

Man unterscheidet ferner eine sehr grosse Menge indifferenten, nicht krystallisirbarer, meistens gefärbter Substanzen, die durch ihren Geschmack, ihr Verhalten zu Wasser, Alkohol und Aether (je nachdem sie in diesen Flüssigkeiten auflöslich sind oder nicht, und je nach der Menge, in welcher sie darin auflöslich sind), ihr Verhalten zu verschiedenen Reagentien, wie Säuren, Salzbasen, Metallsalzen, Galläpfelaufguss u. s. f. charakterisirt sind. Da jedoch das Gefärbtseyn dieser Substanzen, so wie ihr Mangel an Krystallisationsfähigkeit Zweifel hinsichtlich ihrer Reinheit erweckt, so glaube ich die meisten dieser Substanzen hier ganz unerwähnt lassen zu dürfen, da sie überhaupt die Chemie wenig interessiren und mehr dem Gebiet der *Materia medica* anheimfallen, wie man denn auch wirklich solche Substanzen hauptsächlich dann als eigenthümliche herauszuheben sich veranlasst gefunden hat, wenn sie sich durch eine besondere Wirkung auf den thierischen Organismus auszeichnen. Eine Substanz solcher Art, der sogenannte *Extractivstoff*, darf jedoch nicht mit Stillschweigen übergangen werden.

Extractivstoff.

Alle Pflanzen enthalten einen Stoff, der im Wasser und Alkohol zugleich löslich ist, und der früher mit dem Namen *Materia hermaphrodita* oder *saponacea* bezeichnet wurde. Vauquelin nannte diesen Stoff *Extractivstoff*, weil er in den sogenannten Pflanzenextracten sich findet, die man erhält, wenn man getrocknete Pflanzen mit warmem Wasser auszieht oder mit Wasser auskocht, oder frische Pflanzen auspresst, und die erhaltenen Flüssigkeiten abdampft. Ein Stoff muss, wenn er den Namen *Extractivstoff* erhalten soll, nach Vauquelin folgende Eigenschaften besitzen. Er ist nicht flüchtig, nach Umständen farblos oder gefärbt, erscheint gewöhnlich dunkel gefärbt, nicht krystallisirbar, im

Wasser und wässrigem Alkohol löslich, unlöslich in wasserfreiem Alkohol, Aether und Oelen. Besonders aber ist er charakterisirt durch sein Verhalten zum Sauerstoffgas. Ein farbloser Pflanzensaft, der Extractivstoff enthält, wird beim Abdampfen zuerst gelb, dann gelbbraun, zuletzt dunkelbraun. — Diese Farbenveränderung soll nach Saussure darin begründet seyn, dass Sauerstoffgas aus der Luft absorbiert und ein diesem gleiches Volumen kohlen-saures Gas entwickelt wird. Hierdurch würde nun aber das Gefärbtwerden der Substanz nicht erklärt werden, indem man vielmehr umgekehrt erwarten sollte, dass eine gefärbte Substanz durch Verlust von Kohle weniger gefärbt würde; nach Saussure bildet sich aber zugleich aus einem Theil Wasserstoff und Sauerstoff der organischen Substanz selbst Wasser, so dass am Ende doch, ungeachtet des durch die Bildung von Kohlensäure herbeigeführten Verlustes von Kohlenstoff, ein relativer Ueberschuss von Kohle bleibt, womit Färbung gegeben ist. — Während sich auf diese Weise die anfangs farblose Flüssigkeit beim Abdampfen färbt, trübt sie sich durch Ausscheidung eines braunen Pulvers; dampft man sie dann zur Extract-Consistenz ab, so wird dieses wieder klar, braun, durchscheinend, setzt aber beim Wiederauflösen in Wasser eine grosse Menge jener braunen Substanz ab, die jetzt sehr wenig in Wasser und Alkohol, dagegen leicht in wässrigem kaustischem und auch in kohlen-saurem Kali löslich ist, und daraus durch Säuren gefällt wird. — Diese braune Substanz hat man, weil sie sich unter dem Einfluss der Luft erzeugt, *oxydirten Extractivstoff* genannt; diese Benennung ist jedoch falsch, wenn die Angabe von Saussure richtig ist, denn die farblose Substanz nimmt, indem sie sich färbt und im Wasser unlöslich wird, keinen Sauerstoff aus der Luft auf, sondern tritt vielmehr einen Theil ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs an den Sauerstoff der Luft ab, um damit Kohlensäure und Wasser zu bilden. Berzelius nennt daher diese beim Abdampfen sich ausscheidende und ihre Leichtlöslichkeit, besonders im Wasser, verlierende Substanz der Extracte *Absatz (Apoikema)*.

Wenn man ein Extract so lange mit Wasser verdünnt, als es sich trübt, so zeigen sich beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit die erwähnten Erscheinungen, d. h. Absatz einer braunen, im Wasser wenig löslichen Substanz, von Neuem, und dieses wiederholt sich so oft, bis am Ende alle extractive Materie sich ausgeschieden hat und nichts mehr in der Flüssigkeit gelöst bleibt, als solche Substanzen, die, wie z. B. Gummi, Zucker u. s. f., unfähig sind, eine solche Veränderung zu erleiden, ungeachtet auch sie vielleicht eine Veränderung, nur von anderer Art, bei diesen wiederholten Abdampfungen erleiden können.

Wenn man den Extractivstoff auf die Weise darstellt, dass man eine Pflanze mit Wasser auszieht, abdampft, den Rückstand mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung wieder abdampft, so erhält man natürlich sehr verschiedenartige Gemenge, indem nicht nur verschiedene wohl charakterisirte Substanzen im Wasser und Alkohol zugleich löslich sind, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten, welche nur durch die ihnen beigemengten Substanzen ihre Krystallisationsfähigkeit verlieren, sondern auch manche, für sich im Alkohol unlösliche oder doch wenig lösliche organische Verbindungen, wie Gummi und diesem analoge Substanzen, durch Hülfe anderer im Alkohol löslich werden können.

Durch die Einführung des Wortes Extractivstoff in die Chemie hatte man ein sehr bequemes Auskunftsmittel erhalten, verschiedene Substanzen, die man nicht näher charakterisiren konnte, doch wenigstens zu taufen; aber dieser Name hat der Wissenschaft keinen Nutzen gebracht, denn man begnügte sich in einer gewissen Periode nur zu gerne mit einer höchst unvollkommenen Untersuchung einer Pflanze, wenn man für die vielen im Wasser und wässrigen Alkohol zugleich löslichen Substanzen, die sich beim Abdampfen färben, trüben u. s. f., einen Namen gefunden hatte, und überhob sich der Mühe, den Versuch zu machen, diese gemengten Substanzen weiter zu zerle-

gen. Bald sah man sich daher genöthigt, verschiedene Arten des Extractivstoffs anzunehmen, namentlich einen *färbenden, gerbenden, süßsen, gummigen, kratzenden, narcotischen, bitteren*, wobei also offenbar die verschiedenartigsten Substanzen, wenn sie nur im Wasser und wässrigen Alkohol zugleich auflöslich waren und einen Stoff enthielten, dessen Lösung im Wasser beim Abdampfen an der Luft sich trübte u. s. f., unter der gemeinschaftlichen Benennung *Extractivstoff* zusammengeworfen wurden.

So bleibt also für die verschiedenen Arten des Extractivstoffs am Ende keine andere gemeinschaftliche Eigenschaft mehr übrig, als die, dass sie alle einen Stoff enthalten, dessen wässrige Lösung beim Abdampfen an der Luft braun wird und ein braunes, schwerlösliches Pulver absetzt, mit einem Wort, einen Absatz bildet. Dieser Absatz ist aber ein Product der Zersetzung, und es ist erst noch die Frage, ob die Natur dieses aus verschiedenen Arten des Extractivstoffs sich bildenden Absatzes immer die gleiche ist. Wenn der Absatz aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren niedergeschlagen wird, so fällt er in Verbindung mit einem Theil der Säure nieder und erhält die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Es ist möglich, dass die Verschiedenheiten, welche die Absatzmaterie zeigt, davon herühren, dass sie in Verbindung mit verschiedenen Säuren oder mit verschiedenen unzersetzten Stoffen, die sich in verschiedenen Extracten befinden, niederfällt: so werden z. B. Eisensalze von der Absatzmaterie des Galläpfelextracts schwarz, des Chinaextracts grün gefärbt; aber entschieden ist es nicht, ob die Absatzmaterie, wenn sie rein wäre, immer auch dieselbe Zusammensetzung haben würde. Grosse Aehnlichkeit hat die Absatzmaterie mit dem sogenannten *Moder* (*Humussäure, Ullmin*), der sich beim Verwesen verschiedener organischer Verbindungen, namentlich der Holzfaser, bildet.

Gerbstoff.

Synon. Gerbesäure, Tannin, principium adstringens.

Eine sehr gut charakterisirte, durch merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnete Substanz, welche, neben entschie-

den sauren Charakteren, alle wesentliche Eigenschaften besitzt, die dem Extractivstoff beigelegt werden, ist der *Gerbstoff*.

Der Gerbstoff findet sich vorzüglich in den perennirenden Pflanzen, und ich begnüge mich hier, die wichtigsten Pflanzensubstanzen anzugeben, welche Gerbstoff enthalten: Galläpfel, Eichenrinde und eine Menge anderer Rinden; Eichenblätter, Blätter von Arbutusarten u. s. f.; alle diese enthalten diejenige Varietät des Gerbstoffs, welche Eisenoxydsalze *schwarzblau* färbt. — Unter die Substanzen, welche diejenige Varietät des Gerbstoffs enthalten, welche die Eisenoxydsalze mit *grüner* Farbe fällt, gehören das Katchu, das Kinogummi, die Chinarinden u. s. f. — Es ist übrigens wahrscheinlich, dass der eisenbläuende und der eisengrünende Gerbstoff sehr wesentlich von einander verschieden sind, es ist sogar möglich, dass der in verschiedenen Pflanzen vorkommende eisenbläuende Gerbstoff nicht immer identisch ist mit dem Gerbstoff der Galläpfel, mit dessen Untersuchung man sich bis jetzt vorzugsweise beschäftigt hat.

Darstellung des Gerbstoffs aus den Galläpfeln. Es gibt wohl kaum einen Pflanzenstoff, für dessen Darstellung so viele verschiedene Methoden angegeben worden sind, wie für die des Gerbstoffs. Früher hatte man denselben nicht nur als eine nicht krystallisirte, sondern auch als eine braun gefärbte, durchscheinende Substanz erhalten. Berzelius erhielt denselben zuerst, zwar ebenfalls nicht krystallisirt, aber doch farblos oder nur blassgelb gefärbt und durchsichtig. Die von ihm angewandten Methoden bestehen im Wesentlichen darin, dass man das Galläpfelpulver mit heissem Wasser auszieht, durch Schwefelsäure färbende Materie fällt, und hierauf den Gerbstoff entweder durch mehr Schwefelsäure als schwefelsauren Gerbstoff, oder durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Ammoniak als Gerbstoff-Kali oder Ammoniak niederschlägt. Der schwefelsaure Gerbstoff

wird durch kohlenaures Bleioxyd zersetzt, wobei, unter Entwicklung von Kohlensäure, schwefelsaures Bleioxyd sich bildet, und im Wasser zu lösender Gerbstoff frei wird; das Gerbstoff-Kali oder Ammoniak wird in Essigsäure gelöst, filtrirt, durch Bleiessig niedergeschlagen und das im Wasser vertheilte Gerbstoffbleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt u. s. f. Die wässerigen Gerbstofflösungen müssen im luftleeren Raum abgedampft werden.

Die beste Methode, den reinen Gerbstoff darzustellen, scheint jedoch die von *Pelouze* angegebene zu seyn. Der Apparat besteht in einem gläsernen Trichter mit sehr langer Röhre; der obere weite Theil dieses Trichters ist in der Mitte bauchig und nach oben verengt, so dass die Oeffnung mit einem Kork zugemacht werden kann. Den unteren Theil der langen Röhre, der in eine enge, offene Spitze endet, verstopft man mittelst eines lockeren Dochts von Baumwolle, befestigt ihn in einen Kork, mit dem man dann eine gewöhnliche Flasche verschliesst. Man füllt hierauf den Trichter zur Hälfte mit feinem Galläpfelpulver an, das man schwach zusammenpresst, füllt ihn dann mit gewöhnlichem Schwefeläther ganz auf, verschliesst die obere Oeffnung des Trichters mit einem Kork und überlässt so den unvollkommen verschlossenen Apparat sich selbst. — Den andern Tag findet man in der Flasche zwei wohl geschiedene Schichten: die obere ist sehr leicht und sehr flüssig, die untere sehr schwer, von einer schwachen Ambrafarbe, syrupartig. Man fährt fort, so lange Aether auf die Galläpfel zu giessen, bis die dicke, schwere Schicht in der Flasche sich nicht mehr vermehrt; dann giesst man die beiden Flüssigkeiten in einen hohen Trichter, dessen Spitze mit dem Finger verschlossen wird und lässt jetzt, nachdem sich beide Schichten wieder gebildet haben, die schwerere Flüssigkeit in eine Porzellanschale ausfliessen. Die leichte besteht grösstentheils

aus Aether, der durch Destillation wieder gewonnen wird, Wasser, etwas Gallussäure und wenig Gerbstoff.

Die schwere, syrupartige Flüssigkeit, welche den Gerbstoff enthält, wird in der Schale mehrmals mit Aether abgewaschen, und zuletzt in einen Trockenofen oder unter die Luftpumpe gebracht. Die Masse bläht sich, unter Entwicklung von Aether- und Wasserdämpfen, heftig auf und hinterlässt einen porösen, schwammigen, sehr glänzenden, wie krystallinischen, zuweilen farblosen, meistens aber schwach gelblichen Rückstand, der reiner Gerbstoff, von einem höchst zusammenziehenden, nicht bitteren Geschmack, ist. — 100 Th. Galläpfel geben 35 — 40 Th. reinen Gerbstoff.

Pelouze gibt an, dass man keinen Gerbstoff erhalte, wenn man sich statt des gewöhnlichen, wasserhaltigen Aethers eines wasserfreien Aethers bediene, und die Galläpfel vorher vollkommen austrockne. Auf der andern Seite bemerkten Liebig und Geiger, dass der mittelst der Realschen Presse erhaltene ätherische Auszug sehr wenig von der dicken syrupartigen Lösung des Gerbstoffs absetzte, dass aber, sobald er mit Zusatz von etwas Wasser geschüttelt wurde, sich sogleich zwei Schichten bildeten, von denen die untere, schwere Schicht eine concentrirte, kaum blass gefärbte Auflösung von reinem Gerbstoff war. Diesemnach scheint es, als ob der Gerbstoff in dem wasserfreien Zustand, wie er in den Galläpfeln enthalten ist, von gewöhnlichem Aether aufgelöst werde, aber diese Auflöslichkeit sogleich verliere, sobald er sich mit Wasser verbinden kann.

Eigenschaften des reinen Gerbstoffs.

Der reine Gerbstoff stellt eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, geruchlose, höchst zusammenziehend schmeckende, nicht krystallisirbare, an der Luft nicht feucht werdende Substanz dar, die Lacmus stark röthet, aus wässrigen kohlensauren Alkalien die Kohlensäure austreibt und die meisten Auflösungen der schweren Metalloxyde als gerbstoffsaure Salze niederschlägt. Der Gerbstoff besitzt mithin die Eigenschaften einer Säure, daher man ihn auch *Gerbe-*

säure, *Tanninsäure* genannt hat. Er löst sich in Wasser und auch in Alkohol und Aether, jedoch in viel geringerer Menge als in Wasser. Die wässrige Lösung ist farblos, schäumt beim Schütteln, und wird durch mehrere Salze, insofern sie das zur Lösung dienende Wasser entziehen, gefällt. *Wird eine sehr verdünnte wässrige Lösung des Gerbstoffs der Luft ausgesetzt, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit, und lässt eine etwas grau gefärbte krystallinische Substanz fallen, die hauptsächlich aus Gallussäure besteht, welche man durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle rein erhält. Hierbei wird Sauerstoffgas absorbirt und ein demselben gleiches Volumen kohlen-saures Gas gebildet.*

Wird Gerbstoff bis auf 210°—215° erhitzt, so zersetzt er sich in Kohlensäure, Pyrogallussäure und Metallgallussäure.

Eine wässrige Lösung des Gerbstoffs wird durch die meisten stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Salzsäure u. s. f. in weissen Flocken gefällt. Der Niederschlag, der eine Verbindung von Gerbstoff mit Säure ist, löst sich leicht in reinem Wasser, nicht aber in solchem, welches eine gewisse Menge der fällenden Säure enthält. Die meisten vegetabilischen Säuren, so wie Oxalsäure, verändern die Auflösung des Gerbstoffs nicht. Salpetersäure zersetzt den Gerbstoff in der Hitze mit Heftigkeit unter Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen und Bildung von viel Oxalsäure.

Mit Alkalien bildet der Gerbstoff Verbindungen, die im Wasser schwerlöslich sind, die sich aber, wenn das Alkali Ammoniak, Kali oder Natron ist, in überschüssigem Alkali leicht lösen, und den thierischen Leim erst bei Zusatz von Säure fallen. Baryt, Strontian, Kalk bilden mit Gerbstoff unlösliche, basische Verbindungen; entfernt man einen Theil der Basis durch Schwefelsäure oder Oxalsäure,

so löst sich eine Verbindung von überschüssigem Gerbstoff mit Basis in Wasser auf.

Die Hydrate der Erden bilden mit Gerbstoff eine unlösliche, in überschüssigem wässrigem Gerbstoff lösliche Verbindung.

Die meisten schweren Metalloxyde werden aus ihren Auflösungen durch wässrigen Gerbstoff niedergeschlagen, wobei das Oxyd mit Gerbstoff eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung bildet, die sich jedoch in überschüssiger stärkerer Säure, oft auch in überschüssiger Metallsalzlösung löst, während die mit dem Metalloxyd verbunden gewesene Säure mit etwas Gerbstoff vereinigt gelöst bleibt. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Gerbstoffs zu den Eisensalzen. *In Eisenoxydsalzen bewirkt der Gerbstoff keine Veränderung; nur bei grosser Concentration entsteht ein weisses gallertartiges Magma, das sich bei Zusatz von Wasser wieder löst. Eisenoxydsalze bilden mit Gerbstoff bei grosser Verdünnung eine dunkelblaue, durchsichtige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, unter Absatz dunkler Flocken, dunkelgrün wird, ohne etwas fallen zu lassen.* Die blauschwarze Färbung geht schnell in Braungrün, Olivengrün, dann Grünbraun über, und durch Zusatz von stärkeren Säuren, namentlich von Weinsäure, in Grün, durch Zusatz von Alkalien in Roth; bei grösserer Concentration fällt der Gerbstoff, so wie der Galläpfelauguss, Eisenoxydsalze blauschwarz. Mit mehreren organischen Substanzen, wie Eiweiss, Kleber, Stärkmehl, bildet der Gerbstoff unlösliche Verbindungen. Das Verhalten des Gerbstoffs zum *thierischen Leim* ist für denselben ebenfalls sehr bezeichnend. Giesst man Gerbstoffauflösung in eine überschüssige Lösung von thierischem Leim, so entsteht ein weisser, undurchsichtiger Niederschlag, welcher, besonders in der Wärme, in der darüber befindlichen Flüssigkeit löslich ist; bei Ueberschuss von Gerbstoff dagegen löst sich

der Niederschlag nicht auf, sondern vereinigt sich zu einer graulichen, sehr elastischen, hornartigen Masse. Die filtrirte Flüssigkeit bringt in beiden Fällen in Eisenoxydsalzen eine tiefblaue Färbung hervor, woraus erhellt, dass der in überschüssiger Leimauflösung hervorgebrachte Niederschlag nicht ganz unlöslich ist. — Der thierische Leim wird, wie wir später sehen werden, durch Kochen gewisser thierischer Substanzen mit Wasser erhalten, und man war längst der Ansicht, dass die thierische Substanz, indem sie sich in Leim verwandelt, eine Aenderung erleide. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch das Verhalten des Gerbstoffs zu der Substanz, welche thierischen Leim beim Kochen mit Wasser liefert, einerseits, und zu dem fertigen Leim andererseits erwiesen. Wird nemlich eine Gerbstofflösung mit einem Stück durch Kalk enthaarter Haut (so wie man sie in die Gruben mit Lohe bringt, um sie in Leder zu verwandeln) zusammengebracht und von Zeit zu Zeit geschüttelt, so wird er, wenn er rein ist, von dem Stück Haut so vollkommen aufgenommen, dass die abfiltrirte Flüssigkeit ganz geschmacklos sich zeigt, Eisenoxydsalze nicht im geringsten färbt, und beim Abdampfen keine Spur eines Rückstandes hinterlässt. War dagegen dem Gerbstoff eine auch noch so geringe Menge Gallussäure beigemischt, so färbt die abfiltrirte Flüssigkeit Eisenoxydsalze sehr bemerkbar blau. Lässt man dagegen thierischen Leim und Gerbstoff in Berührung mit Wasser in irgend einem beliebigen Verhältniss auf einander einwirken, so färbt die abfiltrirte Flüssigkeit Eisenoxydsalze immer blau.

Gallussäure.

Synon. Galläpfelsäure.

Die Gallussäure scheint sich im Pflanzenreich kaum fertig gebildet zu finden, sondern erzeugt sich vielmehr erst aus dem Gerbstoff, der, unter gleichzeitigem Einfluss von Sauerstoffgas und Wasser, in Gallussäure und Kohlensäure sich verwandelt, bei welcher Umwandlung das verschwindende Sauerstoffgas durch ein gleich grosses Volumen kohlenau-

res Gas ersetzt wird. Pelouze ist sogar der Meinung, dass die kleine Menge von Gallussäure, welche man direct aus den Galläpfeln durch starken Alkohol ausziehen kann, von einer Veränderung herrühre, welche die Galläpfel bei ihrem Austrocknen an der Luft erlitten haben.

Man kann, wie wir gesehen haben, die Gallussäure aus Gerbstoff darstellen, indem man diesen in vielem Wasser gelöst an der Luft stehen lässt: gewöhnlich stellt man jedoch die Gallussäure aus den Galläpfeln selbst dar. Von den vielen vorgeschlagenen Darstellungsarten führe ich jedoch blos die von Scheele, dem Entdecker dieser Säure, angegebene an, weil sie allein, aus leicht begreiflichen Gründen, diese Säure in grösserer Menge und zugleich rein liefert, indem bei den andern Méthoden (z. B. bei der Behandlung des Galläpfelextracts mit wasserfreiem Alkohol, der die Gallussäure lösen soll) die Bedingungen zur Erzeugung dieser Säure — längere Einwirkung von Sauerstoffgas und Gegenwart von Wasser — entweder gar nicht, oder doch nur sehr unvollkommen vorhanden sind. Braconnot hat Scheele's Methode nur wenig modificirt.

1 Th. Galläpfelpulver wird mit 4 Th. kaltem Wasser übergossen und unter häufigem Schütteln einige Tage stehen gelassen. Man filtrirt durch Leinwand, presst den Rückstand aus und filtrirt hierauf die trübe Flüssigkeit durch Fliesspapier. Dieser Galläpfelaufguss wird nun in einer, höchstens ganz lose mit Fliesspapier bedeckten, Flasche mit nicht zu weiter Mündung, damit keine bedeutende Verdunstung statt finde, während einiger Sommermonate an einem warmen Ort stehen gelassen, die Schimmelhaut, so wie sie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, weggenommen, und die nach dieser Zeit ausgeschiedene, gefarbte, krystallinische Gallussäure durch Auspressen in Leinwand von der braunen Flüssigkeit geschieden, aus welcher letzteren, nachdem sie durch Abdampfen gehörig concentrirt worden, beim

beim Erkalten eine neue Menge gefärbter Säure sich ausscheidet. Die ganze Menge unreiner Säure wird mit Wasser gekocht und kochend filtrirt: es bleibt ein im Wasser unlösliches, geschmackloses, schmutzig-weisses Pulver zurück, welches die Natur einer vegetabilischen Säure hat, Alkalien neutralisirt und mit denselben im Wasser unlösliche, in fixen Alkalien aber lösliche Salze bildet, und von Braconnot den nicht gut gewählten Namen *Acide ellagique**) (das Wort *galle* verkehrt gelesen) erhalten hat. Beim Erkalten der kochend filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die meiste Gallussäure aus; durch Abdampfen der Mutterlauge u. s. f. erhält man noch mehr Säure, die nur etwas mehr gefärbt ist. 5 Th. Galläpfel liefern auf diese Weise 1 Th. Säure. Man reinigt die Säure, indem man 100 Th. derselben mit 800 Th. Wasser und 18 Th. thierischer Kohle (gebrannte Knochen, die man durch Behandlung mit Salzsäure vom phosphorsauren Kalk befreit hat) $\frac{1}{4}$ Stunde lang kocht und kochend filtrirt u. s. f.

Selbst das Mark der Galläpfel, welches bei der Bereitung des Aufgusses zurückbleibt, und mit kaltem Wasser vollkommen ausgezogen worden ist, liefert, mit Wasser feucht erhalten und während der gleichen Zeit, wie der Aufguss, sich selbst überlassen, durch nachheriges Auskochen mit Wasser noch eine gewisse Menge von Gallussäure. — Man kann auch ganze Galläpfel bei 20° bis 25° Wärme 4 Wochen lang sich selbst überlassen, während welcher Zeit man sie beständig feucht erhält: sie schwellen stark auf, bedecken sich mit Schimmel, und verwandeln sich zuletzt in einen weissen Brei, den man auspresst, um die gefärbte Flüssigkeit zu entfernen, den Rückstand hierauf mit Wasser auskocht, um die Gallussäure zu erhalten u. s. f.

*) Chevreul hält diesen Stoff nicht für eine eigenthümliche Säure, sondern für ein Gemeng von Gallussäure mit mehreren nicht sauren Substanzen.

Bei diesen Processen stellt sich in den Galläpfeln eine Gährung ein, es wird Kohlensäure und Alkohol gebildet, und die längst aufgestellte Vermuthung, dass sich hierbei die Gallussäure aus dem Gerbstoff erzeuge (sofern man nach der angeführten Methode eine ohne alle Vergleichung grössere Menge von Gallussäure als nach irgend einer andern erhält), ist durch die schon angeführten Untersuchungen von Pelouze zur Gewissheit erhoben worden.

Eigenschaften. Die Gallussäure krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, ist geruchlos und von einem schwach säuerlich zusammenziehenden, hintenher süsslichen Geschmack. Röthet Lacmus stark. Ein Theil Gallussäure erfordert zur Lösung 100 Th. Wasser von $+ 13^{\circ}$. Sie löst sich viel leichter im Alkohol, in kochendem in grösserer Menge, als in kaltem. *Eisenoxydsalze werden durch Gallussäure dunkelblau gefüllt, in Eisenoxydulsalzen dagegen bringt diese Säure keine Aenderung hervor.* — Der in Eisenoxydsalzen gebildete blaue Niederschlag ist viel löslicher, als das gerbstoffsäure Eisenoxyd und löst sich in der Kälte nach und nach in der Flüssigkeit auf, in welcher er sich gebildet hat. Die Flüssigkeit entfärbt sich nach einigen Tagen beinahe gänzlich. Schwefelsäure entzieht dem gallussauren Eisenoxyd den grössten Theil des Oxyds und die Gallussäure scheidet sich aus der Flüssigkeit, in welcher, durch Zersetzung von einem Theil der Gallussäure, das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden ist, krystallinisch ab. Eben so wird das Eisenoxyd des gallussauren Eisenoxyds durch Kochen dieses Salzes mit Wasser zu Oxydul reducirt. — Ein anderes sehr ausgezeichnetes Verhalten der Gallussäure ist folgendes. In Berührung mit Alkalien bleibt sie ungefärbt und unverändert, so lange kein Sauerstoffgas hinzutritt; tritt aber dieses hinzu, so zersetzt sie sich, und zwar um so schneller und stärker, je mehr die Alkalien vorwalten; sie nimmt, je nach der verschiedenen relativen Menge des Alkalis und der Säure, so wie nach der verschiedenen Zeit der Einwirkung, eine verschie-

dene Farbe an, eine gelbe, rothe, braune, grüne; es bildet sich Kohlensäure, Moder u. s. f. Gallussäure bildet mit salpeter- oder essigsauerm Bleioxyd einen weissen Niederschlag, dessen Farbe durch den Zutritt der Luft keine Veränderung erleidet (Pelouze). In Wasser gelöst, zersetzt sich die Gallussäure sehr langsam und nur wenn die Luft Zutritt hat, in braune Flocken (Moder?), und in eine braune, nicht adstringirende Flüssigkeit. Chlor zersetzt die Gallussäure. Salpetersäure bildet Oxalsäure. Aus Silber-, Gold- und Quecksilbersalzen schlägt sie die Metalle metallisch nieder, wobei sich die Flüssigkeit braun färbt. *Die Gallussäure füllt thierischen Leim nicht* (Unterschied vom Gerbstoff).

Wird Gallussäure in einer Retorte mit stark geneigtem Hals in einem Oelbade oder Chlorzinkbade erhitzt, so entwickelt sich bei 210° — 215° kohlenstoffsaures Gas, zugleich überzieht sich der obere Theil der Retorte mit glänzend-weißen, blätterigen Krystallen von *Brenzgallussäure*. Es bildet sich weder die geringste Spur von Wasser noch von empyreumatischen Substanzen; die Gallussäure zerfällt also bloß in Kohlensäure und Brenzgallussäure.

Wird dagegen die Gallussäure so schnell als möglich bis auf 240° — 250° erhitzt, so bildet sich ebenfalls noch Kohlensäure, aber keine Spur von Brenzgallussäure, dagegen Wasser, welches an den Wänden der Retorte herabfließt, und auf dem Boden der Retorte findet sich eine beträchtliche Menge einer schwarzen, glänzenden, geschmacklosen, unauflöslischen Substanz, die wie Kohle aussieht, aber eine wahre Säure ist, welche Pelouze *Metagallussäure* nennt. Bei 240° — 250° zerfällt mithin die Gallussäure in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure.

Mit mehreren schweren Metalloxyden bildet die Gallussäure unauflöslische Verbindungen; sie schlägt sogar mehrere schwere Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit stärkeren Säuren nieder, daher sie als Reagens auf gewisse Metalle

benützt wird. Zu den Alkalien dagegen hat sie eine geringe Verwandtschaft und treibt die Kohlensäure zwar aus kohlensaurem Ammoniak, Kali und Natron, nicht aber aus kohlensaurem Baryt, Strontian und Kalk aus.

Brenzgallussäure.

Syn. Pyrogallussäure, sublimirte Gallussäure.

Diese Säure verdient mehr als die übrigen Brenzsäuren, die im Allgemeinen ein geringeres Interesse darbieten, auch hier schon desswegen eine speciellere Erwähnung, weil man sie lange für die *reine Gallussäure* gehalten hatte, bis Bracco not ihre Eigenthümlichkeit nachwies. Mehrere Eigenschaften, die man früher der Gallussäure zugeschrieben hatte, gehören nicht der Gallussäure, sondern dieser Brenzgallussäure an.

Diese Säure bildet sich, wie bereits bemerkt wurde, wenn man die Gallussäure einer Temperatur von 210° bis 215° aussetzt.

Eigenschaften. Die Brenzgallussäure erscheint in Form von feinen, blendend weissen, perlmutterglänzenden, oft dendritischen Blättern und Nadeln. Sie hat einen frischen, bitteren Geschmack, röthet Lacmus sehr schwach, schmilzt bei 115° zu einem farblosen Oel, das beim Erkalten strahlig gesteht, kommt bei 210° ins Sieden und bildet geruchlose, schwach stechende Dämpfe. Bei 250° schwärzt sie sich stark, entwickelt Wasser und gibt einen reichlichen Rückstand von Metagallussäure. Sie erfordert zur Auflösung höchstens $2\frac{1}{4}$ Th. Wasser von $+13^{\circ}$, löst sich auch, wie die Gallussäure, im Alkohol und Aether. Mit Vitriolöl mässig erwärmt, färbt sich die Brenzgallussäure nicht und wird auch nicht merkbar zersetzt; bei stärkerem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit, unter Entwicklung schwefliger Säure, braunschwarz. Ihre farblose wässrige Lösung färbt sich allmählig an der Luft, unter Ausscheidung einer dunkelbraunen Materie (Mo-

der; nach einigen Tagen ist alle Säure zersetzt. Giesst man schwefelsaures Eisenoxyd in eine warme oder kalte Auflösung von Brenzgallussäure, so wird das Oxyd augenblicklich zu Oxydul reducirt, die Flüssigkeit nimmt eine sehr schöne rothe Farbe an, ohne die geringste Spur eines Niederschlags fallen zu lassen: es bildet sich keine Kohlensäure, welche sich bei dem Gerbstoff und der Gallussäure unter ähnlichen Umständen bildet. Bringt man anstatt freier Brenzgallussäure, ein lösliches Salz derselben mit wässerigem schwefelsaurem Eisenoxyd zusammen, oder lässt man Eisenoxxyhydrat auf Brenzgallussäure einwirken, so erhält man eine Flüssigkeit und einen Niederschlag von einer sehr dunklen blauen Farbe. Wässriges schwefelsaures Eisenoxxydul, welches in wässriger Gallussäure keine Aenderung bewirkt, färbt wässrige Brenzgallussäure schwärzlich blau. Aus salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxxydul schlägt die Brenzgallussäure (gerade wie die Gallussäure) die Metalle metallisch nieder.

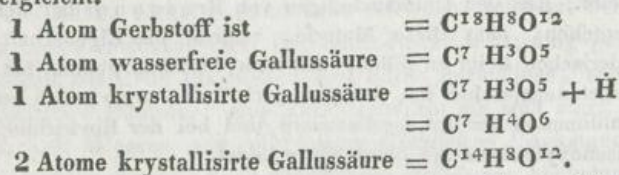
Berzelius hatte, wie bereits bemerkt wurde, die Brenzgallussäure für reine Gallussäure gehalten, weil bei der Sublimation der Gallussäure eine den thierischen Leim fällende Materie zurückbleibt. Aus den Untersuchungen von Braconnot hat sich aber ergeben, dass diese Materie, welche die Eigenschaft, den thierischen Leim zu fällen, mit dem Gerbstoff gemein hat, ein Zersetzungsproduct ist, das sich nach Braconnot auch bei der Sublimation der Brenzgallussäure und bei der Einwirkung von Eisenoxxydsalzen auf diese Säure bildet.

Metagallussäure.

Es wurde bereits erwähnt, dass sich diese Säure aus Gerbstoff, Gallussäure und Brenzgallussäure erzeugt, wenn man diese Substanzen einer Temperatur von 250° aussetzt, und dass dabei der Gerbstoff und die Gallussäure in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure, die Brenzgallussäure dagegen blos in Wasser und Metagallussäure, zerfällt.

Die Metagallussäure ist eine schwarze, sehr glänzende, geschmacklose, im Wasser gänzlich unlösliche Substanz, welche sich aber in wässrigem Kali, Natron und Ammoniak mit Leichtigkeit löst und aus diesen Auflösungen durch Säuren in schwarzen Flocken unverändert gefällt wird. Kocht man Kalilauge mit überschüssiger Metagallussäure, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Pflanzenfarben nicht verändert und die Salze der alkalischen Erden, so wie Zink-, Eisen-, Kupfer- und Silbersalze fällt. Diese Säure zersetzt kohlen-saures Kali und Natron unter Aufbrausen, nicht aber den kohlen-sauren Baryt und wirkt selbst auf Barytwasser nicht ein.

Die Bildung der Gallussäure aus Gerbstoff, die Zersetzungen des Gerbstoffs und der Gallussäure, des ersteren in Kohlensäure, Brenzgallussäure und Metagallussäure, der letzteren in Kohlensäure und Brenzgallussäure, oder, bei stärkerer Hitze, in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure, so wie der Brenzgallussäure in Wasser und Metagallussäure übersieht man sehr schön, wenn man die elementaren Zusammensetzungen dieser Substanzen miteinander vergleicht.



Hieraus folgt, dass wenn einem Atom Gerbstoff 4 Atome Kohle entzogen werden, 2 Atome krystallisirte Gallussäure entstehen. Da nun 4 At. Kohle mit 8 At. Sauerstoff, 4 At. kohlen-saures Gas bilden, so ergibt sich, dass wenn 8 At. Sauerstoff auf 1 At. Gerbstoff einwirken, 4 At. kohlen-saures Gas und 2 At. krystallisirte Gallussäure gebildet werden, und dass mithin bei der Einwirkung von Sauerstoffgas auf Gerbstoff das verschwindende Sauerstoffgas durch

ein gleich grosses Volumen kohlen-saures Gas ersetzt werden muss, da das Volumen des Sauerstoffgases sich nicht ändert, wenn es sich in kohlen-saures Gas verwandelt.

Zieht man von 1 At. wasserfr. Gallussäure = $C^7H^3O^5$
 1 At. Kohlensäure = $C \quad O^2$ ab,

so bleibt $C^6H^3O^3$, welches in der That die Zusammensetzung der Brenzgallussäure ist.

Zieht man von 1 At. Brenzgallussäure = $C^6H^3O^3$
 1 At. Wasser = $H \quad O$ ab,

so erhält man $C^6H^2O^2$, welches die Zusammensetzung der Metagallussäure ist, und es ergibt sich hieraus, dass 1 At. wasserfreie Gallussäure bei raschem Erhitzen bis auf $240^\circ - 250^\circ$ in 1 At. Kohlensäure, 1 At. Wasser und 1 At. Metagallussäure zerfällt.

Wird Gerbstoff bis auf $210^\circ - 215^\circ$ erhitzt, so zerfällt er in Kohlensäure, Brenzgallussäure, Metagallussäure und Wasser, liefert mithin die nämlichen Producte, wie die Gallussäure, nur dass bei der Zersetzung des Gerbstoffs nicht, wie bei der der Gallussäure, (welche letztere, mässig erhitzt, blos Kohlensäure und Brenzgallussäure gibt) die Bildung der Metagallussäure umgangen werden kann. Die Ursache hiervon ist ohne Zweifel die, weil die Bildung von Wasser der Bildung von Brenzgallussäure um einige Grade vorangeht, mithin Metagallussäure entstehen muss, da diese Säure = Brenzgallussäure minus Wasser ist.

Die Bildung der genannten Producte aus Gerbstoff lässt sich auf folgende Weise übersehen.

3 At. Gerbstoff sind = $C^{54}H^{24}O^{36}$
 hiervon 4 At. Brenzgallussäure = $C^{24}H^{12}O^{12}$ abgezogen,
 bleibt $C^{30}H^{12}O^{24}$. Hiervon

4 At. Metagallussäure	= $C^{24}H^8O^8$ abgezogen,
bleibt	$C^6 H^4 O^{16}$. Hiervon
6 At. Kohlensäure	= $C^6 O^{12}$ abgezogen,
bleibt	$H^4 O^4$, d. h. 4 Atome
Wasser.	

Pelouze gibt für den Gerbstoff die Formel $C^{18}H^9O^{12}$. Da nun aber die krystallisirte Gallussäure durch $2 (C^7H^4O^6) = C^{14}H^8O^{12}$ dargestellt werden kann, so würde sich, wenn bei der Zersetzung des Gerbstoffs unter Einwirkung von Luft und Wasser nichts anderes als Gallussäure entsteht, nicht erklären lassen, dass ein dem verschwindenden Volumen Sauerstoffgas gleiches Volumen kohlen-saures Gas gebildet wird, indem ein Theil Sauerstoffgas dazu verwendet werden müsste, eines von den 9 Atomen Wasserstoff des Gerbstoffs in Wasser zu verwandeln, mithin ein geringeres Volumen kohlen-saures Gas, als das Volumen des verschwundenen Sauerstoffgases, gebildet werden müsste. Entweder ist also der Gerbstoff nicht $C^{18}H^9O^{12}$, sondern, wie wir vorausgesetzt haben, $C^{18}H^9O^{12}$, oder ist das Volumen des gebildeten kohlen-sauren Gases geringer als das des verschwindenden Sauerstoffgases, oder endlich müssten sich aus Gerbstoff noch andere Producte als Gallussäure bilden, was jedoch nicht wahrscheinlich ist.

Ellagsäure.

Syn. Ellagallussäure, acide ellagique.

Diese vorhin erwähnte Säure ist nach Pelouze im wasserfreien Zustand $C^7H^4O^6$, im wasserhaltigen $C^7H^4O^6 + H = C^7H^5O^6$. Sie hat daher im wasserhaltigen Zustand dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Gallussäure.

Was die übrigen Arten des Gerbstoffs betrifft, so müssen erst fernere Untersuchungen entscheiden, wie sie sich zum reinen Gerbstoff der Galläpfel verhalten; die Elementaranalyse wird auch hier allein im Stande seyn, Aufschlüsse zu geben. Sehr versprechend in dieser Beziehung ist der Umstand, dass man den sogenannten eisengrünenden Gerbstoff im Zustand von Reinheit dargestellt hat. Das Verhalten dieser Substanz ist schon nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen so merkwürdig, dass ich sie nicht mit Stillschweigen übergehen darf.

Eisengrünender Gerbstoff, Tanningensäure, Gerbstoff-erzeugende Säure, Katechin.

Darstellung. Man zieht scharf getrocknetes Katechu oder Kinogummi mit Aether aus; beim Verdampfen des Aethers erhält man das Katechin, welches durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser u. s. f. gereinigt wird.

Eigenschaften. Zarte, weisse, dem Krümelzucker ähnliche Körnchen, oder schneeweisses Pulver, von zusammenziehendem Geschmack, mit widerlich süsslichem, gleichsam metallischem Nachgeschmack. Luftbeständig; zersetzt sich jedoch bei längerem Liegen in feuchter Luft in eine moderartige Masse. Schmilzt in gelinder Wärme zu einer wasserhellen Flüssigkeit, bräunt sich in stärkerer Hitze und enthält jetzt *gewöhnlichen Gerbstoff*, verkohlt sich in noch stärkerer Hitze unter Entwicklung eines thierischen Geruchs. Löst sich in 16000 Th. kaltem, und in 3—4 Th. siedendem Wasser; in 5—6 Th. kaltem und in 2—3 Th. siedendem Alkohol; in 120 Th. kaltem und in 7—8 Th. siedendem Aether. *Möglichst neutrale Eisenoxydsalze färben die, auch sehr verdünnte, Auflösung schön dunkelgrün ohne Fällung.* Zu andern Metallsalzen verhält sich das Katechin wie gewöhnlicher Gerbstoff; es fällt auch die organischen Alkalien, die Niederschläge sind aber leichter löslich, als die durch gewöhnlichen Gerbstoff bewirkten. Die

wässrige Lösung des Katechins fällt weder thierischen Leim noch Stärkemehlösung; setzt man aber Essigsäure zu, so wird nach Döbereiner Leimauflösung gefällt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Katechin unter Abscheidung einer braunen Substanz in gewöhnlichen (?) Gerbstoff, der Leimauflösung fällt.

Der sogenannte künstliche Gerbstoff hat mit dem eigentlichen Gerbstoff nichts gemein, als dass er thierischen Leim fällt. Er bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Steinkohle, Indig, Harze, fette Substanzen u. s. f. und ist, je nach der verschiedenen Darstellungsart, selbst seiner Natur nach höchst verschieden,