

Eine hinlängliche Menge Kuh- und Schaafsmilch wird einige Zeit in einen Kessel gekocht und etwas Rahm von saurer Milch (Areyne) hinzugesetzt; hierauf wird sie vom Feuer abgenommen und zum Sauerwerden hingestellt, was keinen ganzen Tag erfordert. Die Milch wird dann mit einer Art Rührstock geschlagen und in irdene Töpfe gegeben; wenn die ausgeschiedene Butter sich auf der Oberfläche gesammelt hat, wird sie in Gefäßen, Schläuchen oder getrockneten Magen aufbewahrt. Wenn die Milch noch Fett zu enthalten scheint, so wird sie nochmals eben so behandelt. Die Milch wird darnach von Kalmücken Tossoun und von den Tartaren *Acraemae* genannt.

Ueber die Säure, welche in dem Harn der kräuterfressenden Quadrupeden enthalten ist;

von

J. Liebig *).

Mit einigen Versuchen über die Zusammensetzung der Harnsäure beschäftigt, glaubte ich, daß die besondere Säure, welche Fourcroy und Wauquelin im Harn mehrerer Thiere entdeckt und für Benzoesäure gehalten haben, einige Aufklärung über die Bildung der Harnsäure geben könnte. Dies hat mich zu Versuchen veranlaßt, deren Resultate ich in dieser Abhandlung mittheilen will.

Der Pferdeharn giebt mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt nach einiger Zeit einen krystallinischen, gelbbraunen Niederschlag. Man kocht diesen mit Alkohol und Wasser, setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit Kalkchlorür, bis der

*) Annales de Ch. et de Ph. XXXIII. p. 138.

Harngeruch verschwunden ist und entfärbt sie durch Thierkohle. Diese noch warme Flüssigkeit wird mit reiner Salzsäure in Ueberschuß versetzt. Beim Erkalten scheiden sich starkel, blendend weiße, 2 bis 3 Zoll lange halbdurchsichtige Prismen ab.

Diese so erhaltene Säure unterscheidet sich von der Benzoesäure nicht nur durch ihre eigenthümliche Krystallisation, sondern auch durch geringere Löslichkeit in Wasser, durch ihre von den Benzoaten sehr verschiedenen Salze und endlich durch ihre Zusammensetzung, worin Stickstoff enthalten ist. Durch Einwirkung der Hitze schmilzt sie, wird zersezt und schwarz, zugleich sublimirt sich eine krystallinische Substanz, wovon weiter unten; es entwickelt sich ein sehr merklicher Geruch nach bitteren Mandeln, und es bleibt viel poröse Kohle zurück. Mit ihrem vierfachen Gewichte Kalkhydrat gemengt und erhitzt entwickelt sich viel Ammoniak.

Da ich hauptsächlich die Säure aus dem Pferdeharn untersucht habe, so will ich sie Hippursäure (von *ἵππος* und *οὐρη*) nennen. Schwefelsäure löst sie, ohne schwarz zu werden, bei einer Temperatur von 120° leicht auf; Wasser scheidet sie aus dieser Auflösung unverändert ab. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure über 120° wird sie zersezt, die Kohle, welche sich abscheidet, oxydirt sich auf Kosten der Schwefelsäure, und es sublimiren sich weiße glänzende Krystalle. Salpetersäure löst die Hippursäure eben so leicht auf; beim Kochen wird sie aber zersezt, obgleich sich kaum Spuren von salpetriger Säure oder Kohlensäure entbinden. In erwärmter Salzsäure ist sie löslich, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert. Eine wässrige Chlorldsung wirkt nicht darauf; durch Kochen mit einem großen Ueberschuß von Kalkchlorür wird sie vollständig zersezt.

Die Hippursäure ist zusammengesetzt aus:

Stickstoff	.	.	0,046
Kohlenstoff	.	.	0,393
Wasserstoff	.	.	0,031
Sauerstoff	.	.	0,155
			<hr/> 0,625.

Sie enthält kein Krystallisationswasser, und erfordert 600 Th. Wasser von 0° zu ihrer Auflösung.

Das Atomgewicht ist nach dem Mittel aus Versuchen mit dem Blei und Kalksalze = 196.

Wird die Zusammensetzung der Säure nach dieser Zahl berechnet, so hat man:

		berechnet	gefunden
1 At. Stickstoff	14 . .	7,291 . .	7,337
20 — Kohlenstoff	120 . .	62,500 . .	63,032
10 — Wasserstoff	10 . .	5,208 . .	5,000
6 — Sauerstoff	48 . .	25,001 . .	24,631
<hr/> 192		<hr/> 100,000	<hr/> 100,000.

Nach der Analyse des Bleihippurats verbinden sich 100 Th. Säure mit 55,31 Bleioxyd, und das krystallisirte Salz enthält 25,64 Wasser. Hiernach verhält sich der Sauerstoff des Oxydes zu dem des Wassers und der Säure = 1 : 6 : 6.

Hippurate.

Die Hippursäure löst die meisten Metalloxyde leicht auf. Ihrer löslichen Verbindungen präcipitiren die Auflösungen von Eisenoxyd rothfarben, von salpetersaurem Silber und Quecksilberprotoxyd in weißen käsigen Flocken.

Das neutrale hippursäure Ammoniak krystallisirt nur schwierig, das saure Salz aber sehr leicht. Aus dem neutralen entwickelt sich beim Erwärmen Ammoniak. Bis zur Trockne erhitzt schmilzt es und wird rosenroth, der Rückstand in warmen Wasser gelöst und erkaltet, giebt eben so

gefärbte Krystalle, welche sich wie die Hippursäure verhalten.

Die Hippurate von Kali, Natron, Bittererde sind sehr löslich und schwer krystallisirbar.

Die Hippurate von Baryt und Strontian werden durch einen Ueberschuß von Hippursäure nicht gefällt. Durch Kochen dieser Säure mit kohlensaurem Baryt erhält man eine Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und durch Abrauchen geléeartig wird: nach dem Erkalten stellt sie eine weiße porcellanartige Masse dar, in Form von abgestuften Kegeln. Diese unter einer Luftpumpe ausgetrocknete weiße Substanz schmilzt bei gelinder Erwärmung ohne Gewichtsverlust und giebt eine klare Flüssigkeit, welche durch Erkalten zum durchsichtigen Glase wird. Wenn man dieses basische Salz in Wasser löst und einige Tropfen verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, so erhält man durch Abrauchen weiße durchsichtige Blättchen von neutralen hippursäuren Baryt.

Der hippursäure Kalk wird durch Erhitzen der Säure mit kohlensauren Kalk bereitet; durch Erkalten krystallisirt derselbe in rhomboedrischen Prismen, und durch Abrauchen in glänzenden Blättchen. Dies Salz löst sich in 18 Theilen kalten und in 6 Theilen kochendem Wasser, sein Geschmack ist bitter und pikant, das krystallisirte Salz ist wasserleer und besteht in 100 Theilen aus 87,28 Säure und 12,72 Kalk.

Wleioxyd löst sich unter Erwärmen in verdünnter Hippursäure zum Theil auf; ein Theil aber bildet eine zähe Masse, welche auf dem Boden des Gefäßes liegen bleibt und sich selbst unter Wasser leicht zersetzt und schwarz färbt. Der aufgelöste Theil ist ein basisches Salz, welches beim Abrauchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne glänzende Haut bildet, die bei gehöriger Concentration zu einer

weißen Masse wird: Das neutrale Salz erhält man durch Vermischen einer warmen Bleisalzlösung mit einem Hippurate. Nach Erkalten bilden sich blätterartige Krystalle; getrocknet sind sie zart, stark perlmutterartig glänzend; in warmer Luft werden sie opak und weiß. Das Salz löst sich in 5 bis 6 Theilen kaltem Wasser.

Das wasserleere Salz besteht aus 64,38 Säure und 35,62 Dryd.

Die Kobalder und Nicksalze werden durch die Hippursäure nicht gefällt. Das kohlensaure Kobalt löst sich leicht in Hippursäure, die concentrirte Lösung giebt rosenrothe Nadeln, welche Krystallisationswasser enthalten. Das Carbonat und Hydrat von Kupferoxyd sind in der Hippursäure leicht löslich. Das Salz krystallisirt in azurblauen Nadeln, in strahliger Form vereinigt; bei einer erhöhten Temperatur verliert es sein Krystallisationswasser und wird grün. Die Salze von Manganoxydul, Quecksilberoxydul und Alaunerde verändern die löslichen Hippurate nicht.

Eigenschaften der durch Destillation der Hippursäure erhaltenen Substanz.

Die Hippursäure schmilzt bei Einwirkung der Hitze und wird zersetzt, wobei sich ein krystallinischer Sublimat bildet und eine glänzende poröse Kohle in Menge zurückbleibt. Dieser Sublimat setzt sich in dem Halse der Retorte mit hellgelber und oft rosenrother Farbe ab, und wenn die Menge der angewandten Substanz sehr beträchtlich war, so daß er den Hals der Retorte verstopft. Diese Substanz ist in warmen Wasser leichtlöslich; die Auflösung enthält Ammoniak; mit Kalt gekocht, filtrirt und mit Salzsäure versetzt giebt sie durch Erkalten weiße glänzende krystallinische Blättchen. Diese verhalten sich ganz wie Benzoesäure, und die damit enthaltenen Salze sind mit den Benzoaten identisch. Die Beobachtung von

Fourcroy und Vauquelin, daß in dem Harn mehrerer Thiere Benzoesäure enthalten sey, bestätigt sich demnach so weit, daß man Benzoesäure aus dem Pferdeharn erhalten kann, solche sich aber nicht schon gebildet darin findet.

Um der aus dem Thierharn dargestellten Benzoesäure den Benzoeeruch zu geben, haben diese Chemiker vorgeschlagen, sie mit $\frac{1}{20}$ Benzoe zu sublimiren. Wird die Hippursäure mit ihrem vierfachen Gewichte Aetzalkali gemengt und destillirt, so wird sie ganz in ein gelbes flüssiges Del von einem angenehmen Geruche umgebildet, welches Ammoniak enthält und den fetten Oelen sehr ähnlich ist.

Behandelt man die Hippursäure mit Schwefelsäure, so bildet sich Benzoesäure. Hört man in dem Augenblicke, wo man die schweflichten Dünste riecht, mit dem Erhitzen auf, und mengt die schwarze Masse mit Wasser, kocht sie mit Kalk, so scheidet Salzsäure darauf Benzoesäure aus; die Schwefelsäure wirkt also auf die Hippursäure eben so wie die trockne Destillation. Die Bildung der schweflichten Säure rührt von der abgeschiedenen Kohle her. Dieser Versuch zeigt zugleich, daß die Benzoesäure sich in der Hippursäure nicht gebildet findet. Durch Kochen der Hippursäure mit concentrirter Salpetersäure entwickelt sich nur eine Spur von salpetrigter Säure, aber gar keine Kohlensäure. Wasser präcipirt daraus eine weiße Masse, welche reine Benzoesäure ist. Die rückständige gelbe Flüssigkeit ist bitter, enthält aber keine Kohlenstoffsäure.

Man kann die Hippursäure als eine Verbindung der Benzoesäure mit einem unbekannten organischen Körper ansehen, oder auch als eine besondere Säure, durch deren Zersetzung Benzoesäure entsteht, wie z. B. die Oxalsäure und Ameisensäure aus der Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker und Stärkmehl entstehen, oder wie die brenzlichte Weinsteinsäure (welche der Bernsteinsäure so sehr ähnlich ist,

daß man sie kaum von einander unterscheiden kann) und die Essigsäure durch trockne Destillation der Weinsäure und des Holzes gebildet werden.

Es ist mir nicht gelungen, aus dem Futter der Pferde, deren Urin ich untersucht habe, die geringste Spur von Benzoesäure zu erhalten; die krystallinische Form dieser Säure erregt Zweifel, daß die Substanz, welche Vogel im *Anthoxanthum odoratum* und *Holcus odoratus* gefunden hat, Benzoesäure sey.

Zur naturhistorischen und torikologischen Geschichte der *Asclepias gigantea*, nebst Analyse ihres Milchsaftes;

von

J. B. Ricordz Madiana *).

Synonym. *Asclepias*, foliis amplexicaulibus, oblongo-ovalibus, basi pilosis. Linn. Milt. Dict. n^o 12.

Asclepias foliis amplexicaulibus, basi interne ad petiolum crinitis. Jacq. Obs. 3. p. 17. t. 99.

Apocynum erectum insanum, latifolium, aegyptiacum, floribus croceis. Tournef 91. Beydel-Offus Alp. Egypt. pag. 85. tom. 86.

Der Baumwollenbaum von Malabar; einige Neger nennen ihn auch Seidenholz auf Guadelup.

Pentandria Digynia, Fam. Apocynen.

Apocynum, so genannt, weil der Saft derselben mit dem Futter eines Hundes gemischt, diesen tödtet.

Die Engländer nennen ihn *Dop's Bane*.

*) Journ. de Pharmac. XVI. 92.