

## Altes und Neues über die technische Verwendung des Harnes.

Von Prof. Dr. A. BINZ, Berlin.

(Eingeg. 21. März 1936.)

## Die Wollwalker von Pompeji.

„In der Chemie gibt es keinen Dreck“, sagte *Liebig\**), und genau so dachten offenbar die Tuchwalker, die Fullones, deren Werkstätten man in Pompeji gefunden hat. Sie bearbeiteten die Wolle mit Walkerde (*terra fullonica*) und „mit zum Teil sehr übelriechenden Stoffen“<sup>1)</sup>, d. h. mit faulendem Harn, und reinigten sie dann mit Wasser. Dies ging so vor sich, wie es in der 1826 ausgegrabenen Fullonica, dem Hause der Tuchwalkerei, abgebildet ist.

Wir verdanken dem Entgegenkommen von Herrn Prof. *Majuri*, Neapel, die hier wiedergegebenen pompejanischen Gemälde. Über diese heißt es in *Overbecks* „Pompeji“:

„Auf dem ersten Bild sitzt im Vordergrunde eine reich bekleidete Frau, welche einer jungen Arbeiterin ein Stück Zeug eingehändigt zu haben und ihr Unterweisung zu geben scheint, um dasselbe zu nähen oder zu flicken. Im Hintergrunde ist ein hochgeschürzter und nur mit der Tunica bekleideter Arbeiter beschäftigt, einen Mantel mit purpurnem Saum auszubürsten oder mit einer Striegel aufzukratzen, während ein zweiter, ebenso bekleideter, aber mit Olivenlaub bekränzter die Räucherpfanne und das Gestelle herbeiträgt, über welches die Stoffe nach dem Aufkratzen zum Schwefeln gelegt wurden: ein Verfahren, welches hauptsächlich zum Bleichen der sehr beliebten weißen Stoffe diente. Minervens, der Schutzgöttin der Tuchwalker, heilige Eule sitzt auf demselben. Ein zweites Bild zeigt uns vier in vieler Beziehung seltsam genug aussehende Arbeiter, beschäftigt, die Stoffe in runden Büten oder Kummern zu waschen. Der mittelste, doppelt so groß als seine Genossen gebildete Arbeiter tritt das Zeug mit den Füßen aus und stützt sich dabei mit den Händen auf eine niedrige Mauer, welche, nischenartig behandelt, diesen Raum von anderen abzugrenzen scheint. Drei fernere, klein dargestellte Arbeiter, ein kahlköpfiger Alter und zwei junge, stehen in ähnlichen Büten, aus welchen sie das mit den Füßen gewalkte Zeug mit den Händen hervorziehen. Es ist dies die erste der in der Fullonica mit den Stoffen vorgenommenen Manipulationen, das eigentliche Walken oder Waschen unter Beimischung von Chemikalien; es diente teils zur Reinigung, teils bei neuen Stoffen zur Verfilzung der Wollfäden. Auf der anderen Seite des Pfeilers sah man ein drittes Bild, in welchem eine Vorsteherin mehreren Arbeitern Befehle erteilte, während im Hintergrunde auf einer wie

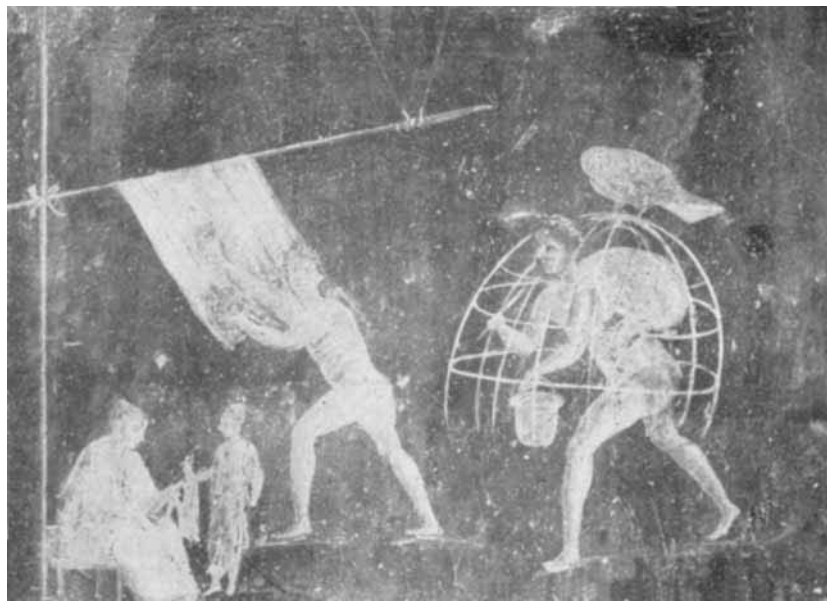


Abb. 1. Wandgemälde aus dem Hause der Tuchwalker in Pompeji.

im ersten Bilde unter dem Boden hangenden Stange Tuch zum Trocknen aufgehängt ist. Ein viertes Bild endlich stellt die Zeugpresse dar, unter welche die Tuche zuletzt, wenn sie fertig waren, gebracht wurden, und welche um so weniger einer Erklärung bedarf, je genauer sie mit den bei uns gebräuchlichen fast in jeder Beziehung übereinstimmt.“

In ähnlicher Weise wie im Altertum verfuhr man beim Walken noch bis in die Neuzeit, wie aus dem Lehrbuch der chemischen Technologie von *F. Knapp*<sup>2)</sup> ersichtlich:

„Das Hauptmittel (beim Walken) ist gefaulter, also kohlen-saures Ammoniak enthaltender Urin, dessen Wirkung man entweder mit Seife oder mit Walkerde, einem eigenen, sehr fetten, sandfreien Ton, unterstützt. Die Walkerde wird mit dem Urin angemacht, die Seife darin aufgelöst. Andere lassen auf die Urinwalke eine Walke mit Seifenwasser folgen.“ Es ist bekannt, daß man Textilbetriebe gerne in der Nähe von Kasernen anbaute, um so große

Harnmengen leicht zur Hand zu haben.

Andere Verwendungen des Harnes bei alten Kulturvölkern sind folgende:

Der *Ebers-Papyrus* (1550 bis 1500 vor Christus) sowie der *Hearst-Papyrus* (möglicherweise 1500 vor Christus) berichten über die Verwendung von Urin zu medizinischen Zwecken im alten Ägypten<sup>3)</sup>.

In Phönizien wurden angeblich bei hellen Purpurfarben zu dem eigentlichen Farbkörper Wasser, Urin und Fucus hinzugegeben.

*Poseidonius* in Strabo sowie *Josephus* im „Jüdischen Krieg“ berichten, daß zum Erhärten des am Toten Meer gewonnenen Asphalts Urin über den Asphalt gegossen wurde und daß nach Stehenlassen die Flüssigkeit ausgepreßt wurde<sup>4)</sup>.

## Über die Verwendung des Urins bei den Naturvölkern

sowie bei den alten Kulturvölkern verdankt der Verfasser Herrn Dr. *E. Pietsch* folgende Mitteilung:

„Der Prozeß der Umwandlung der tierischen Haut in Leder weist bei allen Naturvölkern im allgemeinen vier bis sechs verschiedene Stadien auf, die je nach dem Grad der Technik der primitiven Gerber mehr oder weniger scharf ausgebildet sind. Auf die Reinigung der Fleischseite von

<sup>2)</sup> Braunschweig 1847, 2, 665.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu *Partington*, Origins and Development of Applied Chemistry, London 1935, S. 187/190.

<sup>4)</sup> S. *Partington*, S. 463 und 503.

\*) Der Verfasser erinnert dieses Zitat, ohne es belegen zu können. Dem Sinne nach deckt es sich mit der bekannten Stelle in *Volhards Liebig-Biographie* I, 96: „Es fehlte nicht an heiteren Vorkommnissen. So brachte *Liebig* eines schönen Tages einen mächtigen Hundekaktus sorgfältig in Papier eingewickelt mit; er übergab denselben *Vohl* mit den Worten: „Das ist für Sie“ und verschwand. *Vohl* ließ das Objekt im Laboratorium herumgehen mit riesigem Heiterkeitserfolg. Auch wurde zu dieser Zeit beobachtet, daß die Exkremente kleiner Kinder alkoholische Gärung hervorzurufen vermögen; zur Konstatierung wurden die Entleerungen der *Liebigschen* Kinder sorgfältig gesammelt und jeden Morgen in das Laboratorium gebracht.“

<sup>1)</sup> *Overbeck*, Pompeji, 1884, Leipzig bei Engelmann, S. 392.

den noch anhaftenden Muskeln, den Fett- und Unterhautzellgewebe folgt das Enthaaren, das fast stets vorgenommen wird, wenn der Primitive dem Fell die Behaarung nicht ließ, sei es aus Unkenntnis, sei es aus besonderen Gründen, wie etwa bei gewissen Gebrauchsgegenständen (Schuhen usw.) bei den Lappen. Die Haarlockerung erfolgt auf verschiedenen Wegen: mechanisch durch Auszupfen, sehr allgemein durch „Schwitzen“ (das Fell wird der natürlichen Fäulnis überlassen), durch Bestreichen der Haarseite mit Asche und heißem Wasser, sowie endlich bei den Eskimos durch Einweichen der Haut in gestandenem Urin. Die haarlockernde Wirkung des Urins war bereits den klassischen Völkern des Mittelmeerkulturkreises bekannt. So versetzten die Römer zu diesem Zwecke den Urin noch mit Maulbeerblättern, die Griechen mit der Frucht der roten Zaunrübe. Nachdem die Lederhaut auf der Aas- und Narbenseite bloßgelegt ist, wird die Haut je nach der Höhe der Technik der primitiven Gerber einer chemischen oder auch nur einer mechanischen Behandlung unterworfen. Bei den Eskimos besteht die Behandlung in einer Urinbeize. Häute zu Sohlenleder werden zwei bis drei Tage im Korbik (Urinfaß) gebeizt, darauf in Süßwasser gelegt und nachher getrocknet. In ähnlicher Weise erfolgt die Bereitung von Leder für die Kajaks (Männerboote) und die Umiaks (Weiberboote). Pelze werden auf der Fleischseite mit Urin besprengt und mit Bimsstein gerieben. Der letzte Arbeitsgang wird als Zurichten oder Nacharbeit bezeichnet und im allgemeinen auf mechanischem Wege vorgenommen. Nur bei wenigen Völkern erfolgt die Zurichtung durch Kauen, unter anderem bei den Sioux. Allgemein üblich jedoch ist das Kauen der Häute bei den Eskimos. Während

aber diese Tätigkeit gewöhnlich nur den Frauen zufällt, wird bei einem Besuch der Nachbarn das „Fell den Gästen und sonderlich den Mannsleuten ehrenhalber zum Auskauen gereicht und wie Konfekt genommen“<sup>5)</sup>. Zum Färben wird der Urin gleichfalls bei verschiedenen Naturvölkern benutzt. So nehmen die Tschuktschenfrauen zum Rotfärben des Leders einen Extrakt von Kiefernrinde in Urin<sup>6)</sup>. Bekannt ist das Indischgelb (Piuri), das man in Bengalen aus dem Urin von Kühen gewinnt, die mit Mangobaumblättern gefüttert wurden. Durch dieses

<sup>5)</sup> Bericht des Missionars *Cranz*: Historie von Grönland 1770, vgl. hierzu *E. Pistorius*, Frühformen der Gerbetechnik in Leder-technische Rundschau **12**, 169 [1920], sowie *K. Weule*, Chemische Technologie der Naturvölker, Verlag Franckh, Stuttgart 1922, S. 23 ff.

<sup>6)</sup> *K. Weule*, l. c. S. 30/31.

Futter bildet sich im Harn eine hervorragend schöne und echte, zu Anstrichen gebrauchte Farbe, bestehend aus Salzen der Euxanthinsäure.

Zahlreiche afrikanische Völkerstämme überziehen den Körper mit Pasten aus pulverisiertem Rotholz, Ton, Pflanzenasche, Kräuterpulver usw., denen stets ein Fett, in vielen Fällen Ricinusöl, beigemischt wird. Andere verschmieren mehr oder weniger dick ihr Haar mit ähnlichen Pasten, denen verschiedentlich Kuhdung und Kuhharn zugesetzt werden. Der beabsichtigte Schutz gegen Schädlinge erfolgt so mechanisch bzw. chemisch-physiologisch, indem diese ferngehalten oder erstickt werden. Bei den Niuak und ihren Nachbarn am oberen Nil wird noch ein anderer Zweck angestrebt. Durch die in das Haar geschierte Paste aus Asche und Kuhharn wird das Haar fuchsrot gefärbt, was bei jenen Völkern als besonders schön gilt<sup>7)</sup>.

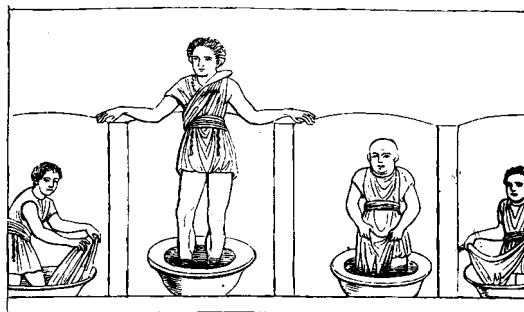


Abb. 2. Zeichnung aus *Overbecks „Pompeji“* zur Verdeutlichung des obigen Wandgemäldes aus dem Hause der Tuchwalker in Pompeji.

### Harn und Phosphor.

Als *Hennig Brand* in Hamburg auf der Suche nach dem Stein der Weisen eingedampften Harn unter Ausschluß von Luft glühte, entdeckte er bekanntlich den Phosphor (1669). Der Harn ist dadurch nicht zum Rohstoff für die Gewinnung von Phosphor geworden, da *Scheele* und *Gahn* im Jahre 1771 in den Knochen eine ausgiebigere Quelle

fanden. Es ist aber von Interesse, kurz zu betrachten, welche Rolle die Verarbeitung des Harnes in der Geschichte des Phosphors, der Phosphorsäure und ihrer Salze gespielt hat. Darüber gibt *Macquers Chymisches Wörterbuch*<sup>8)</sup> einen noch heute sehr lesenswerten Bericht. Ausführlich wird die Verbesserung des alten Verfahrens durch *Marggraf* beschrieben:

Durch Destillation von 4 Pfund Menige und 2 Pfund Salmiak macht man „Hornbley“, das mit zehn Pfund eingedicktem Harn und  $\frac{1}{2}$  Pfund Kohle vermengt und auf 6 kleine irdene Retorten verteilt wird, wobei diese bis auf drei Viertel gefüllt sind. „An die Retorte muß eine mittelmäßige Vorlage, welche ein kleines Loch hat und halb mit Wasser angefüllt ist, gelegt und die Fuge wohl verklebt werden. Man bedient sich hierzu des gemeinen fetten Klebewerks und befestigt dasselbe mit Leinwandstreifen, auf welche ein Klebewerk von Kalch und Eyweiß gestrichen worden ist. Der Ausschnitt des Ofens, durch welchen der Retortenhals herausgeht, muß auch mit Lehme wohl vermacht werden. Endlich führt man eine kleine Mauer von Ziegelsteinen zwischen dem Ofen und der Vorlage auf, um dieses Gefäße so viel als möglich vor der Hitze zu sichern.“

Welche apparativen Schwierigkeiten hatten die genialen Experimentatoren zu überwinden und wie zappelten sie, wie aus den theoretischen Darlegungen *Macquers* hervor-

<sup>7)</sup> *K. Weule*, l. c. S. 9.

<sup>8)</sup> Übersetzt von *J. G. Leonhardi*, der Arzneigelahrtheit außerordentlicher Professor in Leipzig, **3**, 742, Leipzig 1781. Staatsbibliothek Berlin. Den Hinweis auf dieses Werk und die im folgenden genannten alten Bücher verdanke ich ebenfalls Herrn *Pietsch*.

geht, bei dem Versuch, die Eigenschaften des Phosphors und der Phosphorsäure zu erklären, in dem Netze der Phlogistontheorie! Am Schluß heißt es:

„Bis jetzt hat man noch nicht gefunden, zu welchen nützlichen Dingen man den Phosphorus oder seine Säure gebrauchen könnte<sup>9)</sup>. Man darf aber deswegen noch nicht daran zweifeln, daß man dieses noch ausfindig machen werde, vorzüglich wenn man dahin gelangen wird, selbigen mit weniger Kosten zu verfertigen.“

Also der „naheliegende“ prometheische Gedanke an Zündhölzer wurde damals noch nicht gefaßt, obgleich als Vorlesungsversuch beschrieben wird: „Man löscht einen Wachsstock aus, und zündet ihn augenblicklich dadurch wieder an, daß man an die noch warme Schnupfe die Spitze eines Messers hält, an welche man ein kleines Stück Phosphor mit etwas Unschlitt angeklebt hat.“

Offenbar hielt man Stahl, Stein und Zunder für ausreichend und ersahnte nichts Besseres.

### Der Harnstoff.

Im Harn hatte 1773 *G. F. Rouelle*, Apotheker und Demonstrator der Chemie am Jardin des Plantes in Paris, der Lehrer *Lavoisiers*, den Harnstoff entdeckt. In diesem Zusammenhang und unter Hinweis auf das Wöhlerbild auf S. 29 des „Deutschen Chemikers“ sei es gestattet, Anfang und Ende der berühmten Arbeit wiederzugeben, die im Jahre 1828 auf S. 253 des 12. Bandes von Poggendorffs Annalen erschien:

„Über künstliche Bildung des Harnstoffs; von *F. Wöhler*.

In einer früheren kleinen Notiz, die in dem III. Bande dieser Annalen abgedruckt ist, habe ich angegeben, daß beim Einwirken von Cyan auf flüssiges Ammoniak, außer mehreren anderen Producten, auch Oxalsäure und eine krystallisirbare weiße Substanz entstehe, welche letztere bestimmt kein cyansaures Ammoniak sey, welche man aber dessen ungeachtet immer erhalte, so oft man versuche, z. B. durch sogenannte doppelte Zersetzung, Cyansäure mit Ammoniak zu verbinden. Der Umstand, daß bei der Vereinigung dieser Stoffe dieselben ihre Natur zu verändern schienen und dadurch ein neuer Körper entstände, lenkte von Neuem meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand, und diese Untersuchung hat das unerwartete Resultat gegeben, daß bei der Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak Harnstoff entsteht, eine auch insofern merkwürdige Thatsache, als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen, Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet.

Ich habe schon früher angegeben, daß man die oben erwähnte krystallisirte, weiße Substanz am besten erhält, wenn man cyansaures Silberoxyd durch Salmiak-Auflösung oder cyansaures Bleioxyd durch flüssiges Ammoniak zersetzt. Auf die letztere Art habe ich mir die, zu dieser Untersuchung angewendete, nicht unbedeutende Menge davon bereitet. Ich bekam sie in farblosen, klaren, oft mehr als zolllangen Krystallen angeschossen, die schmale rechtwinklige, vierseitige Säulen, ohne bestimmte Zuspitzung, bildeten . . .“

„Ich enthalte mich aller der Betrachtungen, die sich in Folge dieser Thatsache so natürlich darbieten, besonders

in Beziehung auf die Zusammensetzungs-Verhältnisse organischer Stoffe, in Beziehung auf gleiche elementare und quantitative Zusammensetzung bei Verbindungen von sehr verschiedenen Eigenschaften, wie es unter anderen von der Knallsäure und Cyansäure, von einem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem ölbildenden Gase, angenommen wird, und es muß erweiterten Erfahrungen über mehrere ähnliche Fälle überlassen bleiben, welche allgemeine Gesetze sich davon ableiten lassen.“

Wie man sieht, hat der damals 28jährige *Wöhler* die große theoretische Bedeutung seiner Erfindung in vollem Umfang erkannt. Die neue Begriffsbestimmung des „Organischen“, die hier zum ersten Male zutage tritt, hat viele Jahre später in einem Patentstreit eine Rolle gespielt.



Abb. 3. Wandgemälde aus dem Hause der Tuchwalker in Pompeji. (Beschreibung siehe S. 355.)

### Harn als Salpeterbildner.

Der Harnstoff im Harn gibt bei der Zersetzung das Ammoniak, das bei all den genannten alten Verfahren seine Wirkung äußert, und insofern ist Harnstoff seit Jahrtausenden ein technischer Rohstoff gewesen.

Dazu kam im Mittelalter die Verwendung des Harnes, ebenso wie anderer stickstoffhaltiger Abfälle, als Salpeterbildner. Hierüber heißt es in dem Buche von *P. J. Macquer*<sup>10)</sup>:

„Die zur Salpetererzeugung gewöhnlichsten und nützlichsten Erden sind Wasserschlamm, Gassenkoth, Bauschutt, kalchhaltiger Lein, Seifensiederasche, Strohasche, ausgelaugte Asche der Pottaschensieder . . . . . In dergleichen flüssig, mit Harn, Mistjauche oder auch nur mit Wasser immer mäßig feucht erhaltenen Materialien erzeugt sich nach und nach der Salpeter bey dem gehörigen Zutritt der freyen Luft, und folglich in Gruben

nicht so geschwind, geschwinder in Gewölben, deren Anbau aber zu theuer ausfällt, am besten, wenn man aus vorgedachten Erden Mauern oder pyramidenförmige Erdhaufen errichtet, die vor Sonne und Regen durch eine Bedeckung mit Strohdächern geschützt werden müssen.“

Über die wesentliche Rolle des Harnes bei der Salpeterbildung wußte man im folgenden Jahrhundert besser Bescheid als zur Zeit *Macquers*, denn *Knapp*<sup>11)</sup> schreibt darüber folgendes:

„Man häuft ein Gemenge von lockerer Erde, Abgängen aller Art, thierischen und pflanzlichen Ursprungs, mit Kalk, Mergel oder ausgelaugter Asche, welches man von Zeit zu Zeit mit dem Harn der Zugthiere begießt, theils um die Masse feucht zu erhalten, theils um den Salpeter zu vermehren, denn keine thierische Flüssigkeit ist so reich an Stickstoff als der Urin.“

Diesen Salpeter brauchte man zur Pulverbereitung. Daher die liebevolle und strenge Ausführlichkeit, mit der *Friedrich der Große* auf über 10 Seiten Foliodruck ein „Erneuertes und vermehrtes Salpeter-Edict, de Dato Berlin, den 1. Mart 1767“ erließ<sup>12)</sup>. Es ist mehr ein strafrechtliches als technologisches Dokument, welches die wertvollen Salpeteranlagen vor nachlässigen und diebischen Menschen schützen will. So heißt es z. B. in § 1:

<sup>10)</sup> Vierter Teil S. 325.

<sup>11)</sup> a. a. O. I, 279.

<sup>12)</sup> Novum corpus Constitutionum Prussico-Brandenburgensium praecipue Marchicarum, als der Vierte Band. Berlin, gedruckt in der Königlichen Hof-Buchdruckerey, bey G. J. Decker. 1771. S. 755. Berliner Stadtbibliothek.

<sup>9)</sup> Fußnote von *Macquer*: „Einige deutsche Aerzte haben den Phosphorus in verschiedenen Krankheiten mit Nutzen innerlich gebraucht.“

„Daß bey 50 bis 100 Rthlr. Fiscalischer, und wenn der Uebertreter nicht des Vermögens ist, dem Befinden nach bey Vestungs- oder anderer Leibes-Strafe, sich Niemand unterstehen soll, die Salpeter-Sieder abzuhalten, von Abkratzung und Abholung der Salpeter-Erde von den Wänden, um die Höfe, Gärten, Wahrten und Aecker, noch von Grabung derselben in den Scheunen, Tassen, Schaaf- und anderen Ställen, oder was sie sonst zum Salpeter aufzuräumen dienlich finden, auf den Straßen, alten eingefallenen und unbewohnbaren Gebäuden, Brauer-Häusern und Creutz-Gängen, jedoch daß es bey diesen letzteren an Gottes-Dienst keine Hinderniß gebe, und noch weniger während dem selben geschehen darf, wie denn die Salpeter-Sieder nicht schuldig sein sollen, alle dergleichen Oerter, wo Salpeter befindlich ist, eher zu verlassen, bis selbige rein ausgegraben und abgekratzt worden, wogegen sich Niemand widersetzlich bezeigen, sondern Jedermann gehalten seyn soll, zu diesem Ende alle etwa zugemachte oder verschlossene Oerter ohne die geringste Widerrede zu eröffnen.“

Man hat danach den Eindruck, daß die Salpetersieder mitunter hartnäckige und nicht abzuweisende Besucher waren. Wer sich „unterstand“, sie und ihre duftenden Dunghaufen zu ignorieren, der bekam es mit dem Alten Fritz zu tun. Von jeher hatte die preußische Regierung Schwierigkeiten mit der Durchführung ihres Salpetermonopols. So heißt es in einem „Edict<sup>13)</sup>“, wegen des Salpeter-Grabens und Siedens, vom Montag nach Reminiscere 1583“:

„Wir Johans Georg, von Gottes Gnaden, Marggraff zu Brandenburgk, des Heyl. Roem. Reichs Ertz Cammerer vnd Churfürst, etc. Bekennen ond thun Kund offentlich: . . . . Zum vierden, Sollen auch die offgedachten Salpetersieder, vnd sonst jedermänniglich, wes Standes oder Wesens die sein, vnd sonderlich auch Kauffhändler vnd dergleichen, hiermit außdruecklich verwarnet sein, das Keiner er sey auch wer er wolle, einigen Salpeter, wie wenig oder viel dessen auch sein muede, so in vnsern Landen gegraben vnd gemacht wird, vns entfrembde, an sich keuffe, oder bringe, vnd wieder verkeuffe, vorhandele vnd vorpartire, oder auch aus vnsern Landen, heimlich oder offentlich vorschleiffe . . . . Welcher . . . dessen vberzeuget wird, sol andern zum abschew an seinem Leibe, oder sonst nach gelegenheit, von vns ohne einige Gnade, ernstlich gestraffet werden.“

Dieser Erlaß wendet sich gegen Leute, die wir heute als Salpeterschieber bezeichnen würden.

Und weiter: Salpeter Edict vom 15. August 1621.

„Von Gottes Gnaden, Wir George Wilhelm, Marggraff zu Brandenburg, des Heil. Römischen Reichs Ertz-Caemmerer und Churfürst . . . . thun hiermit kundt vnd zu wissen, welchergestalt das Salpeterwesen, in vnsern Landen eine Zeit lang hero in ein groß Abnehmen gerhaten, also, daß in vnsern Vestungen, fast wenig Salpeter inbracht worden, welches dann, wie wir befinden, meistens dahero erfolgt, daß die vom Adel, deren wohnhäuser ohnedessen befreyet, den Salpetersiedern, das Graben, auch in ihrer Vnterthanen Gehöften gewehret, vnd ihnen mit Abtreibung ihres Gesindes, vnd Außwerfung ihres Zeuges, mercklichen schaden zugefuegt, oder da sie es ihnen endtlich zugelassen, ein gewisses Pulver von ihnen gefordert vnd genommen, wie sich denn auch die in Städten vnd Doerffern ebenmäßig widersetzlich gemacht, vnd nicht allein das Graben nicht nachgeben wollen, sondern theils die Salpeter-Erde selbst außgraben, vnd hinweg führen lassen, zum theil auch, so bald sie vermerckt, das die Salpetersieder graben wollen, die Fluehre haeuffig mit wasser begossen, vnd die Erde dadurch verdorben, ja auch gedachte Fluehre

vnd Ställe mit Steinen pflastern, damit sie ihnen nicht aufgerissen werden doerfften, . . . . . Nachdem wir aber diesem allen zu begegnen, es eine hohe notturfft zu sein erachtet; Als haben wir zu mehrer fortstellung gedachtes Salpeterwesens ( . . . . damit wir zu einem vorrhat von Salpeter vnd Pulver kommen, vnd beydes auffn fall der noth, die doch GOTT der Allmechtige gnediglich zu aller Zeit verhueten vnd abwenden wolle, zu beschuetzung vnserer land vnd Leute zu gebrauchen haben moegen) daß ein jeder in denen Staedten vnd Doerffern . . . . Salpeter-Erde graben, davon Salpeter sieden, vnd denselben ohne einigen vnterschleiff, heimliche vereusserung vnd Partiererey in- oder ausser landes in unserer Veste Spandow richtig liefern sollen. . . . .“

Also auch hier der Kampf gegen die Schieber und gegen diejenigen, die sich der offenbar sehr lästigen Salpetersammlung widersetzen, wobei es auffällt, daß der Adel eine Vergünstigung genoß, von der in dem Edict Friedrichs des Großen nicht mehr die Rede ist. — Das war ein Stück der damaligen Kriegsindustrie.

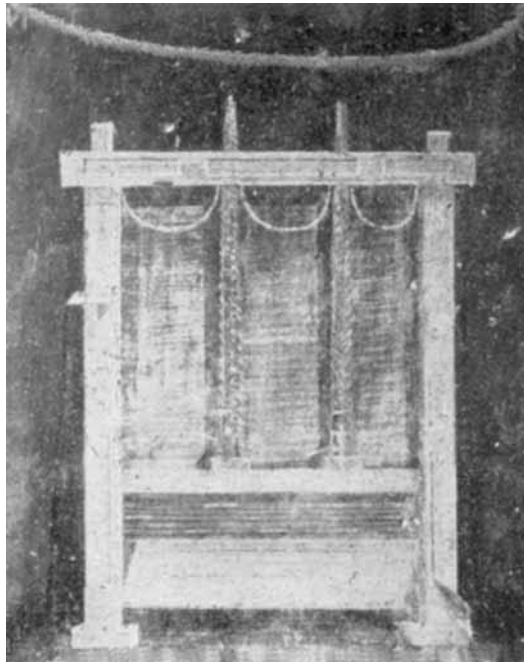


Abb. 4. Zeugpresse, Wandgemälde im Hause der Tuchwalker in Pompeji.

## Harn in alter und neuer Heilkunde.

In ein ganz anderes Gebiet kommen wir, wenn wir nach der Verwendung des Harnes in der Heilkunde fragen.

Die Verwendung des Harnes als Rohstoff für die pharmazeutisch-chemische Industrie hat neuerdings eine solche Bedeutung erlangt, daß die Abfassung einer Monographie über den Harn als Ausbau der leider zu wenig bearbeiteten Geschichte der Chemie erwünscht wäre. Reichliches Material dafür dürfte sich u. a. im Archiv des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg, finden. Da in dem vorliegenden Aufsatz nur einiges Wenige hierher Gehörige erwähnt werden kann, so werden hier einige der Schriften aufgeführt, von denen uns

der Leiter der Bibliothek des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg, Herr Prof. *Herwagen*, freundlichst Kenntnis gibt<sup>14)</sup>.

In der Volksmedizin spielt der Harn schon lange eine Rolle, und zwar zur Wundbehandlung. So besagt das Handwörterbuch des Deutschen Aberglaubens, Art. „Harn, harnen“ von *Bargheer* (Berlin und Leipzig, 1930/31, Sp. 1482): „Wunden werden mit Harn ausgewaschen, im 14. Jh. heißt es bereits: Eyne arstedi (Arzenei) der wunden. Geet (Gieß) dyner egenen nette (Nässe) dar wat yn.“<sup>15)</sup>

*Macquer* (a. a. O. 3, 21) sagt:

„Den Harn von gesunden braunhärigen Kühen haben einige französische Ärzte unter dem Namen Eau de mille fleurs, als ein auflösendes, zertheilendes und abführendes Mittel in verschiedenen Krankheiten innerlich nehmen lassen usw. Äußerlich wird auch der Harn zur Zertheilung von Quetschungen gebraucht.“

Man hat keinen Anlaß mehr, über derartige Dinge zu lächeln, denn in unserer Zeit ist bekanntlich im Harn schwangerer Frauen ein wichtiges Ausgangsmaterial für

<sup>14)</sup> Hs. 2176 (Nw. 930). 8<sup>o</sup>. Harn- u. Arznei-Büchlein. 00. (1400). — Hs. 6042 (Nw. 772). 8<sup>o</sup>: Starckenberg, dominus Ulricus de —, tractatus de urine. 1427. 12 Bll. — Hs. 34392<sup>o</sup> (Nw. 774) fol.: Savanarola, Mich., de urinis etc. PapHs 1477. 41 Bll. 2<sup>o</sup>. — Inc. 9661. 4<sup>o</sup> (Nw. 804) vrteil. (Harn!) Straßb. 1537. 4<sup>o</sup>. — Inc. 15302. 4<sup>o</sup> (Nw. 806) vrteil. (Harn!) Straßb. 1538. 4<sup>o</sup>. — Inc. 5849. 4<sup>o</sup> (Nw. 807). Secretbüchlein des Harns. Straßb. 1538. 4<sup>o</sup>. — Nw. 880. 8<sup>o</sup> Chymicus . . . mit Beyfügung eines Curiosen Urin-Büchleins. Dresden und Leipzig 1706. 8<sup>o</sup>.

<sup>15)</sup> Privatmitteilung von Dr. W. Artelt, Institut f. Gesch. d. Med. u. Naturw. Berlin NW 7.

<sup>13)</sup> Vierdten Theils des Corporis Constitutionum Marchicarum, zweyte Abteilung von Saltz-Salpeter-Bergwercks-Domänen . . . . Sachen. S. 57. Exemplar der Görlitz-Lübeck-Stiftung.

die pharmazeutisch-chemische Industrie gefunden worden<sup>16)</sup>, nachdem *Aschheim* in diesem Harn große Mengen von Follikel-hormon und von gonadotropem<sup>17)</sup> Hormon gefunden hat<sup>18)</sup>. Für diese Hormone lag bereits vorher ein großes therapeutisches Interesse vor. Man hatte das Follikelhormon aus tierischen Eierstöcken und Placenten dargestellt. In 1 kg dieser Ausgangsmaterialien ist jedoch nur  $\frac{1}{10}$  der Einheitenmenge enthalten, die im Harn schwangerer Frauen gegen Ende der Gravidität zu finden ist. 20000 bis 30000 M. E. (Mäuse-Einheiten) Follikelhormon, welche etwa 30000 bis 50000 i. E. (internationalen Einheiten) entsprechen, befinden sich gegen Ende der Gravidität im Harn schwangerer Frauen. Diese Wirksamkeit beruht nicht auf dem Vorkommen einer einzigen Substanz, sondern eines Gemisches von östrogen wirk-samen Substanzen, von denen die wichtigsten Östron und dessen Hydrat Östriol sind. Gewichtsmäßig sind einige Milligramme dieser Substanzen im Liter Harn enthalten.

Das zweite im Harn schwangerer Frauen vorkommende Hormon ist ein gonadotropes, welches von *Zondek* als Prolan bezeichnet wurde<sup>19)</sup>. Früher hielt man es für iden-tisch mit dem gonadotropen Hormon des Hypophysenvorder-lappens, da es die gleichen Wirkungen hat. Spätere Unter-suchungen ergaben jedoch, daß es während der Schwanger-schaft von der Placenta erzeugt wird. Es weist einige Unterschiede im Vergleich mit Hypophysenvorderlappen-hormon auf, doch ist diese Frage wissenschaftlich noch keineswegs geklärt. Dieses Hormon, welches jetzt haupt-sächlich als Prolan bezeichnet wird, wird besonders zu Beginn der Schwangerschaft in großen Mengen ausgeschie-den, und zwar bis zu 15000 R. E. (Ratten-Einheiten) im Liter; später nimmt diese Menge ab. Für die technische Darstellung steht nur Harn aus den letzten Schwanger-schaftswochen zur Verfügung; die Sammlung ist nur in Gebärkliniken möglich, in welche die Frauen erst am Ende der Schwangerschaft aufgenommen werden, man muß sich darum mit einem Gehalt von 3000 bis 5000 R. E. pro Liter Harn begnügen.

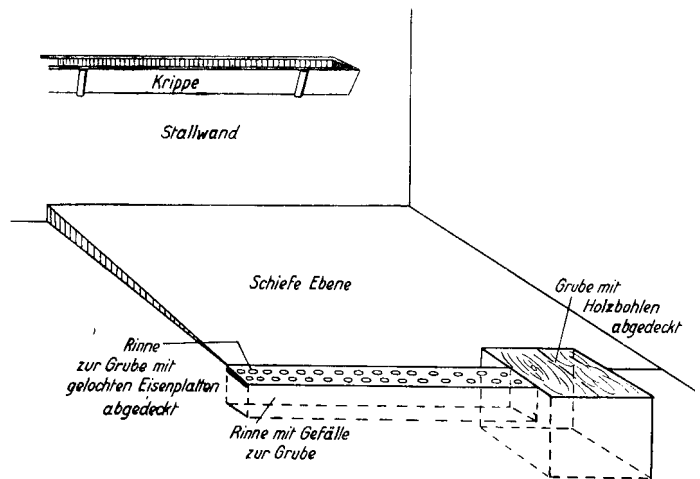
Das Vorkommen dieser Hormone im Frauenharn wurde auch dazu benutzt, um die Schwangerschaft zu diagnostizieren. Bei Versuchen, eine ähnliche Schwanger-schaftsdiagnose beim Pferde anzuwenden, entdeckten *Küst* und *Grawert*, daß die gravide Stute zwar nur sehr geringe Mengen an gonadotropem Hormon, jedoch sehr beträcht-liche Mengen an Follikelhormon ausscheidet. *Küst* und *Grawert* konnten darauf eine Schwangerschaftsdiagnose auf-bauen, besonders, da sie weiterhin feststellten, daß im Ver-laufe der Gravidität eine dauernde starke Steigerung der Hormonausscheidung stattfindet, und zwar bei der Stute hauptsächlich im 5. bis 8. Trächtigkeitsmonat. In dieser Zeit sind bis zu 300000 M. E. = 500000 i. E. im Liter Harn enthalten. Auch in diesem Fall beruht der Hauptteil der östrogenen Wirksamkeit auf dem Vorkommen von Östron, von dem bis zu 30 mg im Liter Harn enthalten sein können. Das Hormonhydrat Östriol, welches im menschlichen Schwangerenharn in recht beträchtlichen Mengen vorkommt, ist im Stutenharn nicht oder nur in Spuren enthalten. Dafür kommt eine Reihe nahe verwandter anderer Stoffe vor (*Equilin*, *Equilenin*, *Hippulin*), deren Isolierung und Konstitutionsaufklärung wir besonders *Girard* verdanken.

Zur Sammlung von Pferdeharn versendet die Firma *Schering-Kahlbaum A. G.* eine Anleitung, welche so charak-teristisch für den Harn als Rohstoff ist, daß sie hier wörtlich wiedergegeben werden soll:

#### „Betrifft: Sammlung von Harn trächtiger Stuten.“

Bei der Harnsammlung ist es unbedingt nötig, daß die trächtigen Stuten in Stallungen für sich stehen, damit keine Vermengung des Harns dieser Stuten mit dem von anderen Pferden erfolgt. Ferner ist erforderlich, daß die trächtigen Stuten im Stall auf sogenannter Streu (Stroh) stehen, denn durch diese Streu sickert der Harn hindurch. Ist als „Streu“ Torfmull vorhanden, so ist die Sammlung aussichtslos, da Torfmull den Harn restlos aufsaugt.

Das Auffangen des Harns geschah bisher am besten in der Weise, daß in dem Teil des Stalles, wo die trächtigen Stuten stehen, durch Verwendung von Zement usw. eine schiefe Ebene angelegt wurde,



von welcher der Harn abfließt. Der Abfluß erfolgt in eine Rinne mit leichtem Gefälle, die in ein Gully (Grube) mündet (s. Zeichnung). Aus diesem Gully wird der gesammelte Harn in 50-Liter-Kannen abgefüllt, die wir zur Verfügung stellen.

Die Kosten für die notwendigen kleinen Umänderungen in den Ställen tragen wir und verpflichten uns auch, bei etwaigem Abschluß der Harnsammlung den früheren Zustand in den Ställen auf unsere Kosten wiederherstellen zu lassen.

Mit der Harnsammlung darf erst dann begonnen werden, wenn die Stuten volle 5 Monate trächtig sind, sich also im 6. Monat der Trächtigkeit befinden. — Vier Wochen vor dem Abfohlen der einzelnen Stuten muß mit der Harnsammlung aufgehört werden.

Wir zahlen an die Sammler pro Liter Harn trächtiger Stuten 6 Pfennig. Eine Bezahlung erfolgt jedoch nur für solchen Harn, der sich bei der hier vorgenommenen Prüfung als vollwertig erwiesen hat.“

*Liebigs* drastischer Ausdruck hat sich also bewahrheitet. Noch merkwürdiger aber ist, daß andere, viel ältere Aus-sprüche bestätigt worden sind. In dem „Papyrus Bero-linensis“, welcher im Jahre 1350 vor Christi Geburt verfaßt worden ist, findet sich folgende Stelle<sup>20)</sup>:

„Erkennungsmittel, ob eine Frau gebiert oder nicht gebiert. Gerste und Weizen; die Frau befeuchte sie mit ihrem Harn täglich (und tue sie) wie Datteln (oder) wie Backwerk in zwei Beutel; wenn sie keimen, so wird sie gebären; wenn die Gerste keimt, so wird es ein Knabe; wenn der Weizen keimt, so wird es ein Mädchen; wenn sie nicht keimen, so gebiert sie nicht.“

Eine ähnliche Angabe finden wir 3000 Jahre später. In der 1697 erschienenen „heylsamen Drecksapotheke“ heißt es: „Mache zwei Gruben in die Erde, wirff in eine Gersten und in die andere Weizen, in beyde erfolgt giesse den Urin der Schwangeren und bedecke sie wieder mit Erden; schosst der Weizen eh auff als die Gersten, so wird ein Sohn, kömmt aber die Gerste ehe empor, so hast Du eine Tochter zu gewarten.“

In dem Buche von *Albertus Magnus* „De Secretis mulierum“ (Amsterdamer Ausgabe von 1648) heißt es auf S. 103 in „Cap. VIII, De signis an vir vel foemina sit in utero“: „Aliud (signum) si tale lac mulieris impregnatae, vel gutta sanguinis ipsius a dextro latere extracta ponatur ad fontem clarum, vel ad urinam ejus, si petit fundum directe, hoc est, perpendiculariter, signum est masculi.

<sup>16)</sup> *Wadehn*, diese Ztschr. 47, 559 [1934].

<sup>17)</sup> Gonaden = Keimdrüsen.

<sup>18)</sup> *Aschheim*, Die Schwangerschaftsdiagnose aus Harn, Berlin 1933.

<sup>19)</sup> Vgl. diese Ztschr. 45, 134, 654 [1932], 47, 563 [1934].

<sup>20)</sup> Pap. Berlin. 3038, Rs. 2, 2—5 (= Nr. 199 ed. *Wreszinski*, Leipzig 1908, bei J. C. Hinrichs. Vgl. *H. Grassow*, Münch. med. Wschr. 82, 1005 [1935].



Si vero supernataverit, signum foemellae erit.“ Hier wird also das spezifische Gewicht von Körperflüssigkeiten herangezogen. Mag uns das noch so unbewiesen erscheinen, so ist es dennoch auffallend, daß auch dabei wieder der Harn eine Rolle spielt.

Diese alten Autoren waren also nicht so dumm, wie sie für uns aussahen, bevor die Sexualhormone entdeckt wurden. Sie hatten ganz richtig beobachtet, daß es mit dem Harn der Schwangeren seine besondere Bewandnis hat.

Wenn auch fraglich ist, ob man das Geschlecht des zu erwartenden Kindes vorausbestimmen kann, so hat sich doch die auf der Wirkung der Hormone beruhende Schwangerschaftsdiagnose bewährt. Hierin, wie in den bekannten Versuchen von *Schoeller* und *Goebel*, welche fanden, daß Östrushormon (Progynon), nach *Butenandt* aus dem Harn schwangerer Frauen gewonnen, das Wachstum von Pflanzen beschleunigt, liegt eine erstaunliche Bestätigung uralter Weisheit. [A. 33.]

## Aluminogel, dessen Herstellung und Eigenschaften.

Von Dr.-Ing. H. BRÜCKNER und Dipl.-Ing. L. HIRTH.

Mitteilung aus dem Gasinstitut an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 24. April 1936.)

Für die Trocknung von Luft oder anderen Gasen mit festen Adsorptionsmitteln hat bisher fast ausschließlich amorphe hydrationsfähige Kieselsäure (Kieselsäuregel) Anwendung gefunden. Sonstige feste Adsorbentien für Wasserdampf mit gleichem Trocknungswirkungsgrad sind bisher nicht zugänglich gewesen, wenn auch in der Patentliteratur verschiedene Hinweise für die Verwendbarkeit von Aluminiumoxyd enthaltenden Produkten, wie von entwässertem Bauxit, Ton und ähnlichen Erden zu finden sind. Nähere Mitteilungen über die Brauchbarkeit derartiger Stoffe, die sie dem Kieselsäuregel gleichwertig machen, sind jedoch nicht bekanntgeworden.

Gefälltes Aluminiumhydroxyd, zu festen Stücken gepreßt und in dieser Form auf Dunkelrotglut (500–600°) erhitzt, ist als Trockenmittel von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden. Ein Activated Alumina, als „neues Adsorptionsmittel“ für die Industrie, wird auch von der Aluminium Company of America zur Trocknung, Reinigung, Teiladsorption von Gasen, zur Entwässerung und Reinigung von Flüssigkeiten, als Kontakt und Kontaktträger mit den verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten angeboten.

### Herstellung von Aluminogel.

Die Herstellung von aktivem Aluminiumoxydhydrat kann durch Ausfällen aus Aluminiumchlorid- oder Aluminiumsulfatlösungen mit Ammoniak, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen des Hydroxyds erfolgen. Man erhält so jedoch i. allg. ein Oxydhydrat, dessen Kristalle im trockenen Filterkuchen nur lose zusammenhängen. Durch Pressen auf etwa 50–100 at kann dieses Oxydhydrat in Formlinge gebracht werden, die zur Gastrocknung geeignet sind.

In der vorliegenden Arbeit wird nunmehr über ein Verfahren berichtet, unter welchen Fällungsbedingungen man das Aluminiumoxydhydrat in einer kolloiden Form ausfällen kann, so daß das getrocknete Gel eine glasige harte Struktur ähnlich dem Kieselsäuregel aufweist. Ein so hergestelltes Gel hat vor dem gepreßten Produkt den Vorzug einer größeren Zahl engerer Poren und einer größeren aktiven Oberfläche. Beim Ausfällen des Oxydhydrates aus Aluminiumsalzlösungen verschiedener Konzentration mit steigendem Ammoniaküberschuß ergab sich als obere Grenzkonzentration an Aluminiumionen etwa 2%, unabhängig davon, ob die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze erfolgt. Ferner ist ein Überschuß von etwa 25% Ammoniak erforderlich. Nach Absitzen des Niederschlages wird dieser baldmöglichst durch mehrmalige Dekantation ausgewaschen, auf einer Nutsche abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet, um eine Alterung und damit ein Kristallinwerden des Gels zu vermeiden.

Fällt man mit kleinerem Ammoniaküberschuß oder verwendet man zur Fällung eine konzentriertere Salzlösung,

dann schließt das amorphe Gel — je nach der Abweichung von obigen Fällungsbedingungen — mehr oder weniger zahlreiche Oxydhydratkriställchen ein, wodurch die Festigkeit des vollständig getrockneten Gels stark vermindert wird. Zum Auswaschen verwendet man wegen der besseren Löslichkeit der Ammoniumsalze heißes Wasser, außerdem wird dadurch die Filtrationsgeschwindigkeit stark heraufgesetzt.

Um ein zu starkes Zerspringen des Filterkuchens beim Trocknen zu verhindern, muß langsam bei nur wenig erhöhter Temperatur getrocknet werden. Die Trocknungsdauer läßt sich wesentlich verkürzen, wenn man das ausgewaschene Koagulat mit Methanol oder Äthanol zwecks Austausch der Restnässe nachwäscht.

Das auf diese Weise erhaltene Aluminogel ist glasartig, ziemlich durchsichtig, hart, gegen Abrieb außerordentlich beständig und kann infolge seiner Sprödigkeit leicht in jede gewünschte Körnung zerkleinert werden. Das Schüttgewicht von auf 2–3 mm gekörntem, bei 300° getrocknetem (aktiviertem) Aluminogel beträgt 750 kg/m<sup>3</sup>, von Kieselsäuregel etwa 550 kg/m<sup>3</sup>.

Nach vollständiger Abtrocknung werden sowohl die kristallinen Preßlinge als auch das amorphe Aluminogel zur Befreiung von dem größten Teil des Hydratwassers durch etwa dreistündiges Erhitzen auf 200–600° aktiviert.

Es ist somit möglich, durch Einhaltung der obigen Reaktionsbedingungen ein vollkommen amorphes Aluminiumoxydhydrat zu erhalten, während das bisher bekannte körnige Aluminiumoxydhydrat, wie es auch beim Bauxitaufschluß erhalten wird, kristalline Struktur ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) aufweist. Durch Erhitzen bis etwa 800° wird die Struktur des amorphen Gels oder des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht verändert, sondern nur der größte Teil des chemisch als Hydrat gebundenen Wassers abgespalten. Bei Temperaturen über 800° werden das amorphe Oxydhydrat sowie das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  allmählich, vollständig bei 1200°, in inaktives (totgebranntes)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) umgewandelt, das daraufhin vollkommen wasserfrei ist und beim Stehen an der Luft gewichtskonstant bleibt. Die Wasseraufnahme des entwässerten Gels erfolgt nach *J. N. Frers*<sup>2)</sup> rein adsorptiv, es tritt dabei keine Hydratation ein; diese wird erst durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf etwa 200° erreicht.

### Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen von Aluminogel für Wasserdampf aus ruhendem Gas (Luft).

Zum Vergleich der Trockenwirkung des amorphen Aluminogels mit kristallinen Preßlingen und anderen bekannten Trockenmitteln, sowie zur Feststellung des Einflusses der Aktivierungstemperatur auf die Trockenwirkung wurden bei verschiedenen Temperaturen aktivierte Proben von 5 g in einem geschlossenen Raum bei 20° dem Wasserdampfdruck einer 10%igen Schwefelsäure (diese entspricht einer Dampfdruckerniedrigung des Wassers von

<sup>1)</sup> D. R. P. 405 238.

<sup>2)</sup> Z. analyt. Chem. 95, 113 [1933].