S. 515. — 3) Dingl. pol. J. 218, S. 268; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 1134. — 4) Jahresber. d. Chem. 1858, S. 448. — 5) Dingl. pol. J. 154, S. 65; Jahresber. d. Chem. 1859, S. 525. — 6) Ann. Ch. Pharm. 180, S. 223; Jahresber. d. Chem. 1876, S. 904. — 7) Lermer, J. pr. Chem. 101, S. 137; Jahresber. d. Chem. 1867, S. 942. — 7a) Griessmayer, Bayer. Bierbrauer 1872, S. 14. — 8) Dingl. pol. J. 212, S. 67. — 9) Jahresber. d. Chem. 1861, S. 778. — 10) J. pr. Chem. 94, S. 385; Jahresber. d. Chem. 1865, S. 636. — 11) Jahresber. d. Chem. 1847, S. 1072; 1849, S. 679; 1850, S. 671. — 12) J. pr. Chem. 44, S. 124. — 13) Chem. Centr. 1870, S. 180; Wagner's Jahresber. 1870, S. 459. — 14) Chem. Centr. 1865, S. 32; Jahresber. d. Chem. 1864, S. 609. — 15) Würt. Wochbl. f. Forst- u. Landw. 1865, No. 23; Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1865, S. 406. — 16) Wagner's technol. Jahresber. 1859, S. 425; Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1859, S. 260; 1861, S. 428. — 17) Jahresber. d. Chem. 1875, S. 1133. — 18) Dingl. pol. J. 209, S. 227; Zeitschr. anal. Chem. 1874, S. 80. — 19) Dingl. pol. J. 215, S. 283; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 992. — 20) Bierbrauerei etc. von Otto etc., Braunschweig 1865. — 21) Dingl. pol. J. 198, S. 182; Polytechn. Centr. 1870, S. 717; Wagner's technol. Jahresber. 1870, S. 461. — 22) Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1878, S. 25. — 23) Dingl. pol. J. 207, S. 430; Chem. Centralbl. 1873, S. 105. — 24) Die Bierbrauerei von Balling, 2; Handb. d. Bierbrauerei, von Ladislaus v. Wagner, 1. — 25) Knapp's Lehrb. chem. Techn. 1. Aufl. 2, S. 330.

Lermer¹⁴⁾ fand in bei 100⁰ getrocknetem Hopfen 8 Proc. Asche; Analysen von Hopfenasche wurden ausgeführt von C. G. Wheeler¹⁰⁾, Way und Ogston¹¹⁾, H. Watts¹²⁾, M. Siewert¹³⁾ und Lermer; nach Lermer enthält sie: 17,1 Kali, 4,0 Natron, 3,8 Chlornatrium, 12,0 Kalk, 5,6 Magnesia, 0,7 Thonerde, 2,1 Eisenoxyd, 4,6 Schwefelsäure, 15,1 Phosphorsäure, 23,1 Kieselsäure, 11,2 Kohlen-säure.

Man unterscheidet zwei Hauptarten von Hopfen, röthlichgelben (rothen) und grünlichgelben (grünen). Der erstere wird in Ansehung seiner Güte dem letzteren vorgezogen, indem er mehr ätherisches Oel und Harz enthält und einen angenehmeren Geruch besitzt. Uebrigens hängt die Güte des Hopfens sehr von klimatischen Verhältnissen, dem Boden, Culturort und der Witterung des Jahres ab, vorzüglich aber auch von der Sorgfalt, womit er geerntet, getrocknet und aufbewahrt wird; derselbe wird geerntet, wenn die Schuppen anfangen gelblich zu werden und sich unter denselben das Hopfenmehl zeigt; erntet man zu früh, so ist nur wenig Lupulin vorhanden, lässt man ihn zu lange hängen, so fällt das Hopfenmehl aus; der beste Hopfen ist der, welcher feste und geschlossene Dolden hat, viel Hopfenmehl enthält und einen starken aber feinen aromatischen Geruch entwickelt. Nach dem Einsammeln muss der Hopfen schnell getrocknet werden, was theils durch dünnes Ausbreiten an der Luft oder noch besser in eigenen Trockenanstalten, Hopfendarren¹⁵⁾, geschieht; sonst erhitzt er sich im Haufen und wird leicht schimmelig. Aber selbst der getrocknete und gedarrte Hopfen verliert, wenn er locker aufgeschüttet aufbewahrt wird, bald das feine Aroma, indem das Hopfenöl durch die Einwirkung der Luft eine Veränderung erleidet; in Folge dessen nimmt die Qualität des Hopfens rasch ab, und derselbe nimmt einen eigenthümlichen Käsegeruch an. Daher muss der trockne Hopfen zur Abhaltung der Luft durch Pressen möglichst gedichtet und gut verpackt werden. Für den Handel presst man daher den getrockneten oder gedarrten Hopfen, auch um das Volumen zu vermindern, in Säcke aus grobem Leinen; wegen der harzigen klebenden Beschaffenheit geht der Hopfen leicht zu einer dichten Masse zusammen, die das Volumen behält, was ihr durch Pressen gegeben; besser wird der Hopfen dann noch vor Luft und Feuchtigkeit geschützt, wenn man die Säcke mit Papier überklebt und letzteres lackirt.

Ein sehr wirksames und häufig angewendetes Verfahren zum Conserviren des Hopfens ist das Schwefeln desselben; dadurch wird dem Hopfen schwefelige Säure zugeführt, welche sein Verderben verhindert. Das Schwefeln geschieht auf die Art, dass man den Hopfen auf eine Darre bringt, und unter derselben Schwefel verbrennt, auf 100 kg Hopfen 1 bis 2 kg Schwefel; der geschwefelte Hopfen wird dann gedarrt und in Säcke gepresst. Früher glaubte man, dass durch das Schwefeln dem Hopfen schädliche Eigenschaften mitgetheilt würden; Liebig¹⁶⁾ hat aber auf das entschiedenste das Unrichtige dieser Ansicht dargelegt, vorausgesetzt dass man reinen arsenikfreien Schwefel verwendet. Auch die Annahme mancher Chemiker wie Schwarz¹⁷⁾ etc., dass durch das Schwefeln das Hopfenöl in Baldriansäure umgeändert und die Löslichkeit des Harzes in der Bierwürze vermindert würde, ist nicht stichhaltig, indem Versuche¹⁶⁾ ergeben haben, dass geschwefelter gedarrter gepresster und in einem Blechkasten zwei Jahre aufbewahrter Hopfen zum Brauen von Lagerbieren ebenso gut verwendet werden kann wie neuer Hopfen. Das Schwefeln des Hopfens bewirkt nach Lintner, dass derselbe sein Vegetationswasser leichter verliert, d. h. dass sein Wasserbindungsvermögen ein anderes wird; zugleich verbindet sich die schwefelige Säure mit gewissen leicht zersetzlichen Bestandtheilen des Hopfens, und verhindert dadurch deren Zersetzung. Das Schwefeln wird aber häufig auch zu betrügerischen Zwecken angewendet, nämlich zum Bleichen des alten Hopfens, der dadurch die frische Farbe des jüngeren Hopfens wieder erhält und mit diesem gemengt leichter in den Handel gebracht werden kann. Um geschwefelten Hopfen zu erkennen, dient die Methode von Heidenreich; man übergießt eine Probe des Hopfens mit destillirtem Wasser, giesst nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab in einen Glaskolben, bringt ein Stückchen Zinklech und reine Salzsäure hinzu, setzt einen Stöpsel mit einem gebogenen Glasrohre auf, und leitet das sich entwickelnde Gas in eine Lösung von basisch essigsaurem Blei; war der Hopfen geschwefelt, so verursacht das entwickelte Gas eine Bildung von Schwefelblei. Nach R. v. Wagner leitet man das Gas in eine verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium, welcher man etwas Kalilauge zugesetzt hat, worin dann die geringste Spur Schwefelwasserstoff eine violette Färbung hervorbringt. Da das Zink häufig schwefelhaltig ist, wurde von W. Griessmayer¹⁸⁾ statt des Zinks Natriumamalgam, und von Vogel¹⁹⁾ Cadmium, Magnesium oder Aluminium in Vorschlag gebracht. Die schwefelige Säure ist einige Monate nach dem Schwefeln nicht mehr in dem Hopfen zu erkennen,

weil sich dieselbe theils verflüchtigt, theils in Schwefelsäure verwandelt. In diesem Falle empfiehlt Fr. Jul. Otto²⁰⁾ die Prüfung auf freie Schwefelsäure.

In Amerika, wo aller Hopfen geschwefelt wird, hat man Versuche angestellt, den geschwefelten und in Ballen stark gepressten Hopfen in trocknen und kalten (etwa 4⁰ bis 5⁰) mit galvanisirtem Eisenblech ausgeschlagenen Räumen unter oberirdischen Eiskellern mehrere Jahre lang aufzubewahren; die Resultate waren günstig, indem das Aussehen und das Aroma des so conservirten Hopfens dem von frischem Hopfen gleich waren²¹⁾.

F. G. Rietsch empfahl, den frisch geernteten Hopfen, um ihn zu trocknen, in Malzstärkesyrup einzurühren und ihn so gleichsam einzuhüllen.

Um sich theils von den Schwankungen der Hopfenpreise und der Hopfenernte unabhängig zu machen, theils um dem Biere das ätherische Hopfenöl vollständiger zu erhalten, hat schon Gehlen vor 70 Jahren den Vorschlag gemacht, aus dem Hopfen gleich nach dessen Ernte Hopfenöl und Hopfenextract zu bereiten, und diese beiden Substanzen, welche die wesentlichen Bestandtheile des Hopfens enthalten und sich Jahre lang unverändert aufbewahren lassen, statt des Hopfens in Substanz zur Biererzeugung anzuwenden. Seitdem wurden ähnliche Vorschläge wiederholt gemacht von Redtenbacher²⁵⁾, Breithaupt²²⁾, Sealey, Griessmayer²³⁾ u. A., ohne dass Denselben eine Folge gegeben wurde²⁴⁾. Der Hopfen dient in der Bierbrauerei als Zusatz zum Biere, um diesem zunächst eine grössere Haltbarkeit zu geben, indem das Hopfenöl und Hopfenharz den zu raschen Gährungsprocess, namentlich die Nachgährung, deren Dauer die Haltbarkeit des Bieres bedingt, verzögert; zugleich werden durch die Gerbsäure aus dem Biere Stoffe abgeschieden, welche die Haltbarkeit des Bieres sehr beeinträchtigen. Ferner macht der Hopfen das Bier für die Gesundheit zuträglicher und für den Genuss angenehmer, indem er durch seine bitteren Stoffe theils eine grössere Thätigkeit des Magens und dadurch eine Erwärmung desselben verursacht, theils den zu süssen Geschmack verdeckt und dem Biere ein angenehmes Aroma ertheilt. In dieser Beziehung kann der Hopfen durch keine andere Substanz ersetzt werden.

Fr.

Horbachit ist nickelhaltiger Pyrrhotin von Horbach in Baden.

Hordeïn nannte Proust einen dem Stärkmehl der Gerste beigemengten Körper, nach Ritthausen vielleicht Glutencasein.

Hordeïnsäure nennt Beckmann*) eine bei der Destillation von Gerste mit Schwefelsäure und Wasser erhaltene, bei 60⁰ schmelzende Fettsäure C₁₂H₂₄O₂, danach isomer aber nicht identisch mit Laurostearinsäure (bei 44⁰ schmelzend).

Horn s. Horngewebe.

Hornblei syn. Phosgenit; **Hornblende** syn. Amphibol; **Hornerz** syn. Kerargyrit; **Hornkobalt** ist Asbolan; **Hornmangan** ist kieseliger dichter Rhodonit von Elbingerode am Harz; **Hornquecksilber** syn. Kalomel; **Hornsilber** syn. Kerargyrit; **Hornstein** s. Quarz.

Hornfisch. Die Galle des Hornfisches (*Bellone vulgaris*) enthält vorwaltend Taurocholsäure (Otto**). Aus dem Fleische des Hornfisches erhielt Limpricht***) eine Säure, deren Barytsalz C₁₀H₁₄N₄O₁₁.Ba im Ansehen dem inosinsauren Salz ähnlich war, aber andere Zusammensetzung zeigt.

Horngewebe, Epidermis, Federn, Fischbein, Haare, Hörner, Hufen, Klauen, Nägel, Schildpatt, Wolle u. a. m. zeigen im allgemeinen gegen Reagentien ein übereinstimmendes Verhalten, unterscheiden sich aber von einander nicht unwesentlich durch ihre Zusammensetzung insbesondere durch den Schwefelgehalt. Die Horngebilde sind in kaltem und heissem Wasser unlöslich; kochendes Wasser entzieht ihnen keinen Leim; beim längeren Erhitzen mit Wasser auf 200⁰ werden dieselben zum grösseren Theil in lösliche Producte unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff übergeführt. In Alkalien quellen sie stark und lösen sich allmähig auf. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure quellen sie wenig, beim längeren Kochen mit diesen Säuren zerfallen sie in die Zersetzungsproducte der Eiweisskörper¹⁾: Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Ammoniak etc.

*) J. pr. Chem. 66, S. 52. — **) Ann. Ch. Pharm. 145, S. 352. — ***) Ebend. 133, S. 303.

Horngewebe: 1) Hinterberger, Ann. Ch. Pharm. 71, S. 70; Piria, Ebend. 82, S. 251. — 2) Horbaczewski, Wien. Acad. Ber. 80, 2. Abthl. — 3) Compt. rend. 86,

Beim Erwärmen mit Salpetersäure färben sie sich gelb, und geben mit Milon's Reagens Rothfärbung.

Hornspähne liefern beim längeren Kochen mit Salzsäure (unter Zusatz von Zinnchlorür) 3 bis 4 Proc. Tyrosin, 16 bis 18 Proc. Glutaminsäure, circa 15 Proc. Leucin (ungereinigt), sehr geringe Mengen von Asparaginsäure²⁾. Aus Menschenhaaren erhielt Horbaczewski²⁾ ungefähr 15 Proc. Glutaminsäure, 3 Proc. Tyrosin, 14 Proc. Leucin und weniger als 0,1 Proc. Asparaginsäure²⁾.

Beim Erhitzen von Wolle mit dem 3- bis 4fachen Gewichte Barythydrat und Wasser auf 150⁰ bis 180⁰ erhielt Schützenberger³⁾ 5,2 bis 5,3 Proc. Stickstoff in Form von Ammoniak, 4,2 bis 4,3 Proc. Kohlensäure, 5,6 bis 5,7 Proc. Oxalsäure, 3,1 bis 3,2 Proc. Essigsäure, 1 bis 1,5 Proc. Pyrryl und andere flüchtige Producte, 12 bis 15 Proc. Capronsäureleucin (C₆H₁₃NO₂) und Capronsäureleucein (C₆H₁₁NO₂), 3,2 Proc. Tyrosin, ferner Leucine (C_nH_{2n+1}NO₂) und Leuceine (C_nH_{2n-1}NO₂) der Valeriansäure, Buttersäure und Propionsäure. Bei der Zersetzung der menschlichen Haare mit Barythydrat fand Schützenberger dieselben Producte wie bei der Wolle, aber mehr Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure als bei dieser.

Der Wassergehalt der lufttrocknen Horngewebe des menschlichen Körpers ist nach Z. Moleschott⁴⁾ im Sommer erheblich grösser als im Winter; beim Trocknen bis zu 120⁰ verloren Kopfhare 13,14, Barthaare 12,83, Nägel 13,74 Proc. Wasser.

Durch Alkohol und Aether werden den Horngeweben verschiedene Mengen von Fett entzogen; die Haare vom Menschen und verschiedenen Thieren enthalten nach v. Bibra 0,023 bis 4,43 Proc. Fett; Ochsenhorn lieferte 2,1, Büffelhorn 0,22 Proc. Fett⁵⁾. Analysen der mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigten Horngebilde ergaben folgende Werthe:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel
Epidermis von der Fusssohle des Menschen (Mulder ⁶⁾)	50,28	6,76	17,21	25,01	0,74
Federfahnen (Scherer ⁸⁾)	50,43	7,11	16,68	24,77	
Federspahlen (Scherer ⁸⁾)	52,42	7,21	17,89	22,46	
Fischbein (v. Kerckhoff ⁶⁾)	51,86	6,87	15,7	21,97	3,60
Haare von Menschen (v. Laer ⁷⁾)	50,60	6,36	17,14	20,85	5,00
Horn vom Rind (Tilanus ⁶⁾)	51,03	6,80	16,24	22,51	3,42
Hufen vom Pferd (Mulder ⁶⁾)	51,41	6,96	17,46	19,49	4,23
Nägel (Mulder ⁶⁾)	51,00	6,94	17,51	21,75	2,80
Schildpatt (Mulder ⁶⁾)	54,89	6,56	16,77	19,56	2,22
Wolle vom Schaf (Schützenberger ³⁾)	50,0	7,0	17,7	22,0	3,1

Der Schwefelgehalt der Horngebilde ist sehr wechselnd; er gehört nach Hoppe-Seyler wahrscheinlich einem Umwandlungsproducte oder einer secundären Ablagerung an. Haare und Nägel liefern beim Erhitzen mit Barythydrat auf 120⁰ eine ihrem Schwefelgehalte fast entsprechende Menge vom Bariumsulfhydrat⁶⁾. Am bedeutendsten ist der Schwefelgehalt der menschlichen Haare; v. Bibra fand ihn im Mittel von 46 Bestimmungen zu 4,83 Proc. (3,92 bis 8,23), am meisten Schwefel enthielten die rothen Haare eines Mannes (7,77 bis 8,23 Proc.).

Der Schwefelgehalt des Horns nimmt allmählig ab, wenn dasselbe zerkleinert an feuchter Luft liegt. Hornspähne gehen in Berührung mit Fäulnissfermenten und Wasser ziemlich leicht in Fäulniss über und liefern dabei neben Indol und Skatol sehr erhebliche Mengen Phenol, α-Toluylsäure und die Zersetzungsproducte, welche aus faulendem Eiweiss erhalten werden¹¹⁾.

Die Asche der Horngewebe besteht im wesentlichen aus den Sulfaten von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, geringen Mengen Phosphaten und Carbonaten, Spuren von Chlor und Eisen⁹⁾. v. Bibra⁶⁾ erhielt aus Horn 0,7 bis 2,9 Proc., aus Haaren vom Menschen 0,8 bis 4,09 Proc., aus Wolle

p. 767. — ⁴⁾ Jahresber. Thierchem. 1878, S. 288. — ⁵⁾ v. Bibra, Ann. Ch. Pharm. 96, S. 289. — ⁶⁾ Hoppe-Seyler, Physiolog. Chem. Berlin 1877, I, S. 90. — ⁷⁾ v. Laer, Ann. Ch. Pharm. 45, S. 174. — ⁸⁾ Scherer, Ebend. 40, S. 53. — ⁹⁾ Jahresber. d. Chem. 1859, S. 623. — ¹⁰⁾ v. Gorp-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. 4. Aufl. Braunschweig 1878, S. 660. — ¹¹⁾ E. Salkowski, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 420.

0,8 Proc. Asche. Horbaczewski²⁾ fand den Aschengehalt von Horn, das mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt war, zu 0,13 bis 0,61 Proc. Asche. Nach Baudrimont⁹⁾ geben die blonden menschlichen Haare die grösste Menge Asche (0,474 Proc.), die weissen und braunen die geringste (0,226 und 0,258 Proc.). v. Gorup-Besanez¹⁰⁾ fand in den Haaren verschiedener Thiere 0,11 bis 0,57 Proc., in den Federn von Vögeln 0,23 bis 1,98 Proc. Kieselsäure. Der Kieselsäuregehalt der Federn soll nach diesem Autor in einer gewissen Beziehung zum Futter und zum Alter der Thiere stehen. *Bn.*

Hornmetalle nannten die alten Chemiker eine Reihe Chlormetalle, die einen gewissen Grad der Weichheit und Zähigkeit haben und durchscheinend sind wie Horn, so das geschmolzene Silberchlorid und Bleichlorid wie das sublimirte Quecksilberchlorür. Die Mineralogen nennen die natürlich vorkommenden Chloride von Silber, Quecksilber und Blei Hornsilber u. s. w. *Fg.*

Hortonit ist eine steatitische Pseudomorphose nach Augit aus Orange County in New-York.

Hortonolith syn. Hyalosiderit.

Hottonia. *H. palustris* giebt trocken 16,7 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln.: 8,3 Kali, 3,2 Natron, 21,3 Kalk, 3,9 Magnesia, 1,8 Eisenoxyd, 1,7 Manganoxyd, 7,0 Schwefelsäure, 18,6 Kieselsäure, 21,3 Kohlensäure, 2,9 Phosphorsäure, 8,9 Chlornatrium. *Fg.*

Houghtit von Sommerville in New-York, scheint ein dem Völeknerit ähnliches Zersetzungsproduct des Spinell zu sein, welches kleine weisse bis graue Knollen und Octaëder bildet und nach Johnston*) 23,9 Thonerde, 43,8 Magnesia, 26,5 Wasser und 5,8 Kohlensäure enthält. *Kt.*

Hovit aus den Steinbrüchen von Hove bei Brighton in England, erdig, ein Gemenge von Kollyrit und Hydrargillit mit Kalkcarbonat, jedoch nach den Analysen von H. und G. Gladstone¹⁾ mehr Kohlensäure enthaltend als zu CaO·CO₂ erforderlich ist, daher ein Carbonat von Thonerde vermuthet wurde, dessen Ermittlung bei den schwankenden Verhältnissen zweifelhaft ist. *Kt.*

Howardit nennt G. Rose²⁾ ein in manchen Steinmeteoriten enthaltenes feinkörniges, meistens grünlichweisses Mineral, wie es scheint ein Gemenge von Olivin und Anorthit, Shepard³⁾ nannte so ein Mineral, das sich häufig in Meteorsteinen findet, wie es scheint ein Magnesium-Eisenoxydul-Silicat.

Howlit s. Sideroborocalcit.

Huanokin von Erdmann⁴⁾ ist nach Gössmann und de Vrij = Cinchonin.

Huantajayit von Huantajaya im südlichen Peru, auf ochrigem Gestein aufgewachsene kleine Krystalle $\infty O \infty$ zum Theil mit O, farblos, hat H. = 2 und enthält nach Raymond⁵⁾ 89 Chlornatrium und 11 Chlorsilber. Ist in sehr wenig Wasser löslich, bei Zusatz von mehr Wasser entsteht ein Niederschlag von körnigem Chlorsilber. Giebt vor dem Löthrohre auf Kohle in der Reductionsflamme ein Silberkorn. *Kt.*

Huascolit von Huasco in Chile ist mit Sphalerit gemengter Galenit.

Hudsonit von Monroe in New-York, krystallinisch, prismatisch spaltbar unter 124⁰, grünlichschwarz, perlmutterglänzend, undurchsichtig. Vor dem Löthrohre leicht unter Aufwallen zu schwarzem magnetischen Glase schmelzbar. Nach Beck⁶⁾, Brewer⁷⁾, Smith und Brush⁸⁾ ein thonerdehaltiger Amphibol mit wesentlichem Eisen- und Kalkgehalt, auch etwas K₂O und Na₂O enthaltend. *Kt.*

Hübnerit aus dem Entreprise- und Eriegange im Mamothdistrict, südwestlich von Austin in Nevada auf Gängen in Thonschiefer; krystallisirt orthorhombisch, ∞P , dessen brachydiagonale Kante = 105⁰, mit Längs- und Querflächen, Pyramiden u. s. w. auch stengelig und blätterig, vollkommen spaltbar nach den Längs-, unvollkommen nach den Querflächen und hat unebenen Bruch. Bräunlichroth bis bräunlichschwarz, wachsglänzend, auf den vollkommenen Spaltungsflächen diamantartig,

*) Sill. Am. J. [2] 12, p. 361. — ¹⁾ Phil. Mag. 23, p. 461. — ²⁾ Pogg. Ann. 124, S. 193. — ³⁾ Sill. Am. J. [2] 6, p. 251; Jahresber. d. Chem. 1848, S. 1312. — ⁴⁾ S. Bd. II, S. 707. — ⁵⁾ N. Jahrb. f. Min. 1874, S. 174. — ⁶⁾ Dessen Min. N. Y. 1842, S. 405. — ⁷⁾ Liebig-Kopp's Jahresber. 1850, S. 712. — ⁸⁾ Sill. Am. J. [2] 16, p. 369.

durchscheinend bis undurchsichtig, hat $H. = 4,5$ und specif. Gew. $= 7,9$. $MnO \cdot WO_3$ nach den Analysen von Riotte und Hübner^{*)}, zeigt vor dem Löthrohre Reactionen auf Mangan und Wolfram. In Salzsäure unvollständig löslich; der gelbe Rückstand ist in Ammoniak fast vollständig löslich. Kt.

Hüttenrauch syn. Arsenige Säure s. Bd. I, S. 777.

Humboldtith syn. Melilith; **Humboldtin** syn. Oxalit; **Humboldtit** syn. Datolith.

Humin, Huminsäure s. Humus.

Huminsalpetersäure s. S. 713.

Humit s. Chondroit.

Humopinsäure s. unter Narcotin.

Humus, Humussubstanzen. Humin, Huminsäure oder Humussäure. Mit diesem gemeinsamen Namen bezeichnet man ursprünglich die bei der Fäulniß oder Verwesung vieler organischer Substanzen, besonders abgestorbener Pflanzen und Pflanzentheile entstehenden braunen oder schwarzen Producte, welche mit verwitterten oder angeschwemmten Gesteinsarten gemengt die pflanzentragende Schichte der Erdoberfläche bilden¹⁾. Besonders reichlich finden wir dieselben daher im Torfe^{1) 9) 10) 11)}, in der Braunkohle¹²⁾, in der Dammerde^{2) 3) 4) 5)}, im Dünger, in faulem Holze^{6) 7) 8)}, in vielen Baumrinden und anderen vermoderten Pflanzentheilen^{1) 13) 14) 15)} sowie daraus abstammenden Mineralien¹⁶⁾, wie Dopplerit, Pigotit¹⁷⁾; in vielen Quellwässern und ihren ockerartigen Absätzen und ähnlich entstandenen Eisenerzen^{1) 18) 19) 20) 21)}; auch der menschliche und thierische Harn sowie der Guano²²⁾ enthält Humussubstanzen, und ebenso gehören die beim Eindampfen vieler Pflanzenextracte durch Einwirkung der Luft sich bildenden Absatzmaterien¹⁾, manche bei der unvollständigen Verbrennung entstehenden und daher aus dem Russ ausziehbaren Producte (Braconnot¹⁾ unter diese Kategorie. Humusartige Substanzen nennt man ferner alle jene braunen unkrystallisirbaren chemisch nicht weiter definirbaren Körper, wie sie bei den verschiedensten Reactionen, bei der Einwirkung von Säuren^{23) 24) 25)} oder Alkalien auf Zucker, Gummi, Pflanzenfaser, Eiweiss etc., beim Behandeln von Weingeist mit concentrirter Schwefelsäure²⁶⁾, beim Erhitzen der Chlornitrobenzole mit Natrium²⁷⁾ oder von Chloroform²⁸⁾, Tetrachlorkohlenstoff²⁹⁾ mit weingeistigem Alkali (s. d. Art. Aethylsäure Bd. I, S. 102), beim Behandeln von Kohle mit Kalihydrat³¹⁾ oder Salpetersäure (Berzelius), bei der Zersetzung von Kohlenoxydkalium durch Wasser¹⁾, beim Erhitzen

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 24, S. 370.

Humus: 1) Aeltere Literatur s. Gmelin, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl. 4, Abthl. 2, S. 1854. — 2) Soubeiran, J. pr. Chem. 50, S. 291; Jahresber. d. Chem. 1850, S. 651. — 3) Blondeau, Compt. rend. 57, p. 414; Chem. Centr. 1864, S. 252. — 4) Verdeil u. Risler, Compt. rend. 35, p. 95; Jahresber. 1852, S. 786. — 5) Risler, Jahresber. 1858, S. 507. — 6) Berzelius, Pogg. Ann. 29, S. 262. — 7) Winckler, Jahresber. 1850, S. 392. — 8) Lettenmayer u. Liebermann, Dt. chem. Ges. 1874, S. 897. — 9) Reinsch, J. pr. Chem. 24, S. 274. — 10) Wackenroder, J. pr. Chem. 24, S. 22. — 11) Gregory, Ann. Ch. Pharm. 61, S. 365. — 12) Reinsch, J. pr. Chem. 19, S. 478. — 13) Gräger, Ann. Ch. Pharm. 8, S. 67. — 14) Lucas, Ann. Ch. Pharm. 37, S. 90. — 15) Knop, Pharm. Centr. 1851, S. 648. — 16) Schrötter, Jahresber. 1849, S. 781. — 17) Johnston, J. pr. Chem. 22, S. 182. — 18) Döbereiner, J. pr. Chem. 1, S. 113. — 19) Salm-Horstmar, Pogg. Ann. 54, S. 254. — 20) Nöggerath u. Mohr, Ann. Ch. Pharm. 25, S. 93. — 21) Phipson, Compt. rend. 52, p. 975; Jahresber. 1861, S. 976. — 22) v. Bibra, Ann. Ch. Pharm. 53, S. 109. — 23) Boullay, Pogg. Ann. 20, S. 63. — 24) Malaguti, Ann. ch. phys. [2] 59, p. 413. — 25) Mulder, J. pr. Chem. 21, S. 203, 354; 32, S. 331. — 26) Gmel.-Kraut, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. 1, S. 581. — 27) Hofmann u. Geyger, Dt. chem. Ges. 1872, S. 915. — 28) Hardy, Compt. rend. 54, p. 470; Chem. Centr. 1862, S. 672. — 29) Berthelot, Ann. ch. phys. [3] 54, p. 87; Ann. Ch. Pharm. 109, S. 121. — 30) Dragendorff, Chem. Centr. 1861, S. 865. — 31) Millon, Compt. rend. 51, p. 249; Jahresber. 1860, S. 68. — 32) Dt. chem. Ges. 1873, S. 746. — 33) Dt. chem. Ges. 1871, S. 949. — 34) Simon, Jahresber. 1875, S. 822. — 35) Hermann, J. pr. Chem. 22, S. 65; 23, S. 375; 25, S. 189; 27, S. 165; 34, S. 156. — 36) Detmer, Jahresber. 1873, S. 844. — 37) P. Thenard, Compt. rend. 83, p. 375; Jahresber. 1876, S. 878. — 38) Pagel, Dingl. pol. J. 225, S. 308. — 39) Eichhorn, Jahresber. 1877, S. 1172. — 40) Senft, Dingl. pol. J. 223, S. 648. — 41) Herz, Rep. Pharm. [3] 10, S. 496.

von Phosphor mit Natriumcarbonat³⁰⁾ und bei einer ganzen Reihe ähnlicher Reactionen erhalten werden.

Ob alle diese auf so verschiedenartige Weise gebildeten Substanzen identisch oder auch nur ähnlich zusammengesetzt sind, dürfte mehr als zweifelhaft erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist nur in den wenigsten Fällen genauer festgestellt, und gewöhnlich genügen rein äusserliche Merkmale wie Farbe, Löslichkeit zu einer Verleihung des Prädicats „humusartig“. So weit bis jetzt die Untersuchungen reichen, scheinen wenigstens die aus den Kohlehydraten durch die verschiedensten Prozesse gewonnenen Humussubstanzen in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zu besitzen, was bei der ähnlichen Constitution der Muttersubstanzen nichts auffallendes besitzt. Ein wesentlicher Unterschied dürfte sich jedoch zwischen den aus stickstofffreiem und stickstoffhaltigem Material gewonnenen Humussubstanzen insofern ergeben, als die ersteren gewöhnlich als stickstofffrei, die letzteren als stickstoffhaltig angenommen werden müssen, wenn nicht die schon von Hermann³⁵⁾ und in neuester Zeit wieder von Simon³⁴⁾ aufgestellte Behauptung, dass die Humussubstanzen bei ihrer Bildung Stickstoff aus der Luft absorbiren und zu einem integrirenden Bestandtheil der Verbindung verdichten, sich begründet erweist.

Der von Mulder gemachte Versuch, diesen Unterschied dadurch zu beseitigen, dass man den Stickstoff in der Form von Ammoniak darin annimmt und die stickstoffhaltigen Humussubstanzen als Ammoniumverbindungen der stickstofffreien betrachtet, erscheint, wenn man berücksichtigt, dass dieselben dieses Ammoniak weder bei Behandlung mit Alkalien, noch mit Säuren verlieren, zu gewagt, um erstliche Beachtung zu verdienen. Dagegen muss hier die Beobachtung von V. Meyer und Michler³²⁾ erwähnt werden, dass die Diazoxybenzoesäure das Reductionsproduct der Dinitrobenzoesäure ein schwarzer der Humussubstanzen sehr ähnlich sich verhaltender Körper ist, da sich daraus für eine gewisse Klasse von Humuskörpern eine den Azoverbindungen entsprechende Constitution ergibt, wie dies auch schon von Emmerling und Jakobsen³³⁾ für die aus Cyan erhaltenen Ulminsubstanzen (Hydrazulmin, Hydrazulminsäure und Azulminsäure s. u. Cyan und Cyanwasserstoff Bd. II, S. 858, 859, 897 und Bd. I, S. 935) theilweise angenommen wird.

Die bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Zucker, Gummi, Stärke etc. entstehenden Humussubstanzen wurden zuerst von Boullay²³⁾ und Malaguti²⁴⁾ und dann namentlich von Mulder²⁵⁾ näher untersucht. Der Erstere bezeichnete die durch Kochen des Rohrzuckers mit Säuren entstehende braune Substanz als Ulminsäure, ohne jedoch wie es scheint ein einheitliches Product in Händen gehabt zu haben; Malaguti fand dann, dass neben der Ulminsäure, welcher er die Formel $C_{12}H_{12}O_6$ beilegte, noch ein damit isomerer nicht saurer Körper, Ulmin entsteht, in welchem letzteren auch die Ulminsäure bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren übergeht. Die Ausbeute an Ulminsäure ist daher um so grösser, je schneller man dieselbe nach ihrer Bildung der weiteren Einwirkung der verdünnten Säure entzieht. Das gleichzeitige Auftreten der Ameisensäure hält er für eine Folge der oxydirenden Einwirkung des Luftsauerstoffs. Nach Mulder gehen bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Zucker u. s. w. zwei ganz verschiedene Prozesse neben her. Nach dem einen bildet sich unter Wasserabspaltung hauptsächlich Glucinsäure (s. S. 406); nach dem anderen entstehen humusartige Substanzen, Wasser und Ameisensäure, welche nicht erst auf Kosten des Luftsauerstoffs, sondern auch bei Abschluss desselben in einer Stickstoffatmosphäre auftreten soll. Der ersteren Zersetzung unterliegt zunächst die Hauptmasse des Zuckers, wie denn sogar bei der Einwirkung der Säure im luftleeren Raum die Bildung von Humuskörpern fast ganz vermieden werden soll; je stärker jedoch die Mischung erhitzt wird, um so reichlicher bilden sich dieselben. Auch die Einwirkung der Luft sowie die Concentration der Säure ist von Einfluss darauf. Obgleich, wie aus der Bildung von Humussubstanzen bei Abwesenheit von Sauerstoff hervorgeht, dieser nicht absolut nothwendig zur Bildung derselben ist, so wirkt seine Gegenwart doch befördernd ein und das gleiche ist der Fall, wenn die angewandte Säure eine stärkere ist. Bei Abschluss der Luft bilden sich zunächst braune Ulminkörper, welche durch Behandeln mit Kalilauge oder Ammoniak in „Ulmin $C_{40}H_{32}O_{14}$ und Ulminsäure $C_{40}H_{30}O_{13}$ “ getrennt werden. Wirkt jedoch Sauerstoff ein, so sollen sie unter Verlust von Wasserstoff in schwarze Huminkörper „Humine $C_{40}H_{30}O_{15}$ und Huminsäure $C_{40}H_{26}O_{13}$ “ übergehen.

Aus den zur Begründung dieser Formeln und zur Unterscheidung in Ulmin- und Huminsubstanzen angestellten Versuchen geht jedoch nur hervor, dass sich die braunen Ulminsubstanzen unter dem Einfluss stärkerer Säuren und der Luft noch weiter verändern und in immer dunkler, schliesslich schwarz gefärbte Pro-

ducte übergehen, wobei gleichzeitig die Bildung der Ameisensäure nebenher geht. Da nun auch die sogenannten Huminsubstanzen durch Säuren noch weiter verändert werden und in noch kohlenstoffreichere und sauerstoffärmere Producte übergehen können, so ist es sehr fraglich, ob diese Unterscheidung in Ulmin- und Huminsubstanzen gerechtfertigt ist, oder ob nicht vielmehr die Huminsubstanzen als Gemenge der Ulminsubstanzen mit daraus entstandenen dunkler gefärbten Zersetzungsproducten betrachtet werden müssen. Ueber die Eigenschaften und Verbindungen dieser verschiedenen Körper giebt Mulder Folgendes an:

Ulmin $C_{40}H_{32}O_{14}$ bleibt nach der Behandlung der aus Zucker gebildeten Ulminmaterien mit Kalilauge zurück und stellt nach dem Waschen mit Salzsäure und Wasser ein kastanienbraunes Pulver dar.

Ulminsäure $C_{40}H_{30}O_{13}$, bei 195° getrocknet $C_{40}H_{28}O_{12}$, wird aus der alkalischen Lösung durch eine stärkere Säure gallertartig gefällt und ist in angesäuertem oder salzhaltigem Wasser unlöslich, wird dagegen von reinem Wasser mit brauner Farbe gelöst. Nach dem Trocknen verliert sie zum Theil ihre Löslichkeit in Alkalien, indem sie wie es scheint in Ulmin übergeht; dies ist vollständiger der Fall beim Digeriren mit concentrirter Salzsäure. Andererseits wird das Ulmin durch Behandeln mit Alkalien zum Theil wieder in Ulminsäure übergeführt. Beide Körper halten das Wasser mit grosser Hartnäckigkeit zurück und müssen daher zum Zweck der Analyse bei hoher Temperatur getrocknet werden.

Ammoniumsalz $C_{40}H_{28}O_{13}(NH_4)_2$ wird durch Verdunsten der Lösung der Säure in Ammoniak erhalten, verliert bei höherer Temperatur Ammoniak.

Das Kalisalz = $C_{40}H_{28}O_{13} \cdot K_2$; das Silber-Ammoniumdoppelsalz $C_{40}H_{28}O_{13} \cdot Ag(NH_4)$ entsteht beim Fällen des Ammoniumsalzes.

Das Humin (?) $C_{40}H_{30}O_{15}$ ist dem Ulmin sehr ähnlich, nur dunkler gefärbt. Das gleiche gilt für die Huminsäure, deren Ammoniumsalz $C_{40}H_{24}O_{13} \cdot (NH_4)_2$ und deren durch Fällen mit Silbernitrat erhaltenes Silber-Ammoniumdoppelsalz $C_{40}H_{24}O_{13} \cdot Ag(NH_4)$ zusammengesetzt sein soll.

Durch Chlor werden die eben genannten Substanzen in *Chlorhuminsäure* $C_{16}H_{12}ClO_8$ oder $C_{32}H_{26}Cl_2O_{17}$, eine geruchlose blass- oder ziegelrothe, beim Trocknen ein orangegelbes Pulver bildende Gallerte übergeführt, welche sich beim Auswaschen in Wasser leicht in Ammoniak und Alkalien, auch in Weingeist, dagegen nicht in Aether löst.

Salpetersäure oxydirt dieselben schliesslich zu Ameisensäure und Oxalsäure, vorher entsteht aber neben Ameisensäure eine rothe Substanz, die bei concentrirter Säure 53,71 Proc. C, 3,44 Proc. H, 5,02 Proc. N und 37,38 Proc. O enthält, bei verdünnter Säure aus Mulder's *Huminsalpetersäure* $C_{28}NH_{18}O_{13}$ (vielleicht identisch mit quellsatzsaurem Ammoniak?), einem rostfarbenen, in Wasser, Alkohol, Alkalien und concentrirter Schwefelsäure löslichen, in Aether unlöslichen Pulver besteht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Ulminkörper in ein schwarzes hartes, theilweise in Ammoniak lösliches Pulver $C_{40}H_{30}O_{15}$ oder $C_{24}H_{18}O_9$. Kalihydrat giebt je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene schwarze Producte. Bis zum anfängenden Schmelzen erhitzt haben sie die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_9$, bei Beginn der Wasserstoffentwicklung $C_{34}H_{20}O_6$, nach Beendigung derselben $C_{34}H_{14}O_3$.

Die Einwirkung der Alkalien auf die Kohlenhydrate scheint eine ähnliche wie die der Säuren zu sein. Aus Traubenzucker entsteht auf diese Weise die Glucinsäure und die braune der Huminsäure nahe stehende Melasinsäure (s. S. 407). Beim Schmelzen von Sägespähnen mit Kalihydrat bildet sich nach Braconnot und Peligot¹⁾ neben Ameisensäure und Oxalsäure ein brauner Körper, der auch Ulminsäure genannt worden ist (Peligot $C_{27}H_{28}O_6$, Kraut $C_{12}H_{12}O_3$), dessen Kaliumsalz 16,8 Proc. Kali und dessen Silbersalz 31,4 Proc. Silber enthält.

Am vollständigsten untersucht sind die durch Fäulniss und Verwesung entstandenen Humussubstanzen.

Nach den älteren Angaben von Saussure, Sprengel und Berzelius¹⁾ besteht die Hauptmasse des Humus, wie er im Torf, in der Braunkohle und in der Ackererde sich vorfindet, aus zwei Hauptbestandtheilen, einer die Eigenschaften einer Säure zeigenden Huminsäure oder Humussäure, und aus einem indifferenten Humin genannten Körper. Nach Berzelius hat der Humus des Bodens keine saure Reaction und besteht daher vorzugsweise aus Humin, das erst durch Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten theilweise in Huminsäure übergeht, theilweise eine schwarze glänzende Substanz, die sogenannte Humuskohle hinterlässt. Neben diesen beiden schon von Saussure und Sprengel unterschiedenen und untersuchten Huminkörpern fand Berzelius noch zwei andere auf, die von ihm wegen ihres Vorkommens in gewissen Quellwässern Quellsäure

und Quellsatzsäure genannt wurden, und die auch in dem wässerigen und verdampften Auszug des Bodens, dem sogenannten Humusextract, enthalten sind.

Eine weitere Ergänzung haben diese Angaben durch die Untersuchungen von Mulder erfahren. Nach Denselben haben die Huminsubstanzen der Dammerde, des Torfes und des faulen Holzes im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung. Der Hauptsache nach sollen dieselben aus den Ammoniumsalzen der Humin- oder Ulminsäure mit wechselndem Ammoniak- und Wassergehalt bestehen; unter Umständen soll noch eine dritte Säure, die Geinsäure $C_{40}H_{24}O_{14}$, gleichfalls in Verbindung mit Ammoniak und Wasser auftreten, welche als ein Oxydationsproduct der Huminsäure angesehen und durch längeres Digeriren mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäure und huminsaures Ammoniak übergeführt werden könne. Humin- und Ulminsäure sollen identisch mit den durch Einwirkung von Säuren auf Zucker gebildeten und ebenso genannten Producten (s. oben) sein. Zu wesentlich verschiedenen Resultaten ist Hermann³⁵⁾ bei seinen Untersuchungen der Humussubstanzen gelangt. Derselbe unterscheidet eine ganze Reihe verschiedener Humuskörper; 1) in Wasser lösliche: Humusextract, Humusquellsäure, Humusoxykrensäure, Torfquellsäure, Torfoxykrensäure; 2) in essigsäurem Natron lösliche: Quellsatzsäure, Torfsäure, Tula- und sibirische Acker-säure; 3) in Alkalien lösliche: Anitrohumussäure (Malaguti's Ulminsäure), Zuckerhumussäure, Holzhumussäure, Metaholzhumussäure; 4) weder in Alkalien noch Säuren lösliche: Anitrohumin, Nitrohumin, Nitrolin. Diese Substanzen sind sämtlich stickstoffhaltig, auch dann wenn sie aus Zucker oder anderen stickstofffreien Körpern erhalten wurden, indem er annimmt, dass Stickstoff aus der Luft hinzutrete, eine Annahme, welche in neuester Zeit durch Versuche von Pagel³⁸⁾ widerlegt worden ist.

Nach den neuesten Versuchen von Senft⁴⁰⁾ entstehen aus Pflanzensubstanzen, die sich bei ungehindertem Luftzutritt zersetzen, zunächst ulminsäure, dann die höher oxydirten huminsauren Salze; bei gehemmtem Luftzutritt auf dem Grund von Mooren geinsäure Salze, quell- und torfsäures Ammoniak.

Von den durch Vermoderung entstandenen genaueren untersuchten Humuskörpern mögen noch folgende besonders erwähnt werden.

Huminsäure, Humussäure, nach Mulder²⁵⁾ huminsaures Ammoniak $C_{40}H_{24}O_{13} \cdot (NH_4)_2$, mit wechselndem Wassergehalt, nach Detmer³⁶⁾ $C_{60}H_{54}O_{27}$, nach P. Thenard³⁷⁾ $C_{24}H_{10}O_{10}$. Wird am besten aus Torf erhalten. Man entzieht nach Sprengel dem gepulverten Torf durch Salzsäure Kalk und andere Basen, digerirt den ausgewaschenen Rückstand einige Tage mit Ammoniak, filtrirt, fällt das Filtrat mit Salzsäure aus und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat und erneutes Fällen mit Salzsäure; oder man behandelt nach Mulder den Torf zuerst mit Wasser und Weingeist, um lösliche Salze und Harze zu entfernen, kocht dann den Rückstand mit kohlen-säurem Natron aus und fällt mit Salzsäure aus. In ähnlicher Weise lässt sich dieselbe auch aus der Dammerde gewinnen. Zieht man diese mit Wasser aus, so erhält man eine gelbe Lösung, welche neben den löslichen Salzen des Bodens noch Quellsäure und etwas Humin enthält. Wird die mit Wasser erschöpfte Erde mit kohlen-säurem Alkali behandelt, so erhält man eine braune Lösung, welche den nicht an Basen gebundenen Theil der Huminsäure enthält, und aus welcher sie durch Salz- oder Schwefelsäure gallertartig gefällt werden kann. P. Thenard empfiehlt zur Reinigung derselben die gut ausgewaschene schwammige Masse bei niedriger Temperatur gefrieren zu lassen; beim Auftauen scheidet sich die Humussäure als dichter fast vollkommen aschenfreier Niederschlag von constanter Zusammensetzung ab³⁷⁾.

Die Huminsäure bildet einen gallertartigen Niederschlag, welcher beim Trocknen sich stark zusammenzieht und dunkelbraune fast schwarze gagatähnliche Stücke von muscheligen Bruch bildet. Sie ist sehr hygroskopisch, besitzt säuerlichen zusammenziehenden Geschmack und saure Reaction. Die frisch gefällte Huminsäure ist in säurehaltigem Wasser ganz unlöslich, reines Wasser namentlich heisses³⁶⁾ kann dagegen bis zu $\frac{2}{3}$ Proc. seines Gewichtes davon auflösen, wodurch der Lösung eine gelbbraune Farbe ertheilt wird. Im ausgetrockneten Zustande ist sie dagegen nicht mehr löslich; Alkohol löst sie nur schwer und unvollständig auf. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schwarzbrauner Farbe auf, beim Erhitzen findet Verkohlungs- und Entwicklung von schwefliger Säure statt; concentrirte Salpetersäure wirkt unter Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure und Bildung von Oxalsäure und einem gerbstoffartigen Körper ein; bei der trocknen Destillation liefert sie die gewöhnlichen Zersetzungsproducte. Die Huminsäure röthet Lackmus, treibt aus Carbonaten die Kohlensäure aus³⁶⁾, auch phosphor-

sauren Kalk soll sie zerlegen und theilweise in Lösung überführen³⁴⁾, eine Zersetzung, die durch die Gegenwart von neutralen Alkalisalzen besonders von schwefelsaurem Kali begünstigt wird³⁹⁾ und die zum Theil als die Ursache der günstigen Wirkung des Humus auf das Wachsthum der Pflanzen angesehen werden darf.

Das Ammoniumsalz $C_{60}H_{48}(NH_4)_6O_{27}$ wird durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhalten.

Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit anderen Salzlösungen entstehen Doppelsalze, z. B. mit Chlorcalcium $C_{60}H_{46}O_{27}Ca_3(NH_4)_2$, mit Eisenchlorid $C_{60}H_{46}O_{27}Fe_2(NH_4)_2$, mit Silbernitrat $C_{60}H_{46}O_{27}Ag_8$ ³⁶⁾.

Eine etwas verschiedene Zusammensetzung besitzen die Huminsäuren der Braunkohlen. Nach Herz⁴¹⁾, welcher die Braunkohlen von Hohenpeissenberg untersucht hat, lässt sich denselben durch Natronlauge ein Gemenge zweier Säuren entziehen, welche aus dem tiefbraunen Filtrat durch Salzsäure in dunkelbraunen Flocken gefällt werden. Durch Behandlung derselben mit Weingeist wird

Carboulmssäure $C_{20}H_{18}O_8$ gelöst, während
Carbohuminsäure $C_{20}H_{18}O_7$ ungelöst bleibt.

Quellsäure, Krenssäure (von *χρηνη*, Quelle), $C_{12}H_{12}O_8$ nach Mulder. Wurde zuerst von Berzelius bei der Untersuchung des Wassers der Porla-Mineralquelle in Ostgothland aufgefunden, später auch in anderen Wässern, im Humus, im faulen Holz⁶⁾, und dann namentlich in dem aus eisenhaltigen Quellen abgesetzten Ocker, im natürlichen Ocker und in Sumpferzen in der Form eines basischen Eisensalzes, ferner in Verbindung mit Kieselsäure im Bergmehl und Polirschiefer nachgewiesen. Zu ihrer Darstellung eignen sich am besten die Ockerarten. Man kocht dieselben so lange mit Kalilauge bis sie das Aussehen von Eisenoxydhydrat angenommen haben, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit so viel Essigsäure, dass beim nachherigen Zusatz von essigsäurem Kupfer ein brauner Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd entsteht. Man fällt das letztere vollständig aus und neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak und versetzt die bis etwa 50° erwärmte Lösung mit überschüssigem Kupferacetat, wodurch quellsaures Kupferoxyd als graugrüner Niederschlag abgeschieden wird, das nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann. Beim Verdunsten im Vacuum der nach 24stündigem Stehen klar filtrirbaren Lösung bleibt eine dunkelgelbe wässrige Masse zurück, welche neben freier Quellsäure auch noch deren Kalk-, Magnesia- und Mangansalze enthält; durch Behandeln mit absolutem Alkohol, welcher die Quellsäure nebst einer Spur ihres Magnesiumsalzes löst, Ueberführen in ein Bleisalz und Abscheiden daraus mittelst Schwefelwasserstoff wird die Quellsäure in reinerem Zustande gewonnen. Hellgelbe durchsichtige, bei weiterem Austrocknen undurchsichtig werdende amorphe Masse, von deutlich saurem und stechendem Geschmack; sie löst sich in allen Verhältnissen im Wasser und auch in kalter Salpetersäure unverändert auf. Bei längerem Stehen der wässrigen und mehr noch der alkoholischen Lösung bräunt sich dieselbe durch Bildung von Quellsäure. Noch leichter findet diese Umwandlung in alkalischer Lösung statt. Bei der trocknen Destillation bläht sie sich auf und liefert ein ammoniakhaltiges saures Destillat, brenzliche Producte und eine blasig aufgetriebene schwer verbrennliche Kohle. — Sie bildet neutrale und saure Salze, dieselben sind durchgängig amorph, die der Alkalien sind leicht löslich, schwieriger die der Erdalkalien; schwer lösliche Niederschläge die der schweren Metalle.

Aluminiumsalz bildet eine gelbe unlösliche Masse, mit überschüssiger Säure ein lösliches durch Ammoniak nicht fällbares Salz.

Ammoniumsalz verliert beim Verdampfen Ammoniak und hinterlässt eine braune extractähnliche ammoniakhaltige Masse.

Barium- und Calciumsalz. Blassgelbe Flocken, welche sich in mehr Wasser lösen und dann zu einem durchsichtigen Firniss eintrocknen. Mit überschüssiger Quellsäure verbindet sich das Kalksalz zu einem in Weingeist unlöslichen sauren Salz; mit überschüssigem Kalkwasser entsteht ein basisches Salz als blassgelber flockiger Niederschlag.

Bleisalz. Weisser, getrocknet graugelber Niederschlag (51,2 Proc. PbO enthaltend); in Essigsäure und freier Quellsäure löslich, bildet mit letzterer ein gummiähnliches saures Salz.

Eisenoxydsalz. Röthlicher nach dem Trocknen schmutzig weisser Niederschlag, vollkommen löslich in Ammoniak.

Eisenoxydulsalz. Lösliche Verbindung.

Kalium- und Natriumsalz. Fällt auf Zusatz der alkoholischen Lösung der Säure zu ebenso gelöstem Kalium- resp. Natriumacetat in weissen beim Trocknen gelb und hornartig werdenden Flocken nieder.

Kupfersalz. Schmutzig weisser bald grünlichgrau werdender Niederschlag, wenig in Wasser, leicht in Essigsäure und Quellsäure löslich.

Magnesiumsalz. Gleicht den Alkalisalzen, leicht löslich in Wasser; das saure Salz auch ein wenig in absolutem Alkohol.

Manganoxydulsalz. Zartes blaugelbes Pulver, in überschüssiger Quellsäure löslich.

Quecksilberoxydulsalz. Flockig gelber Niederschlag. Das Oxydsalz scheint löslich zu sein.

Silbersalz. Langsam entstehender weissgrauer, dunkel purpurfarben werdender, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag.

Quellsatzsäure, Apokrensäure. Nach Mulder $C_{24}H_{12}O_{12}$. Findet sich neben Quellsäure in manchen Wässern und den daraus erzeugten Absätzen und ist durch Einwirkung der Luft auf Quellsäure und deren Salze gebildet.

Zu ihrer Gewinnung wird das bei der Darstellung der Quellsäure erhaltene quellsatzsaure Kupferoxyd mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelkupfer abfiltrirte dunkelbraune Lösung verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wobei verschiedene Modificationen der Quellsatzsäure erhalten werden.

Die eine Modification ist durch wenig Weingeist dem Rückstande entziehbar; sie bildet nach dem Trocknen eine schwarzbraune rissige, zum dunkelrothen Pulver zerreibliche Masse, die sich mit brauner Farbe in Wasser löst und durch Säuren oder Salmiak theilweise wieder flockig gefällt wird. In Kalilauge wieder gelöst und mit frisch gefälltem Thonerdehyd versetzt bleibt durch Kupferacetat fällbares quellsaures Salz in Lösung.

Die zweite Modification geht beim Erwärmen mit mehr Weingeist in Lösung. Sie gleicht im Aeußern der ersten Modification, wird beim Behandeln mit Wasser nur weich und heller, ohne sich viel zu lösen. Aus ihrer Lösung in Kalilauge wird sie durch Thonerdehyd vollständig gefällt.

Eine dritte in Wasser gleichfalls schwer lösliche Modification kann dem Schwefelkupfer durch wässriges Kaliumacetat entzogen werden. Aus dem hierbei entstehenden und durch starken Weingeist von beigemengtem Acetat befreiten Kaliumsalz fällt Salzsäure die freie Säure in braunen Flocken. Ihre alkalische Lösung wird durch Thonerdehyd vollständig gefällt.

Die Quellsatzsäure löst sich in kalter Salpetersäure von 1,25 specif. Gew., beim Erwärmen entfärbt sich unter geringer Stickoxydentwicklung die Lösung und es hinterbleibt eine saure blaugelbe wie Quellsäure sich verhaltende Masse.

Ihre Salze sind sämmtlich amorph, schwarzbraun, meist schwieriger als die quellsauren in Wasser löslich.

Aluminiumsalz. Man unterscheidet ein lösliches saures und ein einen schwarzbraunen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag bildendes neutrales Salz.

Ammoniumsalz. Lösliche beim Trocknen Ammoniak verlierende und dann unlöslich werdende Verbindung.

Barium- und Calciumsalz. Schwarzbraune in Wasser allmählig lösliche Niederschläge.

Bleisalz. Enthält bei 100° getrocknet 45,25 Proc. Bleioxyd.

Eisenoxydulsalz. Das neutrale Salz ist in Wasser löslich; das basische ein schwarzer Niederschlag. An der Luft oxydiren sich beide zu basischem Oxydsalz. Das Eisenoxydsalz bildet schwarze Flocken, welche sich in Ammoniak mit schwarzer Farbe lösen.

Kalium- und Natriumsalz. Schwarze rissige, leicht zerreibliche, in Wasser lösliche und daraus durch Weingeist vollständig fällbare Massen.

Kupfersalz. Das saure Salz wird durch Versetzen der freien Säure mit etwas angesäuertem Kupferacetat als brauner schleimiger Niederschlag; das neutrale Salz auf Zusatz von wenig Alkalihydrat als ähnlich aussehender Niederschlag erhalten.

C. H.

Humuskohle, Humusoxykrensäure, Humusquellsäure, Humussäure s. d. Art. Humus.

Hundefett ¹⁾. Weiss, oder bräunlichweiss, am Licht bleichend, schmilzt bei 40°, erstarrt bei 26°. Es enthält in 100 Thln. 76,7 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 11,3 Sauerstoff.

Hunterit s. Cimolite.

¹⁾ Schulze u. Reinecke, Ann. Ch. Pharm. 142, S. 205.

Huraulit von Hureault bei Limoges und la Vilate bei Chanteloube, klinorhombisch, kleine vertical gestreifte prismatische Krystalle, ∞P (klinodiagonale Kante = $61^{\circ} 0'$) mit $0P$ und einem Längsdoma (Endkante = $96^{\circ} 45'$), auch kugelig und knollig mit stenglicher bis körniger Absonderung, an der Oberfläche rauh. Röthlichgelb bis röthlichbraun, auch violett und röthlichweiss, wachsglänzend und in Glasglanz geneigt, durchscheinend, hat $H. = 3,5$ und specif. Gew. = $3,18$ bis $3,20$. Nach Dufrenoy $1) 5 \text{ MnO}$ (mit wenig FeO), $5 \text{ H}_2\text{O}$ und $2 \text{ P}_2\text{O}_5$. Vor dem Löthrohre leicht zu röthlichgelber, krystallinischer Perle schmelzbar, welche etwas Funken sprüht und in der äusseren Flamme braun, dann schwarz wird; die Flamme dabei grünlich färbend. In Salzsäure leicht löslich. *Kt.*

Hurin nennt Boussingault²⁾ den scharfen Stoff des Milchsaftes von *Hura crepitans*. Zu seiner Darstellung wird der abgedampfte Milchsaft mit Alkohol ausgezogen, der Alkoholextract mit Wasser behandelt und der darin unlösliche Rückstand in Aether gelöst; beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt eine ölige allmählig krystallinisch erstarrende Masse, die in Wasser nicht löslich, in Weingeist, Aether und in Oelen löslich ist, bei 100° schmilzt, und stärker erhitzt sich zersetzt unter Entwicklung scharfer Dämpfe. *Fg.*

Hurka nennen die Araber eine natürliche an der Küste bei Aden sich findende Soda, in 100 Thln. etwa 50 Natroncarbonat, 25 Chlornatrium neben Krystallwasser und etwas Sand, Spuren Chlormagnesium und Natronsulfat enthaltend. *Kt.*

Huronit vom Huronsee in Nordamerika, dem Fahlunit ähnliches licht gelblich-grünes, wachsglänzendes, kantendurchscheinendes Zersetzungsproduct des Dichroit. *Fg.*

Huyssenit syn. Eisenstassfurtit.

Hverlera, ein Silicat aus Island, welches nach Berzelius³⁾ 50,59 Kieselsäure, 19,96 Magnesia, 21,21 Eisenoxyd, 7,39 Thonerde und 0,46 Titansäure enthält. *Kt.*

Hversalt syn. Halotrichit.

Hyacinth syn. Zirkon.

Hyacinthe von Compostella sind durch Eisenoxyd blutroth bis ziegelroth gefärbte Quarzkrystalle von St. Jago de Compostella in Spanien. *Kt.*

Hyacintherde syn. Zirkonerde.

Hyacinthgranat ist gelblichrother Kalkthongranat.

Hyaenanche. Die Früchte der zu den Euphorbiaceen gehörenden *H. globosa* Lamb. enthalten im Pericarpium ein in seinen Wirkungen dem Strychnin sich ähnlich verhaltendes Gift, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Die Samen enthalten 41,1 Proc. durch Aether ausziehbares grüngelbes fettes Oel, 24,1 Proc. durch Alkohol ausziehbares fast schwarzes dem Kino ähnliches Harz und 10,7 Proc. anorganische Substanz (Henkel⁴⁾. *Fg.*

Hyänasäure. Eine in den Anldrüsen der *Hyæna striata* enthaltene Fettsäure, von Carius⁵⁾ dargestellt und untersucht; nach Schulze und Urich⁶⁾ wahrscheinlich auch im Wollfett enthalten. Ihre Formel ist $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$.

Das in den Drüsen der Hyäne enthaltene schwach moschusartig riechende Fett enthält die Glyceride von Hyänasäure, Palmitinsäure und Oelsäure; es enthält keine flüchtigen Fettsäuren. Das durch Verseifung erhaltene Fettsäuregemenge wird in Alkohol gelöst, mit wenig Essigsäure angesäuert fractionirt mit essigsaurem Blei gefällt, wobei zuerst das Salz der Hyänasäure, später das der Palmitinsäure abgeschieden wird. Die durch Zersetzung des Bleisalzes erhaltene Säure scheidet sich aus der Lösung in siedendem Alkohol in farblosen Körnern ab, die unter dem Mikroskop als ein Aggregat feiner meist gekrümmter Nadeln erscheinen. Die Säure ist in kaltem absoluten Alkohol wenig löslich, leicht löslich in siedendem Alkohol oder in Aether; sie wird beim Erhitzen weich und schmilzt bei 77° bis 78° , bei 75° ist sie wachsartig weich, bei mittlerer Temperatur hart und zerreiblich. Die alkoholische Lösung reagirt sauer; die Alkalisalze lösen sich nur in sehr wenig warmem Wasser klar auf; bei Zusatz von mehr Wasser scheidet sich saures Salz ab. Die in Wasser unlöslichen Salze werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. Das Bleisalz $(\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{O}_2)_2 \cdot \text{Pb}$ ist ein voluminöser weisser Niederschlag, auch in

1) Ann. ch. phys. [2] 41, p. 337. — 2) Ann. ch. phys. [2] 28, p. 430; Rep. Pharm. 23, S. 189. — 3) Dessen Jahrb. 23, S. 265. — 4) Arch. Pharm. [2] 94, S. 16; Chem. Centr. 1858, S. 459. — 5) Ann. Ch. Pharm. 129, S. 168. — 6) J. pr. Chem. [2] 9, S. 321.

heissem Alkôhol schwer löslich. Das Kalksalz $(C_{25}H_{49}O_2)_2 \cdot Ca$ ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, in heissem Alkôhol schwer löslich, bei nahe 90° schmelzend. Fg.

Hyalith s. Opal.

Hyalographie nannten Bromeis und Böttger die Kunst, geätzte Glasplatten darzustellen und sie (statt Kupfer- oder Stahlplatten) zum Druck zu verwenden; die Zeichnung auf den Glasplatten wird durch Aetzen mittelst Flusssäure hergestellt. Fg.

Hyalophan in krystallinisch feinkörnigem weissen Dolomit des Binnenthaltes in Wallis in der Schweiz vorkommend, krystallisirt klinorhombisch wie Orthoklas und vollkommen basisch spaltbar, farblos bis weiss, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, spröde, hat $H. = 6,0$ bis $6,5$ und specif. Gewicht $= 2,8$. Besteht nach Stockar-Escher¹⁾, Uhrlaub²⁾ und Petersen³⁾ aus $1K_2O$, $1BaO$, $2Al_2O_3$ und $8SiO_2$. Verhält sich vor dem Löthrohre und in Säuren wie Orthoklas. Demselben nahe verwandt ist ein Vorkommen in den Manganzugruben von Jakobsberg in Wernland in Schweden, linienbreite rothe Adern in einem kieseligen Gestein bildend. Dasselbe von Igelström⁴⁾ analysirt enthält relativ weniger Baryterde, dagegen etwas CaO und MgO . Im weiteren reiht sich an ein wie Orthoklas krystallisirter Feldspath aus dem Nephelindolerit von Meiches in Hessen mit rechtwinkligen Spaltungsfächen, welcher von A. Knop⁵⁾ analysirt nur $2,27$ Baryterde und $0,36$ Strontia gegenüber $8,27$ Kali, $6,55$ Natron, $2,27$ Eisenoxydul, $21,04$ Thonerde, $59,69$ Kieselsäure nebst Spuren von MnO und MgO enthält. Kt.

Hyalosiderit von Sasbach und Ihringen am Kaiserstuhl im Breisgau in basaltischem Mandelstein eingewachsene Krystalle und krystallinisch-körnige Parthien bildend, isomorph mit Olivin, dunkelgrün bis gelblich- und röthlichbraun, glas- bis halbmatt glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat $H. = 6,0$ bis $6,5$ und specif. Gew. $= 3,5$ bis $3,6$. Vor dem Löthrohre schwierig zu eisenschwarzer, magnetischer Schlacke schmelzbar. $4MgO$, $2FeO$ und $3SiO_2$ nach Walchner⁶⁾ und H. Rosenbusch⁷⁾. Ihm beizuzählen ist der Hortonolith von Monroe, Orange County, New-York, welcher noch eisenreicher ist nach G. Mixer⁸⁾ und das specif. Gew. $= 3,91$ hat. Kt.

Hyalotekit mit Hedyphan und Schefferit zu Laangban in Schweden vorkommend, grobkrystallinische Massen bildend, nach zwei oder drei Flächen in einer Zone ungleich deutlich spaltbar, optisch zweiaxig, weiss bis blassgrau, glas- bis wachsglänzend, dünne Blättchen durchscheinend, spröde, hat $H. = 5,0$ bis $5,5$ und specif. Gew. $= 3,81$. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu klarer Perle, welche in der Oxydationsflamme äusserlich schwarz wird, auf Kohle mit Soda Bleikörner abscheidend und die Kohle gelb beschlagend; in Säuren unlöslich. Enthält nach Nordenskiöld⁹⁾ $39,62$ Kieselsäure, $25,30$ Bleioxyd, $20,66$ Baryterde, $7,0$ Kalkerde, etwas Thonerde, Kali u. s. w. bei $0,82$ Glühverlust. Kt.

Hyalurgie (von *υαλος* Glas und *εργον* Werk) ist die Lehre von der Fabrication des Glases.

Hyawagummi syn. Conimaharz s. Bd. II, S. 790.

Hyblit unterschied Sartorius von Waltershausen¹⁰⁾ neben Palagoniten vom Val di Noto bei Palagonia in Sicilien durch Abzug von beliebiger Menge Olivin aus der Analyse eines Palagonit. Kt.

Hydatoïn, Glycolylharnstoff $C_3H_4N_2O_2 = CO \begin{cases} NH \cdot CH_2 \\ NH \cdot CO \end{cases}$ Wurde von Baeyer 1861 bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allantoïn¹⁾ und auf Alloxansäure²⁾ erhalten. Glycoluril (s. Bd. I, S. 288) wird beim Kochen mit Salzsäure mit grosser Leichtigkeit in Hydatoïn und Harnstoff gespalten⁴⁾. Bei mehrstündigem Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak wird Hydatoïn wie es scheint neben Hydatoïnsäure gebildet³⁾ ⁵⁾.

¹⁾ Kenngott's Uebers. min. Forsch. 1856/57, S. 107. — ²⁾ Pogg. Ann. 100, S. 547. — ³⁾ Offenbach. Ver. f. Naturk. 7, S. 12. — ⁴⁾ N. Jahrb. f. Min. 1868, S. 204. — ⁵⁾ Ebend. 1865, S. 687. — ⁶⁾ Dessen Oryktognosie S. 270. — ⁷⁾ N. Jahrb. f. Min. 1872, S. 49. — ⁸⁾ Sill. Am. J. [2] 48, p. 17. — ⁹⁾ Geol. Förening. Stockholm 3, No. 12. — ¹⁰⁾ Dessen vulk. Gest. S. 219.

Hydatoïn: ¹⁾ Ann. Pharm. 117, S. 178. — ²⁾ Ebend. 119, S. 126. — ³⁾ Baeyer, Ebend. 130, S. 158. — ⁴⁾ Baeyer, Ebend. 136, S. 276. — ⁵⁾ Baeyer, Dt. chem. Ges.

Das Hydantoïn ist in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in farblosen zusammengewachsenen Spiessen; es reagirt nicht auf Lackmus, ist von schwach süssem Geschmack, beim Erhitzen auf 206⁰ erweicht es und schmilzt bei 216⁰. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat giebt es einen weissen Niederschlag von $C_3H_3N_2O_2 \cdot Ag + H_2O$. Beim Kochen mit Barytwasser geht es über in

Hydantoïnsäure, Glycolursäure $C_3H_6N_2O_3 = CO \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$.

Diese entsteht auch wenn Allantoïn⁶⁾ oder Glycoluril⁷⁾ mit Barytwasser gekocht werden; ferner beim Erhitzen von Glycocoll mit wenig überschüssigem Harnstoff auf 120⁰ bis 125⁰⁸⁾, bei der Einwirkung von Cyansäure auf Glycocoll⁹⁾¹⁰⁾ und beim Kochen einer wässerigen Lösung von Harnstoff und Glycocoll mit Barytwasser¹⁵⁾. Zur Darstellung der Hydantoïnsäure digerirt man äquivalente Mengen von schwefelsaurem Glycocoll und cyansaurem Kali in wässriger Lösung, fällt das schwefelsaure Kali mit Alkohol und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation; oder man kocht Glycocoll mit etwas überschüssigem Harnstoff und Barytwasser, so lange noch Ammoniak entweicht; alsdann wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und aus der eingedampften Lösung durch Alkohol der hydantoïnsaure Baryt gefällt; aus diesem wird der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgeschieden; beim Verdunsten des Filtrats krystallisirt die Hydantoïnsäure in grossen rhombischen Prismen, die in heissem Wasser leicht, etwas schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol löslich sind. Die getrocknete Säure verliert beim Erhitzen auf 110⁰ kein Wasser. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170⁰ zerfällt sie in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak¹²⁾. Die Hydantoïnsäure ist einbasisch, ihre Salze sind mit Ausnahme der Silberverbindung in Wasser leicht löslich und krystallisiren nur zum Theil.

Ammoniumsalz $C_3H_5N_2O_3 \cdot NH_4 + 2H_2O$. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in grossen augitartigen Krystallen, welche in trockner Luft Ammoniak verlieren⁷⁾¹¹⁾.

Bariumsalz $(C_3H_5N_2O_3)_2 \cdot Ba$. Krystallisirt nicht und ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich; durch Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung als zähe Masse gefällt; die allmählig erhärtet⁷⁾¹¹⁾.

Bleisalz $(C_3H_5N_2O_3)_2 \cdot Pb + H_2O$. Weisse seidenglänzende zu Warzen vereinigte Nadelchen, in kaltem Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich; das Krystallwasser entweicht bei 120⁰⁷⁾¹¹⁾.

Kaliumsalz $C_3H_5N_2O_3 \cdot K$. Krystallisirt aus der zum Syrup eingedickten Lösung in grossen rhombischen Säulen⁷⁾¹¹⁾.

Das Kalksalz krystallisirt undeutlich; das Magnesiumsalz ist amorph und in Wasser sehr leicht löslich.

Natriumsalz $C_3H_5N_2O_3 \cdot Na + H_2O$. Weisse seidenglänzende sehr leicht lösliche Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 130⁰ noch nicht verlieren⁷⁾¹¹⁾.

Silbersalz $C_3H_5N_2O_3 \cdot Ag$. Durch Lösen von Silberoxyd in der verdünnten wässerigen Säure krystallisirt es in feinen perlmutterglänzenden Blättchen und weissen Warzen, die sich am Lichte leicht schwärzen⁷⁾¹¹⁾.

Aethylhydantoïn $C_5H_8N_2O_2 = CO \begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ erhielt Heintz⁸⁾

beim Erhitzen von Aethylglycocoll mit Harnstoff auf 120⁰ bis 125⁰. Grosse rhombische Säulen, die bei circa 100⁰ schmelzen und unzerstet sublimiren, in Wasser und Weingeist ziemlich leicht, in Aether schwer löslich sind.

Methylhydantoïn¹⁷⁾ $C_4H_6N_2O_2 = CO \begin{matrix} N(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ wurde von Neu-

bauer durch 12- bis 18stündiges Kochen von Kreatin mit Barythydrat erhalten; der in Lösung gegangene Baryt wird mit Schwefelsäure entfernt und das Filtrat

8, S. 612; Mulder, Ebend. 5, S. 1011; 6, S. 1015. — ⁶⁾ Baeyer, Ann. Pharm. 130, S. 163. — ⁷⁾ Rheineck, Ebend. 134, S. 223. — ⁸⁾ Heintz, Ebend. 133, S. 70; Griess, Dt. chem. Ges. 2, S. 219. — ⁹⁾ Wislicenus, Ann. Ch. Pharm. 165, S. 103. —

¹⁰⁾ Urech, Ebend. 165, S. 99. — ¹¹⁾ Herzog, Ann. Ch. Pharm. 136, S. 278. —

¹²⁾ Mentschutkin, Ebend. 153, S. 83. — ¹³⁾ Huppert, Dt. chem. Ges. 6, S. 1278. —

¹⁴⁾ Hill, Ebend. 9, S. 1090. — ¹⁵⁾ Baumann u. Hoppe-Seyler, Dt. chem. Ges. 7, S. 34. — ¹⁶⁾ Salkowski, Ebend. 7, S. 116. — ¹⁷⁾ Neubauer, Ann. Pharm. 137, S. 288. —

¹⁸⁾ Dt. chem. Ges. 5, S. 578. — ¹⁹⁾ Baumann u. v. Mering, Ebend. 8, S. 584. — ²⁰⁾ Salkowski, Ebend. 7, S. 116; 8, S. 638. — ²¹⁾ Schwebel, Ebend. 10, S. 2045. — ²²⁾ Ebend. 11, S. 1128.

zur Krystallisation verdunstet. Das Methylhydantoïn bildet sich auch beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff¹³⁾ bei der Zersetzung von Methylallantoïn mit Jodwasserstoff¹⁴⁾, und lässt sich leicht gewinnen durch Kochen der wässrigen Lösung der Methylhydantoïnsäure¹⁵⁾ 16).

Das Methylhydantoïn krystallisirt in grossen farblosen Tafeln und Blättchen, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether nicht gefällt; es schmilzt nach Neubauer bei 145⁰, nach Salkowski¹⁶⁾ bei 157⁰ bis 158⁰ und verflüchtigt sich unzersetzt. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen; Chlorbarium, Chlorcalcium, Bleiacetat, Silbernitrat geben auch in der concentrirten Lösung keinen Niederschlag.

Methylhydantoïnsilber C₄H₈N₂O₂.Ag. Krystallisirt aus der erwärmten Lösung von Silberoxyd in Methylhydantoïn, beim Erkalten bei Lichtabschluss in glänzenden dünnen Blättchen¹⁷⁾.

Methylhydantoïnsäure¹⁵⁾ 16) C₄H₈N₂O₃ = CO $\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. COOH. Entsteht

bei der Digestion der gemischten Lösungen von cyansaurem Kalium, schwefelsaurem Ammonium und Sarkosin; ihr Barytsalz bildet sich beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser. Die Angabe von Schultzen¹⁸⁾, dass nach Genuss von Sarkosin Methylhydantoïnsäure im Harn aufträte, wurde von späteren Beobachtern¹⁹⁾ 20) nicht bestätigt gefunden. Zur Darstellung der Methylhydantoïnsäure fällt man aus der nicht zu verdünnten Lösung ihres Barytsalzes mit Schwefelsäure den Baryt aus, filtrirt und verdunstet über Schwefelsäure; sie krystallisirt in farblosen durchsichtigen Krystallen, die in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich sind. Beim Kochen ihrer wässrigen nicht zu verdünnten Lösung geht sie unter Wasserabspaltung in Methylhydantoïn über; diese Umwandlung tritt theilweise schon ein, wenn die wässrige Lösung auf dem Wasserbade verdunstet wird. Die krystallisirte Säure kann einige Zeit bei 100⁰ erhitzt werden, ohne zersetzt zu werden. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130⁰ bis 140⁰ zerfällt sie in Sarkosin, Kohlensäure und Ammoniak. Das Barytsalz ist ähnlich dem der Hydantoïnsäure, es krystallisirt nicht und wird aus der concentrirten wässrigen Lösung als amorphe zähe Masse gefällt, die allmählig fest wird.

Phenylhydantoïn²⁰⁾ C₉H₈N₂O₂ = CO $\begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{matrix}$. Entsteht bei der

Einwirkung von cyansaurem Kalium auf schwefelsaures Phenylglycocoll und beim Erhitzen von Harnstoff mit Phenylglycocoll. Zur Gewinnung erhitzt man nach Schwebel äquivalente Mengen von Phenylglycocoll und Harnstoff allmählig auf 150⁰ bis 160⁰, bis das Aufschäumen und die Ammoniakentwicklung aufgehört haben; die Masse wird alsdann mit heissem Wasser ausgezogen; beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das Phenylhydantoïn in langen feinen seidenglänzenden Nadeln, die bei 191⁰ bis 192⁰ schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind; in wässrigen Alkalien wird es leicht gelöst und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Barytwasser geht es nicht in Phenylhydantoïnsäure über.

p-Tolylydantoïn C₁₀H₁₀N₂O₂ = CO $\begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{matrix}$ erhielt Schwebel²²⁾ beim Erhitzen von *p*-Tolyglycocoll mit Harnstoff auf 150⁰. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in feinen verfilzten Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei 210⁰ schmelzen.

p-Tolylydantoïnsäure²²⁾ C₁₀H₁₂N₂O₃ = CO $\begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$.

Bildet sich nach Schwebel in geringer Menge neben Tolylydantoïn bei der Darstellung des letzteren; sie ist in heissem und in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol löst sie sich schwer und wird beim Erkalten der Lösung als krystallinischer Niederschlag abgeschieden; in Alkalien löst sie sich leicht auf; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen einen Silberspiegel liefert.

Sulphydantoïn.

Glycolylsulfoharnstoff C₃H₄N₂SO. Volhard¹⁾, Maly²⁾, Mulder³⁾ betrachteten das Sulphydantoïn als analog dem Hydantoïn constituirt und schrieben

Sulphydantoïn: 1) Ann. Ch. Pharm. 167, S. 383. — 2) Ebend. 168, S. 133; Wien. Acad. Ber. 67, S. 244. — 3) Dt. chem. Ges. 8, S. 1261. — 4) Ebend. 12, S. 1588. —

ihm die Formel $\text{CS} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ zu; die letztere steht aber nicht im Einklange mit einigen Reactionen des Sulphydantoïns, durch welche dasselbe sich von den substituirten Sulfoharnstoffen überhaupt unterscheidet. Einen richtigeren Ausdruck findet das chemische Verhalten des Sulphydantoïns durch die von Liebermann und Lange⁴⁾ demselben zugeschriebenen Formel $\text{NH} = \text{C} \begin{array}{c} \text{S} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$, welche ins-

besondere der Zersetzung des Sulphydantoïns beim Kochen mit Barytwasser in Thioglycolsäure und Dicyandiamid⁵⁾ Rechnung trägt.

Das salzsaure Sulphydantoïn^{1) 2)} entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Sulfoharnstoff und Chloressigsäure unter heftiger Reaction, oder wenn man eine gemischte wässrige oder alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff und Chloressigsäure zum Kochen erhitzt oder einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt^{6) 3)}. Es bildet sich in geringerer Menge neben salzsaurem Anilin und Phenylsulphydantoïn beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloracetanilid und Sulfoharnstoff auf dem Wasserbade⁷⁾. Durch Alkalien oder kohlen-saure Alkalien wird das Sulphydantoïn aus der wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen glänzenden Nadeln gewonnen. Es löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, fast nicht in Alkohol oder Aether; es schmilzt nicht unzersetzt; mit Metallsalzen giebt es schwer lösliche zum Theil krystallisirende Verbindungen.

Das salzsaure Sulphydantoïn^{1) 2)} $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} \cdot \text{HCl}$ (Darstellung s. o.) ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether kaum löslich, und schmilzt nicht unzersetzt; es krystallisirt in wohl ausgebildeten Prismen und giebt mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallisirende Doppelsalze; die Platinchloridverbindung $2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$ krystallisirt in spießigen Blättern.

Das Sulphydantoïn lässt sich nicht so leicht wie die substituirten Sulfoharnstoffe entschwefeln; beim Kochen mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd bilden sich keine Schwefelmetalle; beim Digeriren mit Quecksilberoxyd und Ammoniak erfolgt die Entschwefelung; diese wird auch durch Jod schwierig, leichter durch Brom bewirkt (Volhard¹⁾). Nach Mulder³⁾ entsteht bei der Behandlung von Sulphydantoïn mit Brom leicht zersetzliches Dibromsulphydantoïn $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{SO}$.

Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das Sulphydantoïn und liefert Dicyandiamid und Sulfoglycolsäure^{5) 4)}.

Beim Kochen der wässrigen Lösung des Sulphydantoïns in verdünnten Säuren oder von salzsaurem Sulphydantoïn allein entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Senfölessigsäure, die in grossen rhombischen Blättern krystallisirt und unter 100° sublimirt⁸⁾.

Das Sulphydantoïn giebt, unähnlich dem Sulfoharnstoff, keine Additionsprodukte mit Chlor, Brom oder Bromäthyl⁹⁾.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° zerfällt das Sulphydantoïn nach Claus und Neuhöffer in Amidoessigsäureamid und Schwefelcyanammonium; indessen geht die Zersetzung leicht weiter unter Bildung von kohlen-saurem Ammonium⁹⁾.

Sulphydantoïnsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_2$, nach Liebermann und Lange⁴⁾:
 $\text{= NHC} \begin{array}{c} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Bildet sich nicht bei der Einwirkung von Alkalien

auf Sulphydantoïn; zu ihrer Darstellung erhitzt man nach Maly⁶⁾ äquivalente Mengen von monochloressigsäurem Natrium und Sulfoharnstoff in wässriger Lösung; die Sulphydantoïnsäure wird als schweres krystallinisches Pulver abgetrennt und durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in mikroskopischen vier- oder sechsseitigen Täfelchen oder Säulen erhalten. Sie ist im Wasser schwer, leicht in Alkalien und in Säuren löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral. Bei längerer Einwirkung von Alkalien erfolgt schon in der Kälte Umwandlung in Sulphydantoïn; diese Umsetzung findet theilweise auch schon statt beim Umkrystallisiren der Säure aus Wasser.

Phenylsulphydantoïn⁷⁾ $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}$. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Chloracetanilid mit Sulfoharnstoff einige Zeit auf dem Wasserbade, so kry-

⁵⁾ Andreasch, *Ebend.* 12, S. 1385. — ⁶⁾ Maly, *Ebend.* 10, S. 1849. — ⁷⁾ Paul J. Meyer, *Ebend.* 10, S. 1965. — ⁸⁾ Volhard, *J. pr. Chem.* [2] 9, S. 6. — ⁹⁾ *Dt. chem. Ges.* 9, S. 824. — ¹⁰⁾ *J. pr. Chem.* [2] 16, S. 17. — ¹¹⁾ Lange, *Dt. chem. Ges.* 12, S. 595.

stallisiert Sulphydantoïn aus, während salzsaures Anilin und Phenylsulfohydantoïn in Lösung bleiben; das letztere wird durch Zusatz von Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet sich auch beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenylsulfoharnstoff und Monochloressigsäther. Kleine glänzende schwach gelb gefärbte Nadeln und Prismen, die bei 178° schmelzen; in Wasser fast unlöslich, leicht in heissem Alkohol, in Aether und in Säuren löslich.

Phenylsulphydantoïnsäure $C_9H_{10}N_2SO_2 \cdot NHC \begin{matrix} S \cdot CH_2 \cdot COOH \\ NH(C_6H_5) \end{matrix}$ Jäger¹⁰⁾ erhielt beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Anilin, Rhodanammonium und Chloressigsäure in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade eine Säure, die er Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure nannte. Diese ist nach Liebermann und Lange⁴⁾ nicht anderes als Phenylhydantoïnsäure, sie ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Essigsäure leicht, schwer in Aether löslich und krystallisirt in abgeplatteten Säulen, die bei 148° bis 152° schmelzen. Verdünnte Schwefelsäure (1:5) bewirkt bei mehrstündigem Kochen Zersetzung in Phenylharnstoff und Sulfo-glycolsäure.

Tolylsulphydantoïn⁷⁾ $C_{10}H_{10}N_2SO$. Wird aus Chloracetylolid wie das Phenylsulphydantoïn erhalten; es krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln und Prismen, die bei 183° schmelzen.

p-Tolylsulphydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2SO_2 \cdot NHC \begin{matrix} S \cdot CH_2 \cdot COOH \\ NH(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{matrix}$. Wurde von Jäger¹⁰⁾ aus Paratoluidin wie die Phenylsulphydantoïnsäure dargestellt und als *p*-Tolylcarbodiimidosulfoessigsäure beschrieben. Sie schmilzt bei 176° bis 182° und wird durch Schwefelsäure in Sulfo-glycolsäure und *p*-Tolylharnstoff gespalten.

Diphenylsulphydantoïn¹¹⁾ $C_{15}H_{12}N_2SO$, nach Liebermann und Lange⁴⁾ $N(C_6H_5)C \begin{matrix} S \text{---} CH_2 \\ N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$. Erwärmt man Diphenylsulfoharnstoff in alko-

holischer Lösung mit Monochloressigsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit Blättchen von Diphenylsulphydantoïn aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 176° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in heissem Alkohol leicht löslich; in Mineralsäuren löst es sich gleichfalls auf, wird aber aus dieser Lösung schon durch Wasserzusatze gefällt. In salzsaurer Lösung giebt es mit Platinchlorid ein in glänzenden gelben Nadeln oder Prismen krystallisirendes Doppelsalz $(C_{15}H_{12}N_2SO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, das schon durch kaltes Wasser vollständig zerlegt wird. Beim längeren Kochen von Diphenylsulphydantoïn mit alkoholischem Kali entsteht Diphenylharnstoff und Sulfo-glycolsäure⁴⁾. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° wird es in Anilin, Sulfo-glycolsäure und Kohlensäure gespalten⁴⁾.

Bei der Einwirkung mässig verdünnter kochender Salzsäure auf Diphenylsulphydantoïn entsteht salzsaures Anilin und ein in Nadeln krystallisirender Körper von sauren Eigenschaften: $C_9H_7NSO_2$, dem nach Liebermann und Lange⁴⁾ die Constitution: $OC \begin{matrix} S \text{---} CH_2 \\ N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$ zukommt; derselbe ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich, schmilzt bei 148° und beginnt schon unter 100° zu sublimiren; er entsteht auch bei der Darstellung des Diphenylsulphydantoïns in geringer Menge und krystallisirt beim Verdunsten der Mutterlaugen.

Diphenylsulphydantoïnsäure¹¹⁾ $C_{15}H_{14}N_2SO$, nach Liebermann und Lange⁴⁾: $N(C_6H_5)C \begin{matrix} S \cdot CH_2 \cdot COOH \\ NH(C_6H_5) \end{matrix}$. Entsteht in geringer Menge neben Diphenylsulfohydantoïn bei der Einwirkung von monochloressigsäurem Kali auf Sulfoharnstoff.

Hydracetamid s. Bd. I, S. 225.

Hydracide. Die sauren Verbindungen von Schwefel, Chlor u. s. w. mit Wasserstoff (s. unter Säuren).

Hydracrylsäure syn. Aethylenmilchsäure s. unter Milchsäure.

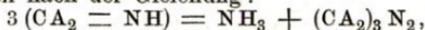
Hydraesculetin und **Hydraesculin** s. unter Aesculin (Bd. I, S. 93).

Hydramide nennt man eine Klasse von stickstoffhaltigen Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde oder ihre entsprechenden Chloride etc. entstehen. Vorzugsweise sind es die aromatischen Aldehyde, welche sich durch leichte Hydramidbildung (Hydrobenzamid, Anisylhydramid, Hydrocinnamid etc.) auszeichnen, aber auch in der Fettreihe sind Vertreter derselben (Hexamethylenamin, Aldehydin oder Hydracetamid, Furfuramid u. s. w.) bekannt.

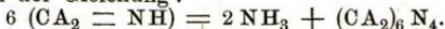
Die Hydramide sind feste meistens krystallisirte, in Alkohol, zum Theil auch in Wasser lösliche Körper von schwach basischem Charakter, der besonders bei den Repräsentanten der Fettreihe durch die Verbindbarkeit mit Säuren sich zu erkennen giebt, bei den aromatischen Hydramiden sowie dem diesen nahe stehenden Furfuramid weniger zur Geltung kommt, welche dagegen ihrerseits durch blosses Erhitzen in isomere stark basische Verbindungen verwandelt werden können, z. B. Hydrobenzamid in Amarin; Furfuramid in Furfurin. Beim Kochen mit Wasser werden sie entweder wie das Hydrobenzamid wieder in Aldehyd und Ammoniak gespalten, oder es treten wie bei dem Hydracetamid Verbindungen mit complicirter Kohlenstoffverkettung (Oxytrialdin) auf.

Die Hydramide stehen hinsichtlich ihrer Bildungsweise und Eigenschaften zwischen den Aminbasen und den Säurenitrilen, weichen jedoch in ihrer Constitution in Folge eigenthümlicher Condensationsvorgänge wesentlich von den beiden eben genannten Körperklassen ab.

Bezeichnet man die primären Aminbasen mit der allgemeinen Formel: $CA_3 - NH_2$, die Säurenitrile mit $CA \equiv N$, so würde sich für die dem Aldehyd entsprechenden Ammoniakderivate die allgemeine Formel $CA_2 = NH$ ergeben. Aus bis jetzt noch unbekanntem Gründen existirt jedoch eine solche Verbindung nicht, sondern dieselbe condensirt sich unter Ammoniakaustritt zu einem grösseren Molekül, gewöhnlich nach der Gleichung:



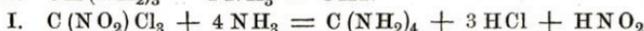
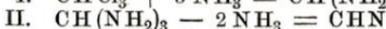
unter Umständen auch wie bei dem Hydramid des Methylaldehyds, dem Hexamethylenamin nach der Gleichung:



Die Hydramide bilden somit eine Unterabtheilung der sogenannten

Anhydramide, womit man allgemein die aus NH_2 -Verbindungen unter Ammoniakaustritt entstandenen oder entstanden gedachten Verbindungen bezeichnet.

Die Anhydramide lassen sich mit den Anhydriden vergleichen, mit denen sie in mehrfacher Beziehung Analogie zeigen. Wie man bei der Anhydridbildung zwischen „einfacher und mehrfacher“, zwischen „innerer und äusserer“ unterscheidet, so treffen auch bei der Anhydramidbildung dieselben Unterschiede zu. Wie ein Kohlenstoffatom in der Regel nicht mehr als eine Hydroxylgruppe unzersetzt an sich zu ketten vermag, so scheint dies auch gegenüber der Amidogruppe der Fall zu sein. Die Bildung der Blausäure aus dem Chloroform, des Guanidins aus dem Chlorpikrin durch Einwirkung von Ammoniak, die man sich am besten nach folgendem Schema verlaufend denkt:



geben dieser Anschauung eine gewisse Begründung.

Als Beispiele von innerer Anhydramidbildung ohne Zuhilfenahme hypothetischer Verbindungen können noch folgende gelten.

Die Bildung des Succinimids ($C_4H_4O_2$)NH aus dem Succinamid $C_4H_4O_2(NH_2)_2$ durch Erhitzen mit Salzsäure; die Bildung der Cyansäure (CONH) aus dem Harnstoff $CO(NH_2)_2$ durch trockne Destillation und ähnliche.

Als Beispiele einer äusseren Anhydramidbildung dienen ausser der Bildung der Hydramide selbst: die Darstellung des Diacetamids (C_2H_3O)₂NH aus Monacetamid $2C_2H_3O \cdot NH_2$; die Bildung des Biurets (CO)₂(NH_2)₂(NH) aus Harnstoff $2CO(NH_2)_2$ u. s. w. C. H.

Hydranzothin von Zeise¹⁾. Das Zersetzungsproduct von sulfocarbaminsäurem Ammoniak durch Chlor (s. unter Sulfocarbaminsäure bei Carbamide).

Hydrargillit, klinorhombisch, scheinbar hexagonal, indem die Krystalle gewöhnlich als sechsseitige Prismen bis Tafeln durch ∞P (klinodiagonale Kante nahe 60°) mit den Querflächen gebildet und durch Basisflächen begrenzt sind, welche gegen die Querflächen unter $92^\circ 13'$ und $87^\circ 47'$ geneigt sind. Vollkommen basisch spaltbar. Ausser krystallisirt auch körnig-schuppige Aggregate und kugelige bis halbkugelige radialfaserige Gruppen bildend. Farblos, weiss bis lichtgrün, röthlich- und blaulichweiss, glasglänzend, perlmutterartig auf $0P$ und den Spaltungsflächen, durchscheinend, hat $H. = 2,5$ bis $3,0$ und specif. Gew. = $2,34$ bis $2,39$. Vor dem Löthrohre wird er weiss, undurchsichtig, blättert sich auf, leuchtet stark, ist un-

1) J. pr. Chem. 30, S. 292.

schmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht wird er blau. Ist in heisser Salz- oder Schwefelsäure schwierig löslich. $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ nach den Analysen Hermann's¹⁾ des von der Schischimskaja Gora bei Slatoust am Ural, aus Chester County in Pennsylvania; Smith und Brush²⁾, B. Silliman³⁾ des von Richmond in Massachusetts, F. v. Kobell⁴⁾, K. v. Hauer⁵⁾ und Hermann⁶⁾ des von Cidada d'ouro prato in Villa rica in Brasilien, H. Gladstone⁷⁾ des von Hove bei Brighton in England. Kt.

Hydrargillit, dichter syn. Kallait.

Hydrargyrit von los Bodos in Chile, erdiges rothes Mercuroxyd⁸⁾, gemengt mit Bodosit vorkommend. Kt.

Hydrargyroceratit syn. Kalomel.

Hydragyrum syn. Quecksilber.

Hydrarsin. Aelterer Name für kakodylsaures Kakodyloxyd, welches sich bei allmäliger und unvollständiger Oxydation des Arsendimethyls bildet (s. Bd. I, S. 769).

Hydrastin. Dieses von Perrins¹⁾ (1862) zuerst untersuchte, vielleicht schon früher (1851 von Durand²⁾ beobachtete Alkaloid findet sich neben reichlich Berberin und einer anderen noch nicht genauer untersuchten Base (s. Hydrastis) in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (etwa 1,5 in 100 Thln.). Es hat nach Mahla³⁾ die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$.

Zur Darstellung von Hydrastin wird aus dem alkoholischen Auszuge des wässerigen Extracts der Wurzel durch Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure zuerst Berberinsalz krystallisirt, die Mutterlauge vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet; das hierbei sich abscheidende Harz wird abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt; der rehfarbene Niederschlag wird abgewaschen, in Alkohol mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt.

Hydrastin bildet weisse glänzende rhombische Prismen, die beim Trocknen undurchsichtig werden; in Wasser ist es kaum löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform oder Benzol, die Lösungen schmecken bitter. Hydrastin schmilzt bei 135° , bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt unter Entwicklung des Geruchs nach Carbonsäure, mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich gelbbraun, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die Lösung wird bei Zusatz von chromsaurem Kali oder Bleihyperoxyd roth bis braun. Kochende Kalilauge zersetzt es nicht.

Hydrastin reagirt alkalisch; es bildet mit den Säuren meist lösliche Salze, die auf Zusatz von Chlorwasser blaue Fluorescenz zeigen. Die gelösten Salze werden durch Alkalien weiss gefällt; der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag ist zuerst amorph, wird aber bald krystallinisch¹⁾. Das Chlorwasserstoffsalz bildet eine gummiartige leicht lösliche Masse $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6 \cdot \text{HCl}$; die wässrige Lösung zeigt blaue Fluorescenz; das Platindoppelsalz $= (\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6 \cdot \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$. Das pikrinsaure Salz krystallisirt in gelben wavelitartigen Nadeln, die sich schwierig in Alkohol lösen. Die Salzlösungen werden durch Goldchlorid rothgelb, durch Platinchlorid gelbroth, durch Jodkalium oder Ferrocyanium weiss, durch Jod haltendes Jodkalium braun und durch Kalichromat gelb gefällt²⁾.

Hydrastin wird als tonisches Mittel gegen Fieber besonders gegen typhösen Fieber in Dosen von 0,12 bis 0,6 angewendet. Als Hydrastin kommt in Nordamerika ein unreines Präparat vor, welches neben Hydrastin viel Berberin enthält, und aus dem wässerigen Auszug der Wurzel durch Versetzen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol erhalten wird⁴⁾. Fg.

Hydrastis. Die Wurzel der in Nordamerika heimischen *H. canadensis*. L. enthält neben Berberin (etwa 4 Proc.) noch zwei Basen das Hydrastin (s. d.) und nach Hale¹⁾ und Burt²⁾ noch ein drittes Alkaloid, zu dessen Darstellung der wässrige

1) J. pr. Chem. 40, S. 32; 42, S. 1; 106, S. 68. — 2) Sill. Am. J. [2] 16, p. 41. — 3) Ebend. 7, p. 411; 9, p. 408. — 4) J. pr. Chem. 41, S. 152; 50, S. 483. — 5) Jahrb. geol. Reichsanst. 4, S. 397. — 6) A. a. O. — 7) Phil. Mag. 23, p. 461. — 8) E. Bertrand, Ann. min. [7] 1, p. 413.

Hydrastin: 1) Pharm. J. Trans. [2] 3, p. 546; Chem. Centr. 1862, S. 552. — 2) Americ. Ph. J. 23, p. 112. — 3) Sill. Am. J. 86, p. 57; J. pr. Chem. 91, S. 248. — 4) Van der Espt, Pharm. J. Trans. [3] 3, p. 604.

Hydrastis: 1) Pharm. J. Trans. [3] 4, p. 105; Jahresber. d. Chem. 1873, S. 819. — 2) Pharm. J. Trans. [3] 6, p. 467; Jahresber. d. Chem. 1875, S. 784.

Auszug der Wurzel nach Abscheidung des Berberins mit Salzsäure, mit Ammoniak genau neutralisirt wird, wobei sich Hydrastin abscheidet; beim Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniak scheidet sich die neue Base ab, sie ist dunkler gefärbt als Berberin, und in Wasser von 60° leichter löslich als dieses; ihre alkoholische Lösung reagirt neutral; in kalter Salpetersäure löst sie sich weniger leicht als Berberin; die Lösung wird beim Erwärmen roth; in heisser Schwefelsäure löst sie sich mit rothbrauner Farbe; in kalter Kalilauge ist sie leichter löslich als Berberin und giebt mit Kalium-Quecksilberjodid versetzt nur einen geringen hellgelben Niederschlag. Mit Kalipermanganat in alkalischer Lösung erhitzt entwickelt sie etwas Ammoniak.

Diese Base bildet mit Salzsäure einen röthlich- oder bräunlichgelben Niederschlag; das Sulfat krystallisirt in prismatischen Nadeln. *Fg.*

Hydrate, Hydroxyde, Hydratwasser s. unter Oxyde.

Hydratropasäure oder Blastophenylpropionsäure. Product der Einwirkung von Natrium auf Atropasäure (s. Bd. I, S. 904).

Hydrazine, Hydrazinverbindungen nennt man eine grosse, von Emil Fischer¹⁾ entdeckte, den Aminbasen nahe stehende, aber auch vermöge ihrer eigenthümlichen Stickstoffverkettung zu den Azo- und Diazokörpern Beziehungen zeigende Klasse von organischen Stickstoffverbindungen, welche wie das Hydrazobenzol, das jetzt als das älteste Glied dieser Klasse angesehen werden kann, die Gruppe $\text{N}=\text{N}$ enthalten, deren vier freie Affinitäten in wechselndem Verhältniss durch Wasserstoff und Alkoholradicale gesättigt sind. Sie leiten sich daher, entsprechend der bei den Aminbasen gebräuchlichen Anschauungsweise, von der allerdings bis jetzt noch nicht isolirbaren Stickstoffwasserstoffverbindung $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ab, in welcher Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind. Durch Ersatz von einem Wasserstoffatom entstehen die „primären“, durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen die „secundären“ Hydrazine, welche letztere in zwei isomere Gruppen „symmetrische“ und „unsymmetrische“ Hydrazine zerfallen. Zu den symmetrisch substituirten Hydrazinen gehört das schon seit lange bekannte Hydrazobenzol, sowie das gemischte, ein fettés und aromatisches Radical enthaltende Hydrazophenyläthyl. Die unsymmetrischen Substitutionsproducte bilden die eigentlichen secundären Hydrazine. Als solche verbinden sie sich ähnlich den tertiären Aminbasen mit 1 Mol. eines alkoholischen Halogenürs, wodurch sie in Hydrazonium-, oder der Kürze und des Wohllautes wegen einfacher in Azoniumverbindungen übergehen. Der Name Hydrazin wurde eben deswegen gewählt, um einerseits an das älteste Glied das Hydrazobenzol zu erinnern, andererseits um durch die der Silbe „amin“ angepasste Endung „azin“ die bei den Derivaten der Amine gebräuchliche Nomenclatur in einfacher Weise nachzubilden zu können, wie dies folgende Zusammenstellung der wichtigsten Hydrazinverbindungen ergibt:

Aminreihe

Aethylamin	= $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$
Diäthylamin	= $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Phenylamin (Anilin)	= $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$
Diphenylamin	= $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Aethylphenylamin	= $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$
Tetraäthylammoniumjodür	= $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$
Triäthylphenylammoniumbromür	= $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}$
Phenylacetamid (Acetanilid)	= $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$
Phenylbenzamid (Benzanilid)	= $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$
Diäthylloxamid	= $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2$
Aethylcarbamid	= $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
Diphenylcarbamid	= $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$
Sulfanilsäure	= $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H})$

Hydrazine: 1) E. Fischer, Dt. chem. Ges. 1875, S. 589, 1005, 1587, 1641; 1876, S. 111, 880, 1840; 1877, S. 1331; 1878, S. 2206; Ann. Chem. 190, S. 67; 199, S. 281. — 2) Königs, Dt. chem. Ges. 10, S. 1531. — 3) Arzruni, Zeitschr. f. Krystallograph. 1877, S. 388. — 4) P. Friedländer, Ann. Chem. 199, S. 327. — 5) Fischer und Ehrhard, Ann. Chem. 199, S. 325; Dt. chem. Ges. 1878, S. 613. — 6) Strecker u. Römer, Dt. chem. Ges. 1871, S. 784. — 7) Griess, Ebend. 1876, S. 1657.

Hydrazinreihe

Aethylhydrazin	= $H_2N-NH(C_2H_5)$
Diäthylhydrazin	= $H_2N-N(C_2H_5)_2$
Phenylhydrazin	= $H_2N-NH(C_6H_5)$
Diphenylhydrazin	= $H_2N-N(C_6H_5)_2$
Aethylphenylhydrazin	= $H_2N-N(C_2H_5)(C_6H_5)$
Triäthylazoniumjodür	= $H_2N-N(C_2H_5)_3J$
Diäthylphenylazoniumbromür	= $H_2N-N(C_6H_5)(C_2H_5)_2Br$
Phenylacetazid (Acetylphenylhydrazin)	= $H_2N-N(C_6H_5)(C_2H_3O)$
Phenylbenzazid (Benzoylphenylhydrazin)	= $H_2N-N(C_6H_5)(C_7H_5O)$
Diäthylloxazid (Oxalyldiäthylhydrazin)	= $[H_2N-N(C_2H_5)]_2 \cdot C_2O_2$
Aethylsemicarbazid (Aethylhydrazinharnstoff)	= $[H_2N-N(C_2H_5)] \cdot CO \cdot NH_2$
Diphenylcarbazid (Diphenylhydrazinharnstoff)	= $[H_2N-N(C_6H_5)] \cdot CO \cdot [N(C_6H_5)-NH_2]$
Hydrazinbenzolsulfosäure	= $H_2N-NH(C_6H_4SO_3H)$

Primäre Hydrazine.

Dieselben lassen sich in der fetten Reihe aus den entsprechenden Nitrosoharnstoffen, in der aromatischen Reihe am besten aus den beständigen Verbindungen des Diazobenzols mit schwefligsauren Alkalien, oder den Diazoamidokörpern durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten ¹⁾.

1) *Aethylhydrazin* $C_2H_8N_2 = C_2H_5 \cdot HN-NH_2$. Zur Darstellung desselben geht man von dem Diäthyl- oder Aethylphenylharnstoff aus, welche durch salpetrige Säure in Nitrosoverbindungen übergeführt, bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure einen Hydrazinharnstoff geben, der schliesslich durch Säuren in Aethylhydrazin, Kohlensäure und Aethylamin resp. Anilin gespalten wird. 50 g Diäthylharnstoff werden in 200 g Wasser und 35 g Schwefelsäure gelöst, und unter Abkühlung die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons in kleinen Portionen zugesetzt. Hierauf werden 30 g der abgeschiedenen Nitrosoverbindung in 180 g Alkohol, welcher 120 bis 150 g Zinkstaub suspendirt enthält, gelöst, und in das durch Eiswasser gekühlte Gemisch etwa 60 bis 70 g Eisessig in kleinen Mengen eingetragen, bis ein weiterer Zusatz von Eisessig keine Erwärmung mehr hervorbringt und eine Probe mit Salzsäure kein Nitrosamin mehr abscheidet. Mehrerer solcher Portionen werden jetzt vereinigt, die Lösung vom Zinkstaub getrennt und mit überschüssiger höchst concentrirter Natronlauge versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge nach dem Ansäuern mit Salzsäure abgedampft. Der syrpförmige aus den Chlorhydraten des Diäthylcarbamids und Diäthylsemicarbazids bestehende Rückstand wird mit dem 3- bis 4fachen Volumen rauchender Salzsäure längere Zeit gekocht und schliesslich mit Salzsäuregas gesättigt, wobei sich das chlorwasserstoffsäure Aethylhydrazin in Nadeln abscheidet. Das durch Lösen in wenig Wasser und Füllen mit Salzsäure gereinigte Salz wird durch Kalilauge zerlegt und schliesslich die abgeschiedene Base über Baryhydrat destillirt.

Es ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von ätherischem schwach an Ammoniak erinnerndem Geruch, es siedet bei 99,5⁰ unter 709 mm Bar., besitzt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur hohe Dampftension; es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser und Alkohol mit starker Wärmeentwicklung; auch in Aether, Chloroform, Benzol ist es leicht, in sehr concentrirten Alkalien aber schwer löslich; es wirkt stark ätzend und zerstört Kork und Kautschuk nach kurzer Zeit; von Licht und Luft wird es nicht merkbar verändert.

In seinem chemischen Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylhydrazin, nur gegenüber der salpetrigen Säure und dem Diazobenzol zeigt es sich wesentlich verschieden. Mit ersterem liefert es Stickstoff und eine brennbare noch nicht näher untersuchte gasförmige Kohlenstoffverbindung; mit letzterem ein Oel, welches eine kleine Menge Diazobenzolimid enthält, wesentlich aber aus einer Verbindung des Diazobenzols mit Aethylhydrazin Diazobenzoläthylazid $C_6H_5 \cdot N=N-N_2H_2 \cdot C_2H_5$ besteht, dessen Zusammensetzung und Constitution bis jetzt nur aus seinen Metamorphosen namentlich aus seiner durch Reduktionsmittel glatt bewirkten Ueberführung in Phenyl- und Aethylhydrazin erschlossen werden konnte.

Von Oxydationsmitteln wird das Aethylhydrazin sehr leicht zerstört. Es reducirt die alkalische Kupferlösung, Silber- und Quecksilberoxyd schon in der Kälte, wobei Stickstoff und ein brennbares Gas entweichen; bei Anwendung von Quecksilberoxyd bildet sich ausserdem noch eine erhebliche Menge von Quecksilberäthyl. In saurer Lösung ist es beständiger, das chlorwasserstoffsäure Salz wird beim

Erwärmen mit Quecksilberchlorid nur langsam unter Abscheidung von Calomel zersetzt. Von Bromwasser wird es dagegen selbst in stark saurer Lösung sofort unter Stickstoffentwicklung zerstört. Von den gewöhnlichen Reductionsmitteln wird es nicht verändert. Gegen Blei-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalze verhält es sich wie Ammoniak, nur behält der Kobaltoxydulniederschlag längere Zeit seine blaue Farbe, und der Eisenoxydhydratniederschlag verwandelt sich beim Erwärmen in schwarzes Oxyduloxydhydrat. Neutrale Kupferchloridlösung wird sofort entfärbt, eine Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt jedoch erst beim Erwärmen. Mit Chloroform und alkoholischem Kali erwärmt giebt es eine deutliche Isonitrilreaction. Mit Säurechloriden liefert es amidartige, mit Cyansäure, Isocyansäureäthern und Senfölen entsprechende Harnstoffderivate (s. Harnstoff S. 603 ff.); mit Aldehyden condensirt es sich unter Wasserabspaltung leicht. Mit Jodäthyl giebt es ein Gemenge verschiedener Basen, darunter Diäthylhydrazin. Mit Säuren bildet es zwei Reihen von Salzen.

Das saure chlorwasserstoffsäure Salz $C_2H_5 \cdot N_2H_3 \cdot 2HCl$ krystallisirt aus der stark sauren Lösung in feinen weissen Nadeln; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol unter Zersetzung in freie Säure und neutrales Salz, das beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt. Auch beim Erhitzen auf 110° verwandelt es sich in das neutrale Salz $C_2H_5 \cdot N_2H_3 \cdot HCl$, eine farblose hornartige, an der Luft zerfliessliche Masse.

Das oxalsäure Salz scheidet sich auf Zusatz von Oxalsäure als weisser Niederschlag ab und krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Nadeln.

Das schwefelsäure Salz krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen glänzenden Blättern; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

Oxalyldiäthylhydrazin, Diäthylloxazid $C_2O_2(N_2H_2 \cdot C_2H_5)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Oxaläther auf eine concentrirte wässrige Lösung der freien Base, und kann aus heissem Alkohol in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 204° erhalten werden. Es besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer Säure und einer Basis, und wird sowohl von Mineralsäuren als auch von fixen Alkalien gelöst. Von Oxydationsmitteln wird es schon in der Kälte zersetzt; mit salpত্রiger Säure liefert es ein beständiges Nitrosamin.

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_2O_2[NH \cdot N(NO)C_2H_5]_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weissen Prismen, aus Alkohol beim Verdunsten in kleinen compacten gut ausgebildeten Krystallen; schmilzt bei 144° bis 145° unter Zersetzung und wird von Alkalien und Ammoniak ohne Veränderung gelöst.

Pikryläthylhydrazin, Aethylpikrazid $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_5$ scheidet sich auf Zusatz der freien Base zu Pikrylchlorid in kleinen gelbrothen Krystallen ab. Es ist in Alkohol schwer löslich, aus heissem Benzol krystallisirt es in compacten Formen, aus Chloroform in gelben sechsseitigen Blättchen; es schmilzt bei 200° unter geringer Zersetzung. Von concentrirter Salzsäure und 50proc. Schwefelsäure wird es ohne Veränderung gelöst, mit Alkalien findet Zersetzung statt.

Aethylhydrazinsulfonsäure ist im freien Zustande nicht bekannt.

Ihr Kaliumsalz $C_2H_5 \cdot NH \cdot NHSO_3K$ wird beim Erhitzen von wasserfreiem Aethylhydrazin mit der 6fachen Menge pyroschwefelsauren Kalis, Kochen der zerkleinerten Schmelze mit Wasser und saurem kohlenensauren Kali, und Ausziehen der im Vacuum bei 60° bis 70° zur Trockne verdampften Masse mit kochendem Alkohol erhalten. Es krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether fast unlöslich. Durch Kochen mit starken Säuren wird es in Schwefelsäure und Aethylhydrazin gespalten. Durch Oxydationsmittel am besten Quecksilberoxyd wird es übergeführt in diazoäthansulfonsaures Kali $C_2H_5 \cdot N=N \cdot SO_3K$, welches aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in feinen glänzenden Blättchen oder Nadeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen und auch beim Kochen mit Säuren sich unter Entwicklung von Stickstoff und schwefliger Säure zersetzen, gefällt werden kann.

2) *Phenylhydrazin* $C_6H_5N_2 = (C_6H_5)HN - NH_2$. Es entsteht bei der Reduction des diazobenzolsulfosauren Kalis oder des Diazamidobenzols durch schweflige Säure oder Zinkstaub und Essigsäure. Die gewöhnlichen Salze des Diazobenzols eignen sich wegen ihrer grösseren Unbeständigkeit nicht zur Reduction.

Zu seiner Darstellung werden 20 Thle. Anilin in 50 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gew. gelöst, und in der Kälte durch Zusatz der berechneten Menge von salpত্রigsaurem Natron, welches in der doppelten Menge Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert ist, in Diazobenzolchlorid verwandelt, das sofort in eine durch Eis gekühlte Lösung von überschüssigem (am besten 2 Mol. Na_2SO_3 auf 1 Mol. Anilin) käuflichem schwefligsauren Natron unter stetem Umrühren ein-

getragen wird. Auf diese Weise lassen sich bei guter Abkühlung 30 bis 40 g Anilin auf einmal verarbeiten. Mehrere solcher Portionen werden nun vereinigt, das ausgeschiedene Diazosulfonsaure Salz durch gelindes Erwärmen gelöst und mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt, wobei die frei werdende schweflige Säure schon den grössten Theil des gelben diazobenzolsulfonsauren Salzes in das weisse phenylhydrazinsulfonsaure Salz reducirt, dessen Bildung vollends durch Zusatz von etwas Essigsäure und Zinkstaub herbeigeführt wird. Das beim Erkalten sich grösstentheils ausscheidende hydrazinsulfonsaure Natron versetzt man in heisser möglichst concentrirter Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. rauchender Salzsäure, worauf die Flüssigkeit sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin erstarrt, aus welchem durch Natronlauge das freie Phenylhydrazin als Oelschicht abgeschieden wird, das nach dem Trocknen mittelst Kaliumcarbonat durch Destillation, wobei man das zwischen 220° und 240° übergehende gesondert auffängt, gereinigt wird.

Frisch destillirt ist es ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, das in einer Kältemischung zu tafelförmigen glasglänzenden bei 23° schmelzenden Krystallen erstarrt; es siedet zwischen 233° bis 234° unter 750 mm Bar., ist aber auch mit Wasserdämpfen flüchtig; sein specifisches Gewicht ist 1,091 bei 21° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Vom Licht wird es nicht verändert, an der Luft färbt es sich aber roth bis dunkelbraun. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, etwas leichter in heissem, fast unlöslich in concentrirten Alkalien; mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss, schwieriger mit Petroleumäther. Gegen Reductionsmittel ist es sehr beständig, von oxydierenden Agentien wird es dagegen leicht verändert. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen alkalische Kupferlösung, indem die Reduction derselben schon in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung erfolgt, und daher als die empfindlichste Reaction auf alle primären Hydrazine und indirect auch auf die Diazoverbindungen gelten kann. Als hierbei auftretende Producte der Oxydation wurden beobachtet Stickstoff, Anilin und Benzol. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd bildet sich ausserdem noch eine beträchtliche Menge von Quecksilberdiphenyl⁵⁾. Durch salpetrige Säure wird es schon in der Kälte sofort zersetzt, wobei neben harzigen Producten Diazobenzolimid entsteht. Weniger energisch und übersichtlicher erfolgt diese Reaction bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf salzsaures Phenylhydrazin; es bildet sich hierbei in der Kälte zunächst Phenylnitrosohydrazin $C_6H_5N(NO).NH_2$, das beim Erwärmen mit Alkalien glatt in Wasser und Diazobenzolimid zerfällt. Bei höherer Temperatur und überschüssiger Säure wird dagegen sofort das Imid gebildet.

Bei der Einwirkung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Diazobenzol auf salzsaures Phenylhydrazin findet gleichfalls die Abscheidung von Diazobenzolimid statt, und in der Lösung befindet sich Anilin. Durch Quecksilberoxyd oder saures chromsaures Kali werden die Phenylhydrazinsalze in die entsprechenden Diazobenzolverbindungen übergeführt; am leichtesten ist dies bei dem phenylhydrazinsulfonsauren Kali zu erreichen. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin entsteht neben anderen nicht isolirbaren Producten Aethylphenylhydrazin und Phenyl-diäthylazoniumbromid. Mit Säurechloriden entstehen amidartige Derivate des Phenylhydrazins, mit den Aldehyden unter Austritt von Wasser gut krystallisirende indifferente Körper. Durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf die neutralen Salze des Phenylhydrazins bildet sich Phenylsemicarbazid; durch directe Vereinigung von Aethylcarbimid mit Phenylhydrazin Aethylphenylsemicarbazid. Mit Kohlensäure vereinigt es sich zu phenylcarbaminsaurem Phenylhydrazin; mit Schwefelkohlenstoff zu phenylsulfocarbaminsaurem Phenylhydrazin, das beim Erhitzen in Diphenylsulfocarbazid übergeht; mit Phenylsenföhl zu Diphenylsulfocarbazid. Auch mit schwefeliger Säure vereinigt es sich zu einer weissen krystallinischen Masse $C_6H_5N_2H_3.SO_2$, die jedoch an der Luft SO_2 verliert. Mit Cyangas vereinigt es sich zu Dicyanphenylhydrazin. Schwefel wirkt schon bei 80° lebhaft ein, es entstehen Stickstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Benzol, Anilin, Phenylsulfhydrat, Phenylsulfid, Phenyldisulfid. Mit Jod entstehen Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger wahrscheinlich substituirt Aniline.

Es ist eine einsäurige Base und liefert einige beständige und gut krystallisirende Salze.

Das chlorwasserstoffsäure Salz $C_6H_5.N_2H_3.HCl$ krystallisirt aus Wasser und Alkohol in feinen seidglänzenden Blättchen und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in derselben Form. Es ist leicht löslich in heissem, schwerer

in kaltem Wasser, fast unlöslich in rauchender Salzsäure. Seine Lösung reducirt Gold-, Platin-, Silber- und Quecksilbersalze schon in der Kälte.

Das salpetersaure Salz wird durch Neutralisation der Base mit mässig verdünnter gut gekühlter Salpetersäure erhalten, und bildet weisse glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen.

Das oxalsaure Salz $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2 \cdot H_2C_2O_4$ krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich.

Das pikrinsaure Salz $(C_6H_5 \cdot N_2H_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Basis und Säure in feinen gelben Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung verpuffen; auch beim Kochen seiner Lösung tritt Zersetzung ein.

Das schwefelsaure Salz $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2 \cdot H_2SO_4$ bildet feine weisse Blättchen, welche leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether sind.

Die gewöhnlichen Substitutionsproducte, Chlor-, Brom-, Jod-, Nitroderivate lassen sich wegen der grossen Unbeständigkeit des Phenylhydrazins gegen alle oxydirenden Körper nach den gebräuchlichen Methoden nicht darstellen, dafür sind eine Reihe von Verbindungen bekannt, in denen die mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome theilweise durch andere vorzugsweise Säureradiale ersetzt sind.

Phenylnitrosohydrazin $C_6H_7N_3O = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. Wird am besten durch Versetzen einer kalten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit salpetrigsaurem Natron erhalten. Die nach kurzer Zeit unter Trübung der Flüssigkeit sich abscheidenden gelbbraunen krystallinischen Flocken reinigt man durch Lösen in warmem Aether und Füllen mit Ligroin. Schwach gelbe Blättchen, welche sich an der Luft mehrere Tage unverändert erhalten, im verschlossenen Gefäss dagegen nach kurzer Zeit sich in eine dunkelbraune heftig riechende Flüssigkeit verwandeln. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert es wie alle Nitrosamine einen blauen Farbstoff; durch verdünnte Alkalien wird es in Diazobenzolimid übergeführt.

Phenylhydrazinsulfonsäure. Existirt im freien Zustande nicht.

Ihr Kaliumsalz $C_6H_5 \cdot N_2H_3SO_3K$ wurde schon von Strecker u. Römer⁶⁾ bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali auf Diazobenzol beobachtet. Es bildet sich hier durch Reduction des durch schwefligsaures Kali auf Diazobenzolnitrat zunächst entstehenden diazobenzolsulfonsauren Kalis $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ durch schweflige Säure oder Zinkstaub und Essigsäure; es kann auch durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit fein gepulvertem pyroschwefelsauren Kali auf 80° erhalten werden. Farblose Krystalle, welche Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze reduciren, und bei Erwärmen mit starken Mineralsäuren unter Abspaltung der Sulfonsäuregruppe in Phenylhydrazinsalze zerfallen.

Phenylhydrazincarbaminsäure, *Phenylcarbaminsäure* ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Phenylhydrazinsalz derselben $(C_6H_5 \cdot N_2H_3) \cdot HO \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$ bildet sich bei der Vereinigung von trockner Kohlensäure mit Phenylhydrazin als rein weisse feine weich anzufühlende, in Alkohol leicht, in Wasser und Aether schwer lösliche Krystallmasse.

In analoger Weise entsteht durch directe Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Phenylhydrazin *phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin* $(C_6H_5 \cdot N_2H_3) \cdot HS \cdot CS \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Es krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Tafeln oder Prismen, ist schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroin, leicht in warmem Aceton; frisch bereitet schmilzt es zwischen 96° und 97°. Die Lösung in Aceton giebt mit essigsaurem Blei einen weissen krystallinischen Niederschlag, der durch überschüssiges Bleisalz roth gefärbt wird. In wässerigen Alkalien löst es sich leicht und ohne Farbenänderung; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die freie

Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot SH$ in feinen glänzenden farblosen Blättchen ab, welche in Aether, Aceton, Eisessig und Alkohol leicht löslich sind. In Lösung zersetzt sie sich sehr rasch in Schwefelkohlenstoff und das Phenylhydrazinsalz, auch beim Erwärmen der festen Säure erfolgt diese Zersetzung, nur dass dann durch die weitere Zersetzung des Phenylhydrazinsalzes Diphenylsulfocarbazid gebildet wird.

Bezüglich der an diese Verbindungen sich anschliessenden Harnstoff- und Sulfharnstoffderivate vergl. d. Art. Harnstoff S. 603 u. ff.

Monacetylphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_3O$. Entsteht beim Vermischen von 1 Mol. Essigsäureanhydrid mit 2 Mol. Phenylhydrazin, oder bei mehrstündigem Kochen der freien Base mit dem dreifachen Gewicht Eisessig. Es krystallisirt aus

heissem Wasser in feinen farblosen Blättchen, aus Alkohol, Chloroform und Benzol in sechseckigen häufig tafelförmig ausgebildeten Prismen von lebhaftem Seideglanz, schmilzt bei $128,5^{\circ}$ und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt, ist in kaltem Wasser und Aether schwer löslich, wird durch concentrirte Säuren in Essigsäure und Phenylhydrazin gespalten, reducirt alkalische Kupferlösung, giebt mit salpétrigsaurem Natron ein unbeständiges Nitrosoderivat, und wird durch Quecksilberoxyd ähnlich wie die Benzoylverbindung verwandelt. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine syrupartige Masse, welche wahrscheinlich ein Diacetylderivat enthält.

Monobenzoylphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_7H_5O$. Bildet sich beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Benzoylchlorid. Es krystallisirt in feinen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 168° , ist in heissem Wasser und Aether schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform, auch von Kalilauge wird es leicht gelöst und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden; durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° wird es vollständig in Phenylhydrazin und Benzoësäure gespalten; Quecksilberoxyd wird durch dasselbe sogleich reducirt, indem sich allem Anschein nach Benzoyldiazobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_7H_5O$ bildet.

Dibenzoylphenylhydrazin $C_6H_5N_2H(C_7H_5O)_2$. Bildet sich bei Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf die vorige Verbindung oder auf phenylhydrazinsulfonsaures Kali. Krystallisirt in feinen weissen Prismen, welche bei 177° bis 178° schmelzen und bei höherer Temperatur sich in Benzoësäure, Bittermandelöl, Benzanilid und harzartige Producte zersetzen. Es ist in Wasser schwer, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich; von verdünnten Alkalien wird es beim Kochen langsam aber reichlich aufgenommen und durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. In alkoholischer Lösung reducirt es ammoniakalische Silberlösung. Gegen concentrirte Salzsäure verhält es sich dem Monobenzoylhydrazin entsprechend.

Oxalylidiphenylhydrazin, Diphenyloxazid $(C_6H_5 \cdot N_2H_2)_2C_2O_2$. Wird bei der Einwirkung von Oxaläther auf Phenylhydrazin als blättrige Krystallmasse erhalten. Sie wird bei 260° weich und ist bei 278° vollständig geschmolzen; bei höherer Temperatur destillirt es grösstentheils unzersetzt; es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unverändert mit rothvioletter Farbe auf.

Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5 \cdot N_2H_2SO_2 \cdot C_6H_5$. Scheidet sich bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Phenylhydrazin in weissen Nadeln aus. Es schmilzt bei 146° , ist in Aether schwer löslich, leichter in heissem Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, und geht durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in die schon aus Diazobenzol und Benzolsulfinsäure erhaltene ²⁾ Diazoverbindung $C_6H_5 \cdot N = N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ über.

Pikrylphenylhydrazin, Trinitrohydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol) auf Phenylhydrazin. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, Chloroform und Benzol in dunkelrothen Blättchen, aus Eisessig und Aceton in dunkelrothen kurzen meist kugelig vereinigten Prismen; es schmilzt bei 181° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Durch Reductionsmittel wird es in Anilin und eine nicht weiter untersuchte aromatische Base gespalten; durch Oxydation wird es glatt in Trinitroazobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ umgewandelt.

Aehnlich wie Pikrylchlorid wirkt auch Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin ein, und es scheint überhaupt diese Reaction zur Darstellung substituirteter Azo- und Hydrazobenzole zu dienen.

Von Aldehydderivaten des Phenylhydrazins sind folgende bekannt:

Benzylidenphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$. Aus Bittermandelöl und Phenylhydrazin entstehend, krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in gut ausgebildeten monosymmetrischen langsäuligen Krystallen ³⁾, schmilzt bei $152,5^{\circ}$, destillirt unzersetzt und ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Aether.

Aethylidenphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CH_3$. Ist das Condensationsproduct des Phenylhydrazins mit Aethylaldehyd. Es bildet eine farblose, in Aether und Alkohol leicht, in kaltem Ligroïn schwer lösliche Krystallmasse, welche an der Luft langsam zu einer rothbraunen Flüssigkeit zerfliesst, und auch schon beim Kochen mit Wasser eine Zersetzung erleidet.

Ueber das Einwirkungsproduct des Furfurols auf Phenylhydrazin s. S. 306.

3) *Hydrazinbenzoësäure*, Hydrodiazobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 = H_2N-NH.C_6H_4.COOH$. Wurde von Griess⁷⁾ durch Reduction des metadiazobenzoësulfonsauren Kalis (durch Eintragen von 1 Thl. salpetersaurer Metadiazobenzoësäure in eine Lösung von 2 Thln. neutralem schwefligsauren Kali zu erhalten) mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Essigsäure dargestellt.

Sie bildet schwach gelblich gefärbte dünne elliptische oder schlecht ausgebildete drei- bis sechsseitige geschmack- und geruchlose Blättchen, welche bei 186° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich selbst in heissem Wasser und Alkohol schwer, in Aether gar nicht auf.

Die Chlorwasserstoffverbindung $C_7H_8N_2O_2.HCl$ scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung in weissen Nadeln oder langen schmalen Blättchen ab, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich sind.

Das Bariumsalz $(C_7H_7N_2O_2)_2.Ba + 4H_2O$ krystallisirt in kleinen in Wasser sehr leicht löslichen Warzen.

Im Uebrigen verhält sich die Hydrazinbenzoësäure entsprechend den primären Hydrazinen, namentlich auch bezüglich ihrer leichten Reducirbarkeit durch alkalische Kupferlösung und edle Metalloxyde. Nur gegen salpetrige Säure verhält sie sich insofern etwas verschieden, als ohne weiteres Diazobenzoësäureimid $HOOC-C_6H_3-N_2=NH$ gebildet wird. Durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol erhält man gleichfalls Diazobenzoësäureimid neben Diazobenzolimid, Anilin und Amidobenzoësäure.

Secundäre Hydrazine.

Die unsymmetrischen eigentlichen Hydrazine entstehen leicht bei der Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure, bei den Nitrosaminen der Fettreihe fast quantitativ, bei den aromatischen dagegen stets unter beträchtlicher Regeneration der Imidbase. Die symmetrischen Hydrazine entstehen am einfachsten durch Reduction der entsprechenden Azokörper. Beide entstehen gleichzeitig auch bei der Einwirkung von Alkylhalogenüren auf primäre Hydrazine.

1) *Diäthylhydrazin* $(C_2H_5)_2N.NH_2$. Bildet sich bei vorsichtiger Reduction des Diäthylnitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure. Nach Beendigung der Reaction versetzt man zur Entfernung des Zinkstaubes die durch basische Zinksalze kleisterartig verdickte Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur Klärung, colirt und destillirt das mit Natronlauge übersättigte Filtrat in einem kupfernen Gefäss über freiem Feuer. Das wässerige ausser dem Hydrazin auch noch Ammoniak und Diäthylamin enthaltende Destillat wird mit Salzsäure übersättigt, durch Abdampfen und Krystallisation der grösste Theil des Salmiaks daraus entfernt, und aus dem Filtrat durch Zusatz von festem Alkali ein Gemenge von Diäthylhydrazin und Diäthylamin als farbloses Oel abgeschieden, dessen Trennung am besten durch Ueberführung mittelst Cyansäure in die entsprechenden Harnstoffe, und Reinigung des in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslichen Diäthylhydrazinharnstoffs durch Umkrystallisiren gelingt, aus welchem dann beim Erhitzen mit Salzsäure neben Kohlensäure und Ammoniak das Diäthylhydrazin rein abgeschieden und über festem Alkalihydrat schliesslich über Baryt getrocknet wird.

Es ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem schwach ammoniakalischem Geruch, siedet zwischen 96° bis 99° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Es ist eine einsäurige Base und liefert meistens in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche und schwierig krystallisirt zu erhaltende Salze. Am leichtesten lässt sich das pikrinsaure Salz in feinen gelben, beim Kochen unter Stickstoffentwicklung zersetzbaren Nadeln erhalten. Auch das Platinchloriddoppelsalz $[(C_2H_5)_2N_2H_2.HCl]_2PtCl_4$ krystallisirt gut und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorats in feinen gelben Nadeln ab.

Mit Jodäthyl vereinigt es sich zu Triäthylazoniumjodid; mit Säurechloriden, Aldehyden, Senfölen und Schwefelkohlenstoff bildet es gleichfalls eine Reihe krystallisirbarer noch nicht näher untersuchter Derivate; mit cyansaurem Kali entsteht ein Harnstoffderivat, das Diäthylsemicarbazid $(C_2H_5)_2N_2H.CO.NH_2$; mit salpetriger Säure entsteht unter Stickoxydulentwicklung Diäthylamin, das durch einen Ueberschuss der Säure in das Nitrosamin übergeführt wird. Von alkalischer Kupferlösung wird es erst in der Wärme angegriffen und grösstentheils zu Stickstoff und Diäthylamin oxydirt; von Quecksilberoxyd und anderen energischer wirkenden Oxydationsmitteln wird es in der Kälte in Tetraäthyltetrazon $(C_2H_5)_4N_4$ verwandelt.

Triäthylazoniumjodid $C_6H_{17}N_2J = (C_2H_5)_3N-NH_2$. Entsteht bei der Vereinigung von Diäthylhydrazin mit Jodäthyl. Zu seiner Darstellung kann

man sich des rohen Hydrazins bedienen, das man mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht Jodäthyl vorsichtig und nicht zu lange erwärmt, um die Bildung von Tetraäthylammoniumjodid zu verhindern. Die krystallinisch erstarrenden Jodverbindungen werden mit Aether gewaschen und mit Kalilauge zur Beseitigung der flüchtigen Basen längere Zeit gekocht, und das durch Abkühlen krystallinisch erstarrte Jodid aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse, in Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche, in concentrirten Alkalien und Aether unlösliche Nadeln. Beim Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Chlorsilber wird es in das entsprechende Chlorid verwandelt, das mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet. Durch Silberoxyd geht es in das stark alkalische Oxydhydrat über, das bei höherer Temperatur oder beim Kochen seiner Lösung in Wasser, Aethylen und Diäthylhydrazin zerfällt. Durch nasirenden Wasserstoff wird es in Jodwasserstoff, Ammoniak und Trimethylamin gespalten.

Tetraäthyltetrazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N - N = N - N(C_2H_5)_2$. Bildet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des Diäthylhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reducirt wird. Die Oxydation erfolgt nach der Gleichung: $2(C_2H_5)_2N_2H_2 + 2O = (C_2H_5)_4N_4 + 2H_2O$.

Es ist ein fast farbloses Oel von eigenthümlich lauchartigem Geruch, welches selbst bei -20^0 nicht erstarrt. Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht, für sich erhitzt ist es selbst im Vacuum nicht flüchtig, sondern zersetzt sich gegen 135^0 unter Verpuffung theilweise in Stickstoff und Diäthylamin. In Wasser ist es in der Kälte unverändert löslich, beim Kochen dagegen tritt vollständige Zersetzung ein. Die Hälfte des Stickstoffs entweicht gasförmig und es bildet sich Diäthylamin und Aldehyd. Dieselbe Zersetzung erleidet es auch beim Erwärmen mit Säuren, nur dass hierbei gleichzeitig noch Monäthylamin entsteht. Von den aromatischen Tetrazonen unterscheidet es sich durch seine stark basischen Eigenschaften. Seine Salze sind alle in Wasser leicht löslich, aber wegen ihrer grossen Unbeständigkeit schwierig zu isoliren.

Das Platindoppelsalz $[(C_2H_5)_4N_4 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ scheidet sich aus der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung in schmalen goldgelben Prismen ab. Es fällt viele Salze der schweren Metalle. Mit Quecksilberchlorid giebt es in essigsaurer Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag $(C_2H_5)_4N_4 \cdot HgCl_2$. Von Silbersalzen wird es unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines Silberpiegels oxydirt. Mit Jod entsteht eine ölige dunkel gefärbte explosive Verbindung.

2) *Aethylphenylhydrazin* $C_8H_{12}N_2 = (C_2H_5)(C_6H_5)N_2H_2$. Ist in zwei isomeren Modificationen bekannt, welche beide bei der Einwirkung des Bromäthyls auf Phenylhydrazin neben höher äthylirten Basen entstehen.

Das unsymmetrische Aethylphenylhydrazin $(C_2H_5)(C_6H_5)N = NH_2$ bildet sich ausserdem noch leichter und reiner bei der Reduction des Nitrosoäthylanilins mittelst Zinkstaub und Essigsäure in der für die Darstellung der secundären Hydrazine gebräuchlichen Weise. Es ist ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel, welches alkalische Kupferlösung erst in der Wärme reducirt und auch im übrigen alle Reactionen der unsymmetrischen secundären Hydrazine zeigt. Das chlorwasserstoffsaurer Salz $(C_2H_5)(C_6H_5)N_2H_2 \cdot HCl$ wird durch Fällen seiner Lösung in Chloroform mittelst Aether in weissen Krystallblättchen erhalten, die sich beim Liegen an der Luft schwach bläulich färben. Das durch Oxydation mittelst Quecksilberoxyd gebildete

Diäthylidiphenyltetrazon $(C_2H_5)(C_6H_5)N - N = N - N(C_6H_5)(C_2H_5)$ krystallisirt in monoklinen Prismen⁴⁾, welche unter Gasentwicklung bei 108^0 schmelzen.

Das symmetrische wegen seiner Beziehungen zum Hydrazobenzol

Hydrazophenyläthyl $(C_2H_5)HN - NH(C_6H_5)$ genannte Isomere lässt sich vermittelst einer auf das verschiedene Verhalten der verschieden substituirten Hydrazine gegen Quecksilberoxyd gegründeten Methode isoliren. Die primären Hydrazine werden durch dasselbe unter Stickstoffentwicklung vollständig zerstört, die tertiären Hydrazine bleiben unverändert, die unsymmetrisch secundären liefern ein nicht flüchtiges Tetrazon, während die symmetrisch secundären als identisch mit den Hydrazoverbindungen glatt in die entsprechenden Azoverbindungen übergehen, die dann vermöge ihrer Flüchtigkeit und Indifferenz gegen Säuren leicht von den übrigen Producten geschieden, und durch Reduction in die Hydrazoverbindung übergeführt werden können⁵⁾. Zu seiner Darstellung wird das durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Bromäthyl erhaltene Reactionsproduct mit Natronlauge zersetzt und mit Aether extrahirt; die ätherische Lösung wird verdampft und aus dem Rückstande durch concentrirte Salzsäure das unveränderte Phenylhydrazin abgetrennt, das Filtrat wieder durch Alkalien zersetzt, und die Basen mit Aether

extrahirt und direct mit überschüssigem Quecksilberoxyd behandelt. Das ätherische Filtrat wird zur Entfernung basischer Producte mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und hierauf destillirt, worauf beim Erkalten der grösste Theil des Tetrazons auskrystallisirt und durch Waschen mit Alkohol gereinigt wird, während die alkoholische Mutterlauge, welche das Azophenyläthyl enthält, zuerst zur Zerstörung von gelöstem Tetrazon mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird sofort mit Wasserdämpfen destillirt, wobei mit denselben das Azophenyläthyl übergeht, das durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in das Hydrazophenyläthyl reducirt und durch Ausziehen mit Aether und Ueberführen in das leicht krystallisirbare Oxalat gereinigt werden kann.

Es ist ein fast farbloses ohne Zersetzung destillirbares Oel von einem an Methylanilin erinnernden Geruch, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Von alkalischer Kupferlösung, Quecksilberoxyd, salpetriger Säure, ja selbst schon durch den Luftsauerstoff wird es zu dem Azokörper oxydirt. Von Chlorkalk wird es sofort zersetzt. Durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung wird es in Aethylamin und Anilin verwandelt. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu der Jodwasserstoffverbindung einer neuen Base. Mit Oxalsäure vereinigt es sich zu dem sauren oxalsäuren Salz $(C_2H_5)(C_6H_5)N_2H_2 \cdot C_2O_4H_2$, das aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten weissen Blättchen krystallisirt.

Azophenyläthyl $(C_2H_5)N=N(C_6H_5)$ bildet ein hellgelbes, stechend riechendes Oel, das leichter als Wasser ist, und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Es destillirt nicht ohne geringe Zersetzung zwischen 175° bis 185° ; beim Aufbewahren an der Luft wird es langsam zersetzt und färbt sich roth. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich; von verdünnten Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; concentrirte Säuren lösen es dagegen leicht; beim Kochen findet Zersetzung statt. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es keine Farbstoffe; Brom wirkt unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung eines indifferenten Oels heftig ein.

3) *Methylphenylhydrazin*. Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylanilin gebildete Methylphenylnitrosamin wird mit 50proc. Essigsäure vermischt, Alkohol bis zur vollständigen Lösung zugesetzt und dieses Gemisch in gut gekühlten Alkohol eingetragen, welcher Zinkstaub suspendirt enthält; die nach Beendigung der Reaction erwärmte und heiss filtrirte Lösung wird mit concentrirter Natronlauge übersättigt, und entweder im Wasserdampfstrom destillirt oder mit Aether extrahirt. Da eine Trennung des gebildeten Hydrazins von dem regenerirten Methylanilin durch fractionirte Destillation nicht möglich ist, so wird das Gemenge derselben in die Sulfate verwandelt, und vermöge der grösseren Unlöslichkeit des schwefelsäuren Hydrazins in kaltem Alkohol von einander getrennt. Es ist ein farbloses schwach aromatisch riechendes Oel, welches bei -17° nicht erstarrt, zwischen 222° bis 224° unter 715 mm Bar. siedet, und an der Luft sich rasch roth bis dunkelbraun färbt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, etwas leichter in heissem, mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss, schwieriger löst es sich in Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich leicht flüchtig, oxydierenden Körpern gegenüber zeigt es sich beständiger als das Phenylhydrazin und reducirt z. B. die alkalische Kupferlösung erst in der Wärme.

Es ist eine einsäurige Base und liefert mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirt zu erhaltende Verbindungen, am besten krystallisirt noch das schwefelsäure Salz $[(C_6H_5)(CH_3)N_2H_2]_2 \cdot H_2SO_4$ in feinen weissen glänzenden Blättchen.

Mit Brom- und Jodäthyl verbindet es sich zu gut krystallisirenden, den Ammoniumverbindungen analogen Körpern; durch salpetrige Säure wird es in Methylphenylnitrosamin und Stickoxydul zerlegt; mit Diazobenzolsulfat liefert es neben einem indifferenten krystallinischen Körper Diazobenzolimid und Monomethylanilin. Gegen Säurechloride und Aldehyde verhält es sich wie das Phenylhydrazin; mit Benzoylchlorid entsteht ein leicht krystallisirendes Amid; auch Essigsäureanhydrid wirkt energisch ein; mit Bittermandelöl vereinigt es sich unter Wasserabspaltung zu einem leicht krystallisirenden Körper; Aethylcarbimid und Schwefelkohlenstoff, letzterer erst beim Erwärmen, wirken gleichfalls ein; mit cyansaurem Kali entsteht Methylphenylsemicarbazid, mit Phenylsenfölmethylphenylsulfosemicarbazid.

Beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung bildet sich Stickstoff und Monomethylanilin. Schwächer wirkende Oxydationsmittel wie Quecksilberoxyd geben eine indifferente durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Substanz.

Dimethyldiphenyltetrazon $C_{14}H_{16}N_4 = (C_6H_5)(CH_3)N - N = N - N(C_6H_5)(CH_3)$. Es scheidet sich aus Alkohol, dem man etwas Zinkstaub und sehr wenig Essigsäure zugesetzt hat, in farblosen feinen Blättchen aus, welche bei 133° unter Gasentwicklung schmelzen, und hiernach plötzlich und ziemlich heftig verpuffen. Es ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich; wird von oxydirenden und gelinde reducirenden Agentien nicht verändert; mit verdünnten Mineralsäuren und selbst Essigsäure färbt es sich dagegen tiefblau, indem gleichzeitig die Hälfte des Stickstoffs gasförmig entweicht. Beim Kochen der rückständigen blauen Lösung verschwindet unter Bildung von Monomethylanilinsalz diese Farbe nahezu. Mit Jod liefert es schwarze mikroskopische Nadeln von $C_{14}H_{16}N_4 \cdot J_4$, welche jedoch sehr unbeständig sind und getrocknet schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig verpuffen.

4) *Diphenylhydrazin* $(C_6H_5)_2N = NH$. Metamer mit dem Hydrazobenzol, welches man als ein symmetrisches Phenylderivat des Hydrazins $C_6H_5HN - NH \cdot C_6H_5$ betrachten kann. Es entsteht in analoger Weise bei der Reduction des Diphenylnitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure in der gut gekühlten alkoholischen Lösung. Von dem gleichzeitig gebildeten Diphenylamin wird es durch öfteres Umkrystallisiren des Rohproductes aus heisser sehr verdünnter Salzsäure, wobei das Diphenylamin grösstentheils als Oel zurückbleibt, Ausfällen der Hydrazinbase durch concentrirte Salzsäure als Chlorhydrat und Umkrystallisiren desselben aus Alkohol gereinigt. Durch Versetzen mit Natronlauge erhält man die freie Base als schwach gelb gefärbtes Oel, das bei -17° dickflüssig wird, aber nicht erstarrt, bei der Destillation sich theilweise in Ammoniak, Diphenylamin und andere nicht flüchtige harzartige Producte zersetzt. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser. An der Luft färbt es sich bald dunkelbraun. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe, wird aber beim Verdünnen mit Wasser grösstentheils als schwefelsaures Salz wieder abgeschieden; mit salpetriger Säure liefert es Stickoxydul und Diphenylnitrosamin. Von alkalischer Kupferlösung wird es wegen seiner Unlöslichkeit nur schwierig, leichter von Quecksilber-, Silberoxyd etc. angegriffen. In der Wärme bildet sich hierbei Stickstoff und Diphenylamin, in der Kälte Tetraphenyltetrazon. Es ist wie die übrigen Hydrazine eine einsäurige Base, seine Salze sind jedoch weit unbeständiger und werden theilweise schon durch Wasser zersetzt.

Das chlorwasserstoffsäure Salz $(C_6H_5)_2N_2H_2 \cdot HCl$ bildet feine weisse Nadeln, welche in Wasser und concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind. Die kalt gesättigte Lösung in reinem Wasser trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung der freien Base, die bei höherer Temperatur aber wieder gelöst wird.

Das schwefelsäure Salz $[(C_6H_5)_2N_2H_2]_2 \cdot H_2SO_4$ krystallisirt aus heisser verdünnter Schwefelsäure in feinen meist blau gefärbten Nadeln; es wird von reinem Wasser ebenfalls theilweise zersetzt.

Das salpetersäure Salz bildet gleichfalls feine, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter lösliche Nadeln.

Monobenzoyldiphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N_2H(CO \cdot C_6H_5)$. Entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 2 Mol. Diphenylhydrazin in der 10fachen Menge Aether. Es krystallisirt aus Aceton in feinen weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 192° . Es löst sich ziemlich leicht in heissem Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether.

Benzylidendiphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N_2(CH \cdot C_6H_5)$. Wird beim Vermischen gleicher Moleküle Bittermandelöl und Diphenylhydrazin als gelbe Krystallmasse erhalten, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Es bildet kleine meist schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 122° ; ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Wasser.

Tetraphenyltetrazon $(C_6H_5)_2N_4(C_6H_5)_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von schwachen Oxydationsmitteln am besten von Eisenchlorid auf Diphenylhydrazin in der Kälte neben Stickstoff, Diphenylamin und eines blauviolettten Farbstoffs. Es bildet farblose Krystalle, welche unter Gasentwicklung bei 123° schmelzen, und in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroïn, ziemlich leicht in warmem Schwefelkohlenstoff löslich sind.

C. H.

Hydrazobenzoësäure s. Bd. I, S. 1070.

Hydrazobenzol s. Bd. I, S. 1119.

Hydrazophenetole s. Phenetole unter Phenol.

Hydrazulmin. Ein Product der Einwirkung von Cyangas auf trocknes Ammoniakgas (s. Bd. II, S. 858), seine Formel $= C_4H_6N_6$; es bildet schwarze spröde

glänzende Blättchen, beim Erhitzen stark decrepitirend und unter Aufblähen einen Rückstand von Paracyan bildend, der sich beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt.

Bei Einwirkung von kaltem Wasser auf Hydrazulmin bildet sich Hydrazulmoxin = $C_4H_5N_5O$, ein amorpher dunkelbrauner Körper, identisch mit Azulminsäure (s. Bd. I, S. 935); er ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, sowie bei Zusatz von etwas Ammoniak oder Kali; die Lösungen zeichnen sich durch starke Fluorescenz aus; die Lösung in siedendem Wasser zeigt violette Fluorescenz; die mit Kali dargestellte Lösung ist dunkelgrün fluorescirend und erschleicht im durchfallenden Licht gelbbraun. Wird Hydrazulmoxin mit Wasser gekocht, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrats gelbbraune Flocken ab, welche beim wiederholten Kochen mit Wasser sich in eine gelbe Substanz verwandeln, welche Zusammensetzung $(C_4H_4N_4O_2)_2 + H_2O$ wie den Eigenschaften nach identisch ist mit der Mykomelinsäure aus Alloxan (s. Bd. I, S. 298).

Bei der Oxydation von Hydrazulmoxen (Azulminsäure) durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Kalipermanganat bildet sich Azoxulmoxin $(C_4H_3N_5O_2)_2 + H_2O$, ein rothgelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser selbst beim Kochen unlöslich ist; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer schön und grün fluorescirenden Flüssigkeit, welche den damit bespülten Wänden eines Glases die Farbe von Uranglas ertheilt. Das Azoxulmoxin verhält sich wie eine Säure; es löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe (Jacobsen und Emmerling¹). *Fg.*

Hydrindin s. unter Isatin, Reductionsproducte, die sich von zwei oder mehr Molekülen ableiten.

Hydrindinsäure ist Dioxindol s. unter Isatin, Reductionsproducte von 1 Mol. Isatin.

Hydrine, Haloöhydrine sind die Haloödderivate des Glycerins (s. S. 420).

Hydrinphyllit syn. Brucit.

Hydroacridin. Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Acridin (s. Bd. I, S. 58), von Graebe und Caro²) dargestellt und untersucht. Formel $C_{24}H_{20}N_2$. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige oder alkoholische Lösung von Acridin bildet sich rasch beim Erwärmen, langsamer in der Kälte Hydroacridin. Zweckmässig wird die alkoholische Lösung von Acridin mit Natriumamalgam versetzt am Rückflusskühler erwärmt; nach beendigter Reduction wird der Alkohol verdampft und der Rückstand mit wässriger Säure versetzt zur Lösung von unverändertem Acridin; der ungelöste Rückstand wird mit Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei unlösliches Hydroacridin (s. unten) zurückbleibt, während aus der heiss filtrirten Flüssigkeit Hydroacridin krystallisirt; durch Umkrystallisiren wird es leicht rein erhalten.

Das Hydroacridin krystallisirt in farblosen Säulen; es ist nicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich; es schmilzt bei 169°; es lässt sich vorsichtig erhitzt sublimiren; stärker erhitzt destillirt es, wobei sich etwas Acridin bildet. Auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 300° wird es zum Theil in Acridin verwandelt.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken nicht auf Hydroacridin ein; wird es aber mit Schwefelsäurehydrat auf 100° erhitzt, oder mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so bildet sich Acridinsalz.

Beim Erwärmen von Jodwasserstoff mit Hydroacridin auf 200° bilden sich ohne Abscheidung von Jod Jodhydrate von Acridin und einer zweiten Base. Natriumamalgam verwandelt Hydroacridin in kochender alkoholischer Lösung grösstentheils in das unlösliche Hydroacridin³) (s. oben), dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{24}H_{22}N_2$ ist; es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Hinreichend erhitzt bildet sich ein Gemenge von Acridin mit Hydroacridin; es löst sich in kochendem Nitrobenzol und in erwärmtem Schwefelsäurehydrat unter Bildung von Acridin. Auch beim Erhitzen für sich bildet sich Acridin und lösliches Hydroacridin. *Fg.*

Hydroapatit s. Apatit.

Hydrobenzamid s. Bd. I, S. 1165.

Hydrobenzil s. Bd. I, S. 1097.

Hydrobenzoësäure s. Hippursäure (S. 670).

Hydrobenzoïn s. Bd. I, S. 1159.

¹) Dt. chem. Ges. 1871, S. 947. — ²) Ann. Ch. Pharm. 158, S. 278. — ³) Ebend. S. 281.

Hydrobenzursäure, Hydrobenzylursäure, Hydroxybenzylursäure s. unter Hippursäure (S. 669 u. 670).

Hydrobilirubin s. Bd. III, S. 322.

Hydrobiliverdin nennt Thudichum¹⁾ ein durch Einwirkung von Natrium auf Biliverdin erhaltenes Product.

Hydroboracit, Hydroborit, Hydroborocalcit syn. Boronatrocalcit s. Bd. II, S. 156.

Hydrobromsäure, Hydrochlorsäure, Hydrocyansäure u. s. w. s. Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff u. s. w.

Hydrobucholzit, wahrscheinlich aus Sardinien, enthält nach Thomson²⁾ 41,35 Kieselsäure, 49,55 Thonerde, 4,85 Wasser und 3,12 Gyps. *Kt.*

Hydrocarbongas ist das aus Steinkohlen, Harz oder Oel mit Wassergas erhaltene Leuchtgas genannt (s. Bd. I, S. 1026).

Hydrocarpol nennt Oudemans³⁾ ein in den Producten der trocknen Destillation von podocarpinsaurem Kalk enthaltenes phenolartiges Oel $C_{16}H_{20}O$ (s. Podocarpinsäure).

Hydrocerit nannte F. Glocker das von Berzelius⁴⁾ analysirte basisch flusssäure Cerium, welches 84,20 Ceroxyd, 10,85 Flusssäure, 4,95 Wasser ergab. Dasselbe fand sich in einem Granitgange zu Finbo unweit Fahlun in Schweden, derb, krystallinisch, mit Spuren granatähnlicher Formen und mehrfachem Blätterdurchgange, mit muscheligen Bruche. Röthlich- und bräunlichgelb bis gelblichroth, auch braun, hat wachsartigen Glasglanz, ist undurchsichtig, in feinen Splittern durchscheinend, hat bräunlichgelben Strich und $H. = 4,5$. Giebt im Kolben Wasser. *Kt.*

Hydrocerussit von Laangban in Wermland in Schweden, Blei umgebend. Bildet deutlich in einer Richtung spaltbare quadratische Blättchen, ist weiss, bei durchfallendem Lichte farblos, hat geringe Härte, decrepitiert im Kolben, sich gelbbraun färbend, giebt auf Kohle ein Metallkorn. A. E. Nordenskiöld⁵⁾ vermuthet als Zusammensetzung $2 PbO \cdot CO_2 + H_2O$. *Kt.*

Hydrochinon s. Bd. II, S. 558.

Hydrochlore nennt Hermann die Pyrochlore, welche Wasser aber kein Fluor enthalten.

Hydrocotyle. Die als Mittel gegen Hautkrankheiten besonders gegen *Lepra tuberculosa* empfohlene *H. Asiatica* enthält nach Lepine⁶⁾ ein bitter schmeckendes stark riechendes Oel, das Vellarin, welches den wirksamen Bestandtheil ausmachen soll. Die trockne Pflanze giebt 13,0 Proc. Asche (nach Abzug von Sand und Kohle), welche hauptsächlich Carbonat und Phosphat von Kalk, Kieselsäure, Alkalisalze besonders Chlornatrium, dann Magnesia und Chlormagnesium enthält. *Fg.*

Hydrocuprit von Cornwall, Lebanon County in Pennsylvanien, amorph, orange-gelb bis gelbroth, als Ueberzug auf Magnetit, $H_2O \cdot CuO$ nach Genth⁷⁾. Giebt im Kolben Wasser und wird schwarz. *Kt.*

Hydrocyan, Hydrocyanit am Vesuv als Fumarolenbildung vorgekommen, hell gelblichgrüne, orthorhombisch prismatische Krystalle bildend, welche in feuchter Luft bald zerstört werden, nimmt begierig Wasser auf, dabei blau werdend. $CuO \cdot SO_3$ nach A. Scacchi⁸⁾. *Kt.*

Hydrocyanaldin s. Bd. I, S. 228.

Hydrodolomit syn. Hydromagnocalcit.

Hydrofluocerit syn. Hydrocerit.

Hydrogel nennt Graham⁹⁾ gallertartige Verbindungen von Colloïdsubstanzen, so die Kieselsäuregallerte; **Hydrosol** nennt er die lösliche wässrige Verbindung einer Colloïdsubstanz.

¹⁾ Chem. Soc. J. 1876. 2, p. 28. — ²⁾ Dessen Min. 1, S. 237. — ³⁾ Ann. Ch. Pharm. 170, S. 264. — ⁴⁾ Afhandl. i Fis. Kem. och Min. 5, p. 64. — ⁵⁾ N. Jahrb. f. Min. 1878, S. 207. — ⁶⁾ J. de pharm. et de chim. [3] 28, p. 47; Chem. Centr. 1855, S. 542. — ⁷⁾ E. Dana II. Appendix to Dana Min. p. 28. — ⁸⁾ Tschermak's min. Mitth. 1871, S. 54; Zeitschr. d. dt. geol. Ges. 24, S. 513. — ⁹⁾ Chem. Soc. J. [2] 2, p. 318; Jahresber. d. Chem. 1864, S. 176.

Hydrogen syn. Wasserstoff.

Hydrohämätit ist faseriges Rotheisenerz, welches, wie beispielsweise das von der Grube „Grüne Tanne“ bei Rosenbrunn in Sachsen, nach Breithaupt¹⁾ nahe 5 Proc. Wasser enthält und eine Umbildung in Pyrrhosiderit zu bilden scheint, wozu auch faseriger Pyrrhosiderit mit rothem Strich gerechnet wird. *Kt.*

Hydrohalit, zuweilen im Winter in den Salzburgerischen Wasserleitungen gefunden, klinorhombische Krystalle bildend²⁾, über -10^0 bis -15^0 zerfallend. $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ nach Mitscherlich, $\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ nach Fuchs³⁾. *Kt.*

Hydrokasterit von S. Pietro auf Elba auf Gängen des Granit mit Turmalin, Beryll, Kastor und Pollux, Zersetzungsproduct des Kastor, mehlig, aus feinen, mikroskopisch erkennbaren Nadeln bestehende, Kerne von Kastor umhüllende Parthien, weiss, doppeltbrechend, mit Härte = 2 und specif. Gew. = 2,16. Nicht ganz reines Material ergab nach G. Grattarula⁴⁾ 59,59 Kieselsäure, 21,35 Thonerde, 4,38 Kalkerde, 14,66 Wasser. *Kt.*

Hydrokonit nannte Hausmann⁵⁾ ein rhomboëdrisch krystallisiertes wasserhaltiges Kalkcarbonat, welches sich in einer kupfernen Pumpröhre fand und von Fürst Salm-Horstmar⁶⁾ analysirt, von Pelouze dargestellt und von Becquerel⁷⁾ analysirt wurde. $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Farblose durchsichtige spitze Rhomboëder und hexagonale Prismen darstellend mit specif. Gew. = 1,75 bis 1,78. An der Luft bei Temperatur über 19^0 undurchsichtig werdend und zu weissem Pulver zerfallend. Derselbe fand sich nach Th. Scheerer⁸⁾ auf dem Grunde eines Bassins bei Christiania in Norwegen. *Kt.*

Hydrolanthanit syn. Lanthanit.

Hydroleinsäure, **Hydromargarinsäure** und **Hydromargaritinsäure** nennt Fremy⁹⁾ die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Fette und nachfolgender Behandlung mit Wasser entstehenden Säuren (s. unter Palmittinsäure und Oelsäure).

Hydrolith syn. Chabacit.

Hydromagnesit, **Hydromagnocalcit**; klinorhombisch, kleine breite prismatische Krystalle, Querflächen mit $\infty P 87^0 52'$ bis 88^0 , oder Nadeln, stengelig bis faserig, krustenartige Ueberzüge bildend, auch derb, dicht bis erdig, in runden Gestalten, als Ueberzug und Anflug. In einer Richtung spaltbar. Weiss, graulich bis gelblichweiss, glasglänzend bis matt, durchscheinend bis undurchsichtig, hat $H. = 2,5$ und darunter, specif. Gew. = 2,14 bis 2,18. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, zum Theil ästig anschwellend, in Salzsäure mit starkem Brausen auflöslich. Enthält $4\text{H}_2\text{O}$, 4MgO , 3CO_2 nach den Analysen des von Hoboken in New-Jersey¹⁰⁾, des von Cumi auf Negroponte¹¹⁾ und des aus der Woods-Mine bei Texas in Lancaster County in Pennsylvanien¹²⁾. Letztere ist das von B. Silliman jr.¹³⁾ als Species Lancasterit genannte Mineral, blättrig wie Brucit, perlmutterglänzend, mit $H. = 2,5$ und specif. Gew. = 2,33 bis 2,35, nach Erni $2\text{H}_2\text{O}$, 2MgO , 1CO_2 als Gemenge von Brucit mit Hydromagnesit erkannt. Der Hydromagnocalcit, ein sinterartiges kugeliges bis nierenförmiges, gelblichweisses dichtes Mineral vom Vesuv, welches nach F. v. Kobell¹⁴⁾ u. C. Rammelsberg¹⁵⁾ wesentlich CaO , MgO , CO_2 und H_2O in abweichenden Mengen enthält, wurde von Rammelsberg als Gemenge von Hydromagnesit mit Calcit oder Dolomit erklärt. *Kt.*

Hydrometer syn. Aräometer.**Hydronatrit** syn. Soda.

Hydronickelmagnesit, von U. Shepard¹⁶⁾ analysirt und Pennit genannt, ist ein dem Hydromagnocalcit ähnliches Gemenge von Texas in Pennsylvanien. *Kt.*

1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 4, S. 470. — 2) Mitscherlich in Pogg. Ann. 17, Taf. 3. — 3) Kastner's Archiv 7, S. 407. — 4) N. Jahrb. f. Min. 1877, S. 411. — 5) Dessen Handb. d. Min. 2, S. 1405. — 6) Pogg. Ann. 35, S. 516. — 7) Ebend. 24, S. 525. — 8) Ebend. 68, S. 381. — 9) Ann. Ch. Pharm. 19, S. 296; 20, S. 50; Ann. ch. phys. [2] 65, p. 121. — 10) Trolle-Wachtmeister, K. Vet. Akad. Handl. 1827, p. 18. — 11) F. v. Kobell, J. pr. Chem. 4, S. 80. — 12) G. Brush u. L. Smith, Ebend. 59, S. 167. — 13) Sill. Am J. [2] 9, p. 216. — 14) J. pr. Chem. 36, S. 304. — 15) Dessen Mineralchem. [1] S. 234. — 16) Sill. Am. J. [2] 6, p. 250.

Hydrophan ist edler Opal, welcher durch Verlust von Wasser Durchsichtigkeit, Farbenspiel und Glanz verloren hat, in Wasser gelegt, die Eigenschaften wieder erlangt, dabei auch oft zerspringend. *Kt.*

Hydrophilit in vulkanischen Bomben des Vesuv, durchsichtige bis weisse, auch violett gefärbte tesserale Krystalle bildend, Hexaëder, auch diese mit O und ∞O , hexaëdrisch spaltbar, leicht an der Luft zerfliessend, nach A. Scacchi¹⁾ wesentlich Chlorcalcium, nebenbei noch Chlornatrium, Kalium und Mangan enthaltend, die als Beimengung betrachtet werden. Nach Hausmann²⁾ findet sich Hydrophilit krystallinisch bis erdig in Gyps und Anhydrit bei Lüneburg in Hannover, hat salzigbitteren Geschmack und ist in Wasser oder Alkohol leicht löslich. *Kt.*

Hydrophit, derb und dicht bis faserig, berg- bis schwärzlichgrün, wachs- bis glasglänzend, hat $H. = 2,5$ bis $3,5$ und specif. Gew. $= 2,4$ bis $2,65$. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, nur dünne Splitter schmelzen zu schwarzer Schlacke; giebt im Kolben Wasser, wird schwarz und magnetisch. In Königswasser ist er löslich, Kieselsäure abscheidend. Nach den Analysen Svanberg's³⁾ des von Taberg in Smaland in Schweden und Smith's und Brush⁴⁾ des von Shepard⁵⁾ Jenkinsit genannten von Monroe in Orange-County in New-York dem Serpentin verwandt, nahezu $3 H_2O$, $2 Mg$, FeO , $2 SiO_2$ enthaltend. *Kt.*

Hydrophyllit syn. Brucit.

Hydropit, rosenrother kieseliger dichter Rhodonit vom Harz.

Hydropsin nennt Gannal⁶⁾ einen in hydropischen Flüssigkeiten vorkommenden nach seiner Ansicht eigenthümlichen Eiweisskörper.

Hydrorhodeoretin s. unter Jalappenharz.

Hydroschweflige Säure s. Unterschweiflige Säure von Schützenberger s. unter Schwefelsäuren.

Hydroselensäure, Hydrotellursäure s. Selenwasserstoff, Tellurwasserstoff.

Hydrosiderit syn. Pyrrhosiderit und Limonit.

Hydrosilicite syn. Kerolith; auch nannte so Sartorius v. Waltershausen⁷⁾ ein weisses erdiges Mineral mit specif. Gew. $= 2,2$ von Palagonia und Aci Castello in Sicilien, welches nach seinen Analysen wesentlich ein wasserhaltiges Kalkerde-Silicat ist und noch andere Bestandtheile, wie MgO , Na_2O , K_2O und Al_2O_3 enthält und von ihm selbst als ein Zersetzungsproduct des Augit angesehen wurde. Nahezu $1 H_2O$, $1 CaO$, $1 SiO_2$. *Kt.*

Hydrosol s. Hydrogel.

Hydrosteatit ist der Speckstein von Göpfersgrün in Baiern.

Hydrosulfide, Sulphhydrate s. unter Sulfide.

Hydrotachylyt, nesterweise und kugelig im Basalt von Rossdorf bei Darmstadt vorkommend, amorph mit muscheligen Bruche, bouteillengrün bis schwarz, auch bräunlich, wenn nicht ganz frisch, wachsartig glänzend bis schwach glasartig, ziemlich spröde, hat hellgrünen Strich, $H. = 3,5$ und specif. Gew. $= 2,03$. Vor dem Löthrohre unter Aufblähen leicht zu blassgrünem Email schmelzbar, in concentrirter Salzsäure löslich, Kieselpulver abscheidend. Nach den Analysen von T. Petersen und Senfter⁸⁾ ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde, Alkalien, alkalischen Erden und Eisenoxyden, an Pechstein erinnernd. Wird von H. Rosenbusch⁹⁾ für ein dem Tachylyt und Hyalomelan ähnliches vulkanisches Erstarrungsproduct gehalten, ist mikroskopisch betrachtet homogen, gegen die Berührungsstellen mit Basalt erst krystallinische Bildung bemerklich. Dieser Auffassung ist auch Th. Petersen¹⁰⁾ geneigt, sich anzuschliessen. *Kt.*

Hydrotalk syn. Brucit und Pennin; **Hydrotalkit** syn. Völknerit.

Hydrotephroit, ein derbes hellrosenrothes, an den Kanten durchscheinendes Mineral von Pajsberg in Schweden mit weissem Strich und $H. = 4$, welches nach

¹⁾ Zeitschr. Dt. geolog. Ges. 1872, S. 505. — ²⁾ Dessen Handb. d. Min. 2, S. 1461. — ³⁾ Pogg. Ann. 51, S. 537. — ⁴⁾ Sill. Am. J. [2] 16, p. 369. — ⁵⁾ Ebend. [2] 23, p. 392. — ⁶⁾ Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. 106, S. 8. — ⁷⁾ Dess. vulk. Gest. Isl. u. Sicil. S. 305. — ⁸⁾ N. Jahrb. f. Min. 1861, S. 32. — ⁹⁾ Ebend. 1872, S. 614. — ¹⁰⁾ Ebend. 1873, S. 385.

Igelström*) 28,46 Kieselsäure, 11,89 Magnesia, 53,44 Manganoxydul, 0,49 Manganoxyd, 5,85 Wasser enthält. Giebt im Kolben Wasser, ist in Salzsäure löslich. *Kz.*

Hydrothiocyansäure syn. Sulfoocyansäure s. Bd. II, S. 886.

Hydrothionäther syn. Aethylsulfuret.

Hydrothionige Säure u. **Hydrothionsäure** syn. Wasserstoffpersulfid und Schwefelwasserstoff (s. d. Art.).

Hydrotimetrie nennen Boutron und Boudet das von Clark zuerst angewendete und beschriebene Verfahren der Härtebestimmung des Wassers durch Titiren mit Seifenlösung (s. unter Wasser, natürliches).

Hydrotitanit nannte G. König**) ein Mineral, welches mit Perowskit bei Magnet Cove in Arkansas vorkommt, erdig, grau, weich ist und das specif. Gew. = 3,681 hat. Es enthält 82,82 Titansäure, 7,76 Eisenoxyd, 2,72 Magnesia, 0,80 Kalkerde, 5,50 Wasser und wird für ein Zersetzungsproduct des Perowskit gehalten.

Hydrotimetrie. Boutron u. Boudet bestimmen die Härte des Wassers mittelst Seifenlösung nach dem Verfahren von Clark; sie nennen das Verfahren Hydrotimetrie (s. unter Wasser, Bestimmung der Härte).

Hydroxalsäure syn. Zuckersäure (s. d. Art.).

Hydroxamsäuren s. S. 743.

Hydroxansäure = $C_8H_{10}N_6O_7$ bildet sich bei Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub auf allantoxansaures Kali ($2C_4H_2N_3O_4 \cdot K$). Sie wird durch Zersetzung der Salze als schweres krystallinisches Pulver erhalten, das in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist. In zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure auf 150° erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser und Brom bildet sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Biuret; beim Kochen mit Kalipermanganat bildet sich Allantoxansäure.

Die Hydroxansäure ist eine starke Säure, die Salze sind $C_8H_8N_6N_7 \cdot M_2$; es sind die Salze der Alkalien, der Erdalkalien, das Bleisalz und das Silbersalz dargestellt (Ponomareff***). *Fg.*

Hydroxanthinsäure syn. Xanthogensäure s. Bd. I, S. 182.

Hydroxybenzoësäure, Hydroxybibenzoësäure s. Hippursäure (S. 670).

Hydroxycaprylsäure s. Bd. II, S. 424.

Hydroxyde syn. Oxydhydrate s. Oxyde.

Hydroxyl. Der einatomige Rest von $H_2O = HO$ s. Hydroxyde unter Oxyde.

Hydroxylamin, Oxyammoniak NH_3O . Ein Reductionsproduct der Salpetersäure oder anderer Stickstoffoxyde; ist bis jetzt im reinen Zustande nicht bekannt, sondern existirt nur in Lösung oder in Verbindung mit Säuren. Sein Molekulargewicht ist daher mit Sicherheit nicht festzustellen, und ebenso haben sich bei der Beurtheilung seiner Constitution höchst eigenthümliche Verhältnisse gezeigt.

Es wurde 1865 von W. Lossen¹⁾ bei der Reduction des Salpetersäure-Aethyl-esters mittelst Zinn und Salzsäure entdeckt, und ist seitdem bei der Einwirkung desselben Reductionsgemisches auf Salpetersäure^{2) 5)}, salpetersaure Salze⁶⁾, salpetrige Säure, deren Salze^{4) 5)}, oder auf Stickoxyd³⁾, sowie auch bei der Einwirkung von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetallen, Alkalimetallen, Magnesium, Aluminium oder Zink auf Salpetersäure oder salpetrige Säure^{4) 5)}, von Natriumamalgam auf salpetrigsaure Salze⁴⁾ beobachtet worden. Es bildet sich ferner bei der Reduction einer grösseren Anzahl von Nitroverbindungen der Fettreihe durch Zinn und Salzsäure, so aus Dinitropropan⁹⁾ neben Aceton; aus

*) N. Jahrb. f. Min. 1867, S. 607. — **) N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 774. — ***) Dt. chem. Ges. 1878, S. 2157.

Hydroxylamin: ¹⁾ J. pr. Chem. 96, S. 462; Berl. Acad. Ber. 1865, S. 359. — ²⁾ W. Lossen, Zeitschr. Chem. 1868, S. 399; Ann. Ch. Pharm. Suppl. 6, S. 220. — ³⁾ Ludwig u. Hein, Dt. chem. Ges. 1869, S. 671. — ⁴⁾ Frémy, Compt. rend. 70, p. 61; Zeitschr. Chem. 1870, S. 138. — ⁵⁾ Frémy, Compt. rend. 70, p. 1207; Zeitschr. Chem. 1870, S. 407. — ⁶⁾ Maumené, Compt. rend. 70, p. 147; Zeitschr. Chem. 1870, S. 187. — ⁷⁾ Preibisch, J. pr. Chem. [2] 7, S. 480; 8, S. 316. — ⁸⁾ V. Meyer, Dt. chem. Ges. 1875, S. 29; Jahresber. 1873, S. 736. — ⁹⁾ V. Meyer u. Locher, Dt. chem. Ges. 1875, S. 215; Ann. Chem. 180, S. 170. — ¹⁰⁾ V. Meyer, Dt. chem. Ges. 1876, S. 701. — ¹¹⁾ H. Werner,

Dinitrobutan¹⁰⁾ neben Aethylmethylketon; aus Aethylnitroisäure⁹⁾ neben Essigsäure; aus Nitroform⁹⁾ neben Blausäure; Ammoniak und etwas Stickoxydul; aus Mono- und Dinitroheptylsäure³⁴⁾ neben Methylisopropylketon und Kohlensäure. Es wurde ferner bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitromethan⁷⁾ oder Nitroäthan⁸⁾, oder von schwefliger Säure auf Nitroäthan¹¹⁾ sowie bei der Elektrolyse von Natriumnitrit³⁸⁾ nachgewiesen.

Zu seiner Darstellung giebt man entweder in mehrere grosse Kolben je 120 g Salpetersäureäthylester, 400 g Zinngranalien, 800 bis 1000 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und deren dreifaches Volumen Wasser, und lässt die ohne äusseres Erwärmen nur durch Umschütteln zu befördernde Reaction sich vollenden²⁾; oder man leitet Stickoxydgas in langsamem Strome durch eine Reihe mit einander verbundener, eine kochende Mischung von Zinn und Salzsäure enthaltender Kolben³⁾; oder man fügt zu 200 g Ammoniumnitrat, besser Natriumnitrat¹²⁾, und 2170 g Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in mehreren Portionen 550 g Zinnspähne, wobei man jeder Erhitzung der Flüssigkeit durch Abkühlen mit Wasser zu begegnen sucht⁶⁾. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Reactionsproduct verdünnt man mit Wasser, fällt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, lässt zuerst den grössten Theil des Salmiaks und etwa noch vorhandenes Zinnchloriddoppelsalz herauskrystallisiren, entzieht der hierauf folgenden Krystallisation von Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin nach dem Waschen mit kaltem Alkohol das letztere durch Auskochen mit absolutem Alkohol, entfernt den in der Lösung enthaltenen Salmiak durch Fällen mit Platinchlorid und scheidet schliesslich aus dem Filtrat durch Zusatz von genügend Aether das salzsaure Hydroxylamin krystallinisch aus. Durch Ueberführung in das schwefelsaure Salz, und durch Zersetzen desselben mit der nöthigen Menge Barythydrat lässt sich eine wässrige, durch Zersetzung mit alkoholischem Kali eine weingeistige Lösung des freien Hydroxylamins erhalten.

Das Hydroxylamin in wässriger Lösung ist geruchlos und bei der Destillation unter theilweiser Zersetzung in Ammoniak vollständig flüchtig. Es ist eine Base und besitzt alkalische Reaction, wenn nicht dieselbe einem geringen Ammoniakgehalt zugeschrieben werden muss; die weingeistige Lösung wirkt überdies reizend und röthend auf die Haut. Es verbindet sich mit den meisten Säuren, die Kohlensäure vielleicht allein ausgenommen, ohne Wasseraustritt und oft in mehreren Verhältnissen zu den Ammoniumsalzen entsprechenden Verbindungen. Es fällt die Salze der Erdalkalien und der Magnesia nicht, dagegen werden in den Lösungen der Schwermetalle und der Thonerde durch dasselbe Niederschläge erzeugt, welche im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind, nur der schmutzig blasse Kobaltniederschlag löst sich theilweise wieder²⁾.

Durch Oxydationsmittel wird es leicht in Wasser und Stickoxydul¹²⁾, theilweise auch in freien Stickstoff¹³⁾ zersetzt. Es wirkt daher sehr stark reducierend auf die Salze der Edelmetalle und des Kupfers ein. Aus alkalischer Kupferlösung scheidet sich sogleich Oxydulhydrat aus, was man zu einer höchst empfindlichen Reaction auf Hydroxylamin benutzen kann. In einer wässrigen Lösung von Kupfervitriol entsteht zuerst ein schön grasgrüner, dann schmutzig kupferfarbig werdender Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und erhitzt unter Bildung von Kupferoxydul und Entwicklung eines Gases (Stickoxydul²⁾ sich zersetzt; mit überschüssigem Hydroxylamin dagegen eine farblose Lösung giebt, aus der sich bei Berührung mit der Luft ein schmutzig grüner Niederschlag abscheidet, der sich jedoch immer wieder beim Umschütteln oder gelindem Erwärmen löst, so lange noch

Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, 2. Suppl. S. 70; Jahresber. 1876, S. 334. —
¹²⁾ Donath, Wien. Acad. Ber. (2. Abthl.) 75, S. 566; Jahresber. 1877, S. 228. — ¹³⁾ W. Lossen, Dt. chem. Ges. 1875, S. 357. — ¹⁴⁾ v. Lang, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 6, S. 226. —
¹⁵⁾ Thomson, J. pr. Chem. [2] 13, S. 241; Jahresber. 1876, S. 83. — ¹⁶⁾ W. Lossen, Ann. Ch. Pharm. 160, S. 242. — ¹⁷⁾ W. Lossen, Ann. Ch. Pharm. 161, S. 347. —
¹⁸⁾ Klein, Ann. Ch. Pharm. 161, S. 363; 166, S. 179. — ¹⁹⁾ Pieschel, Ann. Chem. 175, S. 305. — ²⁰⁾ Rotermund, Ann. Chem. 175, S. 257. — ^{20a)} Heintz, Zeitschr. Chem. 1869, S. 733. — ²¹⁾ V. Meyer, Ann. Chem. 175, S. 141. — ²²⁾ W. Lossen, Ann. Chem. 175, S. 271. — ²³⁾ Hodges, Ann. Chem. 182, S. 214. — ²⁴⁾ Eiseler, Ann. Chem. 175, S. 326. — ²⁵⁾ W. Lossen u. Zanni, Ann. Chem. 182, S. 220. — ²⁶⁾ Waldstein, Ann. Chem. 181, S. 384. — ²⁷⁾ Rostoski, Ann. Chem. 178, S. 213. — ²⁸⁾ Steiner, Ann. Chem. 178, S. 225. — ²⁹⁾ Klein u. Trechmann, Ann. Chem. 186, S. 76. — ³⁰⁾ W. Lossen, Ann. Chem. 186, S. 1. — ³¹⁾ W. Lossen, Ann. Chem. 175, S. 313. — ³²⁾ H. Lossen, Ann. Ch. Pharm. 150, S. 315. — ³³⁾ Dresler u. Stein, Ann. Ch. Pharm. 150, S. 242. — ³⁴⁾ Kachler, Ann. Chem. 191, S. 165. — ³⁵⁾ Meyerh. ingh, Dt. chem. Ges. 1877, S. 1940. — ³⁶⁾ Prätorius-Zeidler, J. pr. Chem. [2] 19, S. 399. —
³⁷⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 190, S. 96. — ³⁸⁾ Zorn, Dt. chem. Ges. 1879, S. 1509.

überschüssiges Hydroxylamin zugegen ist. Die Lösung entwickelt beim Erhitzen Stickoxydul. Mit einem Tropfen Kalilauge oder Barytwasser versetzt scheidet sich sofort ein orangegelber Niederschlag von Kupferoxydulhydrat aus, bei concentrirteren Lösungen entwickelt sich zugleich Stickoxydul. Bei Anwendung einer alkoholischen Hydroxylaminlösung wird der in der Kupfervitriollösung entstehende grüne Niederschlag schnell pulverig, ist aber meist mit gleichzeitig gefälltem Kupfervitriol verunreinigt; ein grosser Ueberschuss einer alkoholischen Hydroxylaminlösung erzeugt einen lasurblauen Niederschlag, der bei längerem Liegen über Schwefelsäure wieder grün wird²⁾.

Quecksilberchlorid wird als Quecksilberchlorür und bei überschüssigem Hydroxylamin als Metall gefällt. In Silberlösungen entsteht zuerst ein schwarzer rasch zu metallischem Silber reducirt werdender Niederschlag²⁾. Die reducirende Wirkung des Hydroxylamins auf Metallsalze äussert sich vorzugsweise in alkalischer Lösung, aber auch in neutralen oder sauren Lösungen kann Reduction stattfinden. Beim Eindampfen einer Lösung von Kupfervitriol und salzsaurem Hydroxylamin scheidet sich Kupferchlorür aus; auch Platinchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat wirken bei längerem Erhitzen auf einander ein¹³⁾. Auch Chromsäure, Uebermangansäure, Jod und Jodsäure, Ferrisulfat³⁵⁾ werden unter Gasentwicklung reducirt. Durch salpetrige Säure wird es in Stickoxydul und Wasser zerlegt²¹⁾. Das salpetersaure Salz wird beim Erhitzen auf 110° in Wasser und Stickoxydul verwandelt^{1) 6)}. Concentrirte Alkalien zerlegen es unter Bildung von Ammoniak und Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul²⁾.

Gegenüber den Reductionsmitteln verhält es sich beständiger. Beim Erhitzen mit überschüssigem Zinn und Salzsäure wird es nur langsam und theilweise in Ammoniak verwandelt²⁾. Von freiem Wasserstoff wird seine salzsaure Lösung nicht verändert; leitet man aber in eine mit Platinchlorid versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin Wasserstoffgas, so wird dasselbe besonders beim Erwärmen auf dem Wasserbade rasch und vollständig in Ammoniak verwandelt⁹⁾.

In Folge seiner Veränderlichkeit Oxydationsmitteln gegenüber lässt es sich maassanalytisch bestimmen: so durch Jodlösung, wenn die Jodwasserstoffsäure durch Natriumphosphat oder Magnesia neutralisirt wird; oder durch Erwärmen mit Ferrisulfatlösung auf 80° bis 90° und Titriren des gebildeten Eisenoxydulsalzes mit Chamäleonlösung³⁵⁾; auch mit Fehling'scher Lösung lässt es sich scharf titriren³⁵⁾, indem die Oxydation nach der Gleichung $2\text{NH}_3\text{O} + 3\text{O} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ erfolgt, und nur unbedeutende Mengen von Ammoniak gleichzeitig auftreten¹²⁾.

Salze des Hydroxylamins entstehen durch directe Vereinigung mit Säuren; sie sind in Wasser und Weingeist meistens leicht löslich, nur das neutrale phosphorsaure und das oxalsaure Salz lösen sich in kaltem Wasser schwer; sie bilden leicht übersättigte Lösungen und krystallisiren wasserfrei; beim Erhitzen zersetzen sie sich unter plötzlicher stürmischer Gasentwicklung. Die Hydrate und auch Carbonate der Alkalien und Erdalkalien machen die Base frei, ein Ueberschuss von Alkalihydrat führt aber leicht die weiter gehende Zersetzung des frei gewordenen Hydroxylamins herbei. Magnesia zerlegt eine concentrirte Lösung des chlorwasserstoffsäuren Hydroxylamins nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen wird aber Ammoniak, Stickstoff und Stickoxydul entwickelt.

Chlorwasserstoffsäure Salze. a) Neutrales Salz $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ krystallisirt aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung beim Erkalten in langen Säulen oder Spiessen, manchmal auch in dünnen Blättern, beim langsamen Verdunsten in kleinen gut ausgebildeten Krystallen, aus wässriger Lösung in Tafeln¹⁾. Die Krystalle sind nach genaueren Messungen¹⁴⁾ monoklin; sie schmelzen bei etwa 151° und zersetzen sich dann rasch in Wasser, Salzsäure, Salmiak, Stickstoff und Stickoxydul; beim Zusammenreiben mit Kupferoxyd entwickeln sie Stickoxyd; in Wasser lösen sie sich leicht und unter starker Temperaturerniedrigung, in absolutem Weingeist wenn völlig trocken ziemlich schwer¹⁾. Die Neutralisationswärme des Hydroxylamins mit Chlorwasserstoff beträgt 18,500 Cal.¹⁵⁾. Mit Platinchlorid konnte bis jetzt noch keine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten werden^{2) 35)}.

b) Zweidrittelsaures Salz $(\text{NH}_3\text{O})_3 \cdot (\text{HCl})_2$. Wird am einfachsten durch gleichzeitiges Auflösen des neutralen und halbsauren Salzes erhalten. Es krystallisirt in grossen flächenreichen anscheinend rhombischen Krystallen, an welchen hauptsächlich Pyramide, Prisma und Endfläche ausgebildet sind. Es schmilzt gegen 95° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung, zerfliesst in feuchter Luft, löst sich aber wenig in Weingeist. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheidet Alkohol das halbsaure Salz aus¹⁶⁾.

c) Halbsaures Salz $(\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{HCl}$. Scheidet sich beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung des gewöhnlichen Chlorhydrats (42 g Salz in 48 g Wasser) mit einer alkoholischen Lösung von etwa 20 g Hydroxylamin in dünnen

Blättchen, seltener in Nadeln, bisweilen in allmählig krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, und kann durch Waschen mit absolutem Alkohol, hierauf mit Aether und Absaugen im Luftstrom rein erhalten werden. Aus den Mutterlaugen kann beim Eindampfen und Versetzen mit Alkohol nur das zweidrittelsaure Salz erhalten werden. Grössere Krystalle, lange anscheinend rhombische Prismen, bilden sich, wenn man das Salz in möglichst wenig Wasser bei niedriger Temperatur auflöst, und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es schmilzt bei 85° unter Gasentwicklung, zerfliesst an feuchter Luft, löst sich wenig in Alkohol, nicht in Aether¹⁶⁾.

Die Lösungen des Halb- und Zweidrittel-Chlorhydrats zeigen im Allgemeinen die Reactionen des freien Hydroxylamins, fällen Eisen- und Thonerdesalze, reduciren Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Chromsäurelösungen; erwärmt man dieselben mit Platinchlorid, so entfärbt sich letzteres unter Gasentwicklung, und bei hinreichender Concentration scheiden sich farblose Nadeln einer vom Hydroxylamin sich ableitenden Platinbase $(\text{NH}_3\text{O})_4 \cdot \text{Pt Cl}_2$ aus. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur plötzlich¹⁶⁾.

Essigsäures Salz $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure entsteht ein Syrup, der nach Zusatz von etwas Alkohol und abermaligem Verdunsten strahlhlig krystallinisch erstarrt; krystallisirt aus warmem absoluten Alkohol in Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich, schmilzt bei 87° bis 88°²⁾.

Oxalsäures Salz $(\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in meist trüben flachen Prismen, beim langsamen Verdunsten in klaren tafelförmigen dem triklinischen System angehörenden Krystallen, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlöslich.

Orthophosphorsaures Salz $(\text{NH}_3\text{O})_3 \cdot \text{P O}_4\text{H}_3$. Scheidet sich beim Vermischen eines leicht löslichen Hydroxylaminsalzes mit Natriumphosphat als Krystallpulver oft in federförmigen Krystallaggregaten ab; an den mikroskopischen Krystallen zeigen sich würfelförmige Formen; es ist in Wasser schwer löslich; die Lösung verliert beim Abdampfen Hydroxylamin²⁾.

Pikrinsäures Salz $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O H}$. Krystallisirt aus der tief braun gefärbten wässrigen oder alkoholischen Lösung in schlecht ausgebildeten Formen; aus Aether und Benzol, worin es weit schwieriger löslich, in citrongelben Prismen. Es schmilzt schon unter 100° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die entweder beim Erkalten krystallinisch erstarrt, oder sich zu einer blumenkohlähnlichen Masse aufbläht²⁾.

Salpetersäures Salz $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{NO}_3\text{H}$. Erstarrt beim freiwilligen Verdunsten und bei niedriger Temperatur langsam zu einer strahlhlig krystallinischen Masse; ist sehr zerfliesslich und auch in absolutem Alkohol leicht löslich; zersetzt sich schon bei 100°²⁾.

Schwefelsäures Salz $(\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$. Krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in Prismen, beim langsamen Verdunsten in grossen wohl ausgebildeten, nach v. Lang monoklinen¹⁴⁾, nach Dathe triklinen⁷⁾ Krystallen. Es schmilzt und zersetzt sich nach Lossen²⁾ gegen 170°, nach Preibisch⁷⁾ bei 140°.

Mit schwefelsaurer Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd bildet es in regulären Octaëdern krystallisirende den Alauen analoge Doppelsalze: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$; mit schwefelsaurer Magnesia in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Mit Ferrosulfat, Zinksulfat, Magnesiumchlorid und Manganchlorid konnten keine Doppelsalze erhalten werden³⁵⁾.

Weinsäures Salz $(\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Erstarrt beim Verdunsten über Schwefelsäure zu einer faserigen Krystallmasse; löst sich schwierig in 95proc. Alkohol.

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit Cyanwasserstoff versetzt giebt nach längerem Stehen beim Abdampfen eine dem Harnstoff isomere Base, das Isuretine $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, welches gut ausgebildete rhombische Krystalle bildet, die sich leicht in Wasser, schwieriger in kaltem Alkohol und nicht in Aether lösen, bei 105° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen, wobei Ameisensäure, Ammoniak, Kohlensäure, Wasser und Stickstoff entweichen, und Ammelid, Biuret, Guanide und vielleicht noch andere Kohlensäure-Amide sich bilden. Auch beim Eindampfen der wässrigen Lösung wird Isuretine zersetzt unter Bildung von Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, von Biuret und Harnstoff. Isuretine reducirt Silberlösungen; mit Kupfersulfat giebt es einen schmutzig grünen, mit Bleinitrat einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen anfangs weissen, später dunkelgelben

Niederschlag. Isuret in reagirt stark alkalisch. Das Chlorhydrat $\text{HCl} \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ bildet zerfliessliche rhombische Krystalle; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether krystallinisch gefällt. Das Oxalat $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ bildet Krystalle, die weniger leicht in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich sind. Das pikrinsaure Salz bildet gelbe leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Das Sulfat $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2$ bildet leicht lösliche Nadeln.

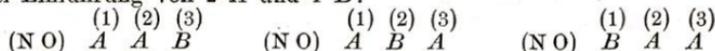
Alle Salze zersetzen sich leicht beim Erwärmen für sich wie auch in Lösung (Lossen und Schifferdecker *).

Cyansaures Kali setzt sich mit Hydroxylaminsalzen am besten mit einer alkoholischen Lösung des Nitrats um unter Bildung von Hydroxylharnstoff (s. S. 613). Mit Cyanamid in alkoholischer Lösung erwärmt giebt salzsaures Hydroxylamin das bis jetzt nicht krystallisirt zu erhaltende salzsaure Oxyguanidin $\text{CN}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HCl}$ ³⁶⁾. Diazobenzolsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat in eine kalte Natroncarbonatlösung eingetragen, scheidet Diazobenzolimid ab ³⁷⁾.

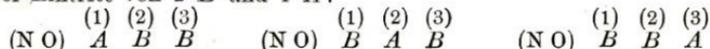
Substitutionsproducte des Hydroxylamins.

Die Einführung von Alkoholradicalen in das Hydroxylamin ist wie bei dem Harnstoff nur auf Umwegen zu erreichen, dagegen gelingt es ohne Schwierigkeit zunächst ein oder zwei Wasserstoffatome durch Säureradicale zu ersetzen. Bei der directen Einwirkung von Säurechloriden, unter Umständen auch von Säureäthern auf freies Hydroxylamin werden ein- und zweifach substituirte Hydroxylamine gebildet, aus deren Metallsalzen durch Einwirkung von alkoholischen Jodüren oder Säurechloriden auch die dreifach substituirten Hydroxylamine dargestellt werden können. Was diese letzteren betrifft, so hat es sich herausgestellt, dass wenn die eingeführten Radicale nicht die gleichen, sondern zwei verschiedene sind, stets drei verschiedene Modificationen entstehen, welche sich nicht bloss in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von einander unterscheiden, in der Art, dass das zuletzt eingeführte Säureradical bei der durch Salzsäure veranlassten Spaltung auch wieder zuerst abgeschieden wird. Bezeichnet man die Radicale mit *A* (Anisyl) und *B* (Benzoyl) und die Reihenfolge ihrer Einführung durch darüber gesetzte Zahlen 1, 2, 3, so ergeben sich folgende aus je drei isomeren Verbindungen bestehende Gruppen.

I. bei Einführung von 2 *A* und 1 *B*:



II. bei Eintritt von 2 *B* und 1 *A*:



Aus diesen Thatsachen ergibt sich, dass alle drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins verschiedenartig gebunden sein müssen, was bei Annahme gleichartiger Affinitäten in dem drei- resp. fünfwerthigen Stickstoffatom, weder durch die Formel $\text{NH}_2(\text{OH})$, welche zwei, noch durch die Formel ONH_3 oder ein Multiplum

derselben $\text{H}_3 \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{NH}_3$, welche wegen der geringen Flüchtigkeit des Hydroxylamins gleichfalls in Vorschlag gekommen ist ¹²⁾ und nur eine Modification voraussehen lässt, einen genügenden Ausdruck findet, und daher bis auf Weiteres nur durch die Annahme verschiedenartiger Stickstoffaffinitäten erklärt werden kann.

Die durch Säureradical ein- und zweifach substituirten Hydroxylamine enthalten noch ein beziehungsweise zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome und haben deshalb den Namen Hydroxamsäuren erhalten; die dreifach substituirten oder tertiären Hydroxylamine sind neutrale Körper.

Eine dritte Gruppe umfasst die Substitutionsproducte des Hydroxylamins durch Alkoholradical.

Hydroxamsäuren.

I. Anishydroxamsäuren. Ein Gemenge von Anis- und Dianishydroxamsäure erhält man durch Einwirkung von Chloranisyl auf eine mit Soda versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in der bei den Benzhydroxamsäuren ausführlicher beschriebenen Weise (s. unten). Nur ist es vorthellhafter, da das Chloranisyl weit leichter durch Alkalien zersetzt wird als das Chlorbenzoyl, die Sodalösung nicht von vornherein auf einmal, sondern nur in dem Maasse zuzusetzen, als nöthig ist, um das Chlor des Anisylchlorids zu binden resp. die Flüssigkeit schwach

*) Zeitschr. Chem. 1871, S. 595; Ann. Ch. Pharm. 166, S. 295; vergl. Klein, Ebend. 166, S. 199.

alkalisch zu erhalten. In dem aus Anishydroxamsäure, Dianishydroxamsäure und Anissäure bestehenden Rohproduct zieht man durch kochendes Wasser die Anishydroxamsäure nebst einem Theile der Anissäure aus, während die Dianishydroxamsäure und ein anderer Theil der Anissäure ungelöst bleiben. Anishydroxamsäure und Anissäure trennt man durch Ueberführen in das Bariumsalz und Ausziehen des löslichen anissäuren Baryts mit Wasser, oder durch Behandeln des trocknen Säuregemisches mit warmem Aether, worin die Anishydroxamsäure fast ganz ungelöst bleibt. Das in Wasser unlösliche Gemisch von Dianishydroxamsäure und Anissäure wird mit kalter Sodalösung behandelt, worin sich die Anissäure leicht löst; der hierbei in Lösung übergegangene Theil der Dianishydroxamsäure kann wieder gewonnen werden, wenn man die Lösung sofort nach dem Abfiltriren mit Salzsäure versetzt, und in die noch schwach alkalisch bleibende Flüssigkeit Kohlensäure einleitet.

1) *Anishydroxamsäure* $\text{NH}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)\text{O}$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Blättchen, schmilzt bei 156^0 bis 157^0 , löst sich leicht in Alkohol und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, kaum in Aether, nicht in Benzin; ihre Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tief violett. Bei der trocknen Destillation liefert sie Kohlensäure und Amidoanisol³¹).

Kaliumsalz, saures $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)\text{O} \cdot \text{K} + \text{NH}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)\text{O}$. Krystallisirt in langen flachen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Wird die Lösung desselben mit neutralem Bleiacetat versetzt, so scheidet sich ein Doppelsalz von essigsaurem und anishydroxamsaurem Blei $[\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Pb}$ als weisser dichter in überschüssigem Bleiacetat löslicher und unter Umständen in langen glänzenden Nadeln krystallisirender Niederschlag aus²³).

Aethylanishydroxamsäure $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2) \cdot \text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$. Bildet sich bei der Zersetzung des Anisbenzhydroxamsäureäthyläthers mit Kalihydrat und kann aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure abgeschieden werden²⁴).

Geruchlose, bei längerem Stehen krystallinisch werdende, bei 32^0 schmelzende, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Masse; zersetzt sich mit Salzsäure in Anissäureäthyläther und salzsaures Hydroxylamin²⁴).

2) *Dianishydroxamsäure* $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{O}$. Krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 142^0 bis 143^0 , löst sich in Alkohol jedoch etwas schwerer als die Dibenzhydroxamsäure, sehr schwer in Aether, nicht in Benzin. Durch überschüssiges Barytwasser wird sie in Anissäure und Anishydroxamsäure zerlegt.

II. Benzhydroxamsäuren. Die Dibenzhydroxamsäure wurde von Heintz^{20a}) durch Erhitzen von trockenem Hydroxylaminchlorhydrat mit Benzoylchlorid erhalten. Leichter und mit besserer Ausbeute bildet sich ein Gemenge von Benz- und Dibenzhydroxamsäure, wenn man Chlorbenzoyl auf eine wässrige Lösung von freiem Hydroxylamin, wie man sie leicht durch Uebersättigen der Lösung des salzsauren Hydroxylamins mit Sodalösung erhalten kann, einwirken lässt. Man wendet am besten 3 Thl. Chlorbenzoyl auf 1 Thl. Hydroxylaminsalz an, löst das letztere in 8 bis 10 Thln. Wasser, setzt gleich von Anfang an alle Soda zu, und giesst nun das Chlorbenzoyl portionenweise ein, indem man nach jedem Zusatz wartet bis der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden ist. Die in Wasser so gut wie unlösliche Dibenzhydroxamsäure scheidet sich nebst einem Theil der Benzhydroxamsäure aus, ein erheblicher Theil der letzteren bleibt aber in der Lösung, aus welcher sie durch Ueberführung mittelst Barytwasser in das unlösliche Bariumsalz, und durch Zersetzen desselben mit Schwefelsäure zu gewinnen ist. Das unlösliche Reactionsproduct löst man in kochendem Alkohol; die Dibenzhydroxamsäure scheidet sich beim Erkalten aus, während die in Alkohol sehr leicht lösliche Benzhydroxamsäure gelöst bleibt. Die Dibenzhydroxamsäure ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht zu reinigen. Die Benzhydroxamsäure zeigt dagegen eine mehr oder minder rothe Färbung, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht leicht zu entfernen ist. Leichter rein erhält man dieselbe, wenn man die Säure aus Alkohol krystallisirt, und die abgeschiedenen Krystalle mit absolutem Aether auswäscht. Die grosse Unlöslichkeit der Dibenzhydroxamsäure macht es möglich, dieselbe auch aus unreinem Hydroxylaminsalz, wie man dasselbe durch Reduction eines Gemisches von Salpetersäure und Salzsäure erhält, darzustellen. Man braucht nur das Zinn durch Soda auszufällen, und das Filtrat mit überschüssiger Soda und dann mit Chlorbenzoyl zu versetzen¹⁷).

1) *Benzhydroxamsäure* $\text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$. Krystallisirt in farblosen rhombischen Blättchen oder Tafeln, beim freiwilligen Verdunsten wässriger Lösungen in besser ausgebildeten rhombischen Krystallen¹⁸); sie löst sich in $44\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 6^0 , viel leichter in nur mässig erwärmtem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig

in Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol; sie schmilzt bei 124⁰ bis 125⁰ und zersetzt sich in höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz¹⁷⁾. Sie ist eine einbasische Säure, bildet jedoch mit manchen Basen besonders mit den Alkalien vorzugsweise saure Salze.

Bariumsalz. Neutrales Salz $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2 \cdot \text{Ba}$ wird in mikroskopischen Nadeln auf Zusatz von Chlorbarium zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung des sauren Kaliumsalzes gefällt. Unterlässt man den Zusatz von Ammoniak, so scheidet sich ein Gemenge des sauren und neutralen Salzes aus¹⁷⁾.

Saures Salz $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2 \cdot \text{Ba} + 2\text{N H}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$ krystallisirt beim Verdunsten einer viel freie Säure enthaltenden Lösung des Bariumsalzes in kleinen Prismen¹⁷⁾.

Calciumsalz $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2 \cdot \text{Ca}$. Amorpher, Thonerde ähnlicher Niederschlag¹⁷⁾.

Kaliumsalz, saures $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}] \cdot \text{K} + \text{N H}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$. Krystallisirt aus Wasser in flachen zugespitzten Prismen oder rhombischen Blättchen, die sich mässig in kaltem Wasser, kaum in Alkohol lösen¹⁷⁾. Mit Bleiacetat entsteht ein weisser schwerer Niederschlag, welcher einem Doppelsalz von essigsäurem und benzhydroxamsäurem Blei $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}] \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \text{Pb} + [\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}_2] \text{Pb}$ entspricht²³⁾.

Natriumsalz, saures $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}] \cdot \text{Na} + \text{N H}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in linealförmigen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten in grossen langgestreckten leicht verwitternden Tafeln; löst sich etwas leichter als das Kaliumsalz in kaltem Wasser¹⁷⁾.

Zinksalz $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2 \cdot \text{Zn}$. Aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag¹⁷⁾.

Auch Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-, Silber-, Quecksilberoxyd-, Thonerde- und Chromoxydsalze geben in der Lösung des sauren Natriumsalzes theils amorphe, theils krystallinisch werdende Niederschläge. Eisenchlorid giebt sowohl mit der freien Säure als mit den Alkalisalzen einen dunkelrothen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Eisenchlorids mit intensiv dunkel-kirschrother Farbe auflöst. Diese höchst charakteristische Färbung verschwindet nicht durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure¹⁷⁾.

Von Alkoholderivaten der Benzhydroxamsäure sind folgende bekannt.

Benzoyläthylhydroxylamin existirt in zwei isomeren Modificationen.

a) Aethylbenzhydroxamsäure $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{H} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$. Bildet sich neben Benzoësäure bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther. Man übersättigt die alkalische Lösung mit Kohlensäure und schüttelt die zunächst in öligen Tropfen sich abscheidende Verbindung mit Aether aus²⁴⁾. Krystallisirt aus der mit etwas Benzin versetzten ätherischen Lösung in wasserhellen glänzenden Tafeln oder Prismen, welche bei 53,5⁰ bis 54,5⁰ schmelzen und leicht in Aether und Alkohol, auch in grösseren Mengen Wasser löslich sind. Es zeigt die Eigenschaften einer schwachen Säure, und löst sich in fixen Alkalien, nicht aber in Ammoniak auf. Die Lösung in 1 Mol. Kalihydrat fällt die meisten anderen Metallsalze. Die anfangs amorphen Niederschläge verwandeln sich sehr bald in zähe butterartige Massen. Durch Salzsäure wird die freie Säure oder ihre Metallverbindungen in Benzoësäureäthylester und salzsaures Hydroxylamin zersetzt²⁴⁾.

b) Benzhydroxamsäureäthyläther $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HO}$ entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Lösung von Benzhydroxamsäure in überschüssigem Kalihydrat. Er krystallisirt aus Alkohol in dicken tafelförmigen schwach aromatisch riechenden Krystallen, welche leicht in Aether und Alkohol, aber auch in viel Wasser löslich sind und zwischen 64⁰ und 65⁰ schmelzen. Er zeigt auch die Eigenschaften einer schwachen Säure, löst sich in fixen Alkalien auf, und fällt in dieser Lösung schwere Metallsalze. Näher untersucht ist bis jetzt das Silbersalz $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AgO}$. Weisser, in der Kälte sich nicht leicht schwärzender Niederschlag, der durch Jodmethyl in methylbenzhydroxamsaures Aethyl übergeführt wird²⁶⁾.

Der Benzhydroxamsäureäthyläther unterscheidet sich von der Aethylbenzhydroxamsäure ausser durch den höheren Schmelzpunkt namentlich dadurch, dass er erst durch concentrirte Salzsäure und bei höherer Temperatur in freie Benzoësäure und salzsaures Aethylhydroxylamin zerlegt wird²⁶⁾.

c) Benzoyldiäthylhydroxylamin, äthylbenzhydroxamsaures Aethyl $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Bildet sich leicht beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol. Aethylbenzhydroxamsäure in 1 Mol. concentrirter alkoholischer Kalilauge mit Jodäthyl. Nach Vollendung der schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden

Reaction verdünnt man mit Wasser und schüttelt das gebildete Product mit Aether aus ²⁵).

Schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Benzin. Durch Salzsäure zersetzt es sich in Benzoësäureäther und salzsaures Aethylhydroxylamin ²⁵).

d) Benzoylmethylhydroxylamin, ist nur in einer Modification: Methylbenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)H(CH_3)O$ bekannt. Wird durch Zersetzung des Dibenzhydroxamsäuremethyläthers mit Kalilauge und Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure erhalten. Es lässt sich viel schwieriger krystallisirt erhalten als die entsprechende Aethylverbindung, sonst gleicht es derselben sehr. Aus einer Mischung von Aether und Benzin krystallisirt es in glänzenden wasserhellen rechteckigen Tafeln mit abgestumpften Ecken; es schmilzt bei 64^0 bis 65^0 , ist luftbeständig, wird aber bei längerem Verweilen über Schwefelsäure undurchsichtig und porzellanartig, ohne jedoch eine Gewichts- oder Schmelzpunktveränderung zu zeigen. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es in Hydroxylamin und Benzoësäuremethylester gespalten ²⁵).

e) Benzoylmethyläthylhydroxylamin, äthylbenzhydroxamsäures Methyl, $N(C_7H_5O)(CH_3)(C_2H_5)O$. Wird in ähnlicher Weise wie das Benzoyldiäthylhydroxylamin aus äthylbenzhydroxamsäurem Kalium und Jodmethyl erhalten. Ziemlich dünnflüssiges aromatisch riechendes Oel, welches sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Methylhydroxylamin und Benzoësäureäthylester zerlegt ²⁵).

f) Benzoyläthylmethylhydroxylamin, methylbenzhydroxamsäures Aethyl $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(CH_3)O$. Wird ganz analog aus methylbenzhydroxamsäurem Kalium und Jodäthyl ²⁵), sowie ohne Zweifel aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers ²⁶) mittelst Jodmethyl erhalten. Aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, zerlegt sich durch Salzsäure in Benzoësäuremethylester und salzsaures Aethylhydroxylamin neben etwas freiem Hydroxylamin ²⁵).

2) *Dibenzhydroxamsäure* $NH(C_7H_5O)_2O$. Krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in Nadeln oder Prismen, beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen in glänzenden rhombischen Krystallen ¹⁸). Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol; sie schmilzt bei 145^0 bis 146^0 und zersetzt sich in höherer Temperatur stürmisch unter Entwicklung eines die Augen stark reizenden Körpers. Bei der trocknen Destillation bilden sich wesentlich Kohlensäure, Phenylcyanat und dessen Polymerisationsproduct Phenylcyanurat, Benzanilid und Benzoësäure ¹⁹). Alkoholische Lösungen spalten sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Hydroxylaminsalz und Benzoësäure; in alkalischen Flüssigkeiten z. B. mit Barytwasser tritt leicht Spaltung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure ein ¹⁷).

Sie ist eine einbasische Säure und bildet meistens neutrale Salze.

Bleisalz $[N(C_7H_5O)_2O]_2.Pb$. Als weisser Niederschlag beim Versetzen einer frisch bereiteten Lösung des Kaliumsalzes fällbar ¹⁷).

Kaliumsalz $N(C_7H_5O)_2O.K$. Scheidet sich beim Versetzen einer Lösung der Säure in Alkohol mit alkoholischem Kali in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die unter dem Mikroskop als dachziegelartig übereinander gelagerte langgestreckte sechsseitige Tafeln erscheinen. Das trockne Salz zersetzt sich schon bei Wasserbadhitze plötzlich und stürmisch unter Bildung von benzoësäurem Salz und einem schwer löslichen indifferenten Körper ¹⁷).

Es löst sich leicht in Wasser, die Lösung zersetzt sich jedoch schon beim Stehen, rascher und vollständiger beim Erhitzen in Kohlensäure, benzoësäures Kali und Diphenylharnstoff ²⁰).

Natriumsalz $N(C_7H_5O)_2O.Na$. Wird wie das Kaliumsalz erhalten; es bildet kleine derbere Krystalle, die unter dem Mikroskop als kreuzweise übereinander liegende flache zugespitzte Prismen erscheinen. Es verhält sich wie das Kaliumsalz, nur ist es etwas löslicher in Alkohol als dasselbe ¹⁷).

Silbersalz $N(C_7H_5O)_2O.Ag$. Unlöslicher weisser sich nicht leicht schwärzender Niederschlag ¹⁷).

Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Cadmium-, Kupfer-, Thonerde- und Chromoxydsalze geben mit einer frisch bereiteten Lösung der Dibenzhydroxamsäure Niederschläge. Die Salze der Erdalkalien geben dagegen keine Fällung; Eisenchlorid giebt einen röthlichgelben Niederschlag und färbt Lösungen der freien Dibenzhydroxamsäure nicht ¹⁷).

Dibenzhydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O)_2(C_2H_5)O$. Bildet sich bei

der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber²⁴). Er krystallisirt in vier- oder achtseitigen Prismen, in vierseitigen Pyramiden endigend mit zahlreichen untergeordnet auftretenden Flächen; schmilzt bei 58° und zersetzt sich bei höherer Temperatur stürmisch; ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in reinem Benzin; durch Salzsäure zerlegt er sich in Hydroxylamin und Benzoësäureäthylester; durch Einwirkung von Kaliumhydrat entsteht Benzoësäure und Aethylbenzhydroxamsäure²⁴).

Gleichzeitig bildet sich eine nicht krystallisirbare Modification, welche sich in gelben Oeltropfen absetzt und auch bei langem Stehen ein dickflüssiges Liquidum bleibt. In chemischer Beziehung verhalten sich die beiden Modificationen vollständig gleich²⁴).

Dibenzhydroxamsäureäthylenäther $[N(C_7H_5O)_2O]_2C_2H_4$. Wird beim Erwärmen von dibenzhydroxamsaurem Silber mit einer alkoholischen Lösung von Aethylenbromid erhalten.

Krystallisirt in Prismen, welche bei 148° schmelzen und schwer in kaltem Aether und Alkohol löslich sind. Mit Kalilauge zersetzt er sich nicht so leicht und glatt wie der entsprechende Aethyläther.

Dibenzhydroxamsäuremethyläther $N(C_7H_5O)_2(CH_3)O$. Bildet sich ganz analog bei der Einwirkung von Jodmethyl auf dibenzhydroxamsaures Silber. Dickflüssiges bei -14° noch nicht erstarrendes²⁵), in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches Liquidum. Durch Kalilauge wird er in Benzoësäure und Methylbenzhydroxamsäure zersetzt²⁴). Die durch Uebersättigen mit Kohlensäure abgeschiedene freie Methylbenzhydroxamsäure wird durch Salzsäure in Benzoësäuremethyläther und salzsaures Hydroxylamin übergeführt²⁴).

III. Benzanishydroxamsäure $NH(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. Entsteht bei der Einwirkung von Chloranisyl auf fein gepulverte Benzhydroxamsäure. Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 131° bis 132°, und zeigt in Bezug auf Löslichkeit ein der Dibenz- und Dianishydroxamsäure entsprechendes Verhalten; bei der trocknen Destillation liefert sie Kohlensäure, Anissäure und Anisanilid $NHC_6H_5[CO.C_6H_4(OCH_3)]$. Durch überschüssiges Barytwasser wird sie in Anissäure und Benzhydroxamsäure gespalten. Das Kaliumsalz wird durch Wasser in Kohlensäure, anissaures Salz und Diphenylharnstoff zersetzt²²).

Benzanishydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O_2)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$. Wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf benzanishydroxamsaures Silber dargestellt²⁴). Neben einer öligen nicht krystallisirbaren Modification kann er in durchsichtigen dicken rhombischen oder rhomboëdrischen Tafeln vom Schmelzpunkt 69° erhalten werden. Er löst sich schwerer als das dibenzhydroxamsaure Aethyl in Aether und Alkohol und giebt bei der Spaltung mit Kalilauge Aethylbenzhydroxamsäure und Anissäure²⁴).

IV. Anisbenzhydroxamsäure $NH(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Anishydroxamsäure. Die gleichfalls in Nadeln oder Prismen krystallisirende Säure schmilzt bei 147° bis 148°, liefert bei der trocknen Destillation Kohlensäure, Benzoësäure und das dem Anisanilid isomere Benzoylamid-anisol $NH[C_6H_4(OCH_3)]CO.C_6H_5$. Durch Barytwasser wird sie in Benzoësäure und Anishydroxamsäure gespalten. Das Kaliumsalz zerlegt sich mit Wasser in Dimethoxyphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_4.OCH_3)_2$, Kohlensäure und benzoësaures Salz²²).

Anisbenzhydroxamsäureäthyläther $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O$. Entsteht aus anisbenzhydroxamsaurem Silber und Jodäthyl²⁴). Die krystallisirbare Modification bildet farblose vierseitige schiefe abgestumpfte Prismen vom Schmelzpunkt 79°; durch Kalihydrat entsteht benzoësaures und äthylanishydroxamsaures Salz²⁴).

V. Oxalhydroxamsäure $C_2N_2O_4H_4 = C_2O_2(NH_2)_2$. Wurde von H. Lossen³²) durch Einwirkung von Oxalsäureäther auf eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin erhalten. Die beim Erkalten sich reichlich ausscheidenden Krystallblättchen — aus dem Hydroxylaminsalz der Oxalhydroxamsäure bestehend — werden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure nach dem Waschen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet so mikroskopische, in kaltem Wasser schwer lösliche prismatische Krystalle, welche bei 105° schiesspulverartig verpuffen. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Säure nicht zersetzt; Alkalien, auch heisse Salzsäure spaltet sie in Hydroxylamin und Oxalsäure; Salpetersäure zersetzt sie vollständig zum Theil in Kohlensäure vielleicht auch Kohlenoxyd, zum Theil in Oxalsäure.

Sie enthält je nach Umständen ein oder zwei durch Metall vertretbare Wasserstoffatome; ihre Alkalisalze sind nach der ersten, die übrigen Salze nach der zweiten Art zusammengesetzt, nur das Bariumsalz macht eine Ausnahme; sie

sind meistens in Wasser unlöslich, beim Erhitzen zersetzen sie sich mit heftiger Explosion.

Bariumsalz $C_2O_4N_2H_2 \cdot Ba + (C_2O_4N_2H_3)_2 \cdot Ba$. Konnte trotz verschiedener Darstellungsmethoden immer nur von obiger ausnahmsweisen Zusammensetzung erhalten werden. Krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop aus linsenförmigen kreuzweise durch einander gewachsenen oder rosettenartig über einander geschichteten Scheibchen bestehend.

Calciumsalz $C_2O_4N_2H_2 \cdot Ca$. Krystallinisches Pulver, anfangs voluminöser Niederschlag.

Kaliumsalz $C_2O_4N_2H_3 \cdot K$. Mikroskopische warzenförmige Krystallaggregate, in kaltem Wasser schwer löslich.

Natriumsalz $C_2O_4N_2H_3 \cdot Na$. Mikroskopische Täfelchen.

Silbersalz $C_2O_4N_2H_3 \cdot Ag_2$. Weisser schon unter 100° verpuffender Niederschlag.

Zinksalz $C_2O_4N_2H_2 \cdot Zn$. Dem Calciumsalz sehr ähnlich.

Auch die Lösungen von Blei-, Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Quecksilber-, Strontiumsalzen erzeugen unlösliche Niederschläge³²⁾.

Hydroxylaminsalz $C_2O_4N_2H_4 \cdot NH_3O$. Krystallirt aus Wasser in mikroskopischen, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, zersetzt sich unter 100° langsam, verpufft bei 105° ³²⁾.

VI. Zimmthydroxamsäuren. Dieselben bilden sich in analoger Weise bei der Einwirkung des Zimmtsäurechlorids auf Hydroxylamin. Es resultirt ein Gemenge von Zimmtsäure, Zimmthydroxamsäure und Dizimmthydroxamsäure, aus welchem durch Schütteln mit Aether die beiden ersteren entfernt werden können, während Dizimmthydroxamsäure ungelöst bleibt. Aus dem beim Verdunsten des Aethers erhaltenen Rückstande wird die Zimmthydroxamsäure nebst einem Theil der Zimmtsäure ausgezogen und kann durch Ueberführung in das Bariumsalz von dem leichter löslichen zimmtsäuren Baryt getrennt werden²⁷⁾.

1) *Zimmthydroxamsäure* $N(C_9H_7O)H_2O$. Schwierig farblos zu erhaltende Krystalle vom Schmelzpunkt 110° ; löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, nicht in Benzin; färbt sich wie andere Monohydroxamsäuren mit Eisenchlorid intensiv violett.

Bariumsalz $[N(C_9H_7O)HO]_2 \cdot Ba$. Gelbes Krystallpulver, zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Kohlensäure, Ammoniak und eine harzartige nicht genauer untersuchte Masse.

Bleisalz $[N(C_9H_7O)HO]_2 \cdot Pb$. Gelblichweisser Niederschlag.

Kaliumsalz, saures $N(C_9H_7O)HO \cdot K + N(C_9H_7O)H_2O$. Fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Zimmthydroxamsäure und Kalihydrat in gelben Krystallen nieder.

Natriumsalz, saures $N(C_9H_7O)HO \cdot Na + N(C_9H_7O)H_2O$. Gelbe Krystallblättchen, leichter löslich als das Kaliumsalz. Beide Salze zersetzen sich leicht beim Umkrystallisiren unter Bildung unlöslicher Producte.

2) *Dizimmthydroxamsäure* $N(C_9H_7O)_2HO$. Farblose bei 152° schmelzende Prismen oder Blättchen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Bei der trocknen Destillation bildet sich ausser Zimmtsäure und harzigen Massen eine krystallisirbare Base von noch nicht genau bekannter Zusammensetzung.

Bleisalz $[N(C_9H_7O)_2O]_2 \cdot Pb$. Gelblicher amorpher Niederschlag.

Kaliumsalz $N(C_9H_7O)_2O \cdot K$. Gelbes Pulver ohne deutlich erkennbare krystallinische Beschaffenheit. Beim Erwärmen mit Wasser entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, es bildet sich zimmtsäures Salz neben harzartigen Massen und einer kleinen Menge noch nicht näher untersuchter Krystalle.

Natriumsalz $N(C_9H_7O)_2O \cdot Na$. Gelbe Krystalle, dichter und körniger als das Kaliumsalz.

Silbersalz $N(C_9H_7O)_2O \cdot Ag$. Weisser, am Licht sich schwärzender Niederschlag.

Tertiäre Hydroxylamine.

1) Tribenzhydroxylamin $N(C_7H_5O)_3O$. Ist in den Producten der Einwirkung einer Lösung von Benzoylchlorid in einem bei 110° siedenden Kohlenwasserstoff auf trocknes salzsaures Hydroxylamin enthalten; es bildet sich ferner wenn dibenzhydroxamsaures Kali mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt wird¹⁷⁾. Es ist in drei verschiedenen Modificationen beobachtet worden, welche sich jedoch in chemischer Beziehung vollkommen gleich verhalten. Durch Kalihydrat oder concentrirte Salzsäure wird es grösstentheils in Dibenzhydroxam-

säure und Benzoësäure neben etwas Monobenzhydroxamsäure übergeführt; bei der trocknen Destillation bilden sich Phenylcyanat, Benzoësäureanhydrid und Kohlendioxid²⁸).

Die α -Modification krystallisirt aus Aether in prachtvollen monoklinen Krystallen ($a:b:c = 1,853630:1:1,141804$. $\beta = 81^\circ 42'$), schmilzt bei 100° , ist leicht löslich in Aether und wird durch Salzsäure leicht zersetzt.

Die β -Modification krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden aus einer Menge feiner Nadeln zusammengesetzten Prismen, beim langsamen Verdunsten kalt gesättigter alkoholischer Lösungen in kleinen monoklinen Krystallen¹⁸) ($a:b:c = 0,896994:1:0,300404$. $\beta = 83^\circ 21' 20''$). Es schmilzt bei 141° bis 142° und zersetzt sich bei etwa 190° ; es löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem, viel leichter in kochendem Alkohol. Durch Salzsäure wird es nur schwer zersetzt.

Die γ -Modification ist bis jetzt nur in wenigen monoklinen Kryställchen²⁹) ($a:b:c = 0,9257:1:2$. $\beta = 65^\circ 54' 30''$) erhalten worden. Es schmilzt bei 112° und steht in seinen Löslichkeitsverhältnissen der α -Modification näher als der β -Verbindung²⁸). Chemisch verhält es sich wie die beiden anderen Modificationen³⁰).

2) Benzanisbenzhydroxylamin N(C₇H₅O)(C₈H₇O₂)(C₇H₅O)O. Entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzanishydroxamsaures Silber; es ist trimorph.

α -Modification vorzugsweise sich bildend; trikline kurze Säulen mit schiefer Endfläche, nach einer Richtung hin gut spaltbar; schmilzt bei 113° bis 114° ; wird von Salzsäure von 1,05 specif. Gew. leicht angegriffen.

β -Modification. Langgestreckte rhombische Prismen ohne deutliche Endfläche; schmilzt bei 124° bis 125° ; wird erst von rauchender Salzsäure und nur schwer angegriffen.

γ -Modification. Monokline meist tafelförmige bisweilen kurz säulenförmige Krystalle; schmilzt bei circa 110° ; verhält sich gegen Salzsäure wie ein Gemenge der α - und β -Modification.

In chemischer Hinsicht bezüglich ihrer Zersetzungsproducte verhalten sich alle drei Modificationen gleich. Durch wässrige Salzsäure spalten sie sich in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure; Kalilauge bewirkt dieselbe nur weniger glatt verlaufende Zersetzung; bei der trocknen Destillation zerfällt der grösste Theil in Phenylcyanat und Benzanisanhydrid, ein kleinerer Theil in Methoxyphenylcyanat und Benzoësäureanhydrid³⁰).

3) Dibenzanishydroxylamin N(C₇H₅O)(C₈H₇O₂)(C₇H₅O)O. Entsteht bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf dibenzhydroxamsaures Silber, tritt in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen auf.

α -Modification. Monokline glänzende Prismen; schmilzt bei 110° bis $110\frac{1}{2}^\circ$.

β -Modification. Rosettenartig gruppirte Aggregate sehr kleiner nicht genauer kristallographisch zu untersuchender Krystalle; schmilzt bei 109° bis 110° . Durch Salzsäure von 1,05 specif. Gew. wird die α -Modification leicht, die β -Modification erst durch eine Säure von 1,14 specif. Gew. in Anissäure und Dibenzhydroxamsäure; durch Kalilauge dagegen in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure gespalten; beim Erhitzen bilden sich dieselben Producte wie aus dem Benzanisbenzhydroxylamin³⁰).

4) Anisidibenzhydroxylamin N(C₈H₇O₂)(C₇H₅O)(C₇H₅O)O. Bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf anisbenzhydroxamsaures Silber. Es zeigt Dimorphismus.

α -Modification. Monokline glänzende in der Richtung der Orthodiagonale tafelförmig ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 137° bis $137,5^\circ$.

β -Modification. Kleine rosettenartig gruppirte meist undurchsichtige kristallographisch nicht näher bestimmbare Krystalle.

Durch Salzsäure wird α leicht, β schwierig in Benzoësäure und Anisbenzhydroxamsäure gespalten; durch Kalilauge findet dieselbe Zersetzung statt; beim Erhitzen liefert es dieselben nur in anderem Mengenverhältniss auftretenden Zersetzungsproducte wie die beiden anderen Isomeren³⁰).

5) Anisbenzanishydroxylamin N(C₈H₇O₂)(C₇H₅O)(C₈H₇O₂)O. Durch Einwirkung von Anisylchlorid auf das Silbersalz der Anisbenzhydroxamsäure erhalten.

α -Modification. Monokline ($a:b:c = 0,866236:1:0,389334$. $\beta = 75^\circ 21' 36''$) sehr kleine in der Richtung der Orthodiagonale tafelförmig ausgebildete Krystalle; schmilzt bei 152° bis 153° .

β -Modification. Monokline (klingoquadratische) tafelförmige etwas derbere Krystalle ($a:b:c = 1,001459:1:0,788716$. $\beta = 89^\circ 50' 56''$).

Die Spaltung mit Salzsäure liefert Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure; durch Kalilauge entstehen Benzoësäure und Dianishydroxamsäure.

6) Dianisbenzhydroxylamin N(C₈H₇O₂)(C₈H₇O₂)(C₇H₅O)O. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf dianishydroxamsaures Silber erhalten; ist bis jetzt nur in einer Modification beobachtet. Monokline glänzende grosse flächenreiche Krystalle vom Schmelzpunkt 147,5°; durch Salzsäure in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure, durch Kalilauge auch vorzugsweise aber keineswegs ausschliesslich in dieser Richtung spaltbar.

7) Benzdianishydroxylamin N(C₇H₅O)(C₈H₇O₂)(C₈H₇O₂)O. Aus Anisylchlorid und benzanishydroxamsaurem Silber entstanden, ist dimorph.

α-Modification. Triklone kurze Säulen mit schiefer Endfläche; schmilzt bei 137,5° bis 138,5°.

β-Modification. Triklone tafelartige Krystalle mit spitz rhomboëdrischer Begrenzung von anscheinend monoklinem Habitus; schmilzt gleichfalls bei 137,5° bis 138°.

Beide Modificationen werden leicht durch Salzsäure von 1,05 specif. Gew. sowie durch Kalilauge in Anissäure und Benzanishydroxamsäure zerlegt.

Substitutionsproducte durch Alkoholradicale.

Ausser den schon früher als Aether der Hydroxamsäuren beschriebenen, gleichzeitig Säure- und Alkoholradicale enthaltenden Hydroxylaminen, sind noch eine Reihe von Substitutionsproducten des Hydroxylamins bekannt, welche nur Alkoholradicale enthalten, und in denen daher der basische Charakter des Hydroxylamins noch unverändert enthalten ist.

1) Aethylhydroxylamin. Die Chlorwasserstoffverbindung N(C₂H₅)₂O.HCl wird bei der Zersetzung des Benzhydroxamsäure-Aethyläthers²⁶⁾ und des Benzoyldiäthylhydroxylamins²⁵⁾ mit Salzsäure erhalten. Es bildet beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine krystallinische, an feuchter Luft sofort zerfliessende, in absolutem Alkohol leicht lösliche Masse, beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether grosse perlmutterglänzende schuppige Krystallblätter; es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter lebhafter Gasentwicklung; seine Lösung zeigt ähnliche Reactionen wie das Hydroxylamin, es reducirt Silber-, Quecksilber-, Kupfersalze in alkalisch gemachten Lösungen leicht, ebenso alkalische Chromsäurelösung²⁵⁾.

Die Platinchloridverbindung [N(C₂H₅)₂O.HCl]₂.PtCl₄ scheidet sich auf Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung als gelbes in Wasser und absolutem Alkohol leicht lösliches Krystallpulver aus²⁵⁾; beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung wird es in wohl ausgebildeten glänzenden orangerothen Prismen erhalten.

Ein Diäthylhydroxylamin NOH(C₂H₅)₂ wurde von W. Lossen²⁾ unter den Reductionsproducten des Salpetersäureäthers mittelst Zinn und Salzsäure aufgefunden, und durch Ueberführung in das Oxalat von dem Hydroxylamin getrennt. Die freie Base kann durch Zersetzung ihrer Salze mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether als zähflüssiger, alkalisch reagirender, mild schmeckender Syrup gewonnen werden; sie ist ein wenig mit Wasserdämpfen flüchtig; fällt aus den Lösungen von Eisen-, Blei-, Chrom- und Kobaltsalzen Niederschläge, welche im Ueberschuss unlöslich sind; in Kupfervitriollösung entsteht ein blauweisser im Ueberschuss mit blauvioletter Farbe löslicher Niederschlag, auch in Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung entstehen weisse Niederschläge, die sich im Ueberschuss der Base leicht lösen und beim Kochen mit Kalihydrat reducirt werden²⁾.

Das chlorwasserstoffsaure Salz ist ein nicht krystallisirbarer Syrup, welcher in alkoholischer Lösung mit alkohol-ätherischer Platinlösung versetzt beim Verdunsten orangefelbe Blättchen des Platinchloriddoppelsalzes [N(C₂H₅)₂HOHCl]₂PtCl₄ abscheidet.

Das saure oxalsaure Salz N(C₂H₅)₂HO.C₂H₂O₄ krystallisirt aus Wasser in schönen glänzenden linealförmigen Prismen; aus absolutem Alkohol, worin es sich beim Kochen schwierig löst, in kleinen Nadeln. Das neutrale Oxalat [N(C₂H₅)₂HO]₂.C₂H₂O₄, durch theilweise Neutralisation mit Kalkmilch zu erhalten, krystallisirt in grösseren anscheinend schief rhombischen Prismen.

Das Phosphat [N(C₂H₅)₂HO]₂.PO₄H₃ wurde durch Zerlegung des Oxalats mit Kalkmilch und Sättigen mit der entsprechenden Menge Phosphorsäure erhalten. Erstarrt beim Abdampfen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse, und krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in voluminösen zarten Nadeln.

Das Sulfat [N(C₂H₅)₂HO]₂.SO₄H₂ wird durch Zersetzen des Oxalats mit Zinksulfat und Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in zarten dünnen Krystallblättchen erhalten.

2) **Methylhydroxylamin.** Die Chlorwasserstoffverbindung $N(CH_3)H_2O.HCl$, durch Zersetzung des Benzoylmethyläthylhydroxylamins mit Salzsäure erhalten, gleicht der Aethylverbindung sehr, nur scheint sie etwas weniger zerfliesslich als diese zu sein. Es krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter alkoholischer oder beim Verdunsten wässriger Lösungen über Schwefelsäure in flachen Prismen²⁵).

Das Platinchloriddoppelsalz $[N(CH_3)H_2O.HCl]_2.PtCl_4$ scheidet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether als Krystallpulver; beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in Nadeln oder in grossen flachen orangefarbenen Prismen oder Tafeln aus.

C. H.

Hydroxylbiuret s. unter Hydroxylharnstoff s. S. 615.

Hydroxysäuren s. Oxysäuren unter Säuren.

Hydrozinkit, krystallinisch-faserig, dicht und erdig; derb und eingeprengt und als Ueberzug vorkommend, weiss bis gelblichweiss, seidenglänzend bis matt, durchscheinend bis undurchsichtig, hat $H. = 3$ und darunter, specif. Gew. = 3,25 bis 3,6. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, die Kohle mit Zinkoxyd beschlagend, sich bis auf Beimengungen verflüchtigt; wird mit Kobaltsolution befeuchtet und glüht grün, giebt im Kolben Wasser und ist in Säuren mit Brausen löslich. Enthält $2 H_2O, 3 ZnO$ und $1 CO_2$ nach den Analysen des von Bleiberg in Kärnthen¹⁾, von Reibel in Kärnthen²⁾, aus der Provinz Santander in Spanien³⁾, von Taft in der Provinz Jesd in Persien⁴⁾ und von Auronzo in der Lombardei⁵⁾. *Kt.*

Hydurilsäure, Zersetzungsproduct der Harnsäure s. unter Barbitursäure (Bd. II, S. 949).

Hygrin *). Eine in den Cocablättern (s. Bd. II, S. 752) vorkommende flüchtige und flüssige Base, welche durch Destillation mit Wasser erhalten wird; sie riecht wie Trimethylamin, schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch, ist aber nicht giftig.

Hygrometrie. Die Bestimmung des ungleichen und veränderlichen Dampfgehaltes der Luft bildet die Aufgabe der Hygrometrie. Thermometer, Barometer und Hygrometer sind die drei zur Erkennung des Luftzustandes dienenden Hauptinstrumente. Absolute Feuchtigkeit der Luft heisst die Angabe der Gewichtsmenge Wasserdampf in der Volumeinheit Luft, unter relativer Feuchtigkeit versteht man das Verhältniss der wirklich vorhandenen zu der bei der Sättigung möglichen Dampfmenge. Da die Spannkraft des Wasserdampfes im Zustande der Sättigung bekannt ist¹⁾, und das Gewicht g des Wasserdampfes in Grammen, aus der Temperatur t und der Spannkraft e in Millimetern, durch die Gleichung

$$g = \frac{1,058}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot e$$

sich ergibt, so handelt es sich hier bloss um die Bestimmung des veränderlichen Dampfgehaltes. Jedes Instrument, das hierzu dient, nennt man ein Hygrometer.

Das einzige Verfahren, welches zuverlässige absolute Resultate giebt, ist das Absorptionsverfahren, welches darauf beruht, dass man eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Luft durch Röhren gehen lässt, welche Chlorcalcium oder mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Stücke Bimsstein enthalten und deren Gewichtszunahme in Folge der Absorption des Wasserdampfes bestimmt wird. Damit erhält man unmittelbar die absolute Feuchtigkeit. Dieses Verfahren ist zuerst von Brunner angewendet worden²⁾. Die Ausführung ist allerdings umständlich und daher zu fortlaufenden meteorologischen Beobachtungen nicht anwendbar, dagegen hat man in dem Verfahren ein vorzügliches Mittel, um die Richtigkeit anderer Hygrometer, die kürzer zum Ziele führen, zu controliren.

Als ein solches ist zunächst das Hygrometer von Daniell anzuführen. Wenn die atmosphärische Luft bei unverändertem Barometerstande langsam erkaltet, so

Hydrozinkit: 1) Smithson, Phil. Transact. 1803. 1, p. 12; Berthier, Beudant traité de Min. 2, p. 358. — 2) Karsten, Syst. d. Met. 4, S. 429. — 3) Th. Petersen, M. Braun u. E. Voit, Ann. Ch. Pharm. 108, S. 48; Terreil, Chem. Centralbl. 5, S. 10; Bonnet y Bonfill u. Schöneichen, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, S. 163; Sullivan u. O'Reilly, Ann. min. [6] 6, p. 420. — 4) A. Göbel, Petersb. Akad. 5, S. 498. — 5) A. Cossa, N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 412.

*) W. Lossen, Ann. Ch. Pharm. 133, S. 352.

Hygrometrie: 1) Magnus, Pogg. Ann. 61, S. 225; Regnault, Pogg. Ann. Erg. Bd. 2, S. 119; und daraus in allen neueren Lehrbüchern der Physik. — 2) Pogg. Ann. 20, S. 274. — 3) Dr. Jelinek, Psychrometertafeln, 2. Aufl. Wien 1876. — 4) Pogg. Ann. 65, S. 338.

nähern sich die in ihr enthaltenen Dämpfe ihrem Sättigungspunkt, ohne dass ihre Spannkraft sich ändert; bis endlich bei fortwährendem Sinken der Temperatur das Maximum der Spannkraft erreicht ist. Dieser Temperaturpunkt hat den Namen Thaupunkt erhalten, weil noch weitere Abkühlung ein theilweises Niederschlagen von Dampf bewirkt (einen Thauniederschlag). Die dem beobachteten Thaupunkt entsprechende Dampfmenge ist die in der Luft enthaltene; die der herrschenden Temperatur entsprechende ist die Dampfmenge, welche möglicherweise in der Luft sein könnte, das Verhältniss beider die relative Feuchtigkeit. Le Roy und Daniell haben dieses Verfahren angewendet, der Letztere hat dem Instrumente die Form der Fig. 46 gegeben. Zwei Glaskugeln *a* und *b* sind durch eine Röhre verbunden, beide sind luftleer, *a* ist zur Hälfte mit Aether gefüllt, in welchen die Kugel eines empfindlichen Thermometers taucht, welches in der Röhre eingeschlossen ist. Die Kugel *b* ist mit Mousselin umgeben, der durch Aether befeuchtet wird; dadurch wird die Kugel abgekühlt und Aetherdampf in ihr niedergeschlagen, welcher durch Verdampfung des Aethers in *a* ersetzt werden muss. Diese Verdampfung aber entzieht dem Aether und damit der Kugel *a* Wärme. Fortgesetztes Benetzen wird

Fig. 46.

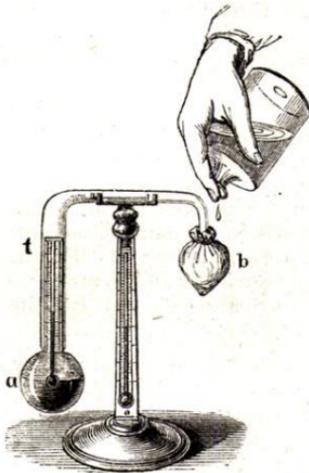
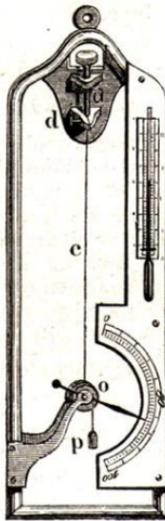


Fig. 47.



schliesslich die Kugel *a* so weit abkühlen, dass sich ein Thauniederschlag bildet. Um diesen sichtbar zu machen, ist die Glaskugel *a* theilweise versilbert oder verguldet.

Die Unsicherheit des Instrumentes liegt an der Abweichung der inneren Temperatur des Thermometers von derjenigen der äusseren Glasfläche, und an der Schwierigkeit, die erste Trübung zu erkennen. Bewegung der Luft und die Nähe des Beobachters wirken gleichfalls störend. Endlich kann man bei sehr trockner Luft kaum einen Niederschlag hervorbringen. Diesen Uebelständen zu begegnen, ersetzt Regnault die Glaskugel *a* durch ein sehr dünnes Platingefäss, bewirkt die Verdunstung des Aethers in ihm durch einen fern stehenden Aspirator und beobachtet mit dem Fernrohr. Doch ist die Methode, weil sie längere Zeit beansprucht, nicht geeignet für fortlaufende Beobachtungen.

Zu solchen verwendet man jetzt meist das Psychrometer, zwei gleich gehende Thermometer; das Gefäss des einen wird beständig oder wenigstens einige Zeit vor der Beobachtung befeuchtet, so dass es wegen der Verdunstungskälte eine niedrigere Temperatur giebt. August, der dieses Instrument erdachte, hat Formeln aufgestellt, um aus den zwei beobachteten Temperaturen die Spannkraft des Wasserdampfes zu finden, und Regnault deren Brauchbarkeit geprüft. Das Psychrometer wird gegenwärtig bei meteorologischen Beobachtungen gewöhnlich benutzt, und es sind ausführliche Tafeln berechnet worden, um aus den zwei Temperaturen die Dampfspannung abzuleiten³⁾.

Schon Regnault hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Hygrometer nicht bloss von den Feuchtigkeitsverhältnissen abhängt, sondern auch von der Beschaffenheit des Ortes, wo es aufgestellt ist. Wolf in Zürich hat nachgewiesen, dass das Instrument im Winter im Mittel bis zu 16 Proc. falsche Resultate giebt. Daher rührt es, dass jetzt wieder das Haarhygrometer von Saussure mehr und mehr zur Benutzung kommt. Ein mit Sodalaugentetetes Haar ist gegen den Wechsel der Feuchtigkeit sehr empfindlich, weder die Wärme noch die Dämpfe anderer Flüssigkeiten als des Wassers beeinflussen es merkbar. Auch Regnault hat das Haarhygrometer, nach der Vorschrift Saussure's construirt, sehr empfohlen⁴⁾.

In vorzüglicher Güte werden dieselben von Pfister und Hermann in Bern und Koppe in Zürich geliefert. Das Haar von etwa 25 Centimeter Länge geht vertical abwärts, dann um eine Rolle mit Zeiger und ist unten mit einem Gewichte belastet, das etwa $\frac{1}{2}$ g beträgt (Fig. 47). Der Zeiger bewegt sich auf einer Skala, deren Theilung empirisch bestimmt wird. Eine Correctionsschraube am

Aufhängepunkte dient dazu, den Zeiger unter einer innen stark befeuchteten grossen Glasglocke auf den Punkt 100 zu bringen. Thut man dies von Zeit zu Zeit, so kann man sicher sein, dass die Ablesungen auf 2 bis 3 Procent den Dampfgehalt der Luft richtig angeben, d. h. die relative Feuchtigkeit.

Es hat sich damit das Wort erfüllt, das Saussure vor hundert Jahren ausgesprochen hat: „Man wird, wenn man alle anderen Methoden die Feuchtigkeit zu messen versucht hat, immer wieder zum Haarhygrometer als dem bequemsten und empfindlichsten Instrument dieser Art zurückkehren.“

Z.

Hygrophilit nannte H. Laspeyres¹⁾ ein scheinbar dichtes, kryptokrystallinisches schuppiges Mineral, welches in Quarzsandsteinen und Kieselconglomeraten des unteren Unterrothliegenden von Halle a. S. unregelmässige bis kopfgrosse eingewachsene Parthien bildet. Licht grünlichgrau bis berggrün, ins Gelbliche geneigt, dunkel gefleckt durch Beimengungen, matt bis schwach schimmernd, wachsglänzend im Striche, an den Kanten durchscheinend. Bruch eben bis feinsplittig, im Grossen schieferig. H. = 2,0 bis 2,5, specif. Gew. = 2,67. Milde, seifenartig anzufühlen, stark hygroskopisch und an der Zunge haftend. In Wasser erweichend und sich in feine Schüppchen zertheilend. Im Kolben erhitzt zerknisternd und viel Wasser gebend, vor dem Löthrohre sich vorübergehend schwärend und nicht schwierig schmelzbar zu weissem blasigen Email. In Kalilauge und Salzsäure auflöslich. Lufttrocken enthält er im Mittel zweier Analysen 48,42 Kieselsäure, 32,06 Thonerde, 3,26 Eisenoxydul, 1,15 Kalkerde, 1,72 Magnesia, 5,67 Kali, 1,36 Natron, 9,01 Wasser. Ein ähnliches Mineral aus dem Röthelschiefer der Rheinpfalz, z. B. bei Tirschenreuth, blendend weisse Ausscheidungen im rothen Schiefer bildend, beschrieb C. W. Gumbel²⁾, welches sich im Wasser zerbröckelt und nach A. Schwager 56,64 Kieselsäure, 26,68 Thonerde, 1,68 Eisenoxydul, 0,12 Manganoxydul, 0,22 Kalkerde, 0,29 Magnesia, 5,33 Kali, 0,64 Natron und 9,13 Wasser enthält.

Kt.

Hygroskope, hygroskopische Körper (von *ὑγρός* feucht, und *σκοπή* Beobachtung) sind solche, welche die Luftfeuchtigkeit anziehen, und dadurch zunächst ihr Gewicht vermehren, oft auch das Volumen in sichtbarer Weise verändern; namentlich die meisten pulverigen Körper, besonders wenn nicht zu stark geglüht, sind hygroskopisch: Kohlenpulver, amorphe Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde u. a. m.; Phosphorsäureanhydrid, das Anhydrid und das Hydrat der Schwefelsäure, Kalk, Chlorcalcium, kohlen-saures Kali sind sehr empfindliche Hygroskope. Viele dieser festen Körper werden durch den aus der Luft aufgenommenen Wasserdampf flüssig, sie „zerfliessen“, oder sind „zerfliesslich“.

Namentlich viele organische Körper sind sehr hygroskopisch: Seide, Darmsaiten, das Menschenhaar, Leim, Fischbein u. a. m.; ferner Holz und Holzfaser, die Grannen verschiedener Pflanzensamen, des wilden Hafers (*Avena fatua*), des gewöhnlichen Federgrases (*Stipa pennata*), von verschiedenen Geranien u. s. w.

Die Hygroskope dienen zur Erkennung und Bestimmung des Wassers und zum Entfernen desselben aus der Luft oder anderen Gasen (so Chlorcalcium, Schwefelsäurehydrat, Kalk u. s. w.), oder zum Bestimmen des Wassergehaltes der Luft mittelst der Hygrometer (s. d. Art.).

Fg.

Hyocholsäure¹⁾. Die Galle des Schweines enthält die der Taurocholsäure und der Glycocholsäure ähnlichen Hyotaurocholsäure (Hyocholeinsäure von Strecker) und Hyoglycocholsäure (Hyocholinsäure von Strecker). Die erstere findet sich nur in geringerer Menge in der Schweinegalle, sie ist wahrscheinlich $C_{27}H_{45}NO_6S$; beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Taurin und Hyocholsäure.

Die Hyoglycocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$ ist eine weisse harzige Masse, unlöslich in Aether oder Wasser, löslich in Alkohol; sie schmilzt beim Erhitzen im Wasser; die Alkaliverbindungen sind in Wasser löslich, werden aber durch concentrirte Salzlösungen abgeschieden; sie verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser, die Salze sind nicht krystallisirbar. Die Salze der Erdalkalien (Kalk und Baryt) und schweren Metalloxyde (Blei und Silber) werden durch doppelte Zersetzung erhalten als weisse amorphe, wenig in Wasser, leichter in Alkohol lösliche Niederschläge. Durch Erhitzen von Hyoglycocholsäure für sich auf etwa 140° sowie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bildet sich Hyodyslysin

Hygrophilit: ¹⁾ Tschermak's min. Mitth. 1873, S. 147. — ²⁾ N. Jahrb. f. Min. 1878, S. 385.

Hyocholsäure: ¹⁾ Gundelach u. Strecker, Ann. Ch. Pharm. 62, S. 205; Strecker, Ebend. 70, S. 179; Heijningen u. Scharlée, Jahresber. d. Chem. 1849, S. 540.

$C_{25}H_{38}O_3$, welches ziemlich leicht in Aether, aber wenig in Alkohol löslich ist. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder wässrigen Alkalien zerfällt Hyoglycocholsäure in Glycin und Hyocholsäure = $C_{25}H_{40}O_4$, welche aus Aether in weissen runden Körnern krystallisirt; sie löst sich kaum in Wasser, mehr in Aether, reichlich in Alkohol; sie löst sich in reinen und wässrigen Alkalien; die gelösten Alkalisalze fällen die Salze der Erdalkalien und schweren Metalloxyde. *Fg.*

Hyoscerin s. unter *Hyoscyamus*.

Hyoscin, Hyoscinsäure s. unter *Hyoscyamin*.

Hyoscyamin. Das besonders in dem Samen und auch in dem Kraut von *Hyoscyamus niger* L. enthaltene giftige Alkaloid ist zuerst von Geiger und Hesse¹⁾, später von anderen Chemikern dargestellt; die Angaben über die Eigenschaften der Base sind aber so verschieden, dass es sich fragt, ob es sich nur um mehr oder weniger reine Substanz, oder um verschiedene Basen handelt.

Geiger und Hesse¹⁾ stellten zuerst (1833) Hyoscyamin aus dem Samen dar durch Ausziehen mit Schwefelsäure haltendem Wasser oder Alkohol, Abdampfen der mit Kalk neutralisirten Flüssigkeit, Versetzen mit überschüssigem kohlen-sauren Natron, und Ausschütteln mit Aether. Die beim Verdampfen zurückbleibende Base wird in Wasser gelöst, mit Aether-Alkohol versetzt und mit Thierkohle behandelt; beim Abdampfen im Vacuum bleibt Hyoscyamin rein zurück.

Auch aus dem Kraut, besonders aus dem Saft des frischen Krautes der blühenden Pflanze lässt es sich darstellen, doch weniger vortheilhaft als aus dem Samen¹⁾.

Das in der angegebenen Weise dargestellte Hyoscyamin krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln; zuweilen wird es als amorphe klebrige Masse erhalten; trocken ist es geruchlos, feucht riecht es widerlich, betäubend; es ist in Wasser reichlich löslich, das unreine leichter als das reine; auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich; beim Erhitzen soll ein Theil unersetzt sublimiren. Es reagirt alkalisch und bildet krystallisirbare Salze. Auch Thibaut²⁾ erhielt aus dem Samen eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirbare Base, die schwachen Geruch aber brennenden Geschmack zeigt, sich leicht in Alkohol oder Aether, aber wenig in Wasser löst, ihm jedoch alkalische Reaction ertheilt; sie schmilzt bei 90° und wird aus ihren Lösungen gefällt durch Gerbsäure graulich, durch Jod haltendes Jodkalium braun, durch Kalium-Quecksilber grünlichweiss.

Das Hyoscyamin ist ferner noch von Kletzensky³⁾ krystallisirt erhalten; nach ihm ist die Zusammensetzung $C_{15}H_{17}NO$; beim Erhitzen mit Natronlauge bildet sich neben flüchtigen Producten eine Säure = $C_{15}H_{18}O_3$.

Auch von Ludwig⁴⁾ und von Fildens⁵⁾ ist Hyoscyamin dargestellt, aber nicht näher untersucht. Rennard⁶⁾ erhielt Hyoscyamin als gelblich zähe Masse. Buchheim⁷⁾ spricht die Ansicht aus, dass das Hyoscyamin eine ölige Base sei, welche oft eine krystallisirbare Base, Sikeranin (nach dem persischen Namen der Pflanze benannt), beigemischt enthält.

Hyoscyamin ist dann von Höhn⁸⁾ dargestellt, und von ihm besonders gemeinschaftlich mit Reichardt⁹⁾ genauer untersucht¹²⁾. Diese Base hat nach ihnen die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}NO_3$.

Zur Darstellung des Hyoscyamins wird der durch Ausziehen mit Aether entölte Samen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ausgezogen; aus dem Filtrat wird der Alkohol durch Destillation, zuletzt durch Abdampfen im Wasserbad entfernt, die Flüssigkeit filtrirt zur Abscheidung von Harz, und die klare Flüssigkeit mit nicht zu viel Gerbsäure gefällt; der Niederschlag wird auf porösen Thonplatten getrocknet, noch feucht mit Kalkhydrat gemengt und dann wiederholt mit Alkohol ausgezogen; die alkoholischen Lösungen werden mit Schwefelsäure angesäuert, abgedampft und dann mit Aether geschüttelt zur Entfernung von Fett und Farbstoffen; die wässrige Lösung wird darauf mit überschüssigem Natron versetzt mit Aether geschüttelt zur Lösung des Alkaloids, welches beim

Hyoscyamin: 1) Ann. Ch. Pharm. 7, S. 270. — 2) Arch. Pharm. [3] 7, S. 74. — 3) Zeitschr. Chem. 1866, S. 127. — 4) Arch. Pharm. [2] 127, S. 102. — 5) Pharm. J. Trans. [2] 8, p. 127. — 6) Arch. Pharm. [2] 133, S. 79; Rep. Pharm. [3] 17, S. 91. — 7) Rep. Pharm. [3] 25, S. 357. — 8) Arch. Pharm. [2] 141, S. 215. — 9) Ann. Ch. Pharm. 157, S. 98. — 10) Chem. Centr. 1873, S. 3. — 11) Jahresber. d. Chem. 1869, S. 780. — 12) Nach den neuesten erst nach dem Druck des Artikels publicirten Untersuchungen von Ladenburg (Dt. chem. Ges. 1880, S. 109, 254) ist Hyoscyamin = $C_{17}H_{23}NO_3$; es ist isomer aber nicht identisch mit Atropin. Das Golddoppelsalz = $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl + AuCl_3$. — 13) Nach Ladenburg bei 108°. — 14) Nach Ladenburg (l. c.) über 116°. — 15) Nach Ladenburg ist Hyoscinsäure = $H_8H_{15}NO$.

Verdampfen als fast farblose Flüssigkeit zurückbleibt. Da ein Theil des Hyoscyamins bei der Fällung mit Gerbsäure in Lösung bleibt, so wird das dabei erhaltene Filtrat nach Zusatz von Natron verdampft, mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdampfen die Base zurücklässt. Auch aus dem fetten Oel wird durch Ausziehen mit Schwefelsäure haltendem Wasser, Verdampfen der Lösung, Versetzen mit Natron und Ausziehen mit Aether noch etwas Hyoscyamin erhalten. Im Ganzen wurden so aus 1000 Thln. Samen 0,45 Alkaloid dargestellt.

Zweckmässiger soll der mit Schwefelsäure haltendem Alkohol aus den entölten Samen dargestellte Auszug nach dem Neutralisiren mit Alkali fast zur Trockne verdampft, dann mit Kalk übersättigt und mit Alkohol und Aether ausgezogen werden⁹⁾.

Nach Thibaut²⁾ sollen die durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff entölten Samen mit Wasser unter Zusatz von Weinsäure ausgezogen werden; die Lösungen werden durch Jod haltendes Jodkalium gefällt; der Niederschlag wird in wenig wässriger schwefeliger Säure gelöst, die Lösung mit gebrannter Magnesia behandelt, und die bei etwa 30⁰ getrocknete Masse mit starkem Alkohol ausgezogen; beim Abdampfen im Vacuum bleibt Hyoscyamin zurück, welches durch Auflösen in wasserfreiem Chloroform krystallisirt erhalten wird, während beim Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol das Alkaloid als farblose klebrige Masse erhalten wird²⁾.

Hyoscyamin bildet frisch dargestellt ein farbloses Oel, welches beim längeren Stehen zu einer wachweichen krystallinischen Masse erstarrt; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform; beim Auflösen in Benzol bleibt eine syrupartige Masse ungelöst, während die Lösung beim Verdampfen leicht festes Alkaloid giebt. Diese schmilzt¹³⁾ bei 90⁰, beim stärkeren Erhitzen zeigt sich zuerst der narkotische Geruch des Alkaloids, später zeigt sich der Geruch von Benzoyl- und Salicylverbindungen. Beim Erhitzen von Hyoscyamin mit Wasserdämpfen destillirt eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft sich dunkel färbt, dickflüssig wird und einen sehr unangenehmen Geruch annimmt (Merk¹⁰⁾).

Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es nach Höhn und Reichardt, ohne dass die Elemente des Wassers aufgenommen werden, in Hyoscin $C_6H_{13}N$, welches zum Theil mit den Wasserdämpfen überdestillirt, und Hyoscinsäure $C_9H_{10}O_3$, die mit Baryt verbunden zurückbleibt (s. unten).

Die wässrige Lösung des Hyoscyamins wirkt stark erweiternd auf die Pupille, es reagirt alkalisch; sie giebt mit den Säuren krystallisirbare Salze; sie werden durch Gerbsäure weiss, durch Jod hermesbraun, durch Quecksilberchlorid weiss gefällt⁹⁾.

Das Chlorhydrat⁹⁾ $C_{15}H_{23}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$ krystallisirt schwierig, beim Eintrocknen wird es als salzartige Masse erhalten. Seine Lösung giebt mit Goldchlorid einen gelbbraunen im Ueberschuss des Goldsalzes leicht löslichen Niederschlag, der sich bald zersetzt¹²⁾.

Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{23}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ bildet einen rasch harzartig zusammenballenden Niederschlag, der sich leicht in Alkohol löst.

Das Sulfat⁹⁾ $(C_{15}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen glänzenden Nadeln.

Hyoscin¹⁵⁾ $C_6H_{13}N$ findet sich theils in dem beim Kochen des Hyoscyamins mit Barytwasser erhaltenen Destillat, theils in der Barytlösung; es bildet eine ölige narkotisch riechende Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure allmählig krystallinisch erstarrt, sie reagirt stark alkalisch, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt bildet sich ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, welches in Wasser leicht löslich, in wässrigem Alkohol löslich, aber in absolutem Alkohol unlöslich ist⁹⁾.

Hyoscinsäure $C_9H_{10}O_3$ bleibt beim Kochen mit Barytwasser mit diesem verbunden in Lösung; durch Einleiten von Kohlensäure, Verdampfen des Filtrats, Neutralisiren der Masse mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether wird die Säure eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, die über Schwefelsäure bald zu stark glänzenden Krystallnadeln erstarrt. Sie ist leicht löslich in Alkohol oder Aether, aus der Lösung in kochendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten grösstentheils ab. Sie schmilzt¹⁴⁾ bei 105⁰, vorsichtig erhitzt sublimirt sie zum Theil unzersetzt, wobei sich der Geruch nach roher Benzoësäure zeigt, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich zum Husten reizende Dämpfe.

Das Barytsalz $(C_9H_9O_3)_2 \cdot Ba + 2H_2O$ krystallisirt in kleinen spießigen Krystallen⁹⁾.

Nach den Untersuchungen von Thorey¹¹⁾ sind in 1000 Thln. von *Hyoscyamus niger* an Alkaloid enthalten: in den Samen 0,08 bis 0,16; in den Früchten mit Samen = 0,014 bis 0,066; in den Blättern 0,04 bis 0,22; in den Wurzeln = 0,06 bis 0,30. Fg.

Hyoscyamus. Der Samen des Bilsenkrautes, *H. niger*, enthält 28 Proc. eines fetten ziemlich dünnflüssigen geruchlosen Oels von 0,913 spec. Gewicht und mildem Geschmack. Durch Ausziehen mit Petroleumäther wird neben dem fetten Oel und etwas Hyoscyamin eine krystallisirbare in Wasser und wässrigem Alkohol lösliche Säure gelöst (Thorey).

Durch Digeriren mit heissem Alkohol wird aus dem Samen neben Hyoscyamin ein weisser wachsartiger Körper gelöst, der bei 120° zähe wird, aber erst bei 210° schmilzt; Höhn nennt ihn *Hyoescerin*, seine Formel soll $C_{16}H_{30}O_3$ sein; ferner löst sich ein Glucosid $C_{27}H_{52}O_{14}$, *Hyoscypikrin* von Höhn, welches beim Kochen mit verdünnter Säure in Zucker und einen Körper *Hyoscyretin* $C_{14}H_{24}O_4$ übergeht.

Weingeist entzieht den Samen ferner eine grosse Menge eines hellgelben Hyoscyamusharzes, welches nach Höhn stickstoffhaltend ist: die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{55}H_{70}N_2O_{16}$; beim Schmelzen desselben mit Kalihydrat bilden sich flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure und eine krystallisirbare weisse sublimirbare Säure.

Beim Destilliren des von Hyoscyamin und von Glucosid befreiten weingeistigen Auszuges der Samen mit Natronlauge entweichen flüchtige Basen, Ammoniak und Methylbasen *).

Fg.

Hyotaurocholsäure s. unter *Hyocholsäure*.

Hypargyrit oder **Hypargyronblende** ist *Miargyrit* von Clausthal am Harz.

Hypericum. Johanniskraut, *Hypericum perforatum* L., enthält in den Blüten ein rothes Harz, *Hypericumroth* oder *Johanniskrautroth*, welches den Blumen ähnlich riecht, sich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und in heissen fetten Oelen löst, indem es die Lösung weinroth bis blutroth färbt; in Alkalien löst es sich mit grüner Farbe; mit Erdalkalien und anderen Metallsalzen giebt es gelbe Niederschläge.

Eine Lösung des rothen Farbstoffs in Oel war früher officinell als *Hypericumöl* oder *Johannisöl*; es ward dargestellt durch Erhitzen der Blüten und auch wohl der Früchte von *H. perforatum* mit Olivenöl.

Fg.

Hyperit **) von den Gänseinseln im Eisfjord Spitzbergen, enthält 9,4 Kalk, 5,6 Magnesia, 14,1 Thonerde, 14,9 Eisenoxyd, 3,0 Titansäure, 0,1 Manganoxyduloxyd, 1,7 Alkalien, 49,8 Kieselsäure.

Hyperoxyde s. unter *Oxyde*.

Hypersthen, orthorhombisch, isomorph mit *Enstatit*, $\infty P = 93^{\circ} 30'$, selten krystallisirt, wie das von G. vom Rath als *Amblystegit* (s. Bd. I, S. 359) beschriebene flächenreiche in Auswürflingen am Laacher See, der von A. des Cloizeaux ¹⁾ beschriebene in Trachyt des Rocher du Capucin am Mont Dore in Frankreich und der von A. v. Lang in Meteorstein von Breitenbach in Böhmen gefundene. Gewöhnlich nur als Gemengtheil in Gebirgsarten, wie namentlich in dem Hypersthenit oder Hypersthenfels genannten Hypersthengabbro, körnige Individuen und individualisirte Massen bildend, vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, deutlich parallel ∞P , unvollkommen nach den Querflächen. Braun bis bräunlichschwarz, dunkelgrün bis grünlichschwarz, metallisch schillernd, meist kupferroth, auf den vollkommenen Spaltungsflächen, sonst glas- bis wachsartig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat bräunlich- oder grünlichgrauen Strich, ist spröde, hat $H. = 6,0$ und specif. Gew. = 3,3 bis 3,4. Vor dem Löthrohre mehr oder weniger leicht schmelzbar zu grünlichschwarzem, oft magnetischem Glase, in Säuren unlöslich. Hat nach mehrfachen Analysen des von der Küste Labrador ²⁾, von der St. Pauls-Insel, Insel Skye, Baffins-Bay ³⁾, von Hawai ⁴⁾, von Chateau Rocher bei Quebec in Canada ⁵⁾, von Harzburg am Harz ⁶⁾, von Dageroë bei Helsingfors in Finnland ⁷⁾ und vom Laacher See ⁸⁾ die Formel $RO.SiO_2$, worin *R* wesentlich Mg und Fe.

Kt.

*) Höhn, Rep. Pharm. [3] 19, S. 390; Chem. Centr. 1870, S. 553. — **) Lindström, J. pr. Chem. 105, S. 318.

Hypersthen: ¹⁾ Zeitschr. dt. geol. Ges. 25, S. 566. — ²⁾ Klaproth, Dess. Beitr. 5, S. 40; Damour, Ann. min. [4] 5, p. 159. — ³⁾ Muir, Thomson Outl. 1, p. 202; A. Remele, Zeitschr. Dt. geol. Ges. 20, S. 658. — ⁴⁾ B. Silliman, Rammelsb. Suppl. 5, S. 59, 175. — ⁵⁾ T. S. Hunt, J. pr. Chem. 64, S. 150. — ⁶⁾ A. Streng, N. Jahrb. f. Min. 1852, S. 945. — ⁷⁾ Fr. J. Wiik, Ebend. 1868, S. 185. — ⁸⁾ G. vom Rath, Pogg. Ann. 138, S. 529.

Hypochlorin, **Hypochromyl** nennt Pringsheim *) eine die Chlorophyllkörner durchtränkende ölige Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl, welche nach der Trennung von der Grundsubstanz zu einem undeutlich krystallinischen wachsartigen oder harzartigen Körper erhärtet.

Hypochlorit ist zum Theil der Bismutoferrit genannt worden, zum Theil ein anderes Mineral von Bräunsdorf und Schneeberg in Sachsen, welches A. Frenzel**) als Antimonhypochlorit unterscheidet. Dasselbe ist auch als grünes mikrokrySTALLISCHES in Quarz eingewachsen, oder findet sich erdig. Es enthält nach dessen Analyse wesentlich Eisenoxyd und Antimonoxyd. *Kl.*

Hypochlorsäure, **Hypophosphorsäure** u. s. w. s. unter Chlorsäure, Phosphorsäure u. s. w.

Hypodesmin syn. Hypostilbit.

Hypogäasäure. Eine der Oelsäurereihe angehörende Fettsäure $C_{16}H_{30}O_2$, von Gössmann und Scheven¹⁾ aus dem fetten Oel von *Arachis hypogaea* dargestellt und untersucht. Sie ist isomer und ähnlich der aus dem Wallrathöl von Hofstädter²⁾ dargestellten Phisetölsäure, ob damit identisch ist nicht erwiesen, und wird von Caldwell und Gössmann³⁾ bezweifelt. Aehnlich verhält es sich mit der von Hoppe⁴⁾ durch Oxydation der Axinsäure⁴⁾ an der Luft (s. Bd. I, S. 925), sowie mit der beim vorsichtigen Schmelzen von Stereolsäure ($C_{10}H_{22}O_2$) mit Kalihydrat dargestellten Oelsäure; alle diese Säuren sind isomer; ob identisch ist nicht bestimmt nachgewiesen (Marasse⁵⁾).

Das Oel der Erdnuss enthält die Glyceride der Arachinsäure, Palmitinsäure und der Hypogäasäure; zur Darstellung der letzteren wird das Oel verseift; die ausgeschiedene Seife wird mit Salzsäure zersetzt, und die Lösung der Fettsäuren in Alkohol mit essigsaurer Magnesia unter Zusatz von Ammoniak zur Fällung der Arachinsäure und Palmitinsäure versetzt; das Filtrat wird mit Bleizucker unter Zusatz von Ammoniak gefällt und das Bleisalz nach dem Abwaschen mit Aether behandelt; das hierbei gelöste Bleisalz wird mit Salzsäure zersetzt, und die beim Verdampfen des Aethers bleibende Fettsäure nach dem Abwaschen mit luftfreiem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt¹⁾.

Schröder⁶⁾ löst die durch Verseifung von Erdmandelöl erhaltene Fettsäure in kochendem Alkohol, die erkaltete von der Arachinsäure und Palmitinsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Atmosphäre von Wasserstoff abgedampft, und die so erhaltene nach dem Erkalten halbsteife Masse zwischen Papier ausgepresst, wieder in heissem Alkohol gelöst, worauf beim vorsichtigen Abdampfen der Lösung in Wasserstoffgas sich reine Hypogäasäure in kleinen weissen Krystallen abscheidet. Diese Säure bildet farblose Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether, und bei 33° bis 35° schmelzen. Die Hypogäasäure verhält sich der Oelsäure ähnlich, sie färbt sich an der Luft rasch braun, zeigt dann ranzigen Geruch und niederen Schmelzpunkt. Bei der trocknen Destillation bildet sich Sebacylsäure, um so mehr je reiner die Säure war, je weniger sie sich an der Luft verändert hatte. Bei Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure bildet sich die der Hypogäasäure isomere Gäidinsäure (s. unten).

Bei Einwirkung von Brom auf die mit Eis abgekühlte Hypogäasäure bildet sich das Dibromid dieser Säure $C_{16}H_{30}O_2Br_2$, eine feste nicht krystallisirte gelblich oder bräunlich gefärbte Masse, leicht löslich in Alkohol oder Aether und bei 29° schmelzend; die Salze dieser Säure sind nicht krystallisirbar und lassen sich schwierig darstellen⁶⁾. Beim Erwärmen des Dibromids mit 2 At. Kalihydrat in alkoholischer Lösung bildet sich Bromkalium und

Monobromhypogäasäure $C_{16}H_{29}BrO_2$, welche sich auf Zusatz von Säuren als dickflüssiges allmählig erstarrendes Oel abscheidet; diese Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich; sie schmilzt bei 32°. Bei Einwirkung von Brom auf die Säure bildet sich das Dibromid der Monobromhypogäasäure $C_{16}H_{29}BrO_2 \cdot Br_2$, eine feste nicht krystallinisch gelblichweisse Masse, die in Alkohol oder Aether leicht löslich ist und bei 39° schmilzt.

Wird das Dibromid der Hypogäasäure mehrere Tage mit alkoholischer Kalilauge auf 170° bis 180° erhitzt, so wird alles Brom entzogen und es bildet sich Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$, die durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen seideglänzenden Nadeln erhalten

*) Chem. Centr. 1880, S. 29. — **) J. pr. Chem. [2] 4, S. 365.

Hypogäasäure: 1) Ann. Ch. Pharm. 94, S. 230. — 2) Ebend. 91, S. 177. — 3) Ebend. 99, S. 305. — 4) J. pr. Chem. 80, S. 112. — 5) Dt. chem. Ges. 1869, S. 359. — 6) Ann. Ch. Pharm. 143, S. 22.

wird, welche leicht löslich in Alkohol oder Aether sind und bei 42° schmelzen. Bei Einwirkung von Brom auf Palmitolsäure bildet sich leicht das Dibromid $C_{16}H_{28}O_2 \cdot Br_2$; bei Ueberschuss von Brom unter Einwirkung von Sonnenlicht das Tetrabromid $C_{16}H_{28}O_2 \cdot Br_4$.

Palmitolsäure verbindet sich mit Basen, die Salze sind $C_{16}H_{27}O_2 \cdot M$; das Ammoniaksalz bildet kleine undeutliche Krystalle; das Barytsalz, durch Fällen mit concentrirter alkoholischer Lösung des Acetats dargestellt, ist ein weisser Niederschlag, in kochendem Alkohol löslich und daraus krystallisirend. Kali- und Natronsalz sind amorphe Seifen. Das Kupfersalz ist ein blaugrüner Niederschlag; das Silbersalz $C_{16}H_{27}O_2 \cdot Ag$ ein amorpher weisser Niederschlag, der sich am Licht bald schwärzt.

Monobrompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$ bildet sich beim Erhitzen des Dibromids der Hypogäasäure $C_{16}H_{29}BrO_2 \cdot Br_2$ mit alkoholischer Kalilauge; die unreine Masse ist braun und schmilzt bei 31°.

Beim Erhitzen der Palmitolsäure mit rauchender Salpetersäure bildet sich Korksäure ($C_8H_{14}O_4$), Korksäurealdehyd ($C_8H_{14}O_3$) und Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$, welche aus heissem Alkohol in gelblichen dünnen Blättchen krystallisirt, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Das Silbersalz $C_{16}H_{27}O_4 \cdot Ag$ ist ein weisser Niederschlag, der sich am Licht bald violett färbt.

Wird das Dibromid der Hypogäasäure mit frisch gefälltem Silberoxyd und wenig Wasser zusammengerieben, und nach Zusatz von mehr Wasser damit bis zur vollständigen Zersetzung gekocht, so bildet sich Oxyhypogäasäure $C_{16}H_{30}O_3$, die beim Erhitzen der Masse mit Salzsäure sich als Oel, das beim Erkalten erstarrt, abscheidet; durch Auflösen in Alkohol wird diese Säure als weisse bei 34° schmelzende Masse erhalten.

Die Oxyhypogäasäure geht bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge oder mit Silberoxyd und Wasser über in Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$, welche aus Alkohol beim langsamen Verdunsten sich in weissen Krystallblättchen abscheidet, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 115° schmelzen. Das Barytsalz dieser Säure ($C_{16}H_{31}O_4$)₂ · Ba wird durch Lösen des gefällten Salzes in Alkohol und langsames Verdunsten der Lösung in weissen Körnern erhalten, die fast unlöslich in kaltem Alkohol und schwer löslich in siedendem Alkohol sind⁶⁾.

Gaidinsäure.

Formel $C_{16}H_{30}O_2$. Von Caldwell und Gössmann³⁾ zuerst dargestellt, später von Schröder⁶⁾ weiter untersucht. Zur Darstellung derselben leitet man salpetrige Säure³⁾ in möglichst reine an der Luft nicht veränderte Hypogäasäure; oder man erhitzt diese Säure mit gewöhnlicher Salpetersäure bis zur Entwicklung rother Dämpfe; die erstarrte Masse wird in Wasser umgeschmolzen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Gaidinsäure ist farblos, krystallinisch geruchlos; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether; sie schmilzt bei 38° bis 39°, bei höherer Temperatur verdampft sie unverändert. Bei Einwirkung von Brom bildet sich leicht ein Additionsproduct $C_{16}H_{30}O_2 \cdot Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilauge hinreichend erhitzt Palmitolsäure (s. oben) $C_{16}H_{28}O_2$ giebt⁶⁾.

Gaidinsäure verbindet sich direct mit Basen, die Salze sind $C_{16}H_{29}O_2 \cdot M$.

Das Kupfersalz $(C_{16}H_{29}O_2)_2 \cdot Cu$ ist ein blaugrüner Niederschlag, der sich schwierig in Alkohol löst, und daraus in Körnern krystallisirt. Das Salz schmilzt bei 120° ohne Zersetzung.

Das Natronsalz $C_{16}H_{29}O_2 \cdot Na$ scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung in weissen Blättchen ab; eine heisse concentrirte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

Silbersalz bildet einen amorphen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol sich schwärzt ohne sich zu lösen.

Gaidinsäure-Aether $C_{16}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$ bildet sich bei längerer Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure; er wird mit Wasser abgewaschen und in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei 100° getrocknet. Der Aether bildet farblose und geruchlose krystallinische Blättchen, die sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösen und bei 9° bis 10° schmelzen³⁾.

*Hypogäasäure Salze**). Die Säure verbindet sich leicht mit Basen, sie giebt mit den Alkalien lösliche Seifen, die Salze $C_{16}H_{29}O_2 \cdot M$ verhalten sich wie andere fettsaure Salze.

*) Gössmann u. Scheven, Ann. Ch. Pharm. 94, S. 234.

Barytsalz ($C_{16}H_{29}O_2$).Ba wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Barytacetat aus alkoholischer Lösung als körniger Niederschlag erhalten, der aus der Lösung in heissem Alkohol sich in weissen Körnern abscheidet.

Kupfersalz ($C_{16}H_{29}O_2$).Cu scheidet sich aus den heissen alkoholischen Lösungen des Ammoniaksalzes und des Kupferacetats beim Erkalten in lebhaft blauen Krystallkörnern ab, die sich leicht in heissem Alkohol lösen. Das Salz sintert bei 75^0 zu einer wachsartigen Masse zusammen.

Die Aethylverbindung $C_{19}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$ wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Hypogäasäure dargestellt; durch Abwaschen mit Wasser, dann mit etwas Alkohol und Trocknen bei 100^0 im Kohlen säurestrom wird der Aether gereinigt. Er bildet ein geruchloses gelbes Oel, ist leichter als Wasser, schwerer als Alkohol, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und ist nicht unzersezt flüchtig. *Fg.*

Hypogallussäure nannten Matthiessen und Foster eine bei directer Einwirkung von Chlor- oder Jodwasserstoff auf Hemipinsäure entstehende Säure, Isopinsäure von Liechti¹⁾, nach ihm = $C_{14}H_{10}O_8$; nach Beckett und Wright²⁾ ist diese Säure von Liechti identisch mit der Methylnorhemipinsäure = $C_9H_8O_6 + 2 H_2O$ (s. unter Narcotin). *Fg.*

Hypopikrotoxinsäure von Pelletier s. unter Cocculus (Bd. II, S. 755).

Hyposklerit ist grünlichgrauer bis olivengrüner Albit von Arendal in Norwegen.

Hypostilbit von den Faröer-Inseln und in Blasenräumen von Mandelstein in Bombay, kugelige aus Fasern zusammengesetzte Massen bildend bis scheinbar dicht, weiss, mit specif. Gew. = 2,14 wurde nach Beudant's¹⁾ Analyse des von den Faröern und nach S. Haughton's²⁾ des aus Bombay für eine eigene Species gehalten, welche dem Desmin oder Stilbit nahe steht, auch Natron enthält. Vor dem Löthrohre schwierig mit geringem Aufschäumen schmelzbar, in Säuren ohne Gallertbildung löslich. *Kt.*

Hypotyphit syn. Arsenglanz.

Hypoxanthin, Sarkin $C_5H_4N_4O$. Wurde 1850 von Scherer aus der Milz vom Rind und vom Menschen, noch verunreinigt mit Xanthin, dargestellt. Einige Jahre später entdeckte Strecker²⁾ im Muskelfleisch einen basischen Körper, das Sarkin, das Scherer³⁾ später als identisch mit dem von ihm aufgefundenen Hypoxanthin erkannte.

Der Muskel vom Rind enthält nach Strecker²⁾ 0,022 Proc., nach Neubauer⁴⁾ 0,016 bis 0,027 Proc. Hypoxanthin; Neubauer⁴⁾ fand es im trichinösen Kaninchenfleisch zu 0,026 Proc., in der Ochsenmilz zu 0,015 Proc., im Fleischextract zu 0,59 Proc.; Scherer⁵⁾ erhielt aus Pferdefleisch 0,0141 Proc.; Städeler⁶⁾ aus Hundefleisch 0,025 Proc. Xanthin und Hypoxanthin. Es findet sich bei Leukämie im Blute⁷⁾ und im Harn⁸⁾, in der Thymus- und Thyreoidendrüse⁹⁾, im Kalbsknochen¹²⁾ und leukämischen Knochenmark¹⁰⁾, im Rindsblute¹¹⁾, im menschlichen Knochen, Milz, Leber^{3) 18)}, Rindspankreas¹³⁾. Salomon¹³⁾ fand es regelmässig im Leichenblute, während es im Aderlassblute in der Regel nicht nachweisbar ist, ferner in Transsudaten und im Eiter. Nach Piccard enthält das Lachssperma 5 bis 8 Proc. Hypoxanthin und Guanin¹⁴⁾.

Das Hypoxanthin entsteht neben Xanthin bei der Behandlung von Harnsäure mit natriumarmem Natriumamalgam¹⁵⁾, neben Guanin und Xanthin bei 12- bis 15stündiger Digestion von Hefe mit Wasser¹⁶⁾, bei der Pankreasverdauung, bei der Einwirkung von Magensaft oder von verdünnter Salzsäure auf Eiweisskörper¹³⁾;

Hypogallussäure: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. Suppl. 7, S. 149. — ²⁾ Chem. Soc. J. [2] 1876, p. 293.

Hypostilbit: ¹⁾ Dessen Traité 2, p. 119. — ²⁾ Phil. Mag. 32, p. 223.

Hypoxanthin: ¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 73, S. 328. — ²⁾ Ebend. 102, S. 204. — ³⁾ Ebend. 107, S. 314; 112, S. 257. — ⁴⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1867, S. 33. — ⁵⁾ Ann. Ch. Pharm. 112, S. 257. — ⁶⁾ Ebend. 116, S. 102. — ⁷⁾ Scherer, Jahresber. d. Chem. 1851, S. 592; v. Gorup-Besanez, N. Rep. Pharm. 23, S. 135. — ⁸⁾ Körner, Zeitschr. anal. Chem. 1862, S. 503. — ⁹⁾ v. Gorup-Besanez, Ann. Ch. Pharm. 98, S. 24. — ¹⁰⁾ Salkowski, Arch. pathol. Anat. 50, S. 174. — ¹¹⁾ Gerhard, Würzburg. Verh. 2, S. 299. — ¹²⁾ Heymann, Pflüger's Arch. 6, S. 184. — ¹³⁾ Salomon, Zeitschr. physiol. Chem. 2, S. 65. — ¹⁴⁾ Piccard, Dt. chem. Ges. 1874, S. 1714. — ¹⁵⁾ Strecker, Ann. Ch. Pharm. 131, S. 121. — ¹⁶⁾ Schützenberger, Compt. rend. 78, p. 493, 698. — ¹⁷⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 291. — ¹⁸⁾ Scherer, Jahresber. d. Chem. 1857, S. 561. — ¹⁹⁾ Weidel, 2, S. 440.

ferner bei Einwirkung von Brom oder Chlor auf Carnin¹⁹⁾; nach Kossel findet es sich unter den Producten der Zersetzung von Nuclein durch Wasser¹⁷⁾.

Zur Darstellung des Hypoxanthins verdünnt man nach Strecker²⁾ die bei der Bereitung von Kreatin aus Fleischextract erhaltenen Mutterlaugen mit Wasser, erhitzt mit essigsäurem Kupfer zum Kochen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat liefert beim Eindampfen unreines Sarkin, das durch Ueberführung in die Silberverbindung und Umkrystallisiren derselben aus verdünnter Salpetersäure gereinigt wird.

Zur Bestimmung des Hypoxanthins im Muskelfleisch hat Neubauer⁴⁾ folgende Methode angegeben, die sich auch für die Darstellung des Hypoxanthins gut eignet: Der wässrige Fleischauszug wird durch Aufkochen von Eiweiss möglichst befreit. Das erkaltete Filtrat wird mit nicht überschüssigem Bleiessig vorsichtig ausgefällt; die abfiltrirte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zur Krystallisation eingedampft. Die vom auskrystallisirten Kreatin abgossenen Mutterlaugen werden verdünnt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Der gelbe Niederschlag von Xanthin und Hypoxanthin-Silber wird abfiltrirt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das salpetersaure Hypoxanthinsilber $C_5H_4N_4O \cdot AgNO_3$ mit sehr wenig von der Xanthinverbindung; nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. unter Zusatz von etwas Silbernitrat wird es frei von der Xanthinverbindung erhalten und bei 100° getrocknet.

Das Hypoxanthin bildet farblose mikroskopische Nadeln, die in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. warmem Wasser und in 900 Thln. siedendem Alkohol sich lösen²⁾. Beim Erhitzen über 150° verkohlt es ohne zu schmelzen unter Bildung von Blausäure und Cyansäure. Die Lösung in Salpetersäure hinterlässt beim vorsichtigen Verdunsten einen farblosen Rückstand, der in Kalilauge ohne Färbung gelöst wird; verdunstet man aber die Lösung in rauchender Salpetersäure oder erhitzt man die Lösung in schwächerer Salpetersäure stärker über freiem Feuer, so erhält man einen gelben Rückstand, der von Kalilauge mit rothgelber Farbe gelöst wird²⁾; diese Lösung wird durch Eisenvitriol entfärbt; aus dem Filtrate wird durch Essigsäure Xanthin gefällt.

Die wässrige Lösung des Hypoxanthins reagirt neutral. Es löst sich leicht in Ammoniak und wird beim Verdunsten der Lösung unverändert wieder abgeschieden. Aus der Lösung in Kali- oder Natronlauge wird es durch Kohlensäure gefällt. Die Lösung in verdünntem Barytwasser giebt beim Vermischen mit gesättigtem Barytwasser farblose Krystalle von der Zusammensetzung $C_5H_4N_4O \cdot BaH_2O_2$ ²⁾. Beim Erwärmen mit Bleihydroxyd entsteht eine alkalisch reagirende Lösung von Hypoxanthin-Bleioxyd, während ein Theil des Hypoxanthins mit dem überschüssigen Bleihydroxyd ungelöst bleibt. Eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat giebt mit der Lösung von Hypoxanthin oder dessen Salzen einen amorphen gallertartigen Niederschlag von Hypoxanthinsilberoxyd, der in Wasser und verdünntem Ammoniak unlöslich ist²⁾.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung von Hypoxanthin einen flockigen Niederschlag; mit überschüssigem essigsäurem Kupfer entsteht beim Kochen eine grüne flockige Fällung. Die ammoniakalische Lösung giebt mit schwefelsäurem Zink, Chlorzink oder Chlorcadmium weisse flockige Niederschläge, die in heissem Wasser wenig löslich sind. Phosphormolybdänsäure bewirkt in der Lösung von salpetersäurem Hypoxanthin einen gelben Niederschlag, der aus mikroskopischen Würfeln besteht (Scherer³⁾).

Salzsaures Hypoxanthin $C_5H_4N_4O \cdot HCl + H_2O$ ²⁾³⁾. Krystallisirt aus der Lösung in heisser concentrirter Salzsäure in farblosen glänzenden Tafeln, beim Verdunsten der Lösung in verdünnter Salzsäure in Nadeln oder langen Prismen; bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser verliert es alle Salzsäure.

Das salpetersaure Hypoxanthin krystallisirt aus der Lösung in warmer concentrirter Salpetersäure in farblosen Säulen, die durch Wasser wie das salzsaure Salz zerlegt werden. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus der Lösung in starker Schwefelsäure beim Stehen an der Luft oder auf Zusatz von Weingeist in farblosen Nadeln, aus denen durch Wasser Hypoxanthin als weisses Pulver abgeschieden wird.

Salpetersaures Silber-Hypoxanthin²⁾ $C_5H_4N_4O \cdot AgNO_3$. Salpetersaures Silber giebt mit Hypoxanthinlösungen einen flockigen Niederschlag, der in Wasser und kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, in heisser Salpetersäure löst er sich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen farblosen Schuppen oder feinen Nadeln. Die Krystalle lösen sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure von 1,1 spec. Gew.;

bei Gegenwart von etwas Silbernitrat sind sie fast ganz unlöslich. Durch Ammoniak wird es umgewandelt in Hypoxanthinsilberoxyd.

Salzsaures Hypoxanthin-Platinchlorid ($C_5H_4N_4O \cdot HCl$)₂ · PtCl₄²). Die concentrirte heisse Lösung von salzsaurem Hypoxanthin giebt nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten gelbe, in warmem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Bn.

Hypoxanthit, bräunlichgelber thoniger Limonit.

Hyraceum syn. *Dassipis* s. Bd. II, S. 933.

Hyssopin. Eine nach Herberger¹⁾ aus dem Kraut von *Hyssopus officinalis* L. dargestellte krystallisirbare Substanz, nach ihm eine Pflanzenbase; später konnten weder Trommsdorff²⁾ noch Herberger selbst diese Base wieder darstellen.

Hyssopöl^{*)}, *Ysopöl*. Das durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel des frischen Krautes von *Hyssopus officinalis* L., grünlichgelb, von 0,88 bis 0,98 spec. Gew.; es riecht eigenthümlich, schmeckt meistens brennend campherähnlich; es ist ein Gemenge verschiedener Oele, die zwischen 142⁰ und 168⁰ destilliren; auf schmelzendes Kalihydrat getropft bildet sich ein Harz und ein flüchtiges Oel, das auch durch wiederholte Behandlung nicht sauerstofffrei erhalten werden konnte^{**}).

Fg.

Hystatit ist Ilmenit von Arendal in Norwegen.

I.

Iberit von Montalvan in der Provinz Toledo in Spanien, grosse scheinbar hexagonale prismatische Krystalle bildend, welche basische und prismatische Spaltungsflächen zeigen. Graulichgrün bis grünlichgrau, perlmutterartig bis glasglänzend, undurchsichtig, Strich grünlichweiss, H. = 2,5, spec. Gew. = 2,89. Vor dem Löthrohre schwierig zu dunklem Glase schmelzbar, mit Borax Eisenreaction und mit Phosphorsalz Kieselskelett ergebend. Norlin¹⁾ fand 40,9 Kieselsäure, 30,74 Thonerde, 15,47 Eisenoxydul, 4,57 Kali, 0,04 Natron, 1,33 Manganoxydul, 0,4 Kalkerde, 0,81 Magnesia, 5,57 Wasser. Wird für eine Pseudomorphose nach Dichroit gehalten.

Kt.

Icacin. Der krystallisirbare Bestandtheil des Conimeharzes (s. Bd. II, S. 790), nach Stenhouse u. Groves = C₄₆H₇₆O, ist nach Flückiger vielleicht C₄₅H₇₄O; nach O. Hesse²⁾ C₄₇H₇₈O, während das verwandte Amyrin (s. Bd. III, S. 9) nach Letzterem = C₄₇H₇₈O₂.

Ichthidin, *Ichthin*, *Ichthulin*. Ein den Eiweisskörpern nahe stehender Bestandtheil der Fischeier (s. Bd. II, S. 1042).

Ichthyocholin (aus *ἰχθος* Fisch und *χολη* Galle) nennt Berzelius³⁾ einen von L. Gmelin in der Galle mehrerer Fische besonders Cyprinus-Arten gefundenen krystallinischen Bestandtheil, der nicht näher untersucht ist.

Ichthyocolla syn. Hausenblase (s. S. 629).

Ichthyophthalm, *Ichthyophthalmit* syn. *Apophyllit* s. Bd. I, S. 712.

Hyssopin: ¹⁾ Rep. Pharm. 33, S. 1. — ²⁾ Trommsd. N. J. 24, 2. S. 19.

^{*)} Zeller, Aether. Oele. Stuttgart 1855. Heft 2, S. 92; Heft 3, S. 126.

^{**}) Stenhouse, J. pr. Chem. 27, S. 255.

¹⁾ Ofvers. of K. Vet. Akad. Förhandl. Stockholm I, p. 220. — ²⁾ Ann. Ch. Pharm. 192, S. 181. — ³⁾ J. pr. Chem. 27, S. 162.