
III. *Ueber die Säure welche in dem Harn der
grasfressenden vierfüßigen Thiere enthalten ist;
von Justus Liebig.*

Mit Untersuchungen über die Zusammensetzung der Harnsäure (Poggend. Ann. 1829, I. Bd. S. 567.) beschäftigt, glaubte ich, daß die eigenthümliche Säure, welche Fourcroy und Vauquelin in dem Harn mehrerer Thiere entdeckt und für Benzoësäure gehalten haben, einiges Licht über die Bildung der ersteren verbreiten könnte; dieß ist die Veranlassung zu den Versuchen gewesen, deren Resultat in dieser Abhandlung niedergelegt ist.

Der Harn von Pferden giebt, mit Salzsäure im Ueberschuß vermischt, nach einiger Zeit einen gelblich braunen krystallinischen Niederschlag, welchem durch bloßes Waschen mit Wasser sein eigenthümlich unangenehmer Geruch nicht entzogen werden kann. Man kocht diesen Niederschlag mit gebranntem Kalk, und setzt der abfiltrirten Flüssigkeit kochend so lange eine Auflösung von Chlorkalk zu, bis der Harngeruch verschwunden ist; man setzt alsdann Thierkohle hinzu, bis sie wasserhell filtrirt. Die filtrirte heiße Flüssigkeit vermischt man nun mit reiner Salzsäure, so daß sie stark sauer reagirt, und läßt sie langsam erkalten.

Nach dem Erkalten erhält man blendend weiße, 2 bis 3 Zoll lange, ziemlich dicke, zum Theil durchsichtige Säulen, welche in ihren Eigenschaften von der Benzoësäure gänzlich abweichen.

Sie unterscheidet sich nicht nur durch ihre ausgezeichnete Krystallform von der Benzoësäure, sondern auch durch ihre geringere Löslichkeit im Wasser; sie bildet Salze, deren Form und Verhalten eben so sehr

von den benzoësauren verschieden ist; sie enthält ferner Stickstoff.

Bei dem Erhitzen zersetzt sie sich, schmilzt und wird schwarz, es bildet sich ein krystallinisches Sublimat, auf das ich später zurückkommen werde, es entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure, und es bleibt eine Menge einer porösen Kohle zurück.

Mit ihrem 4fachen Gewichte Kalkhydrat vermischt und erhitzt, entwickelt sie viel Ammoniak.

Da ich die Säure aus dem Pferdeharn vorzugsweise untersucht habe, so werde ich sie, in Ermanglung eines passenderen Namens, mit Hippursäure *) bezeichnen.

Die Hippursäure löst sich in Vitriolöl bei einer Temperatur von 120° leicht auf, ohne daß es sich schwärzt; sie wird durch Wasser daraus unverändert niedergeschlagen. Erhitzt man sie damit über diese Temperatur hinaus, so wird sie zersetzt; die abgeschiedene Kohle oxydirt sich aber auf Kosten der Schwefelsäure, und es sublimiren sich ebenfalls weisse glänzende Krystalle.

In concentrirter Salpetersäure ist sie in der Hitze eben so leicht auflöslich; die Hippursäure zersetzt sich aber beim Kochen, obgleich man kaum die Entweichung einer Spur salpetriger Säure oder Kohlensäure bemerkt.

In concentrirter Salzsäure ist sie in der Hitze auflöslich, sie krystallisirt nach dem Erkalten daraus mit allen ihren Eigenschaften. Durch Behandlung mit wässrigem Chlor wird sie nicht verändert; mit einem grossen Ueberschuß von Chlorkalk gekocht, wird sie hingegen vollständig zerlegt.

Mit Kupferoxyd geglüht, entwickelt sie ein Gasgemenge, welches in 4 verschiedenen Versuchen enthielt:

96; 79; 99; 53 Kohlensäure auf
6; 4,5; 6; 3 Stickstoff.

Diese Verhältnisse von Stickstoff und Kohlensäure geben durchaus kein scharfbegrenztes Resultat; es ist leicht

*) Von ἵππος, Pferd, und οὐρή Harn.

ersichtlich, daß bei einer so geringen Menge Stickstoff die kleinste Quantität atmosphärischer Luft, welche in der Verbrennungsröhre zurückbleibt, eine große Differenz in dem relativen Atomverhältniß hervorbringt. Ich sah mich gezwungen den Apparat zu Hülfe zu nehmen, welcher von Gay-Lussac und mir bei der Analyse des knallsauren Silberoxyds beschrieben worden ist.

Mit Hülfe dieses Apparats wird die organische Substanz in einem luftleeren Raume verbrennt, und man kann deshalb mit Zuverlässigkeit auf die Richtigkeit des Resultats zählen, wenn die Verbrennung mit Vorsicht geleitet worden ist. Diefes ist nun mit Schwierigkeiten verbunden, weil man im Anfange vermeiden muß, der Röhre eine zu hohe Temperatur zu geben, indem sie alsdann durch den äußeren Druck zusammengedrückt wird; man wählt dazu am besten Röhren von grünem Bouteillenglase, welche die Rothglühhitze sehr gut ertragen, ohne zu weich zu werden.

Zum Beweise, wie wenig man mit der gewöhnlichen Methode bei der Ausmittelung des relativen Volumsverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure ausreicht, erwähne ich die Zusammensetzung des Morphiums.

Nach Pelletier und Dumas enthält dieser Körper Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältniß wie 1:30; bei der Anwendung des erwähnten Apparates erhält man aber 1 Stickstoff auf 33 Kohlensäure. Eben so verschiedene Resultate liefert die Analyse des Chinins, des Cinchonins u. s. w., ja man kann behaupten, daß alle Analysen stickstoffhaltiger Körper, in welchen das Verhältniß des Stickstoffs zum Kohlenstoff mehr wie 1:5 beträgt, auf die gewöhnliche Weise bestimmt, keine Zuverlässigkeit gewähren. Mit Hülfe des erwähnten Apparates verbrannt, liefert die Hippursäure ein Gasgemenge, welches in 105 Th., 5 Th. Stickstoff oder 1 Vol. Stickstoff auf 20 Kohlenstoff enthält.

Um dieses mir ungewöhnlich scheinende Verhältniß

dieser beiden Körper mit Genauigkeit controliren zu können, habe ich folgendes Verfahren angewendet, welches ganz scharfe Resultate liefert. Diese Methode kann für die Bestimmung des Atomenverhältnisses des Kohlenstoffs bei organischen Säuren, die keinen Stickstoff enthalten, ebenfalls mit Nutzen gebraucht werden; sie besteht darin, daß das Ammoniaksalz der Säure, welche man untersuchen will, mit Kupferoxyd verbrannt wird. Wenn man z. B. kleesaures Ammoniak auf diese Weise zersetzt, so erhält man Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniß wie 1:2, und es ist klar, daß, da das Volumen des Stickstoffs jederzeit einem Atom oder Doppelatom entspricht, die relativen Volumina der Kohlensäure jederzeit die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in der Substanz ausdrücken müssen. Bei denjenigen Säuren, bei welchen das neutrale Ammoniaksalz nur schwierig krySTALLISIRT erhalten werden kann, wählt man mit demselben Vortheil das saure Salz, welches gewöhnlich leicht krySTALLISIRT, und enthält in diesem Fall die Substanz die Hälfte der erhaltenen Atomenzahl. Das saure hippursäure Ammoniak liefert bei der Zersetzung mit Kupferoxyd Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältniß $=2:27$, wodurch das oben gefundene bestätigt wird. Die Bestimmung des Wasserstoffs, wenn sie mit der quantitativen Analyse verbunden ist, bietet Schwierigkeiten dar, welche, wegen der so geringen Menge der Substanz, die verbrennt wird, eine genaue Bestimmung nicht zulassen. Hr. Gay-Lussac hat es vorgezogen, diese Bestimmung von der eigentlichen Analyse ganz zu trennen, wodurch man den Vortheil erreicht, große Quantitäten der zu analysirenden Substanz anwenden zu können, und die bedeutende Menge Wasser, die man erhält, macht, daß ein geringer Wassergehalt, der dem Kupferoxyd noch anhängt, kaum einen Fehler in der Atomenzahl desselben verursacht.

Die zu untersuchende Substanz wird mit Kupfer-

oxyd vermengt, in die Glasröhre gebracht, worin sie verbrennt werden soll, diese mit einer Glocke verbunden, welche eine Schale mit Vitriolöl enthält, die Luft ausgepumpt und in diesem Zustande mehrere Stunden gelassen. Die Verbrennungsröhre wird alsdann mit einer 4 bis 6 Z. langen, mit salzsaurem Kalk angefüllten Röhre verbunden, deren Gewichtszunahme nach der Verbrennung das Gewicht des aufgenommenen Wassers liefert; das Gas läßt man, ohne es aufzufangen, entweichen.

Bei der quantitativen Analyse kann man sich mithin des Auffangens des Wassers entheben, das Gas ist alsdann wohl mit Feuchtigkeit meistens gesättigt, allein die dadurch bewirkte Volumsvermehrung ist für das Resultat der Berechnung so unerheblich, dafs man keine Reduction vorzunehmen nöthig hat.

0,400 Th. Hippursäure lieferten 0,180 Wasser; 0,004 Loth D. G. = 0,0625 Gr. lieferten bei 13° C. und 27",8,2 Barometer 81 C.C. Gas diese auf 0° C, und 28 B. reducirt, gaben 76,38 C.C.

Darnach besteht die Hippursäure aus:

0,0045858	Stickstoff
0,0393050	Kohlenstoff
0,0031250	Wasserstoff
0,0154842	Sauerstoff
<u>0,0625000</u>	

Die Hippursäure enthält kein Krystallwasser, sie enthält ferner kein chemisch gebundenes Wasser; sie bedarf zu ihrer Auflösung 600 Wasser von 0°.

Das Mischungsgewicht der Hippursäure beträgt nach der Analyse des Bleisalzes: I. 195

II. 200

III. 191

des Kalksalzes 197

als Mittel = 194.

Berechnet man die Analyse nach dieser Zahl so erhält man:

		in 100 Theilen		
		berechnet.	gefunden.	
1	Atom 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
		192	100,000	100,000.

Nach der Analyse des Bleisalzes nehmen 100 Th. Säure 55,31 Bleioxyd auf, und diese bilden mit 25,64 Wasser 180,95 Th. krystallisirtes hippursäures Bleioxyd.

Der Sauerstoff des Bleioxyds verhält sich danach zu dem des Wassers und der Säure = 1:6:6.

Hippursäure Salze.

Die Hippursäure löst die meisten Metalloxyde mit Leichtigkeit auf; ihre auflöselichen Verbindungen fällen die Eisenoxydsalze rostfarben, das salpetersäure Silberoxyd und Quecksilberoxydul in weissen käsigen Flocken.

Hippursäures Ammoniak. Dieses Salz läßt sich im neutralen Zustande nur schwierig krystallisirt erhalten, das saure krystallisirt hingegen leicht; abgedampft entwickelt das neutrale Ammoniak, bis zur Trockne erhitzt schmilzt es und wird rosenroth; dieser Rückstand in heissem Wasser aufgelöst, giebt Krystalle von derselben Farbe, welche sonst von der Säure sich nicht verschiedenen zeigen.

Hippursäures Kali, Natron und Magnesia sind leicht auflöseliche schwierig krystallisirende Salze.

Hippursäurer Baryt und Strontian. Die Salze dieser beiden Basen werden durch Hippursäure nicht gefällt. Durch Kochen von Hippursäure mit kohlen-säurem Baryt erhält man eine Flüssigkeit, die alkalisch reagirt. Bei dem Abdampfen gelatinirt sie; läßt man sie alsdann erkalten, so bilden sich in der Flüssigkeit abgestutzte kegelförmige, weisse porcellanartige Massen, und sie erstarrt nach einiger Zeit völlig.

Wird diese weiße Masse unter der Luftpumpe ausgetrocknet und alsdann gelinde erhitzt, so schmilzt sie ohne Gewichtsverlust zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase erstarrt.

Löst man dieses basische Salz in Wasser auf, und setzt verdünnte Essigsäure hinzu, daſs die Flüssigkeit sauer reagirt, so erhält man nach dem Abdampfen neutralen hippursäuren Baryt, in weißen, durchsichtigen Blättchen.

Hippursaurer Kalk. Durch Erhitzen der Hippursäure mit kohlensaurem Kalk dargestellt, krystallisirt er durch Abkühlung in rhomboëdrischen Säulen, und durch Abdampfen in breiten, glänzenden Blättern.

Dieses Salz bedarf 18 Th. kaltes und 6 Th. siedendes Wasser zu seiner Auflösung, es besitzt einen bitteren und scharfen Geschmack; das krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser.

0,625 Th. hippursaurer Kalk liefern 0,140 Th. kohlen-säuren Kalk, demnach enthält dieses Salz

87,28	Säure
12,72	Kalk
100,00.	

Hippursäures Bleioxyd. Erhitzt man Bleioxyd mit Hippursäure und Wasser, so löst sich ein Theil davon auf, ein anderer bildet auf dem Boden des Gefäßes eine zähe Masse, welche selbst unter dem Wasser sehr leicht schwarz wird und anbrennt.

Das Aufgelöste ist ein basisches Salz, welches beim Abdampfen sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine zähe glänzende Haut absetzt, und bei einiger Concentration erstarrt das Ganze zu einer weißen Masse. Das neutrale Bleisalz erhält man durch Vermischen einer heißen Auflösung eines Bleisalzes mit einem hippursäuren Salze. Nach dem Erkalten bilden sich blättrige Krystalle, welche trocken einen sehr starken Perlmut-

terglanz besitzen und sich weich anfühlen; in heißer Luft werden sie undurchsichtig und weiß. Es bedarf zu seiner Auflösung 5 bis 6 Theile kaltes Wasser.

0,830 hippursäures Bleioxyd verloren bei 100° C.	0,120 Krystallwasser
<u>0,758</u>	<u>0,105</u>
1,588	0,225.

1,042 wasserfreies hippursäures Bleioxyd lieferten	0,502 schwefelsaur. Bleioxyd
0,500	0,251
0,710	0,345
<u>2,252</u>	<u>1,098</u>

Das wasserfreie Salz besteht demnach aus:

64,38	Säure
35,62	Bleioxyd
<u>100,00.</u>	

Hippursäures Kobalt- und Nickeloxyd. Die Kobalt- und Nickelsalze werden von den hippursäuren nicht gefällt; das kohlen saure Kobaltoxyd löst sich in der Hippursäure leicht auf und giebt bei dem Abdampfen rosenrothe Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Hippursäures Kupferoxyd. Das kohlen saure Kupferoxyd und das Kupferoxydhydrat werden von der Hippursäure leicht aufgelöst. Man erhält nach dem Erkalten himmelblaue sternförmig vereinigte Nadeln, welche in der Wärme Krystallwasser verlieren und grün werden.

Manganoydul-, Quecksilberoxyd- und Thonerdesalze werden von auflösliehen hippursäuren nicht verändert.

Verhalten der Hippursäure bei der trocknen Destillation.

Ich habe schon erwähnt, daß die Hippursäure, trocken erhitzt, schmilzt und sich zersetzt; es bildet sich ein krystallinisches Sublimat und es bleibt eine Menge einer porösen glänzenden Kohle zurück. Unterwirft man diese Säure der trocknen Destillation, so füllt sich der Hals der Retorte bald mit einer krystallinischen Masse an, wel-

che hellgelb und zuweilen auch rosenroth ist. Die Menge derselben wächst zuletzt so an, dafs sich der Hals der Retorte verstopft, und dafs man gezwungen ist, ihn zu erhitzen, um das Sublimat durch Schmelzen herauszubringen.

Diese Masse löst sich in kochendem Wasser leicht auf, die Auflösung enthält Ammoniak; wird sie mit Kalk gekocht, filtrirt und mit Salzsäure vermischt, so erhält man nach dem Erkalten weifse, glänzende, blättrige Krystalle, welche in ihrem ganzen Verhalten sich als Benzoësäure zu erkennen geben. Sie schmelzen in der Wärme wie Oel, und sublimiren sich dabei ohne den geringsten Rückstand. Das Sublimat stellt blendend weifse, perlmutterglänzende luftbeständige Nadeln und Blätter dar, welche beim Verschlucken im Schlunde das eigenthümliche Kratzen hervorbringen, welches die Benzoësäure auszeichnet. Die Salze, welche sie bilden, sind mit den benzoësauren identisch.

In dieser Hinsicht wird dadurch die Erfahrung von Fourcroy und Vauquelin bestätigt, dafs man nämlich aus dem Pferdeharn Benzoësäure gewinnen kann, in dem sie aber als solche nicht enthalten ist.

Diese Chemiker schlagen vor, um der Benzoësäure aus dem Harn der Thiere den Geruch der Benzoë zu geben, die erhaltene Säure mit $\frac{1}{20}$ Benzoëharz zu sublimiren. Allein, wenn der bekannte Geruch der Benzoë der Benzoësäure nicht angehört, so ist es auffallend, dafs die durch trockne Destillation der Hippursäure ohne Zusatz von Benzoë gewonnene Benzoësäure den Benzoëgeruch im hohen Grade besitzt.

Hippursäure mit ihrem 4fachen Gewichte gebranntem Kalk vermischt und destillirt, zerfällt gänzlich in ein flüssiges, gelbliches, angenehm riechendes, ammoniakhaltiges Oel, welches mit fetten Oelen grofse Aehnlichkeit besitzt.

Bei starkem Erhitzen von Hippursäure mit Vitriolöl entwickelt sich ebenfalls Benzoësäure und schweflige Säure;

hört man mit dem Erhitzen in dem Zeitpunkte auf, wo man die schweflige Säure riecht, vermischt die schwarze Masse mit Wasser, kocht sie mit Kalk, filtrirt und setzt Salzsäure zu, so erhält man keine Benzoësäure; die Zersetzung der Hippursäure mit Vitriolöl ist demnach von ihrer Zersetzung ohne Vitriolöl, die Bildung der schwefligen Säure durch die abgeschiedene Kohle abgerechnet, nicht verschieden; dieser Versuch beweist auch, dafs die Benzoësäure in der Hippursäure nicht fertig gebildet vorhanden ist.

Kocht man Hippursäure mit concentrirter Salpetersäure, so wird sie dem Anschein nach kaum zersetzt; man bemerkt wohl die Entweichung von einer Spur salpetriger Säure, aber keine Kohlensäure. Setzt man der Salpetersäure Wasser zu, so wird eine weifse Masse gefällt, welche keine Hippursäure mehr enthält, sondern aus reiner Benzoësäure besteht; die rückständige Flüssigkeit ist gelb, schmeckt bitter, aber sie enthält keine Kohlenstickstoffsäure.

Man kann die Hippursäure als eine Verbindung von Benzoësäure mit einem unbekanntem zusammengesetzten organischen Körper, oder als eine eigenthümliche Säure betrachten, als deren Zersetzungsprodukt die Benzoësäure auftritt, wie die Kleesäure und Ameisensäure, z. B. bei der Behandlung des Zuckers und der Stärke mit Salpetersäure, oder wie die brenzliche Weinsäure, die mit der Bernsteinsäure eine so grofse Aehnlichkeit besitzt, dafs man sie kaum davon unterscheiden kann, und die Essigsäure, bei der trocknen Destillation der Weinsteinensäure und des Holzes.

Gegen die erstere Meinung spricht noch der Umstand, dafs es mir nicht gelungen ist, aus der Nahrung der Pferde, von welchen der Harn genommen war, die geringste Spur von Benzoësäure darzustellen, wenn diese Säure auch in dem *Antoxanthum odoratum* und dem *Holcus odoratus*, wie Hr. Vogel gefunden hat, enthal-

ten seyn sollte, woran, ihrer Krystallform nach, zu zweifeln ist.

IV. *Ueber die schwarze Blende von Marmato, und über die Gegenwart des Ammoniaks im natürlichen Eisenoxyde. Aus einem Schreiben des Hrn. Boussingault an Hrn. A. von Humboldt.*

Marmato, in der Provinz Popayan, im Mai 1829.

— In den goldführenden Schwefelkies-Gängen von Marmato findet man häufig und oft in beträchtlichen Massen eine schwarze blättrige Substanz, welche zwar alle physischen und chemischen Eigenschaften der schwarzen Blende besitzt, nach meinen Versuchen aber eine eigenthümliche Mineralspecies darstellt, die sich von der gewöhnlichen Blende fast eben so unterscheidet, wie der Kupferkies vom Schwefelkupfer.

Gepülvert wird dieß Mineral leicht von Salzsäure angegriffen, selbst in gewöhnlicher Temperatur; um es aber ganz aufzulösen, muß man Siedhitze anwenden. Es entwickelt dabei viel Schwefelwasserstoffgas, und hinterläßt ein wenig Schwefelkies und Quarzstücke, Beimengungen, von denen selten ein Stück dieser Blende frei ist. Schwefel wird nicht abgeschieden, und die Lösung enthält Zinkoxyd und Eisenoxydul.

Es erhellt hieraus, daß die schwarze Blende von Marmato aus Schwefelzink und Schwefeleisen, ohne Zweifel Einfach-Schwefeleisen, besteht.

Zur eigentlichen Analyse wurden 100 Gran des Minerals in Königswasser gelöst, wobei der Quarz zurückblieb. Die Menge des Schwefels ergab sich dann aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts, der durch Fäl-