

*Erste Abtheilung.*  
**Original-Mittheilungen.**

**Beitrag zur chemischen Kenntniss der  
Scrophularineen,**

von Dr. G. F. WALZ.

**I. Gratiola officinalis.**

Band 14 Seite 20 dieser Blätter habe ich bereits der Bereitung des reinen Bitterstoffes der Gratiola, nämlich des Gratiolins, Erwähnung gethan, und erst heute, nach mehr denn 2 Jahren, ist es mir möglich, eine ausführliche Arbeit über besagte Pflanze und deren Bestandtheile zu liefern. — Im Interesse der Leser sende ich das voraus, was mir chemisch wichtig erscheint.

Als Arzneimittel ist sowohl Kraut als Wurzel dieser Pflanze längst in Anwendung und gilt als eines der stärkeren Purgirmittel. Die erste Analyse verdanken wir Vauquelin im Jahre 1809 und später, 1845 hat sich Eugen Marchand in Fecamp (pharm. Centralbl. 1845, p. 798) ebenfalls mit einer weiteren Untersuchung beschäftigt. Unbekannt mit dieser letzten Arbeit, suchte ich analog dem Digitalin den wirksamen Stoff der Gratiola darzustellen und theilte das Ergebniss, wie oben angeführt, mit.

Nach Vauquelin enthält der ausgepresste Saft der frischen Pflanze:

- Bitteres Weichharz.
- Braunes Gummi mit etwas stickstoffhaltiger Substanz.
- Eiweiss sehr wenig.
- Aepfelsauren Kalk und Kali.
- Phosphorsauren Kalk.
- Salzsaures Natron.
- Kieselerde und Eisenoxyd.

Marchand fand, dass das von Vauquelin beschriebene Weichharz, welchem letzteren er die Wirksamkeit der Pflanze mit Recht zuschreibt, kein einfacher Körper sei, sondern aus mehreren Stoffen bestehe. Er fand, dass das berührte Harz in einen in Aether löslichen und einen unlöslichen, nur aufquellenden Körper zerfalle, und

gibt letzterem, welchen er in krystallinischen Wärzchen erhalten hat, den Namen Gratiolin. Der in Aether lösliche Theil soll sich ebenfalls wie das andere Gratiolin verhalten haben. Zugleich erhielt Marchand Gerbsäure.

Von den Arbeiten beider Chemiker, sowie von meinen früher gemachten Erfahrungen ganz Umgang nehmend, machte ich im Laufe des Frühlings folgende hier näher zu beschreibende Versuche:

#### 1) Destillat der Gratiola.

30 Pfund   $\frac{1}{2}$  Kilogr. trocknes, vorsichtig aufbewahrtes, zweijähriges Kraut mit höchst wenig Wurzeln wurde in einem Dampfdestillations-Apparat der Destillation unterworfen. Das Destillat besass ausser dem krautartigen Gratiola-Geruche nur schwach saure Reaction, zeigte aber sehr bald auf seiner Oberfläche eine fettige Haut. Sämmtliches Destillat über zwanzig Pfund (denn die Destillation wurde unterhalten so lange die geringste saure Reaction zu bemerken war) wurde genau mit kohlen-saurem Natron gesättigt und zur Trockne verdampft.

Ausser dem Destillat des erwähnten 30 Pfund einjährigen Krautes wurden jetzt 150 Pfund frisches Kraut in voller Blüthe der Destillation unterworfen; das übergehende Wasser reagirte noch schwächer sauer als das erste Mal, es musste jedoch ebenfalls lange destillirt werden, bis sich die Reaction allmälig verlor. Etwa 35 Pfund des Destillates, welches nur wenig krautartigen Geruch besass, aber auf seiner ganzen Oberfläche eine Oelhaut zeigte, wurden genau mit kohlen-saurem Natron versetzt und im Dampfbade unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft. Hierbei muss bemerkt werden, dass die ganz klare, vollkommen neutrale Lösung beim Verdunsten unter Ausscheidung von Flocken eine alkalische Reaction wieder annahm. Es wurde hierbei an trockenem Natronsalz erhalten gegen 3 Quentchen. Während dieser Arbeit war eine weitere, grössere Menge, über 300 Pfund frischen Krautes, vollkommen ausgetrocknet worden, es betrug im trocknen Zustande 64 Pfund, und wurde zur Hälfte in einem grossen Fasse der Dampfdestillation unterworfen. Schon das zu Anfange übergehende Wasser reagirte stärker sauer als die beiden früheren Destillate, es besass zugleich mehr Geruch und bildete auf der Oberfläche alsbald eine starke Fetthaut. Zu meinem Erstaunen war das Destillat, nachdem bereits 40 Pfund übergegangen, noch immer gleich stark sauer, es wurde noch länger fortgesetzt und so

mag, als die Reaction schwach zu werden anfang, das Destillat über 60 Pfund betragen haben. Eine Abscheidung von Tropfen eines ätherischen Oeles konnte nicht bemerkt werden. Es wurde mit kohlen-saurem Natron versetzt und, wie oben angegeben, verdunstet, hiebei muss ich nur bemerken, dass auch die Abscheidung von braunen Flocken beim Verdunsten stärker war, als bei den frühern Arbeiten. Die zweite Hälfte des Krautes wurde auf dieselbe Weise behandelt und lieferte ganz gleiche Resultate. Das erhaltene Natronsalz, welches eine bräunliche Farbe besass und starke alkalische Reaction zeigte, wurde vorsichtig mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, weil kein saures Destillat mehr vorhanden war.

Das in den drei erwähnten Arbeiten erhaltene Natronsalz wurde mit 1 Unze reiner krystallisirter Kleesäure genau gemengt und in einer Glasretorte im Wasserbade der Destillation unterworfen. Wenn sich schon beim Mengen der Masse ein eigenthümlicher, angenehmer, an Rum erinnernder Geruch entwickelte, so war er jetzt, als die ersten sehr sauren Tropfen langsam überdestillirten, ein starker, zwischen Baldriansäure und Buttersäureäther fallender. Man liess die Retorte 8 Stunden lang im Wasserbade und erhielt etwa 3 Drachmen stark saures, ganz klares Destillat von erwähntem Geruche, Tropfen schieden sich keine ab.

Zu dem trocknen Retortenrückstand wurden jetzt etwa 2 Unzen destillirtes Wasser gegossen und so lange den heissen Wasserdämpfen ausgesetzt, bis der Rückstand wieder trocken geworden war. Das Destillat wurde abgenommen, war wasserklar, besass denselben eigenthümlichen Geruch und stark angenehmen sauren Geschmack. Da der Retortenrückstand noch immer denselben starken Geruch besass, wurden von neuem 2 Unzen Wasser zugesetzt und in einem schwachen Chlorcalciumbade destillirt. Der Retorteninhalt kam kaum in's Kochen, aber die Destillation ging ziemlich rasch, und nachdem alles Flüssige abgezogen, wurde die Vorlage gewechselt. Auf dem Destillate zeigte sich nicht nur eine Fetthaut, sondern kleine Tröpfchen einer ganz klaren Flüssigkeit, der Geruch war immer derselbe. Um die weitere Abscheidung von Oeltropfen zu bezwecken, wurde eine grössere Menge Chlorcalcium zugesetzt, jedoch ohne Erfolg, der Geruch wurde sogar vermindert. Hierauf wurde die Säure mit Chlorcalcium im Wasserbade nochmals abdestillirt; es ging dies sehr langsam, auf dem wässerigen Destillate zeigten sich mehr Oeltropfen als zuvor, aber doch nicht so viele, dass man weitere Versuche damit

hätte anstellen können. Zur Beschleunigung der Destillation wurde jetzt die Retorte in ein Chlorcalciumbad gesetzt und so lange destillirt, als ein saures Destillat überging. Nochmals mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, schieden sich nach einiger Zeit mehrere Tropfen aus, es wurde von neuem destillirt und nur im Wasserbade, auch jetzt war die Menge der ölartigen Tropfen sehr gering, der wässerige Theil besass indessen einen mehr sauren Geschmack.

Nachdem auf die angeführte Weise keine Resultate zu erzielen waren, wurde alle Säure mit Aetzbaryt gesättigt, das Barytsalz mit reiner Thierkohle, um sie von der schwachen goldgelben Farbe zu befreien, digerirt und vorsichtig zur Krystallisation verdampft. Die Farbe ging nicht verloren und war auch noch am Barytsalze etwas bemerkbar. Es bildeten sich nur sehr unvollständige Krystalle, vielmehr nach längerem Stehen eine mit Krystallen untermengte syrupartige Masse, die endlich in eine trockene pulverige Salzmasse überging. Nach vollkommenem Trocknen wurde das Barytsalz zu weiteren Versuchen aufbewahrt.

Auf den ursprünglichen Retortenrückstand wurden abermals 2 Unzen Wasser, mit etwa 2 Drachmen concentrirter Schwefelsäure versetzt, gegossen und im Chlorcalciumbade weiter destillirt. Es gingen etwa  $1\frac{1}{2}$  Unzen über, welche immer denselben Geruch und Geschmack besaßen; ein weiteres Destillat von  $1\frac{1}{2}$  Unzen mit denselben Eigenschaften begabt, wurde mit ersterem gemischt und mit kohlen-saurem Natron genau gesättigt, der Geruch ging hierdurch nur theilweise verloren, das schwach saure Natronsalz wurde im Wasserbade verdunstet, es bildete sich nach einiger Zeit eine krystallinische Haut, aber die saure Reaction war in eine alkalische umgewandelt, es wurde von neuem gesättigt, aber immer wieder war nach einiger Zeit die alkalische Reaction vorhanden. Deutliche Krystalle konnten nicht erhalten werden, es bildete sich bloß eine alkalische, nach der Säure riechende krystallinische Masse.

Da das Destillat noch stets denselben Geruch besaß, so wurde die Arbeit fortgesetzt und abermals gegen 6 Unzen überdestillirt; die letzten Tropfen besaßen weniger Geruch und waren nur schwach sauer. Sämmtliche zuletzt erhaltene Destillate wurden durch kohlen-sauren Baryt gesättigt, es ging dies etwas langsam von statten, die Flüssigkeit war, obschon Baryt und Destillat ganz farblos, goldgelb gefärbt; beim vorsichtigen Verdunsten entstand eine syrupartige Masse, aus der nach 14-tägigem Stehen keine deutlichen Krystalle

erhalten werden konnten. Man verdampfte vorsichtig zur Trockne. Das Barytsalz zersetzte man jetzt durch verdünnte Schwefelsäure, die vom Schwerspath abfiltrirte Säure hatte dieselbe gelbe Farbe, sie zeigte eine deutliche Oelhaut und wurde jetzt zu den verschiedenen Salzen verwendet.

1) Mit reinem Aetzkali vollkommen neutralisirt und vorsichtig verdunstet, bildeten sich keine Krystalle; es bedeckte sich zwar die Flüssigkeit mit einer Salzhaut, aber beim längeren Stehen wurde das Ganze wieder feucht.

2) Durch Neutralisiren mit Aetzbaryt entstand ganz das bereits beschriebene Salz. Die Farbe war weiss, in's Goldgelb spielend. In Wasser ist es sehr leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol.

3) Kohlensaures Zinkoxyd wurde vollständig und ziemlich leicht zersetzt; die schwach sauer reagirende Zinksalzlösung schmeckte süsslich schrumpfend; beim Verdunsten bildeten sich auf der Oberfläche weisse Schuppen, die sich immer vermehrten und später mit einem Glasstabe entfernt werden konnten. Liess man erkalten, so vermehrten sich die weissen Schuppen, ohne dass eigentliche Krystalle zu erhalten waren. Das Ganze wurde so vorsichtig zur Trockne gebracht. 1 Theil des trocknen Salzes bedurfte zur Auflösung 170 Theile kaltes Wasser. In Alkohol löste es sich leichter, es war zu 1 Theil etwa 10 Theile von 0,840 specifischem Gewichte nothwendig.

4) Mit Bleioxydhydrat bildet sie eine lösliche Verbindung, die sich beim Abdampfen trübte.

5) Mit salpetersaurem Silberoxyd erleidet die in Wasser gelöste Säure keine Veränderung, dagegen bildete sich beim Versetzen von Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd und vorsichtigem Verdunsten ein krystallinischer glänzender Niederschlag.

Zur weiteren Bestimmung der fraglichen Säure wurden nun folgende Versuche mit dem oben erwähnten Barytsalze angestellt.

1) 5,800 Grm. des vollkommen bei 100° R. getrockneten Barytsalzes wurden durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, es färbte sich die jetzt stark riechende Säure leicht goldgelb. Man erhielt 3,953 Grm. geglühten schwefelsauren Baryt.

2) Es sind sonach in 5,800 Theilen Barytsalz enthalten:

Gefunden. Baryumoxyd . . . 2,600

Flüchtige Säure . . . 3,200

Summa 5,800.

Berechnet.	Baryumoxyd . . .	2,602
	Flüchtige Säure . . .	3,198
	Summa	5,800.

3) Auf 100 Theile Barytsalz kommen somit:

	Berechnet.	Gefunden.
Baryt . . .	44,83	44,842
Säure . . .	55,17	55,158
Summa	100.	100.

Entwickeln wir hieraus die Formel auf 11 At. Baryt, so erhalten wir für unser Barytsalz die Zahl:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Baryt . . . } 954,85 \\ \text{Säure . . . } 1178,71 \end{array} \right\} = 2133,56.$$

Zur Ermittlung der Elementarzusammensetzung dieser Säure wurden folgende Verbrennungen vorgenommen:

1) 1,051 Grm. trocknes Barytsalz mit Kupferoxyd unter Zusatz von phosphorsaurem Kupferoxyd verbrannt,

$$\begin{array}{l} \text{gab: CO}_2 \text{ — } 1,360 = \text{C } 0,344. \\ \text{HO — } 0,505 = \text{H } 0,056. \end{array}$$

2) 0,988 Grm. desselben Salzes auf ähnliche Weise behandelt,

$$\begin{array}{l} \text{gab: CO}_2 \text{ — } 1,275 = \text{C } 0,352,5. \\ \text{HO — } 0,477 = \text{H } 0,052,9. \end{array}$$

3) 1,052 Grm. desselben Salzes mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt,

$$\begin{array}{l} \text{gab: CO}_2 \text{ — } 1,364 = \text{C } 0,377. \\ \text{HO — } 0,509 = \text{H } 0,056,4. \end{array}$$

#### Zusammenstellung:

	CO <sub>2</sub> .	HO.	C.	H.
1,051 Grm. Barytsalz gaben	1,360	— 0,508	— 0,374	— 0,056
0,988 „ „ „	1,275	— 0,477	— 0,352,5	— 0,052,9
1,052 „ „ „	1,364	— 0,509	— 0,377	— 0,056,4
3,091 Grm. gaben	3,999	— 1,494	— 1,103,5	— 0,165,3.

Es kommen somit auf 3,091 Theile Barytsalz nach obiger Angabe:

$$\begin{array}{l} \text{Baryt} = 1,353 \\ \text{C} \quad \text{— } 1,103 \\ \text{H} \quad \text{— } 0,165,3 \\ \text{O} \quad \text{— } 0,469,7 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Baryt} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array}} \right\} 1,708.$$

Summa 0,091.

Auf 100 Theile Säure kommen:

	a) Gefunden.	b) Berechnet.
C	64,578	64,9568
H	9,677	9,5446
O	00,000	25,4956
		<hr/>
		100,0000.

Nach dem Gesagten stellt sich das Mischungsgewicht der flüchtigen Säure also:

$$10 \text{ At. C} = 764,37$$

$$9 \text{ At. H} = 112,31$$

$$3 \text{ At. O} = 300,00$$

---


$$\text{Atomgewicht } 1176,68.$$

So sehr auch der Geruch der oben genau beschriebenen Säure von dem der Baldriansäure abweicht, er ist nämlich bei weitem angenehmer, wie bereits erwähnt, an Buttersäure - Aether erinnernd, so glaube ich doch, sie für dieselbe erklären zu müssen, weil die Zusammensetzung auf's Genaueste übereinstimmt. Jedenfalls ist sie mit der Baldriansäure isomer und die Salze zeigen die grösste Aehnlichkeit.

Neuer Materialvorrath ist angeschafft, so dass später die weiteren Eigenschaften ermittelt werden sollen.

## 2) Auszug der Gratiola.

Das durch die Destillation aufgeweichte Kraut wurde mit heissem Wasser vollkommen erschöpft und ein Theil,  $\frac{1}{30}$  des wässerigen Auszuges, zur schwachen Extractdicke verdampft, hierauf so lange mit Alkohol von 0,800 specifischem Gewicht versetzt, als eine Trübung entstand; hierzu waren gegen 4 Liter nöthig. Nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit wurde von dem Niederschlage abgetrennt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Extractconsistenz verdampft und hierauf mit Aether in Berührung gebracht. Das Ausziehen mit Aether wurde so oft (6 bis 8 Mal) wiederholt, als derselbe sich nur irgend noch färbte.

Die ätherischen Auszüge, welche sämmtlich saure Reaction zeigten, wurden unter dem Namen Aetherauszug unten behandelt. Was hier ungelöst blieb, ist als Alkoholauszug, und was in Alkohol unlöslich, als Alkoholabsatz beschrieben.

Von den übrigen  $\frac{29}{30}$  des wässerigen Auszuges wurde  $\frac{1}{10}$  in nachstehender Weise behandelt. Auf Zusatz von Actzammoniak bis

zur völligen Neutralisation entstand kein Niederschlag; es wurde alles mit Bleizuckerlösung gefällt; hierdurch ging die braune Farbe fast gänzlich verloren, es blieb eine fast wasserhelle Flüssigkeit, die nach Entfernung des freien Blei's mittelst Hydrothion einen sehr bitteren Geschmack besass. Der Bleizuckerniederschlag wurde abfiltrirt, gut und vollkommen ausgewaschen, mit reinem Wasser angerührt und durch Hydrothiongas zersetzt. Das Filtrat im Dampfbade eingedickt und als Bleizuckerniederschlag beschrieben. Durch Bleiessig entstand ebenfalls in der vom Bleizuckerniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ein fast weisser Niederschlag. Hiervon abfiltrirt, wurde jetzt das Ganze mit Natron neutralisirt und so lange mit reiner Lösung von Tannin versetzt, als eine Trübung entstand. Die vom Niederschlage absonderte Flüssigkeit schmeckte noch sehr stark bitter und wurde auf etwa  $\frac{1}{3}$  verdunstet. Gerbstofflösung erzeugte von neuem Niederschlag, ohne dass die Bitterkeit verloren gegangen wäre. Da nun durch Reagentien nachgewiesen, dass neben dem bitteren Geschmack zugleich Gerbstoff in der Flüssigkeit vorhanden und das Ganze eine dunklere Farbe angenommen und durch Bleiessig einen starken Niederschlag gab, wurde so lange damit versetzt, als nothwendig, um vollkommen zu fällen. Das überschüssige Bleioxyd entfernte man durch kohlen-saures Natron und Hydrothion und versuchte von neuem, ob die jetzt fast wasserhelle bittere Flüssigkeit mit Gerbstoff Niederschlag gebe. Es war dies der Fall und deshalb wurde vollkommen damit ausgefällt; die vom Gerbstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit schmeckte jetzt kaum mehr bitter und wurde vorsichtig zur Trockne verdunstet.

#### a) Gerbstoffniederschlag.

Sämmtliche gut ausgewaschene Gerbstoffniederschläge wurden getrocknet, mit reinem Bleioxydhydrat angerieben und mit Alkohol von 0,820 specifischem Gewicht öfter und so lange digerirt, bis derselbe nichts mehr auflöste. Die alkoholigte Lösung wurde verdunstet und der Rückstand zur Trockne gebracht. Es blieb eine gelblichweisse harzähnliche Masse von sehr bitterem Geschmacke, welche in Wasser nur wenig Löslichkeit zeigte. Sie wurde mit Wasser angerieben und beim Erwärmen bildete sich eine gelbrothe Lösung, während eine weisse pulverige Substanz sich ausschied. Erstere, also die wässerige Lösung, wurde einige Zeit mit Thierkohle gekocht, sie verlor nur wenig an Farbe, dagegen war sie verhältnissmässig weniger bitter. Beim Verdunsten im Dampfapparate über-



zog sich die wässerige Lösung bald mit bräunlicher Haut, diese zog sich später zu Tropfen zusammen, und sanken, nachdem sie grösser geworden waren, zu Boden. Diese Erscheinung dauerte so lange fort, bis fast alles Wasser verdunstet war, die letzten Theile von Flüssigkeit erstarrten beim Erkalten zu einer krystallinischen Salzmasse, (dies war anhängendes essigsäures Natron). Auf dem Boden der Schale hatte ich jetzt eine rothbraun glänzende, in der Wärme schmelzende, beim Erkalten leicht zerreibliche Masse; als ich versuchte dieselbe mit kaltem destillirtem Wasser weiter abzuwaschen, fand ich bald zu meinem Erstaunen, dass sie sich vollkommen in Wasser mit braunrother Farbe löste. Ich verdampfte von neuem und beobachtete ganz dieselbe Erscheinung. Dieser Körper zeigte blos gegen Gerbstoff Reaction, erscheint nur rein und soll den Namen Gratioline erhalten. Dem oben Gesagten nach zu urtheilen, musste in der Thierkohle ein bitterer Körper zurückgeblieben sein, ich kochte dieselbe mit Alkohol von 0,820 specifischem Gewicht und erhielt einen schwach weingelben Auszug von eckelhaft bitterem und kratzendem Geschmacke, er liess beim Verdampfen ziemlich viel einer goldgelben glänzenden, etwas krystallinischen Substanz zurück, die sich folgendermassen verhielt: Beim Behandeln mit kaltem Wasser zeigte sie sich fast unlöslich, jedoch nahm das Wasser einen bitteren, kratzenden Geschmack an; mit warmem Wasser erweichte sie und alsbald färbte sich dasselbe bräunlichgelb. In einer der Masse gleichen Menge Wasser löste sich jetzt alles zu einer klaren Flüssigkeit, aber beim Versetzen mit der 4- bis 5fachen Menge entstand stark weisse Trübung und Abscheidung eines weissen Pulvers, während eine gelbbraune Lösung gebildet ward. Es wurde so lange mit Wasser abgespült, als sich etwas löste, und die wässrige Lösung im Dampfapparate verdunstet; sie zeigte wieder die oben erwähnten Häute; diese verwandelten sich bald in Tropfen und endlich erstarrten alle zu einer rothgelben harzähnlichen Masse, wie oben erwähnt, Gratioline.

Der in Wasser unlösliche, auf dem Filter gebliebene weisse pulverige Rückstand löste sich leicht in Alkohol und nach dem Verdunsten desselben blieb eine etwas gelblich gefärbte Masse (Gratiolin), welchem durch Behandeln mit Aether die kratzende Substanz (Gratiolacrin), wovon später die Rede, entzogen wurde.

Die oben erwähnte weisse pulverige Substanz, welche in Wasser unlöslich sich zeigte, wurde in Alkohol gelöst, die gelbliche

Lösung mit Thierkohle behandelt, durch dieselbe aber nur wenig entfärbt. Die Lösung überliess ich dem freiwilligen Verdunsten und sobald ein Theil des Alkohols entfernt ist, bilden sich Flocken, während sich später krystallinische Warzen ausscheiden und der ganze Rückstand endlich zu einer weissen Masse erstarrt. Nur langsam trocknet sie aus und stellt jetzt eine nur wenig gelblich gefärbte, leicht zerreibliche Masse dar, die ich einstweilen mit dem Namen Gratiolin bezeichnen will, um sie von der andern zu unterscheiden. Sie besitzt jetzt neben einem sehr bitteren Geschmacke zugleich einen kratzenden. Das fein zerriebene Pulver wurde mit absolutem Aether übergossen, es blieb pulverförmig, der Aether jedoch färbte sich goldgelb und nahm einen eckelhaft brennenden kratzenden Geschmack an. Die Digestion wurde so lange wiederholt, bis der Aether farblos geblieben; die Farbe des Gratiolins war weisser geworden. Sämmtliche ätherische Auszüge wurden vorsichtig durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand im Wasserbade verdunstet; es blieb eine gelbliche amorphe Masse, die zu höchst geringer Menge ein sehr starkes einige Stunden anhaltendes Kratzen im Schlunde verursachte. Es repräsentirt dieser Körper die Schärfe der Gratiola und soll deshalb den Namen Gratiolacrin erhalten.

Beim Behandeln mit kaltem Wasser färbte sich dieses nur sehr wenig gelb und nahm einen bitteren Geschmack an, der Rückstand wurde weich und beim Uebergiessen mit Alkohol von 0,820 löste sich derselbe unter Abscheidung einiger Flocken, welche sich nach kurzer Zeit zu Tropfen zusammenzogen und am Boden des Gefässes absetzten. Die alkoholigte Lösung freiwillig verdunstet, liess eine Masse zurück von der Consistenz des venetianischen Terpentin, sie trocknete im Wasserbade nicht weiter aus und war in Wasser jetzt fast unlöslich, aber von dem angeführten scharfen kratzenden Geschmack. Die Oeltropfen gesammelt, betrug nur etwa 5 Gr., besaßen einen eigenthümlichen Fettgeruch und soll später davon die Rede sein. Der oben mit dem Namen Gratiolin bezeichnete Körper wurde jetzt in absolutem Alkohol gelöst, obschon er ganz weisse Körnchen darstellte, löste er sich dennoch mit bräunlichrother Farbe auf unter Abscheidung von Flocken, die sich am Boden des Gefässes zusammenzogen. Die alkoholigte Lösung mit Wasser so lange versetzt, bis schwache Trübung entstand und darauf mit reiner Thierkohle gekocht, verlor nur wenig an der Farbe; getrocknet war sie in dünnen Schichten weiss, in Masse dagegen gelb und zwar goldgelb. Es

wurde, gestützt auf frühere Erfahrungen, dies zu Pulver zerriebene Gratiolin mit kaltem destillirtem Wasser zerrieben und nach kurzer Zeit färbte sich dieses röthlichgelb und liess ein blendend weisses Pulver zurück. Der in Wasser gelöste Theil verhielt sich wie Gratioline.

Der oben mit dem Namen Gratioline bezeichnete Körper war rothgelb, amorph und ganz klar, er wurde in Alkohol aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, er stellte eine zerreibliche Masse von derselben Farbe dar, deren Staub heftiges Niessen verursachte.

Diese Substanz mit Aether übergossen, verhielt sich in physikalischer Beziehung anders als das Gratiolin, sie ballte nämlich schnell zu einer Masse, so dass der Aether nicht eindringen und auch wenig auflösen konnte; er färbte sich indessen gelb und liess beim freiwilligen Verdunsten die oben erwähnte kratzende Substanz, Gratiolacrin.

Um einen Versuch der weiteren Entfärbung zu machen, wurde sämmtliche Gratioline nochmals in Alkohol von 0,79 gelöst und mit gereinigter Blutkohle längere Zeit gekocht. Die Farbe änderte sich hierdurch nur wenig, die Kohle behielt jedoch einen Theil der Substanz und insbesondere das noch anhängende Gratiolin. Vorsichtig zur Trockne verdunstet, konnte nur eine amorphe, in dünnen Schichten goldgelbe, in Masse rothgelbe Substanz erzielt werden. Sie löste sich wie zuvor nur unter Abscheidung von Flocken in Wasser, und da mir die Entfärbung durch Thierkohle nicht gelungen war, so versetzte ich mit einer grösseren Menge Bleizucker, wodurch einige Trübung und Abscheidung von einer harzartigen Masse entstand, fällte das Bleioxyd durch Hydrothionsäure, und entfernte die freie Essigsäure durch Verdunsten. Wenn auch das Schwefelblei in etwas entfärbend gewirkt hatte, so war die Lösung dennoch stark goldgelb gefärbt und bildete, wie oft erwähnt, beim Verdunsten Häute, welche sich alsbald in Tropfen umwandelten und, nachdem dieselben grösser geworden waren, zu Boden sanken. Nach vollkommenem Verdampfen blieb eine rothgelbe Masse, die auch jetzt ein gelbliches Pulver beim Zerreiben gab. Da ausser Gerbstoff kein Reagens wesentlich auf die Gratioline wirkt, so wurde selbige abermals in Wasser gelöst, es blieb hier ein Theil unlöslich zurück, und mit einer reinen wässerigen Tanninlösung so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand. Es bildeten sich ganz weisse Flocken, die alsbald in eine durchsichtige, gelbbraune, harzartige Masse

zusammenflossen. Mit Wasser gewaschen, getrocknet, zerrieben, durch Bleioxydhydrat zersetzt und Weingeist ausgezogen, erhielt man abermals eine goldgelbe Lösung; sie liess beim Verdunsten eine glänzende gelbe Masse, die sich wie Gratioline verhielt.

Der in Wasser unlösliche Theil besass grünelbe Farbe und schmolz in der Wärme, wurde in Alkohol aufgenommen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich keine Krystalle, sondern eine ganz klare, amorphe harzartige Masse abschied, die nach völligem Abtrocknen in ein Pulver zerrieben werden konnte.

Die von den weissen Gerbstoffflocken abgegossene Flüssigkeit reagirte sauer und schmeckte noch sehr eckelhaft bitter; auf Zusatz von so viel Ammoniak, dass genaue Neutralisation eingetreten war, entstand ein weiterer, mehr graugelber Niederschlag und durch ganz geringen Ueberschuss eine vollkommen klare Lösung. Einige Tropfen Essigsäure reichten schon hin den Niederschlag wieder zu erzeugen. Er wurde alsbald, insbesondere beim Erwärmen, in eine harzähnliche Masse, jedoch von schmutzig graubrauner Farbe, verwandelt. Durch Bleioxydhydrat zersetzt und vermittelt Alkohol ausgezogen, entstand eine gelbbraune Tinctur, die aus Gratioline und dem braunen Harze bestand.

Die von dem letzten Gerbstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit war noch immer sehr bitter, der freie Gerbstoff wurde durch Bleizucker entfernt und die übrige Flüssigkeit, durch Hydrothion vom Bleioxyd befreit, war noch schwach gelb gefärbt und enthielt nach dem Verdunsten noch wenig Gratioline und Harz in Verbindung.

Der oben erwähnte, durch Bleizuckerzusatz entstandene harzartige Niederschlag wurde in Weingeist aufgenommen, durch Hydrothion das Bleioxyd entfernt und verdunstet; hier wurde ein Rückstand erhalten, der zu einer bräunlichrothen, ganz klaren Masse, die sich leicht pulvern liess, erhärtete. Sie erweichte nur in Wasser, theilte denselben bitteren Geschmack und gelbliche Farbe, die von angehender Gratioline herrührt, während die Hauptmasse reines Harz war.

#### b. Bleizuckerniederschlag.

Der Bleizuckerniederschlag wurde auf die gewöhnliche Weise durch Hydrothion zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron genau gesättigt und vorsichtig zur Trockne verdampft und mit Alkohol digerirt. In diesem löste sich ein Theil auf, die Lösung besass einen bitteren und kratzenden Geschmack,

es wurde darin Folgendes gefunden: Anhängendes Gratiolarin, Gratiolin und wenig Gratioline, Farbstoff, eine Eisen grün färbende Gerbsäure, Aepfelsäure und Salzsäure. Der grössere Rest des alkoholigten Auszuges mit Wasser verdünnt, gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und Niederschlag, mit neutralem und basischessigsäurem Bleioxyd Niederschläge, erstere waren grün und letztere goldgelb; Silberoxyd und Quecksilberoxydulsalze gaben grünlichen und Chlorecalcium einen braun flockigen Niederschlag; einige Tage sich selbst überlassen ging die Lösung in Gährung über, es entwickelte sich Kohlensäure und die früher so charakteristische Reaktion auf Eisenoxydsalze war gänzlich verschwunden. Höchst eigenthümlich war der Geruch, er erinnerte entfernt an Rum und war angenehm. — Die mit Natron neutralisirte Flüssigkeit nochmals mit Bleizucker gefällt, gab verhältnissmässig nur geringen Niederschlag, dieser zersetzt, durch Hydrothion die saure klare Flüssigkeit vorsichtig verdunstet, färbte sich bald bräunlich und liess nach Entfernung der Eissigsäure eine braune humusartige Masse, welche sich in Wasser jetzt unlöslich zeigte.

Der in Alkohol unlösliche Theil des zersetzten Bleizuckerniederschlags wurde in Wasser aufgenommen, er löste sich unter Abscheidung von humusartigen Flocken, offenbar Zersetzungsprodukt der Gerbsäure, und enthielt nichts als die unorganische Säure, (siehe Aschenanalyse).

#### c. Bleiessigniederschlag.

Durch Hydrothion zersetzt, wurde eine goldgelbe etwas bitter-schmeckende Flüssigkeit enthalten, sie war durch freie Essigsäure sehr sauer, und enthielt auch viel von der eisengrün färbenden Gerbsäure. — Vorsichtig verdunstet blieb eine braune Extraktmasse, die meiste Essigsäure war entwichen; diese Masse wurde mit Alkohol von 0,830 spec. Gew. übergossen und einige Zeit digerirt, es bildete sich alsbald eine klare bräunliche Schichte, während eine gummöse Masse zu Boden sich absetzte. Diese letztere vollkommen mit Weingeist erschöpft, war ganz weiss und verhielt sich bei weiterer genauerer Untersuchung wie folgt: Sie löste sich in kaltem Wasser, leichter in heissem, wurde durch Alkohol wieder gefällt und bestand aus wenig Gummi und Salzen, die sich auch im letzten Extracte fanden.

Der in Alkohol lösliche Antheil reagirte stark sauer, wurde mit kohlen-säurem Natron vollkommen gesättigt, blieb dabei klar und war nach Abdestilliren des Alkohols in Wasser, unter Ausscheidung von wenig Flocken, löslich. Ein Versuch das Natronsalz durch Thierkohle

zu entfärben war vergeblich, es wurde nun dasselbe vorsichtig verdampft, wobei eine Abscheidung von braunen Flocken deutlich bemerkt wurde, weshalb man von neuem ein anderes Verfahren einschlug. Mit Essigsäure schwach sauer gemacht, gab Bleizucker einen grünen Niederschlag und zwar in grosser Menge, dieser löste sich jedoch in vielem Wasser theilweise wieder auf, insbesondere so lange noch überschüssiger Bleizucker in dem Niederschlage vorhanden war. Es wurde diesmal die Zersetzung des Bleizuckerniederschlags durch verdünnte Schwefelsäure vorgenommen, es ging dies schnell von Statten unter Abscheidung einer gelbbraunen Flüssigkeit von schwach saurer Reaction; beim Verdunsten war sie bald mit einer Haut überzogen und bis dieselbe zum Trocknen gebracht wurde, war alles in eine braun humusartige Masse umgewandelt, welche sich in Wasser nicht mehr löste. Zersetzungsprodukt des Gerbestoffs.

#### d. Letztes Extrakt.

Das letzte Extrakt stellt eine salzartige gelbbraune Masse dar, die ganz den Geschmack von essigsaurem Natron besitzt, ausser diesem finden sich in derselben noch die Basen des Krautes an Essigsäure gebunden durch wenig organische Materie gelb gefärbt. Durch Behandeln mit Thierkohle wurde die Farbe hinweggenommen.

#### e) Aetherauszug siehe oben.

Sämmtliche ätherische Auszüge waren stark grün gefärbt, und reagirten, wie erwähnt, sauer, sie wurden mit Barytwasser so lange geschüttelt, bis alle saure Reaction verschwunden war, es bildeten sich hiebei grüne Flocken, welche gesondert untersucht wurden. Der grüne, stark kratzend und bittere Aether wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Es blieb ganz schönes Chlorophyllharz zurück, während sich alles Bittere löste. Bei weiterer genauerer Untersuchung des bitteren Auszuges fand ich denselben bestehend aus Gratiolacin, wenig Gratiolin, Gratioline und hartem Harze. Hierbei bemerke ich noch, dass die fast wasserklare, aber saure Flüssigkeit (durch Veränderung des Aethers beim Abdestilliren entstanden) durch's Verdunsten eine Veränderung in der Art erlitt, dass sich eine braune Materie abschied, ebenfalls zersetzter Gerbstoff.

Das eigentliche Barytsalz, d. h. der in Barytwasser entstandene Niederschlag wurde mit Alkohol digerirt, dieser färbte sich braungrün, enthielt in seiner Lösung wenig Bitterstoffe und Harz, während der Rückstand aus Gerbstoff und Baryt bestand. Hierauf komme

ich später zurück. Der in Wasser lösliche Theil schmeckte stark bitter, er wurde weiter untersucht und gefunden, dass er Spuren von Gratiolacrin, wenig Gratiolin, mehr Gratioline und Harz enthalte. Die Trennung wurde durch Fällen mit Gerbstoff u. s. w. vorgenommen.

f) Alkoholauszug.

Versuchsweise wurde das in Aether unlösliche Extract in kaltem destillirtem Wasser aufgelöst, es schieden sich hiebei anscheinend eine grosse Menge Flocken aus, welche sich aber nach dem Abfiltriren zu einer Gallerte von geringer Menge zusammenzogen. Sie wurde lange mit Wasser gewaschen, zeigte sich endlich ganz unlöslich. Mit ganz verdünntem Aetzammoniak übergossen, löste sich diese Gallerte sehr leicht mit brauner Farbe auf, unter Rücklassung einer geringen Menge von Flocken, welche weder Geruch noch Geschmack besass.

Die ammoniakalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, trübte sich und liess nach kurzer Frist Flocken fallen, welche sich in Wasser und Säuren unlöslich, dagegen löslich in Alkalien zeigten, aber geschmacklos waren.

Die wässrige Lösung des Alkoholauszuges wurde mit Bleizucker gefällt, es entstand häufiger, grüner Niederschlag, mit Wasser gewaschen, zeigte sich ein Theil desselben löslich, vollkommen ausgesüsst, wurde er durch Hydrothion zersetzt, das Filtrat alsbald mit Aetzbaryt neutralisirt. Es entstand ein brauner flockiger Niederschlag, der sich nach der Untersuchung als eine braune, in Säure lösliche Substanz verhielt und als ein Zersetzungsproduct der Gerbsäure gelten muss.

Das neutrale Filtrat wurde lange Zeit, über zwei Tage, mit Thierkohle erwärmt, und als die Farbe nicht weiter verschwand, wurde die rothbraune Flüssigkeit nochmals mit Bleizucker niedergeschlagen. Es entstand jetzt ein reinerer, gelbgrüner Niederschlag, welcher gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Ein Theil hievon fein zerrieben, mit Aether in Berührung gebracht, gab an denselben nichts ab, es wurde nun verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, es bildete sich alsbald schwefelsaures Bleioxyd und der Aether nahm nach längerem Digeriren eine ganz schwache gelbliche Färbung an, er wurde abgegossen, freiwillig verdunstet, hinterliess er eine braune, in Säure unlösliche, dagegen in Alkalien leicht lösliche Substanz.

Der noch saure Rückstand wurde alsbald mit absolutem Alkohol in Berührung gebracht und schnell war alles so vollkommen in den-

selben übergegangen, dass nur weisses schwefelsaures Bleioxyd übrig blieb. Die in geringer Menge frei vorhandene Schwefelsäure wurde durch Barytwasser entfernt, es entstand ein gefärbter Niederschlag, dieser war jedoch nichts anders als ein basisches Zersetzungsproduct, welches sich durch die freie Schwefelsäure gelöst hatte. Nach dem Verdunsten des Alkohols an freier Luft blieb ebenfalls nichts anderes als die oft erwähnte braune, in Alkalien lösliche humusartige Säure.

Nachdem es auf diesem Wege weder gelungen war, eine eigenthümliche Säure aufzufinden, noch aber, die oft erwähnte eisen-grünende Gerbsäure gesondert und unverändert zu erhalten, wurde der getrocknete Bleizuckerniederschlag mit Alkohol digerirt, dieser entzog etwas Harz, und der Rückstand der Elementaranalyse unterworfen, nachdem keine weitere Trennung möglich war und die Bleioxydverbindung sich constant erzeugte (siehe unten).

In der vom Bleizuckerniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit entstand auf Zusatz von Bleiessig ein starker, nur gelb gefärbter Niederschlag, nachdem alles damit ausgefällt worden war, wurde das Präcipitat so lange mit Wasser gewaschen, als sich noch etwas löste, durch Hydrothion dieser Niederschlag zersetzt, wurde eine goldgelbe, sehr saure Flüssigkeit erhalten, sie wurde verdunstet und hielt sich ziemlich lang unverändert, als aber die Concentration bis zur Syrupsdicke ging, wurde die ganze Masse plötzlich bräunlich, unter Abscheidung von Flocken, und es waren ausser den essigsäuren, deutliche Salzsäuredämpfe wahrzunehmen. Man versetzte versuchsweise sogleich mit kohlen saurem Zinkoxyd, wodurch eine grüne unlösliche und eine braune lösliche Zinkverbindung entstand. Erstere wurde auf einem Filter gesammelt, in Essigsäure aufgelöst, was unter Abscheidung brauner Farbe theilweise geschah; der unlösliche Theil durch Wasser ausgesüsst, war in Ammoniak mit brauner Farbe löslich und nichts anders als Zersetzungsproduct. Aus dem gelösten Theile entfernte man das Zinkoxyd durch kohlen saures Ammoniak. Der Niederschlag war ziemlich farblos, während die darüber stehende Flüssigkeit eine braungüne Farbe besass. Durch Prüfung mit Reagentien entstand auch jetzt wieder die angegebene Reaction, und ich gelangte zu dem Schlusse, dass auch hier von nichts anderem als dem Gerbstoffe die Rede sein könne, und wurde dadurch in meiner Vermuthung bestätigt, dass sich das von neuem gebildete Bleioxydsalz dem früheren ganz ähnlich verhielt. Es wurde mir weiter klar, dass die Verbindungen des Gerbstoffes mit Bleioxyd in verschiedenen Verhältnissen



stattfindet, auch von dem basischen Bleioxydsalze folgt die Analyse. (Siehe unten.)

Die vom Bleizuckerniederschlag abfiltrirte, viel essigsäures Bleioxyd enthaltende gelbe Flüssigkeit wurde durch Hydrothion vom Blei befreit, und sodann zur Trockne verdampft; es trat hier keine wesentliche Veränderung ein; gegen das Ende schieden sich harzartige Flocken ab, die sich aber wieder in Wasser vertheilen liessen. Der zur Trockne verdampfte Rückstand war braungelb und löste sich bis auf eine weissliche Masse in Wasser auf. Es wurde filtrirt und der Bodensatz zeigte sich zusammengesetzt aus Gratiolin und Gratiolacrin. Das Filtrat enthielt ausser dem Bitterstoffe noch verschiedene Salze, es wurde deshalb mit einer wässerigen Tanninlösung gefällt und ein häufiger flockiger Niederschlag erhalten. Abfiltrirt gab das Filtrat jetzt durch Gerbstoff keinen Niederschlag mehr, wohl aber nachdem es auf die Hälfte eingedampft war; der jetzt gebildete Niederschlag ballte sich schon viel mehr zusammen. Ersterer wie letzterer wurde für sich mit Alkohol und Bleioxydhydrat angerieben und nach vollkommener Zersetzung filtrirt. Im ersteren war vorzugsweise Gratiolin und Gratiolacrin, im letzteren Gratosolin und Harz. Das Verhalten des letzteren siehe unten.

Die von dem Gerbstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit schmeckte noch immer bitter, obschon freier Gerbstoff vorhanden war. (Die Verbindung von Gerbstoff mit den Bitterstoffen und Harzen ist durchaus nicht unlöslich in Wasser, besonders löst sie sich in Salzen, woher die angegebenen Erscheinungen.) Durch Bleizucker wurde der Gerbstoff gefällt, das Filtrat durch Hydrothion vom Bleioxyd befreit, enthielt jetzt noch ausser den Salzen die verschiedenen Bitterstoffe in geringer Menge. Das bei der letzten Operation erhaltene Schwefelblei wurde mit Alkohol digerirt, dieser färbte sich bald goldgelb, nahm einen sehr bitteren Geschmack an und liess, nachdem er verdunstet war, einen rothgelben Rückstand, der sich zusammengesetzt zeigte aus Schwefel, Gratiolin, Gratosolin, Gratiolacrin und Spuren von Harz.

Der Rest des wässerigen Auszuges der 30 Pfund trocknen Krautes, welcher einer Quantität von 26 Pfund entsprach und in ungefähr 300 Pfund Flüssigkeit bestand, wurde mit Bleiessig so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand, das frei vorhandene Bleioxyd durch schwefelsaures Natron gefällt, zuletzt bis zur völligen Neutralisation mit kohlen-saurem Natron versetzt. Die vom schwefel- und

kohlensauren Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt so lange mit einem wässerigen Auszuge von Galläpfeln versetzt, als ein Niederschlag entstand, dieser war grauweiss und setzte sich ziemlich langsam ab; nach der Absonderung durch Spitzbeutel reagirte die Flüssigkeit in Folge überschüssigen Gerbstoffs sauer, schmeckte noch sehr bitter, und gab auf Zusatz von kohlensaurem Natron auf's Neue einen Niederschlag, dem früheren ganz ähnlich. Nach abermaligem Filtriren war noch dieselbe Bitterkeit vorhanden, deshalb wurde die ganze Flüssigkeit auf  $\frac{2}{3}$  verdunstet; es wurde durch Gallusauszug von neuem häufiger Niederschlag von der früher angegebenen Beschaffenheit erzeugt; auch jetzt entstand in dem Filtrate durch Versetzen mit kohlensaurem Natron bis zur völligen Neutralisation ein Niederschlag. Das Filtrat, noch immer bitter schmeckend, verdampfte man auf's Neue um  $\frac{1}{3}$ , also bis auf 100 Pfund, und versuchte von neuem Gallusauszug; es entstand der Farbe nach ein ähnlicher, dagegen von den früheren dadurch verschiedener Niederschlag, dass er sich rasch absetzte und mehr zusammenballte. Die nach dem Füllen mit Gallusauszug durch kohlensaures Natron jetzt wieder gesättigte Flüssigkeit zeigte die angeführten Erscheinungen und schmeckte nach dem Filtriren noch stark bitter.

Die 100 Pfund Flüssigkeit waren stark braun gefärbt, sie wurden mit essigsaurem Bleioxyd so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand, und diesmal das im Filtrat enthaltene überschüssige Bleioxyd durch Hydrothion entfernt.

In dem fast farblosen sehr bitteren Filtrat gab nach der Neutralisation wässrige Tanninlösung nochmals starken Niederschlag. Es wurde damit gefällt, der Niederschlag gesammelt und für sich zersetzt, um zu erfahren, welcher Bestandtheil der Gratiola noch jetzt vorzugsweise in dem an Salzen sehr reichen Wasser enthalten war. Die abfiltrirte Flüssigkeit besass noch immer sehr bitteren Geschmack. Das erhaltene Schwefelblei wurde gut ausgewaschen, etwas getrocknet und dann mit Weingeist in Digestion gebracht. Derselbe färbte sich goldgelb, es schied sich im Anfange der gelöste Schwefel ab und später nach dem Filtriren blieb eine ganz klare, in der Wärme schmelzbare, im Wasser aufweichende Masse zurück von schöner morgenrother Farbe, wie die Kristalle des Ferridcyankaliums. Sie verhielten sich wie die bereits wiederholt erwähnte aus dem Schwefelblei erhaltene Substanz.

Die Galläpfelniederschläge der drei ersten Arbeiten wurden gemeinschaftlich nach dem Trocknen mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes geschlemm-

ter Bleiglätte und  $\frac{1}{8}$  Bleioxydhydrat genau gemengt und so oft mit Alkohol von 0,820 spec. Gewicht ausgezogen als sich dasselbe noch gelb färbte und einen bitteren Geschmack annahm. Der Alkohol wurde abdestillirt und beim Verdunsten des Wässerigen zeigten sich die früher öfter erwähnten Erscheinungen. Die Flüssigkeit war voll einer weissen kristallinischen Masse, während sich alsbald eine Haut auf der Oberfläche bildete, die sich nach und nach vergrösserte und in Form von Tropfen zu Boden sank. Es wurde alles zur vollkommenen Trockne verdampft, sodann wie oben mit Wasser angerieben. Es bildete sich alsbald wieder eine rothgelbe Lösung; während in derselben viele weisse Körnchen herumschwammen, war die zu Boden sitzende harzartige Masse flüssig und fast ganz klar. Es wurde viel Wasser angewendet bis sich aller Bodensatz zu einer dunkel gelbrothen Flüssigkeit gelöst hatte. Etwas langsam schieden sich die weissen Körnchen ab, sie wurden durch Filtriren getrennt, getrocknet und in Alkohol gelöst, die Lösung war stark gefärbt, eine Behandlung mit Thierkohle hatte auch hier wenig Erfolg; der Weingeist verdunstet und der gelbliche weisse Rückstand von neuem mit Wasser ausgewaschen, blieb ein ganz weisser körniger Körper, der sich wie Gratiolin verhielt. Mit den wässrigen Lösungen wurden alle bereits beschriebenen Behandlungen vorgenommen und in jeder Beziehung dieselben Resultate erzielt.

Der zuletzt erhaltene Tanninniederschlag wurde wie angegeben durch Bleioxyd und Oxydhydrat zersetzt, mit Alkohol mehrmals ausgezogen und hier zeigte sich nach dem Verdunsten ein wesentlicher Unterschied, das Verhältniss zwischen der körnigen Substanz und dem flüssigen Oele war in der Art verschieden, dass von Letzterem verhältnissmässig viel mehr erhalten worden als von Ersterem. Die weitere Behandlung beider Substanzen war wie angeführt, und die Resultate dieselben.

Bei der Bereitung der flüchtigen Säure wurde angegeben, dass nicht nur 30 Pfund trockenes Kraut, sondern weitere 450 Pfund frisches, theils in diesem, theils im gut getrockneten Zustande der Destillation unterworfen waren, und auch mit Wasser ausgezogen wurden.

Der wässerige Auszug, der mehrere 100 Pfund betrug, wurde ganz auf die beschriebene Weise behandelt. Das Füllen mit Gerbstoff musste auch hiebei, um die Bitterstoffe möglichst zu gewinnen, öfter wiederholt werden, denn ich machte die Erfahrung, dass, sobald eine gewisse Menge Gallusauszug in der Flüssigkeit enthalten war,

dann kein Niederschlag mehr entstand. Entfernte ich dagegen durch essigsäures Bleioxyd die Farbstoffe und den überschüssigen Gerbstoff, neutralisirte dann durch kohlenensäures Natron, so bekam ich wieder neue Niederschläge durch Gallusauszug, wie dies auch oben schon erwähnt.

Die gesammelten, gut gewaschenen, gepressten und vorsichtig ausgetrockneten Gerbstoffniederschläge, welche mehrere Pfunde betrugten, wurden fein zerrieben, wobei der Staub heftiges Niessen erregte, durch Bleioxydhydrat zersetzt und mit Alkohol ausgezogen.

Der bei letzterer Arbeit erhaltene Bleiessigniederschlag betrug eine sehr grosse Masse; sie war nur schwer auszuwaschen und noch weniger auszupressen, weshalb denn auch das von ihr ablaufende Wasser noch immer etwas bitter schmeckte.

Mit diesem grünlichgelb gefärbten Niederschlage wurden verschiedene Versuche angestellt. Ein Theil desselben, mehrere Pfunde, wurden mit einer Lösung von kohlenäurem Natron in Wasser in einem kupfernen Kessel etwa eine Stunde lang gekocht. Die ganze Masse brachte man auf einen leinenen Spitzbeutel, das Filtrat besass eine grünbraune Farbe, es wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, wobei ein grünlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde öfter mit Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und vorsichtig getrocknet. Nach dem Trocknen wurde derselbe zu Pulver zerrieben und mit Alkohol in Digestion gebracht. Nachdem von der alkoholigten Tinctur der Weingeist abdestillirt worden, wurde der Rückstand zur Trockne gebracht und mit absolutem Aether übergossen. Dieser färbte sich bald grün, zeigte auch, wenn man ihn freiwillig verdunsten liess, saure Reaction. Diese letztere war nichts anderes als in Folge von Oxydation des Aethers entstandene Säure. Ausser etwas Chlorophyll und zersetztem Gerbstoffe konnte hier nichts aufgefunden werden.

Ein anderer, weit grösserer Theil des Bleiessigniederschlages wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es entstand sehr bald die Abscheidung von schwefelsäurem Bleioxyde, während eine dunkel grünbraune Flüssigkeit darüber stand, die von anhängenden Bitterstoffen noch stark bitter schmeckte. Ohne dass freie Schwefelsäure vorhanden gewesen, reagirte sie stark sauer. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und sodann mit Alkohol übergossen. Es blieb ein grösserer Theil ungelöst zurück, während die alkoholische Lösung stark sauer reagirte, und alle Bitterkeit enthielt,

war auch noch Bleioxydsalz darin gelöst; die Farbe ging mehr in's Grünbraune über. Nachdem das Bleioxyd durch Hydrothion entfernt war, wurde filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand, jetzt noch klar, aber mehr braun, schmeckte sauer und verwandelte sich beim Verdampfen zur Trockne in eine braune pulverige Masse, während eine geringe Menge von Salzsäure verdampfte. Weder in Alkohol noch in Wasser war dieser pulverige Rückstand löslich, nur der unverändert gebliebene Bitterstoff konnte daraus gewonnen werden. Wohl aber wurde sie von Alkalien mit brauner Farbe aufgenommen und aus der Lösung mit Säuren gefällt. Sie verhielt sich wie das oft erwähnte Zersetzungsproduct des Gerbstoffes.

Nachdem auf diesem Wege kein Ziel zu erreichen war, wurde nachstehendes Verfahren eingeschlagen. Mehreren Pfunden der erwähnten braungrünen wässerigen Lösung wurde durch Hydrothion das vorhandene Bleioxyd entzogen, dann abfiltrirt. Nachdem man durch Erwärmen die überschüssige Hydrothionsäure entfernt hatte, zeigte die sehr saure Flüssigkeit folgende Reaction: Silbernitrat gab grünlichweissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; Quecksilberoxydulsalze gaben grauweissen, Bleiacetat gelbgrünen, sehr häufigen Niederschlag, während Eisenchlorür nur geringe Färbung erzeugte, entstand [durch Eisenchlorid eine intensiv bräunlichgrüne Färbung. Die Gesamtmflüssigkeit wurde jetzt im sauren Zustande mit einfach essigsauerm Bleioxyde gefällt, der Niederschlag war dunkel gelblichgrün, er wurde lange mit Wasser ausgewaschen, wodurch sich ein Theil wieder löste; noch feucht mit Wasser angerieben, durch Hydrothion zersetzt, wurde jetzt vermittelst Aetzbaryt genau neutralisirt, es entstand ein geringer flockiger Niederschlag, während die Flüssigkeit eine grüne Farbe annahm. Sie wurde während 24 Stunden in gelinder Wärme mit Thierkohle in Berührung gelassen, hierdurch aber nur wenig Entfärbung bezweckt. Das klar Abgegossene zeigte wieder ähnliche Reaction wie früher, nur war der Gehalt an Chlorwasserstoff jetzt sehr gering. Man fällte von neuem mit Bleizucker, süsste das Präcipitat gut aus und trocknete es in gelinder Wärme. Das abfließende Wasser war jetzt nicht klar, sondern grün gefärbt, es gab mit Bleiessig sehr starken Niederschlag von viel mehr gelber Farbe, während die Flüssigkeit farblos abließ. Nach längerem Auswaschen wurde auch dieser gelinde getrocknet.

Der Bleizuckerniederschlag wurde jetzt in gleiche Theile getheilt, um weitere Versuche mit der Reindarstellung des Gerbstoffes zu ver-

anlassen. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil zur Hälfte mit Alkohol angerieben und durch Hydrothion zersetzt, die Flüssigkeit reagirte sauer und besass eine bräunlichgrüne Färbung, aber schon beim Abdestilliren des Alkohols entstand Zersetzung.

Die zweite Hälfte wurde mit Wasser angerieben und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die saure Flüssigkeit hatte hier eine ganz ähnliche Färbung, war frei von unorganischen Säuren, erlitt aber ebenfalls sehr bald eine Zersetzung. Mit dem 2. Theile wurden Verbrennungsversuche angestellt, jedoch war vorher durch Digestion mit Alkohol und Aether alles Lösliche entzogen worden (siehe unten).

Nachdem ich in Vorstehendem die verschiedenen von mir ausgeführten Arbeiten vielleicht für viele Leser zu umständlich, aber getreulich mitgetheilt habe, füge ich bei, dass sie alle mehrfach ausgeführt wurden. Zu meiner Entschuldigung muss ich noch den Grund anführen, der diese Umständlichkeit veranlasste: es war der Wunsch, dass einige meiner Herren Collegen die Arbeit in ihren Details prüfen und ihre Resultate veröffentlichen möchten.

Ich komme nun zur Beschreibung der einzelnen im Verlaufe der Arbeit erwähnten Stoffe, die mit den Namen: Gratiolin, Gratosolin, Gratiolacrin, gelbbraunes Harz und Gerbstoff belegt wurden, zurück.

### 1. Gratiolin.

Dieser Körper auf die oben beschriebene Art erhalten, ist ein ganz weisses Pulver von schwachem Geruche, Anfangs wenig, später starkem (nicht kratzendem) bitterem Geschmacke. Aus der geistigen Lösung lässt er sich nur in warzigen Krystallen erhalten, dagegen scheidet er sich aus der kochendheissen wässerigen Lösung beim Erkalten in ganz feinen atlasglänzenden Nadeln aus.

In kaltem Wasser löst er sich wenig, 100,000 Theile nehmen 0,112, also  $\frac{112}{100,000}$  auf, in kochendem Wasser dagegen werden in 100,000 Theilen 000,210 Theile gelöst, wovon sich jedoch ein grösserer Theil wieder in atlasglänzenden Nadeln ausscheidet. Die kalte Lösung besitzt einen nicht starken und eben so wenig unangenehmen bitteren Geschmack, die heisse im Verhältnisse stärker. In der wässerigen Lösung bringen mit Ausnahme von Gerbstoff keine der gewöhnlichen Reagentien Veränderungen hervor. Der Gerbstoffniederschlag ist Anfangs blendend weiss, zieht sich dann zusammen, und bildet eine ganz helle, leicht zu pulvernde Masse, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Von absolutem Aether nehmen bei 12° R. 100 Theile 0,1 Theil auf, beim Sieden dagegen 0,15 Theile. In gewöhnlichem und absolutem Alkohol ist die Löslichkeit sehr gross, die Lösung erstarrt zu einer gallertartigen, später warzig werdenden Masse, die beim Zerreiben ein ganz weisses Pulver gibt.

Mit Aetzammoniak zusammengebracht wird es gelöst und beim Versetzen mit Wasser wieder in einer weissen gallertartigen Masse gefällt.

Mit Salpetersäure von 1,540 sp. Gew. übergossen, zeigt sich keine Zersetzung, der Körper färbt sich Anfangs ganz lichte, später goldgelb und löst sich dann mit bräunlichgelber Farbe. Mit Wasser versetzt, erstarrt die salpetersaure Lösung zu einer weissen Gallerte und bei Zusatz von mehr Wasser scheidet sich ein weisses Pulver wieder aus. Die verdünnte Lösung besitzt noch denselben bitteren Geschmack.

Mit Chlorwasserstoffsäure von 1,21 specifischem Gewicht färbt es sich kaum gelblich, löst sich ohne scheinbare Veränderung in derselben vollkommen auf; bei Zusatz von wenig Wasser entsteht auch hier eine lose Gallerte, die beim weiteren Verdünnen weisse Flocken fallen lässt.

Englische Schwefelsäure färbt Gratiolin lebhaft roth, löst es vollkommen zu einer klaren dunkelrothen Flüssigkeit auf; mit Wasser in geringer Menge versetzt, entsteht Trübung, dann Erstarren zu einer milchigten Gallerte und beim weiteren Verdünnen bildet sich ein weisser Niederschlag.

Beim Erwärmen des Gratiolins bis zu 80° erleidet es keine wesentliche Veränderung, im Oelbade bis zu 160° R. erhitzt, schmilzt es und fängt bei 170° R. an sich zu bräunen und zersetzt zu werden.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es bald, bläht sich auf unter Entwicklung von sauer riechenden Dämpfen, entzündet sich dann und verbrennt ziemlich leicht ohne allen Rückstand.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden nachstehende Versuche angestellt. Wenn auch schon zum Theil aus der Verbrennung erschlossen werden konnte, dass der Körper frei von Stickstoff sei, so wurden dennoch Verbrennungen mit Aetzkali, Kalium und Natronkalk vorgenommen, aber stets negative Resultate erzielt. Drei Verbrennungen wurden jetzt ausgeführt:

1) 0,401 Grm. Gratiolin mit Kupferoxyd unter Anwendung von Kupferdraht verbrannt, lieferten:

$\text{CO}_2$  0,906 = C 0,250,52.

HO 0,339 = H 0,037,61.

2) 0,389 Grm. Gratiolin ohne Zusatz von Kupferspänen gab:

CO<sub>2</sub> 0,871 = C 0,240,84.

HO 0,316 = H 0,035,16.

3) Versuch. 0,392 Substanz gab:

CO<sub>2</sub> 0,878 = C 243,12.

HO 0,319 = H 35,39.

Auf 100 Theile der Substanz berechnen sich so:

1. Versuch. C 62,4. H 9,0.

2. „ C 61,8. H 9,0.

3. „ C 62,0. H 9,3.

Summa 186,2. H 27,3.

3.

Sonach könnte die Formel des Gratiolins betrachtet werden:

a) Gefunden in 100 Thln.

b) Berechnet.

C 62,06

21 At. C = 1605,24.

H 9,10

18 „ H = 224,62.

O 28,84

7 „ O = 700,00.

100,00.

Atomgewicht 2529,86.

## 2. Gratiolin.

So nannte ich den in Wasser ziemlich leicht löslichen Bitterstoff; im Nachstehenden folgen seine bis jetzt ermittelten Eigenschaften. Wenn es mir auch, so manchen Versuchen ohnerachtet, nicht gelungen, den fraglichen Körper krystallinisch oder weiss zu erhalten, so hege ich dennoch die feste Ueberzeugung, dass er, so wie ich ihn hier beschreibe und in grösserer Menge besitze, als ein Reinstoff zu betrachten ist.

Das Gratiolin ist im ausgetrockneten, massigen Zustande eine lebhaft morgenrothe Substanz, und gibt beim Zerreiben ein gelbliches Pulver. Die concentrirte wässrige Lösung ist lebhaft gelbroth, die verdünnte rein goldgelb, der Geschmack eckelhaft und lange anhaltend bitter, der Geruch eigenthümlich, etwas an die flüchtige Säure erinnernd. Wird die wässrige Lösung im Wasserbade verdunstet, so bildet sich bei einiger Concentration auf der Oberfläche der zu verdunstenden Flüssigkeit eine Haut, wie dies bei manchen anderen Pflanzenauszügen vorkommt, nach einigen Minuten zieht sie sich zusammen, bildet ganz klare öartige Tröpfchen in grosser Anzahl, die sich nach und nach vereinigen, und als ein grosser Tropfen zu Boden fallen. Dies dauert so lange fort, als Flüssigkeit vorhanden. Der Anfangs öartige Bodensatz wird allmählig fester, harzartig und trock-



net endlich zu einer gelbrothen amorphen Masse aus. Bemerkenswerth erscheint mir noch, dass der letzte Antheil Wasser ziemlich fest zurückgehalten wird.

In Alkohol, sowohl gewöhnlichem als verdünntem, löst sich Gratiolin sehr leicht auf, die Farbe ist verdünnt gold- und concentrirt rothgelb. Mit Wasser verdünnt, entsteht keine Trübung, blos bei sehr concentrirter Lösung, hier wird die Flüssigkeit augenblicklich milchigt und nach kurzer Zeit ist die Trübung verschwunden, wogegen auf dem Boden des Gefässes sich ölartige Tropfen befinden. Verdampft man die weingeistige Lösung, so bilden sich durchaus keine Krystalle, der Körper legt sich an den Rand des Gefässes an und erstarrt endlich zu einer amorphen Masse.

Um die Löslichkeits-Verhältnisse genau festzustellen, füge ich noch Folgendes bei:

In 100 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen sich 14 Theile; in kochendem, worin sich das Gratiolin zusammenballt und fließt, werden 20 Theile aufgenommen.

Kalter absoluter Alkohol löst  $\frac{1}{3}$  Theil und heisser  $\frac{1}{2}$  Theil. Weingeist von 0,850 spec. Gew. ist bei gewöhnlicher Temperatur im Stande  $\frac{1}{3}$  Theil und beim Siedepunkt die Hälfte seines Gewichts aufzunehmen.

Mit gewöhnlichem Aether zusammengebracht, ballt sich die pulverförmige Substanz zusammen, in absolutem dagegen quillt sie auf aber ohne Zusammenhang, sie scheint sogar mit dem Aether eine förmliche Verbindung einzugehen, denn wenn man den Aether abgossen hat, und den Rückstand erwärmt, so bedarf es einer ziemlich hohen Temperatur, bis derselbe entweicht. Lange Zeit mit Aether digerirt, lösten sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10,000 Theilen 6 Theile und beim Kochen 9 Theile.

Mit Chlorwasserstoffsäure von 1,210 specifischem Gewicht in Berührung gebracht, löste sich das Gratiolin sehr leicht mit gelblicher Farbe, auch nach dem Verdünnen mit Wasser blieb das Ganze klar und besass wie zuvor den sehr bitteren Geschmack.

Salpetersäure von 1,450 löste dieselbe unter Entwicklung von salpêtrigter Säure rasch auf zu einer dunkel gelbrothen Flüssigkeit, beim Verdünnen mit Wasser fiel eine lichte goldgelbe pulverige Substanz heraus. Sie hat eine Veränderung erlitten und besitzt nur noch wenig bitteren Geschmack. Hierauf komme ich später zurück.

Schwefelsäurehydrat färbt dunkel, aber lebhaft braunroth ohne Veränderung, bei Zusatz von Wasser entsteht eine Gallerte von

bläulichweisser Farbe und bei weiterem Verdünnen schieden sich gelbweisse Flocken ab.

Aetzammoniak löst sie zu einer klaren gelben Flüssigkeit, aber beim Verdünnen fällt nichts heraus.

Beim Erwärmen bis 80° R. entsteht keine Veränderung, im Oelbade bis zu 100° R. erwärmt, schmilzt es und wird bei 170° zerstört.

Wird es auf Platinblech vorsichtig erwärmt, so schmilzt es bald, bläht sich dann stark auf, entwickelt riechende Dämpfe und verbrennt ohne allen Rückstand.

Mit Natronkalk oder Aetzkali zusammengeschmolzen, entwickelt sich kein Ammoniak, ebensowenig konnte durch Kalium Cyan erzeugt werden.

Zur Ermittlung der Bestandtheile wurden mehrere Verbrennungen vorgenommen, nachstehend das Resultat.

1) 0,389 Grm. bei 80° R. ausgetrockneten Gratiolosins gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

$$\text{CO}_2 \text{ 0,740} = \text{C 202.}$$

$$\text{HO 0,277} = \text{H 030,8.}$$

2) 0,505 Grm. desselben Körpers gaben:

$$\text{CO}_2 \text{ 0,975} = \text{C 266.}$$

$$\text{HO 0,357} = \text{H 039,7.}$$

3) 0,538 Grm. lieferten:

$$\text{CO}_2 \text{ 1,041} = \text{C 284.}$$

$$\text{HO 0,379} = \text{H 042,2.}$$

Es ergibt sich somit aus drei Verbrennungen:

$$1. \text{ Versuch. } \text{C 202 H 30,8.}$$

$$2. \text{ „ } \text{C 266 H 39,7.}$$

$$3. \text{ „ } \text{C 284 H 42,2.}$$

$$\text{In 1,432 Subst. zusammen } \frac{\text{C 752 H 112,7}}{3} = 477,3 = \text{C 250,6. H 37,6.}$$

Nach diesem wäre das Gratiolin zusammengesetzt in 100 Thln.:

$$1) \text{ Gefunden: C 52,5. } \quad 2) \text{ Berechnet: C 52,98}$$

$$\text{H 8,0.}$$

$$\text{H 7,84}$$

$$\text{O 39,5.}$$

$$\text{O 39,18}$$

$$\text{100.}$$

$$\text{100.}$$

Hieraus liesse sich nachstehende Formel berechnen:

$$18 \text{ At. C} = 1350,00$$

$$16 \text{ „ H} = 200,00$$

$$10 \text{ „ O} = 1000,00$$

$$\text{Summa 2550,00.}$$

Vergleichen wir jetzt die Bestandtheile des Gratiolins mit jenen des Gratiolosins, so ergibt sich:

Gratiolin 21 At. C. 19 At. H und 7 At. O.

Gratiolosin 18 At. C. 16 At. H und 10 At. O.

Fügen wir den letzteren 3 At. CH bei und entziehen 3 At. O, so könnte ersteres entstehen oder auch umgekehrt entsteht der Formel nach aus ersterem Körper durch Abgabe von CH und Aufnahme von O der letztere. Jedenfalls stehen beide Stoffe unter sich, und mit der flüchtigen Gratiolasäure in interessantem Zusammenhange.

### 3. Gratiolacrin.

Dieser Körper repräsentirt die Schärfe der Gratiola im wesentlichen, er stellt nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen eine rothbraune, ganz klare harzartige Masse dar, löst sich in Aether mit goldgelber, in Alkohol mit rothbrauner Farbe, und ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Der Geruch ist eigenthümlich und der Geschmack sehr stark und ungemein lange anhaltend kratzend brennend.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper von der Consistenz eines Extractes III. Grades, bei 54° R. wird er flüssig, erhitzt in Oelbade bis zu 160° R. wird er schwarz und zersetzt sich.

Auf Platinblech erwärmt, bläht er sich stark auf, zerfließt dann, stösst Nebel aus und hinterlässt wenig Kohle, welche leicht vollkommen verbrennt ohne irgend einen Rückstand zu lassen.

Absoluter Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Theilen 000,55 Theile auf.

Mit Aetzammoniak übergossen, wird der vorher klare Körper milchigt, erweicht sich dann, wird mit bräunlicher Farbe gelöst und scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser wieder in gelben Flocken aus.

Concentrirte Salpetersäure von 1,540 spec. Gew. löst es ganz vollständig mit gelbbrauner Farbe, ohne bemerkbare Gasentwicklung; die klare Lösung mit wenig Wasser versetzt, erstarrt zu einer Gallerte, aus der sich beim weiteren Verdünnen eine grosse Menge gelber Flocken ausscheiden.

Schwefelsäurehydrat löst Gratiolacrin mit rothbrauner Farbe, beim Versetzen mit Wasser entsteht eine Gallerte, die auf Zusatz von mehr Wasser gelbrothe Flocken fallen lässt.

In Chlorwasserstoffsäure von 1,20 specifischem Gewicht löst es

sich langsam ohne Farbenveränderung und wird beim Versetzen mit Wasser wieder gefällt.

Um die Elementarbestandtheile zu ermitteln, wurde zuerst eine Verbrennung mit Aetzkali, sodann mit Kalium und Natronkalk vorgenommen, alle drei Versuche gaben auf Stickstoffgehalt ein negatives Resultat.

Es wurden drei Verbrennungen mittelst Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd ausgeführt und auf nachstehende Weise verfahren. Da der fragliche Körper noch vor 80° R. schmilzt, so wurde er im wasserfreien Zustande genau gewogen, mit Kupferoxyd u. s. w. gemengt, das Ganze auf's Feinste zerrieben und dann die weitere Vermengung mit Kupferoxyd u. s. w. und Zersetzung vorgenommen:

1. Versuch 0,400 Gram Gratiolacrin liefert:

$$\text{CO}_2 - 0,996 = \text{C } 0,271.$$

$$\text{HO} - 0,363 = \text{H } 0,40.$$

2. Versuch 0,314 Gram derselben Substanz gab:

$$\text{CO}_2 - 793 = \text{C } 0,216.$$

$$\text{HO} - 292 = \text{H } 0,32.$$

3. Versuch 0,281 Gram gaben:

$$\text{CO}_2 - 708 = \text{C } 0,193$$

$$\text{HO} - 261 = \text{H } 0,29.$$

Stellen wir diese drei Resultate zusammen, so erhalten wir in obiger Menge nämlich 0,995 Grm.:

$$1) 0,996 \text{ CO}_2 + 363 \text{ HO} = \text{C } 0,271 + \text{H } 0,40.$$

$$2) 0,793 \text{ CO}_2 + 292 \text{ HO} = \text{C } 0,216 + \text{H } 0,32.$$

$$3) 0,708 \text{ CO}_2 + 261 \text{ HO} = \text{C } 0,193 + \text{H } 0,29.$$

$$\text{Zusammen } 2497 \text{ CO}_2 + 916 \text{ HO} = \text{C } 0,680 + \text{H } 101.$$

Es berechnet sich demnach die Zusammensetzung in 100 auf:

a) Gefunden: C 68,34.    b) Berechnet: C 69,69

                  H 10,15.                                    H 10,10

                  O 21,51.                                    O 20,21

                  Summa 100,00.                                    100,00.

und hieraus liesse sich die Atomzahl = 23 C + 20 H = 5 O = 2475,00 berechnen. \*)

\*) Das Gratiolacrin hat, wie es scheint, stets während des Zerreibens mehr oder weniger Feuchtigkeit aufgenommen und daher der Mangel an Kohlenstoff.

## 4. Braunes Harz.

Es wird dieses, wie im Verlaufe der Abhandlung erwähnt worden, bei sehr verschiedenen Verrichtungen erhalten; es zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in Aether aus und besitzt folgende weitere Eigenschaften. Für sich auf die Zunge gebracht, ist es geschmacklos, wird es dagegen gekaut, so erweicht es und erregt dann einen bitteren und kratzenden Geschmack. Die alkoholigte Lösung mit Wasser verdünnt, wird weiss milchigt und lässt sodann Flocken fallen, die sich in eine Harzmasse zusammen ziehen. Seine Elementarzusammensetzung und weiteres Verhalten zu andern Stoffen wird in einem der späteren Hefte genauer beschrieben werden.

## 5. Fetttes Oel.

Die Ausbeute des fetten Oeles, welche bei der Gewinnung des Gratiolacrins erhalten wird, war bisher so gering, dass ich bis heute nur folgendes anführen kann. Es besitzt die Consistenz des Ricinusöls, braune Farbe, Fettgeruch und schmeckt etwas ranzid.

Zum Schluss folgt nun noch die Aschenanalyse der *Gratiola officinalis*. Die Bereitung der Asche geschah auf die bereits früher beschriebene Weise mit aller Vorsicht, die Versuche wurden doppelt ausgeführt und gaben nachstehendes Resultat:

1) Kali . . . . .	==	14,849
2) Natron . . . . .	==	20,412
3) Kalk . . . . .	==	10,800
4) Chlor . . . . .	==	11,442
5) Phosphorsäure . . . . .	==	2,860
6) Schwefelsäure . . . . .	==	3,436
7) Kieselerde . . . . .	==	5,500
8) Kohlensäure . . . . .	==	7,601
9) Sand und Kohle . . . . .	==	25,500
		<hr/>
		100,000.

Auffallend ist in dieser Pflanze die grosse Menge von Natron und Chlor und der geringe Gehalt an Phosphorsäure.

II. *Digitalis purpurea*.

Ehe ich zur genauen Beschreibung und elementaren Zusammensetzung des von mir im Grossen bereiteten Digitalins schreite, glaube ich im Interesse vieler Leser des Jahrbuches, insbesondere der Medi-

einer und Pharmaceuten, zu handeln, wenn ich in Kürze vorausschicke, was von Seite verschiedener Chemiker seit einer Reihe von etwa 25 Jahren über die chemische Zusammensetzung des fraglichen Arzneimittels gesagt wurde, und ich glaube um so mehr, dass es hier am Platze ist, weil mit einer genauen Bestimmung des wirksamen Principis, des Digitalins und der in der Pflanze vorhandenen Säuren, gewissermassen ein Abschnitt schliesst, dem sich jetzt die Beobachtungen über die einzelnen Reinstoffe und die Entwicklung dieser Stoffe in der Pflanze nach Alter, Standort u. s. w. ergänzend anreihen muss.

Dass Wurzel, Kraut und Blüthe schon in der ältesten Zeit als Arzneimittel verwendet wurden, ist allgemein bekannt, dagegen hat man mit der Untersuchung dieses wichtigen Heilmittels erst in jener Zeit begonnen, als es chemischen Forschungen gelungen war, die wirksamen Bestandtheile einzelner Pflanzen rein darzustellen.

Die erste quantitative Analyse des Krautes lieferte uns Haas.<sup>1)</sup> Er erwähnt keines besonderen wirksamen Principis.

Die zweite Arbeit von Detouches ist noch weniger von Belang, derselbe will viel essigsäures Kali gefunden haben.

Die 3. chemische Arbeit von Le Roger<sup>2)</sup> fällt in jene Zeit, in welcher schon mehrere Alkaloide entdeckt waren und in der man sich nur allzugerne der Meinung hingab, alle wirksamen bitteren Stoffe müssen Alkaloide sein. Nach L. Roger's Angabe war Digitalin von alkalischer Reaction und in Aether löslich, dies ist beim reinen nicht der Fall.

Als 4. Chemiker begegnen wir Dulong.<sup>3)</sup> Er ist der Entdecker des Digitalins; was Dulong als solches beschrieb, weicht nur sehr gering von dem unsrigen ab und wenn sich damals Dulong etwas länger mit dem Körper beschäftigt hätte, wenn er nur einen Verbrennungsversuch gemacht und die rückständige Asche untersucht hätte, so würde er darin Alkalien gefunden haben. Dem Uebersetzer Schweinsberg<sup>4)</sup> beliebte damals ein eigenthümlicher Schluss, weil er nämlich gefunden, dass Schwefeläther sowohl wie Essigäther mit Digitalispulver eine bittere Tinctur geben, während Dulong behauptete, Digitalin sei in reinem Aether unlöslich.

<sup>1)</sup> Vergl. Geiger's Pharm. II. Bd., 1. Aufl., S. 1272.

<sup>2)</sup> Bibliotheque universelle, Juin 1824.

<sup>3)</sup> Journ. de Pharm., Août 1827, p. 379.

<sup>4)</sup> Magazin der Pharm., Bd. 20, S. 138.

Meylink <sup>1)</sup> war der fünfte, der Digitalin bereitete und sein Verfahren veröffentlichte, auch er beschreibt ein viel weniger reines Präparat wie Dulong und hat es ebenfalls durch Ausziehen mit Aether erhalten.

Ein 6. war Planiowa, <sup>2)</sup> auch er ging den falschen Weg von Le Roger, zog das wässerige Extract mit Aether aus und beschreibt ein durchaus unreines Präparat; interessant ist, wie unser hochwürdiger Geiger in einer Stelle sagt: <sup>3)</sup> „Die Bereitungsart Planiowa's gibt einen neuen Beleg von der Unrichtigkeit der Angabe Dulong's, dass das wirksame Princip der Digitalis in Aether unlöslich sei.“

7) Apotheker Lancelot in Chatillon. <sup>4)</sup> Er zog das wässerige Extract mit Weingeist aus und fällte die Lösung mit Salzsäure. Es ist hier nicht gesagt, ob die wässerig oder geistig, mir scheint letzteres wahr; dagegen sagt der Artikel im chemischen Wörterbuch von Liebig und Wöhler: Die wässerigen Lösungen werden mit salzsaurem Wasser gefällt. (Nach meiner Erfahrung löst sich das geistige Extract nur theilweise in Wasser.) Er fällt es sogar mit Aetzkali und findet alkalische Reaction u. dergl. mehr, was zeigt, dass er durchaus nicht in reinem Präparat arbeitete.

8) J. Walding <sup>5)</sup> liefert eine qualitative Analyse der Blätter, und spricht von einem in Alkohol und Aether löslichen Princip, welchem er alkalische Eigenschaften zuschreibt, es soll alkalisch reagieren und Säuren vollständig sättigen? Das Präparat ist bräunlichgrün.

9) Band 13, Seite 212 der Annalen der Pharmacie findet sich eine Analyse von J. Welding, als Auszug aus dem Journ. de Chem. medicale, Sept. 1834, welches offenbar die sub 8) angeführte ist. <sup>6)</sup>

10) Eine ausgedehnte qualitative und quantitative Analyse lieferte Radig. <sup>7)</sup> Er spricht dort mit ausserordentlicher Bestimmtheit von drei verschiedenen bedeutenden Stoffen, die er Digitalin (nach Lancelot), Picrin (Roger's Digitalin) und Scaptin (kratzender Extractivstoff) nennt, zugleich spricht er von 11 Proc. Essigsäure.

<sup>1)</sup> Buchner's Repert., Bd. 28, S. 237.

<sup>2)</sup> Baumgärtner und Ettingshausen Zeitsch. für Math. und Phys., Bd. 4, Heft. 4, S. 450.

<sup>3)</sup> Magazin für Pharm., Bd. 27, Febr., S. 54.

<sup>4)</sup> Annal. der Pharm., Bd. 12, S. 251.

<sup>5)</sup> Journ. of the Philad. Colleg of Pharm., Jul. 1833.

<sup>6)</sup> Pharm. Centralbl. 1834, p. 327.

<sup>7)</sup> Ehrmann's pharmac. Nouvelle 2. Heft 1834, p. 136 — 149.

Die neuesten Untersuchungen zeigen am meisten, was von der Analyse zu halten. Sein Digitalin beschreibt er als in Aether unlöslich.

11) Die letzte Arbeit unseres alten Trommsdorff <sup>1)</sup> war ebenfalls der Digitalis gewidmet; er bediente sich vorzüglich der Methode von Lancelot, erhielt aber unbefriedigende Resultate, was er endlich durch Behandeln des wässerigen Extractes mit Aether erhielt, war nur theilweise Digitalin, dies zeigte der Umstand, dass es mit löslichem Bleioxydsalze Niederschläge gab. Alle weiteren Versuche wurden mit unreiner Substanz vorgenommen und doch sprach er sich für die Ansicht Dulong's aus.

12) H. Henry <sup>2)</sup> erklärt die Producte anderer Chemiker für unrein, hat aber ebenfalls ein Digitalin beschrieben, welches sehr unrein und eine Extractmasse ist; durch seine Arbeit ist zur Kenntniss des Digitalins nichts beigetragen worden.

13) Bonjean <sup>3)</sup> hat verschiedene Untersuchungen angestellt und, was ganz richtig ist, gefunden, dass eine ätherische Tinctur bei weitem weniger wirksam ist, als die mit schwachem Alkohol bereitete, was mit der Eigenschaft des Digitalins zusammenhängt.

14) Homolle <sup>4)</sup> war es im Jahre 1843 vorbehalten, das Digitalin zuerst in reiner Form darzustellen, seine Methode ist allgemein bekannt und die vergleichende Prüfung mit meinem Digitalin siehe unten; auch komme ich später auf die von ihm erwähnte in Aether lösliche Substanz zurück.

15) Pyrame Morin, <sup>5)</sup> der sich schon früher mit Untersuchung von Digitalis beschäftigt haben muss, weil er von einigen Schriftstellern citirt wird, fand ausser dem Digitalin noch eine fixe Digitalin- und eine flüchtige Antirrhin-Säure. Die von mir über beide Säuren angestellten Versuche siehe unten.

16) O. Henry <sup>6)</sup> hält im Wesen dieselbe Bereitungsart des Digitalins ein und stellt es rein dar.

17) Kosmann in Rebeauville <sup>7)</sup> beschäftigt sich ebenfalls mit der Bereitung von Digitalin, stellt es nach Homolle rein dar und

<sup>1)</sup> Archiv für Pharm., Bd. 10, p. 112—124.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. du Midi, Août 1837, p. 306.

<sup>3)</sup> Journ. de Pharm., Juill. 1843, p. 23.

<sup>4)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., 3. Ser., 4. Ann., p. 57.

<sup>5)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., 3. Ser., 4. Ann., p. 429.

<sup>6)</sup> Dasselbe Journ. p. 460.

<sup>7)</sup> Journ. de Connaiss. med. prt. XIII Ann., Nvbr. 1845.



findet zugleich zwei neue Körper, Digitalinsäure und Digitaline. Siehe unten.

18) Endlich habe ich im Jahre 1847 <sup>1)</sup> Einiges über das Digitalin und dessen Bereitungsart mitgetheilt, zugleich eine Elementaranalyse erwähnt, wurde aber seither so vielfältig abgehalten, dass ich mein schon dort gegebenes Versprechen erst jetzt zu lösen im Stande bin.

In nachstehender Abhandlung werde ich die wichtigeren Bestandtheile der *Digitalis purpurea* einzeln behandeln und beginne vorerst mit dem Digitalin.

### 1. Digitalin.

Die Ansichten der Aerzte über das früher im Handel vorgekommene Digitalin sind ungemein getheilt und aus dem Angeführten geht auch klar hervor, dass bis zum Jahre 1843 niemals reines Digitalin war in Anwendung gekommen. Auch jetzt noch sind die meisten Aerzte über die Wirkung dieses Mittels im Unklaren; am Schlusse dieser Abhandlung werde ich mir erlauben, die Erfahrungen hiesiger Aerzte anzuführen.

Seit beinahe 2 Jahren bereite ich Digitalin im Grossen und habe bereits viele Centner des Krautes verarbeitet, die Bereitungsart ist jetzt noch, einige praktische Vortheile abgerechnet, die früher von mir veröffentlichte.

Das Digitalin, wie ich es bis jetzt in den Handel brachte, und wie ich es auch von Anderen bezogen habe, ist durchaus kein einfacher Körper, sondern es lässt sich in drei verschiedene zerlegen, enthält aber, nach dem Alter des Krautes und wie mir scheint nach der Zeit der Einsammlung desselben, verschiedene Mengen besagter Stoffe.

Wird der durch Zerlegung des Gerbstoffniederschlages mittelst Bleioxydhydrat dargestellte und durch Entfärbung mit Thierkohle gelblichweiss erhaltene Körper mit absolutem Aether digerirt, so löst dieser eine geringe Menge, aus 4 Unzen etwa 25 Gran, auf. Beim Verdunsten des Aethers hinterlässt dieser eine ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, harzartigen Masse erstarrt, von so bitterem und kratzendem Geschmacke, dass letzterer viele Stunden anhält. Dieser Körper löst sich jetzt nur noch theilweise in Alkohol, und lässt ein weiches Harz zurück, welches durch

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift Bd. 11, S. 20.

Sammeln und Lösen in Aether eine ganz klare Flüssigkeit von der Consistenz des Copaivabalsams darstellte. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Austrocknen des Rückstandes erhält man eine etwas feste Harzmasse, die ich Digitalicin nennen will. Das durch Aether erschöpfte Digitalin wurde jetzt in der Gesamtmasse von 4 Unzen mit 32 Unzen destillirtem Wasser übergossen; zu meinem Erstaunen löste sich bei weitem der grösste Theil in Wasser mit einer dunkel weingelben Farbe, während sich ein kleinerer in Form eines ganz weissen Pulvers zu Boden setzte. Durch Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser wurde letzteres von dem Löslichen getrennt und in Alkohol von 0,830 specifischem Gewicht aufgelöst. In der Kälte ging dies langsam, schneller in der Hitze, namentlich beim Sieden des Alkohols, dagegen aber scheidet sich ein grosser Theil beim Erkalten in weissen Flocken wieder ab. Wird von der alkoholigten Lösung verdunstet, so bilden sich Anfangs in derselben Flocken, später bildet sich ein weisser gallertartiger Rand und dann erstarrt das Ganze zu reiner Gallerte; nach längerem Stehen vertrocknet die Gallerte allmählig zu einer lockeren, krystallinischen, weissen Masse, dies wäre Digitalin.

Die wässerige Lösung, die, wie angeführt, bei weitem den grössten Theil enthielt, schmeckte, wie das Digitalin selbst, stark und eckelhaft bitter; durch Behandeln mit Thierkohle entfärbte sich die Flüssigkeit ziemlich und liess nach dem Verdampfen eine gelbliche amorphe Masse, die beim Zerreiben ein trockenes, fast weisses Pulver gab. Ein Theil der Lösung, zwei Unzen des angewandten Digitalins entsprechend, wurde mit Lösung von reinem Tannin versetzt, es entstand ein blendendweisser, flockiger Niederschlag, der sich sehr bald, ähnlich einer glänzenden, gelblichen Harzmasse, an dem Boden und Wänden des Gefässes ansetzte. Nachdem hinreichend Gerbstofflösung zugesetzt worden, wurde die überstehende, noch sehr bitter schmeckende Flüssigkeit abgegossen, der gerbsaure Niederschlag vollkommen mit kaltem Wasser gewaschen, und dann zum Austrocknen in gelinde Wärme gebracht. Er stellte eine glänzende, gelbbraune harzartige Masse dar, die sich sehr leicht zu einem Pulver zerreiben liess, sie betrug  $3\frac{1}{3}$  Unzen. Anfangs ist diese Verbindung ganz geschmacklos, erst später wird sie bitter. Hievon wurde der vierte Theil mit seinem gleichen Gewichte Bleioxydhydrat gemischt und zuerst mit Wasser angerieben und einige Zeit digerirt. Sehr bald nahm das Wasser einen sehr bitteren Geschmack an, die

Lösung, welche frei von Gerbstoff war, liess eine fast farblose, gallertartige Masse zurück und liess sich nach dem Trocknen in ein gelblichweisses Pulver verwandeln. Zum Ausziehen bedurfte man jetzt mehr Wasser, gleichsam als ob die Zerlegung unter Anwesenheit von Alkohol viel leichter ginge. Spätere Versuche haben mich auch auf das Bestimmteste überzeugt, dass dies der Fall und zwar aus dem Grunde, weil die Gerbstoffverbindung in Alkohol auflöslich ist.

Nachdem alles vollkommen mit Wasser erschöpft war, wurde vorsichtig verdunstet, es blieb abermals eine ganz amorphe, gelblich gefärbte Masse von eckelhaft bitterem Geschmacke. Zur Entfernung der Farbe wurde nochmals zu Thierkohle geschritten, aber vergebens. Man versetzte jetzt die ganze wässerige Lösung mit einer grösseren Menge basisch essigsaurem Bleioxyd, wodurch kein Niederschlag entstand, und entfernte das Bleioxyd durch Hydrothion. Erschien auch die abfiltrirte, sehr saure Flüssigkeit vollkommen wasserhell, so blieb dennoch eine gelblichweisse amorphe Masse zurück.

Um darüber Gewissheit zu erlangen, ob die in Wasser lösliche Substanz von Natur gelblich beschaffen, oder ob es anhängende Verunreinigungen seien, wurde sie nochmals in Wasser gelöst, die gelbliche Lösung durch reine wässerige Tanninlösung gefällt und die bald zu einem Harze zusammengeballten weissen Flocken so lange mit kaltem Wasser versetzt, als dieses noch etwas aufnahm. Die Gerbstoffverbindung vollkommen getrocknet, in Alkohol gelöst und jetzt der Gerbstoff durch Bleizuckerlösung gefällt, das überschüssige Bleioxyd durch Hydrothion entfernt, filtrirt und verdunstet, blieb abermals eine gelbliche Masse. Sie verbrennt auf dem Platinbleche ohne allen Rückstand, und erhielt von mir den Namen *Digitasolin*.

Ich gehe nun zur genaueren Beschreibung der drei im Digitalin aufgefundenen Stoffe über und lasse das weitere später folgen.

Der von mir Digitalin genannte Körper stimmt in seinen Eigenschaften sehr mit dem von Homolle<sup>1)</sup> beschriebenen überein, ich theile in Nachstehendem das Wesentlichste mit. Es stellt eine stets warzig krystallinische, weisse Masse dar, scheidet sich beim Lösen in heissem absolutem Alkohol nach dem Erkalten in Form von Flocken aus und erstarrt, wenn ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, zu einer gallertartigen Masse, aus Digitalin und verschiedenen Mengen Alkohol bestehend, die in einer Wärme von 60 bis 70° R.

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., 3. Ser., 4 Ann., p. 57 — 71.

schmilzt und eine gelbe Flüssigkeit darstellt. Bei vorsichtigem weiteren Verdunsten bildet sich eine lockere krystallinische Masse.

100 Theile absoluter Alkohol lösen bei  $12^{\circ}$  R. 30 Theile Digitalin, als  $\frac{30}{100}$ ; beim Sieden dagegen nehmen 100 Theile 50 Theile auf.

100 Theile Alkohol von 1,850 specifischem Gewicht nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 30 Theile und beim Siedepunkt desselben 40—45 Theile; in beiden Fällen wird die Lösung durch Wasser getrübt.

In kaltem Wasser löst es sich nur in sehr geringer Menge, 100 Theile nehmen 000,118, also  $\frac{118}{100,000}$  und 100 Theile bei  $36^{\circ}$  R. 000,200, also  $\frac{2}{1000}$ , und kochendes Wasser in 100 Theilen 000,450 oder  $\frac{9}{2000}$ . Selbst die erste Lösung schmeckt noch sehr stark bitter. Beim Erkalten der kochenden, also  $\frac{9}{2000}$  enthaltenden Lösung scheiden sich keine deutlichen Krystalle, sondern nur Würzchen aus.

100,000 Theile absoluter Aether nehmen bei  $12^{\circ}$  R. 000,052 Theile und 100,000 Theile siedender 000,068 Theile auf.

Mit Aetzammoniak zusammengebracht, löst sich das reine Digitalin ohne Färbung, setzt man Wasser zu, so entsteht Trübung und nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, der sich nach dem Verdunsten des Ammoniaks wie reines Digitalin verhielt.

Mit englischer Schwefelsäure übergossen, nimmt es eine dunkelrothbraune Farbe an, lässt man die Säure auch einige Minuten damit in Berührung, so bleibt die Farbe dieselbe, nur tritt vollkommene Lösung ein. Auf Zusatz von Wasser entsteht Anfangs Trübung, dann olivengrüne Färbung und alles löst sich wieder auf. Mehr Vitriolöl erzeugt keine Veränderung, aber nach 12 Stunden bilden sich grüne Flocken.

Concentrirte Salpetersäure von 1,54 specifischem Gewicht färbt das Digitalin gelb, bald darauf löst es sich vollkommen ohne irgend eine sichtbare Zersetzung mit gelber Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht Gelatiniren und später Ausscheidung von weissen Flocken.

Salzsäure von 1,210 Eigenschwere wirkt ebenfalls in der Kälte nicht zersetzend ein, es bildet damit eine fast farblose Lösung und lässt beim Zusatz von Wasser das Digitalin wieder fallen.

Beim Erwärmen bis zu  $80^{\circ}$  R. bleibt es unverändert, im Oelbade erhitzt, schmilzt es bei  $140^{\circ}$  R. und fängt erst bei  $165^{\circ}$  R. an sich zu zersetzen unter Entwicklung von sauren Dämpfen. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, stösst weisse Nebel aus, die sich

entzünden und mit sehr wenig Russabsatz verbrennen. Die Kohle verbrennt sehr leicht und hinterlässt keine Spur Asche.

Die wässrige Lösung wird durch kein Reagens ausser Gerbstoff gefällt, die Verbindung mit Gerbstoff stellt eine gelbbraune Masse, und zerrieben ein dem Tannin ähnliches Pulver dar, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen löslich in Alkohol.

Zur Ermittlung der Elementarzusammensetzung wurden die verschiedenen Proben auf Stickstoff vorgenommen, selbst das Verbrennen mit Natronkalk lieferte negative Resultate.

Das bei 36° R. im Trockenschranke längere Zeit aufbewahrte Digitalin verlor beim Austrocknen bei 80° R. unter Anwendung eines trockenen Luftstroms noch 2 Proc. Wasser.

Es wurden 5 Verbrennungen vorgenommen, von welchen nachstehende drei am Genauesten übereinstimmten.

1) 0,406 Grm. trockner Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gab:

CO<sub>2</sub> 0,884 = C 0,241.

HO 0,343 = H 0,038.

2) 0,400 Grm. desselben Körpers lieferten:

CO<sub>2</sub> 0,873 = C 0,238.

HO 0,333 = H 0,037.

3) 0,428 Grm. lieferten:

CO<sub>2</sub> 0,933 = C 0,255.

HO 0,351 = H 0,039.

Berechnet man dies auf 100 Theile der Substanz, so fallen auf den Versuch:

1) C 59,3. H 9,3.

2) C 59,5. H 9,1.

3) C 59,4. H 9,1.

Summa C 178,2. H 27,5.

3.

Die Formel des Digitalins wäre also:

a) Gefunden in 100.

b) Berechnet.

C 59,4            10 At. C = 764,40    oder 60

H 9,14            9 „ H = 112,50    „ 9.

O 31,46           4 „ O = 400,00    „ 32.

100.              Atomgewicht 1276,74    — 101.

Wir schliessen theilweise aus der Verbindung mit Gerbstoff auf diese Zahl, mehr aber noch aus dem Umstande, weil das Digitalin, wie wir bereits oben gezeigt haben, als Oxyd der Baldriansäure erscheint.

## 2. Digitasolin. \*)

Das Digitasolin ist eine gelblichweisse, nach meinen Erfahrungen amorphe Substanz, die beim Verdunsten der alkoholigten Lösung in Wasserbade zu einem lockeren Schaume austrocknet.

100 Theile kaltes Wasser lösen 0,008 Theile und mit siedendem Wasser ist sie fast in dreifachem Verhältnisse löslich. Die Lösung mit 1000 Theilen Wasser verdünnt, schmeckt noch viel stärker bitter als die des Digitalins.

100 Theile kalter absoluter Alkohol nehmen auf 40 Theile und kochender 50 — 60.

100 Theile Alkohol von 0,850 spec. Gew. lösen bei gewöhnlicher Temperatur 40 Theile und beim Sieden 60 Theile.

100 Theile absoluter Aether lösen bei 12° R. 0,005 Theile und siedender 0,010 Theile; nach dem freiwilligen Verdunsten bleibt eine amorphe Masse.

Beim Behandeln mit Ammoniak wird das reine Digitasolin aufgelöst, wobei erst rosenrothe, dann bräunliche Färbung entsteht, setzt man Wasser zu, so tritt milchigte Trübung ein und nach kurzer Zeit scheiden sich weisse Flocken ab. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks scheint reines Digitasolin zu bleiben.

Salpetersäure von 1,540 specifischem Gewicht löst dasselbe unter Entwicklung geringer Menge von salpetriger Säure mit rothgelber Farbe auf und wird beim Versetzen mit Wasser zuerst gallertartig und dann scheidet sich durch mehr Wasser ein gelber Niederschlag am Boden ab.

Gewöhnliche concentrirte Salzsäure von 1,200 spec. Gewicht löst Digitasolin auf und lässt beim Verdünnen mit Wasser dieselbe, wie es scheint nur theilweise wieder fallen.

Mit Schwefelsäurehydrat in der Kälte behandelt, färbt es sich rothbraun und beim Verdünnen mit Wasser nimmt es eine schmutzig grünbraune Farbe an, ohne dass viel der aufgelösten Substanz herausfiele.

Ausser Tannin entsteht durch kein Reagens eine Verbindung, mit diesem aber bilden sich blendendweisse Flocken, welche sehr bald zu einem durchsichtigen Harze zusammenballen. Dieses Harz, Gerb-

\*) Die Namen Degitaline und Gratioline wurden, nachdem der erste Bogen gedruckt war, in Gratiolin und Digitasolin umgewandelt.

stoff-Digitasolin, besitzt folgende Eigenschaften: Es stellt trocken eine gelbbraune Masse dar, die sich leicht pulvern lässt, das Pulver ist mehr grauweiss, in 100 Theilen kaltem Wasser löst sich  $\frac{1}{5}$  Theil mit bitter herbem Geschmacke, in siedendem Wasser schmilzt es zu einem weichen Harze und löst sich dann zu  $\frac{1}{3}$  Theil.

Aus 100 Theilen Gerbstoff-Digitasolin werden durch Zersetzen mit Bleioxydhydrat unter Alkoholzusatz 45 Theile Digitasolin erhalten, während der Rückstand um das Fehlende genau abgenommen hat.

Zur weiteren genaueren Bestimmung der Bestandtheile wurden nachstehende drei Verbrennungen mit Kupferoxyd vorgenommen, nachdem vorher alle Versuche auf Stickstoffgehalt fruchtlos geblieben.

Das rohe, bei  $36^{\circ}$  R. getrocknete, fein geriebene Digitasolin verlor im Trockenapparate noch bei 3,600 Grm. Substanz 0,008 Grm. an Feuchtigkeit.

Wird Digitasolin bis zu  $80^{\circ}$  R. erhitzt, so bleibt sie unverändert, schmilzt im Oelbade bei  $110^{\circ}$  R. und zersetzt sich bei  $160^{\circ}$  R.

1) 0,370 Grm. trocknes Digitasolin gab:

$\text{CO}_2$  0,755 = C 0,206.

HO 0,282 = H 0,031.

2) 0,325 Grm. desselben Körpers:

$\text{CO}_2$  0,660 = C 0,180.

HO 0,236 = H 0,026,2.

3) 0,542 Grm. desgleichen:

$\text{CO}_2$  1,121 = C 0,306.

HO 0,390 = H 0,043,3.

Nach vorstehenden Verbrennungen des Digitasolins ergibt sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

1. Versuch. 0,370 Grm. gaben: C 0,206 — H 0,031.

2. „ 0,325 „ „ C 0,180 — H 0,026,2.

3. „ 0,542 „ „ C 0,306 — H 0,043,3.

Summa 1,237 Grm. gaben C 0,692 — H 0,100,5.

3.

kommen auf 0,412,3 Grm. Digitasolin C 0,230,7 und H 0,033,5 oder auf 100 Theile:

C 55,95.

H 8,12.

O 35,93.

100.

Hieraus liesse sich folgende Formel berechnen:



Atom 19 C	= 1425,00.	In 100 Theilen: C	56,43.
„ 16 H	= 200,00.	H	7,92.
„ 9 O	= 900,00.	O	35,65.
Zusammen 2525,00 als Atomgewicht.		Summa	100.

Aehnlich wie bei den Stoffen der Gratiola, bietet auch hier der Zusammenhang der Formeln das grösste Interesse. Während der Unterschied zwischen Gratiolin und Gratosolin in einem Mehr oder Weniger von 3 Atomen CH oder O bestand, ist bei Digitalin und Digitasolin der Unterschied nur 1 At., denn die Formel von

Digitalin ist: 10 C. 9 H. 4 O., von

Digitasolin: 19 C. 16 H. 9 O.;

setzen wir die Formel des ersten Körpers doppelt, so erhalten wir 1 At. CH<sub>2</sub> mehr und 1 At. O weniger. Den Zusammenhang dieses Körpers mit der flüchtigen Säure der Digitalis werden wir unten nachweisen.

### 3. Digitalicin.

Dieser sehr scharfe kratzende Stoff wird erhalten auf die Weise, dass man das nach früheren Angaben bereitete Digitalin mit absolutem Aether digerirt, den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand mit Wasser so lange auswäscht, als dieses einen bitteren Geschmack annimmt und hierauf trocknet. Das Digitalicin stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbliches Pulver dar, zwischen den Fingern ballt es zusammen und bei 48° R. fliesst es und gibt eine ganz klare braune Masse. Bei 80° R. ist es ziemlich flüssig und im Oelbade bei 150° R. beginnt die Zersetzung. Auf Platinblech erhitzt, bläht es sich nicht auf, sondern zerfliesst, dehnt sich weit aus, entwickelt grauweisse Nebel, welche sich entzünden, und mit russender Flamme brennen. Ohne Luftzutritt erhitzt, bleibt sehr wenig Kohle, die leicht und vollkommen ohne allen Rückstand verbrennt.

Bringt man Digitalicin mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so löst sich dasselbe ohne bemerkbare Zersetzung mit schöner rothgelber Farbe; erst nach längerem Stehen tritt Bräunung ein, dagegen scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser wieder gelbe Flocken aus.

Schwefelsäurehydrat löst es mit braunrother Farbe ziemlich rasch auf, mit wenig Wasser versetzt, entsteht eine weissgrüne Gallerte, aus der sich beim weiteren Mischen mit Wasser Flocken abscheiden.



Chlorwasserstoffsäure von 1,20 specifischem Gewicht wirkt nur langsam lösend auf pulverförmiges Digitalicin, es ballt sich erst zu einer klaren Masse zusammen und bildet dann eine blassgelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder Flocken fallen lässt.

Aetzammoniak wirkt in der Kälte nur wenig löslich, stärker beim Erwärmen, lässt aber, allem Anscheine nach, beim Verdunsten unverändertes Digitalicin zurück.

Schon beim Verbrennen auf Platin kam ich zur Ueberzeugung, dass auch dieser Körper keinen Stickstoff enthält, was sich auch durch weitere Versuche mit Alkalien und Kalium bestätigte.

In Substanz ist das Digitalicin anfangs geschmacklos, bald aber empfindet man Bitterkeit und ein heftiges Brennen und Kratzen im Schlunde, welches sehr lange anhält; in Alkohol gelöst ist dieser Geschmack sogleich wahrnehmbar.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, und ballt sich in kochendem auf einen Klumpen.

Absoluter Aether nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 006 Theile auf und besitzt dann den öfter erwähnten Geschmack.

In gewöhnlichem und absolutem Alkohol löst es sich leicht und wird aus der Lösung durch Versetzen mit viel Wasser in weissen Flocken, die sich später zusammenballen, gefällt.

Nachstehende Verbrennungen wurden zur Ermittlung der Elementarbestandtheile vorgenommen:

1. Versuch. 0,280 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:
 

CO <sub>2</sub>	0,676	= C	184,36.
HO	0,257	= H	028,55.
2. Versuch. 0,373 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, gaben:
 

CO <sub>2</sub>	902	= C	246.
HO	343	= H	038,11.
3. Versuch. 0,281 Grm. lieferten:
 

CO <sub>2</sub>	679	= C	185,18.
HO	258	= H	028,66.

Es sind somit in 100 Theilen Digitalicin:

a) Gefunden: C 65,70.	b) Berechnet: C 66.
H 10,18.	H 10.
O 24,12.	O 24.
Summa 100.	100.

Hieraus liesse sich die Formel:

11 At. C	=	825,00	oder	66.
10 „ H	=	125,00		10.
3 „ O	=	300,00		24.
und das Atomgewicht		= 1250,00 berechnen. 100.		

#### Destillationsproducte der Digitalis.

Als ich mich im Jahre 1847 zuerst mit der Darstellung des Digitalins im Grossen beschäftigte, machte ich mit mehr als 400 Pfd. trocknen Krautes, welches schon seit dem Jahre 1840 behufs der Untersuchung gesammelt worden war, den Versuch durch Destillation eine flüchtige Säure, von welcher andere Chemiker sprechen zu erhalten, aber vergebens. Ich versuchte durch Dampfdestillation und durch vorheriges Maceriren des Krautes mit Wasser mein Glück, aber das Destillat war stets ohne saure Reaction, es zeigte auf der Oberfläche zwar eine Fetthaut, aber besass nur einen sehr schwachen krautartigen Geruch.

Nachdem mir nun aber die Darstellung einer flüchtigen Säure aus der Gratiola, und namentlich aus der frisch getrockneten gelungen war, machte ich diesen Sommer auch mit frisch getrockneter Digitalis den erneuten Versuch. Es wurden 50 Pfund trocknes, ganz schön grünes Kraut in Arbeit genommen, durch ein grosses Fass, welches jedes Mal 25 Pfund fasste, liess man den Wasserdampf strömen. Das erste Pfund des Destillates war kaum sauer, dann aber trat stark saure Reaction ein und bei jeder Portion musste 24 Stunden lang destillirt werden, bis die saure Reaction verschwand. Sämmtliches Destillat, mehrere 100 Pfund betragend, war Anfangs wasserhell, färbte sich aber an der Luft bald röthlich, es wurde mit kohlen-saurem Natron gesättigt und so rasch als möglich im Dampfapparate unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft. Während des Abdampfens färbte sich die Flüssigkeit dunkel unter Abscheidung von Flocken und bis alles zur Trockne gebracht worden war, besass der Salzurückstand eine ganz braune Farbe und starke alkalische Reaction. Beim Lösen in kaltem destillirtem Wasser blieb ein ziemlicher Antheil in braunen Flocken unlöslich. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen, vorsichtig getrocknet und mit absolutem Alkohol in Berührung gebracht. Seine genaue Untersuchung siehe unten unter Absatz des Destillats.

Die filtrirte braune Flüssigkeit wurde genau mit Schwefelsäure

neutralisirt, und dann, mit Oxalsäure versetzt, der Destillation unterworfen. Man wendete nur die Temperatur des heissen Wassers an und erhielt ein sehr stark riechendes Destillat, auf welchem grosse Tropfen einer gelben ölartigen Flüssigkeit schwammen, die einen starken sauren Geschmack und sehr saure Reaction zeigten. Der Geruch ist jenem der flüchtigen Gratiolasäure sehr ähnlich, erinnert aber mehr an die Baldriansäure. Die Destillation wurde so lange als nöthig fortgesetzt und sämtliches Destillat mit Bleioxydhydrat versetzt. Nur nach längerem Digeriren und Erwärmen löste sich das Bleioxyd auf; die filtrirte Flüssigkeit reagirte nur schwach sauer. Beim vorsichtigen Verdampfen entstand keine Trübung, die syrupartige Salzlösung setzte Krystalle ab ohne bestimmte Form und erstarrte endlich zu einer stark, ähnlich den baldriansauren Salzen riechenden Masse, die vollkommen getrocknet und weiter geprüft wurde. Sie zeigte nachstehendes Verhalten:

8,485 Grm. des bei 80° R. getrockneten Bleisalzes, welches noch immer seinen Geruch besass, wurde in Wasser gelöst und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als ein Niederschlag entstand. Das schwefelsaure Bleioxyd wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen, getrocknet, gelinde geglüht und gewogen, es betrug dessen Gewicht 7,858 Grm., diese enthalten 5,772 Grm. Bleioxyd und 2,715 Grm. Säure.

Von fraglichem Bleioxydsalze wurden drei verschiedene Verbrennungen vorgenommen.

1. Versuch. 0,908 Grm. des vollkommen bei 80° R. ausgetrockneten Salzes gaben:

$$0,624 \text{ CO}_2 = 170,0 \text{ C.}$$

$$0,249 \text{ HO} = 27,7 \text{ H.}$$

2. Versuch. 1,035 Grm. gaben:

$$0,730 \text{ CO}_2 = 194,00 \text{ C.}$$

$$0,283 \text{ HO} = 31,4 \text{ H.}$$

3. Versuch. 1,089 Grm. gaben:

$$0,748 \text{ CO}_2 = 204,00 \text{ C.}$$

$$0,289 \text{ HO} = 33,3 \text{ H.}$$

Es ergibt sich sonach:

$$1) 0,908 \text{ Grm. Bleioxydsalz gaben } \text{C} = 170 \text{ H} = 27,7.$$

$$2) 1,035 \text{ „ „ „ „ } \text{C} = 194 \text{ H} = 31,4.$$

$$3) 1,089 \text{ „ „ „ „ } \text{C} = 204 \text{ H} = 33,3.$$

$$\text{Zusammen } 3,032 \text{ „ „ „ „ } \text{C} = 568 \text{ H} = 92,4.$$

Somit sind in 1,010,6 Bleioxydsalz  $C = 189,3$ ,  $H = 30,8$  enthalten.

Es kommen demnach auf 100 Theile des Salzes, gefunden:

C	=	18,73
H	=	3,04
O	=	10,31
Bleioxyd	=	67,92
		<hr/>
		100,00.

Berechnen wir dies auf 100 Theile des Salzes, so findet sich folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd	.	.	68,39
Säure und Wasser			<hr/>
			100.

Nach diesen Versuchen kommen auf 1 At.  $BIO = 1394,50$ ,  $644,58$  Säure und Wasser. Diese letztere Zahl doppelt genommen, drückt genau das Mischungsgewicht von 1 At. Baldriansäure und 1 At. Wasser aus, so dass angenommen werden kann, das fragliche Bleioxydsalz bestehe aus 2 At.  $BIO + 1$  At. der Säure und 1 At.  $HO$ . Die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Säure wurde jetzt mit Aetzbaryt gesättigt, vom  $SO_3 BaO$  abfiltrirt und vorsichtig verdunstet. Es bilden sich nach einiger Zeit deutliche Krystalle, die der Eile wegen vollkommen ausgetrocknet, zum Theil durch Schwefelsäure zersetzt und zum Theil verbrannt wurden. 2000 Grm. des vollkommen trockenen Salzes lieferten 1,362 Grm. schwefelsauren Baryt, hieraus berechnet sich die Menge der fraglichen Säure auf 1,102. Erweitern wir diese Menge bis auf 954,75 Baryt, oder 1 Atom, so erhalten wir mit ganz geringer Abweichung das Mischungsgewicht der Baldriansäure.

Eine Verbrennung des Barytsalzes ergab bei 0,988 Grm. des-  
selben:

$$CO_2 \ 1,276 = C \ 0,353$$

$$HO \ 0,478 = H \ 0,053.$$

Hiernach berechnen sich auf 100 Theile der Säure:

$$C = 64,95$$

$$H = 9,55$$

$$O = 25,50$$

$$\text{Summa } 100,00$$

und hieraus lässt sich die Formel der Baldriansäure ebenfalls sehr leicht nachweisen.

Die übrigen Salze, welche mit dieser Säure dargestellt wurden,

verhalten sich ganz analog jenen, welche wir bei der flüchtigen Gratiolasäure bereits beschrieben haben. Wir kommen später auf diese Säure und ihre Salze zurück.

Vergleichen wir nun die Formel dieser Säure = 10 At. C, 9 At. H und 3 At. O mit jener des Digitalins, so ist letzteres ein einfaches Oxyd der Säure, denn es besteht aus 10 C, 9 H und 4 O, wogegen das Digitasolin = 19 C, 16 H und 9 O als ein Doppelatom der Säure — 1 At.  $\text{CH}_2$  + 3 At. O und das Digitalicin erscheint uns aus 11 At. C, 10 At. H, 3 At. O als eine Verbindung der flüchtigen Säure, mit Kohlenwasserstoff (10 C + 9 H + 30) + (C + H) = Digitalicin.

Zur Auffindung der von Morin beschriebenen Digitalin- und der von Cosmann in Ribeaupville erwähnten Digitaloinsäure stellte ich nachstehende Versuche an, erzielte aber leider bis jetzt keine Resultate.

Zur Bereitung der Digitalinsäure wurde auf folgende Weise verfahren: 6 Pfund frisch getrocknete Digitalisblätter wurden mit heissem Wasser vollkommen erschöpft, der wässrige Auszug zur Extractdicke verdunstet, mit Alkohol von 0,820 specifischem Gewicht so lange ersetzt, als ein Niederschlag entstand, der Alkoholauszug durch Destillation geschieden und das weingeistige Extract mit Aether so lange digerirt, als derselbe sauer wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Aetzbaryt versetzt und genau so verfahren, wie dies von Morin beschrieben wurde, aber ohne Resultate; ich erhielt stets wie bei der Gratiola erwähnt, einen braunen in Wasser unlöslichen Körper.

Ich behalte mir vor über diese Säure sowohl, wie auch über die fixe Säure der Gratiola, weitere Versuche in grösserem Maassstabe anzustellen und werde dann die Resultate mittheilen.

Um die fette Säure Cosmanns' zu erhalten, wurden 10 bis 12 Pfund des Bleissig-Niederschlags wie er bei Bereitung des Digitalins in Masse erhalten wird, längere Zeit mit kohlen-saurem Natron und Wasser gekocht, und die braune Flüssigkeit durch Decantiren und Filtriren vom Bodensatz getrennt. Die klare Flüssigkeit trübte sich zwar beim Neutralisiren mit Schwefelsäure, aber aus dem entstandenen Niederschlage konnte Fettsäure, wie sie Cosmann erhalten haben will, nicht dargestellt werden.

Indem ich hiermit meine Abhandlung für jetzt schliesse, hoffe ich schon in einem der nächsten Hefte weitere Aufschlüsse über die Scrophularineen zu geben; ich füge nur noch bei, dass es mir

bereits gelungen, auch in der *Scrophularia nodosa* eine flüchtige Säure und einen Bitterstoff aufzufinden.

## **Einige chemisch-physiologische Untersuchungen und Beobachtungen,**

von Dr. C. H. GEUBEL, *Docent der Naturwissenschaften in Frankfurt a. M.*

Vor mehreren Jahren veröffentlichte ich in einer Brochüre: „Die Gehäuse und sonstigen Gebilde der Mollusken in ihrem naturhistorischen oder anatomisch-physiologischen Verhalten etc.“ meine Untersuchungen über die Producte der Mollusken in Beziehung ihrer physikalischen Eigenschaften, namentlich hinsichtlich ihres inneren Baues. Durch Gegenwärtiges erlaube ich mir nun, unsern Lesern — als Nachtrag zu genannter Abhandlung — die so eben gemachten chemischen Untersuchungen über den Schneckenschleim, und zwar über den einiger Schnirkelschnecken (*Helix Pomatia*, *H. hortensis*, *nemorialis* etc.) mitzutheilen. Ausserdem lasse ich einige Beobachtungen über die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Organismus der Raupen u. e. a. Thiere folgen u. s. w.

### *A. Ueber den Schneckenschleim.*

Dass der von den Schnecken abgesondert werdende Schleim Albumin ( $C_{10} H_8 N O_3$ ) ist, erkennen wir leicht durch dessen Verhalten zu den gewöhnlichen Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Durch dieselben wird eine Coagulation bewirkt; ebenso durch Erhitzen. Durch ferneres Erhitzen aber erfolgt eine Zersetzung unter Verbreitung des penetranten, unangenehmen Geruchs verbrennender Thierstoffe. Essigsäure bewirkt keine Fällung, wohl aber Alkohol. Quecksilberchlorid (*Mercurius sublimatus corrosivus*) wird durch Schneckenschleim — ebenso wie durch gewöhnliches Eiweiss — aus seiner Auflösung gefällt; es entsteht ein Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Quecksilberoxyd-Albuminat und salzsaurem Albumin; also Schleim = Albumin, und daher die Nährkraft desselben.

Damit genannte Reactionen recht deutlich hervortreten, bedient man sich am zweckmässigsten des ganz dünnen, wässrigen Schleims. Man erhält diesen Schleim durch Anstechen des Thiers mittelst eines spitzen Messers oder einer langen Stecknadel. Die

Schnecke zieht sich momentan in ihr Haus, ihre Wohnung zurück und sondert dann, gegen das äussere feindliche Moment reagierend, oft eine reichliche Menge Schleim ab; am meisten sondert die Weinbergsschnecke, die *Helix Pomatia*, ab, weniger, oft nur Spuren, die Garten- und Hain- oder Buschschnecke, *Helix hortensis* und *nemoralis*. Zu beachten ist aber, dass man diese Gasteropoden oder Bauchfüssler mehr als einmal zur Schleimgewinnung benutzen kann. Wir beobachten, dass diese Thiere, selbst wenn sie noch so arg maltraitirt, mittelst eines Messers u. dgl. angestochen werden, nach kurzer Zeit wieder aus ihrem Gehäuse hervortreten; sticht man jetzt dieselben nochmals an, so erhalten wir eine neue Quantität Schleim. Am meisten Schleim liefern diese Bauchfüssler bei Regenwetter, überhaupt bei feuchter Witterung, da unter diesen Verhältnissen ihre Lebensthätigkeit sich vorzugsweise äussert; denn das Feuchte ist ihr Element, jetzt, bei eingetretenem Regen, kommen sie aus ihren Schlupflöchern, aus der Erde, den Mauerspaltten u. s. w. munter hervor und freuen sich quasi ihres Daseins. Man sammelt dann, wie gesagt, die beim Anstechen aus dem Gehäuse hervordringende dünne, wässrige Flüssigkeit, nicht aber den dicklichen, zähen Schleim.

In dem wässerigen, klaren Schleim lässt sich die mit dem Albumin verbundene Kalkerde leicht nachweisen. Setzt man Kleesäure oder (besser) kleesaures Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich ein weisser, voluminöser Niederschlag, bestehend aus oxalsaurem Kalkerde und Albumin. Auch durch Versetzen der Schleimflüssigkeit mit einer Auflösung von kohlenstoffsaurem Kali wird sogleich eine starke weisse Trübung bewirkt. Man kann sich von der Gegenwart der Kalkerde auch dadurch überzeugen, dass man Papier mit Schleim tränkt, dasselbe trocknet und an einem Ende in Asche verwandelt. Bringt man dann die an dem einen Ende befindliche Asche behutsam in den äussersten Flammentheil, in die Oxydationsflamme, so zieht sich dieselbe zusammen und verbreitet ein ungemein helles Licht, was bei anderem, nicht mit Schneckenschleim imprägnirtem Papier nicht der Fall ist.

Den Kohlensäuregehalt des Schneckenschleims betreffend, so dürfte dieser, nach meinen Beobachtungen, nicht in Anschlag zu bringen sein. Hören wir zunächst Dr. Carl Schmidt (Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere, S. 57): „— — Dahingegen hinterliess der zwischen Schaale und Mantel befindliche, nur

wenig Epithelialzellen eingemengt enthaltende formlose Schleim beim Einäschern unter dem charakteristischen Geruche verbrennender Albuminate (es sind jedoch, zur näheren Bestätigung, die obigen Reactionen auf Albumin nicht angegeben. Ref.) fast den grössten Theil als farblose Asche, die, unter starkem Brausen in Säuren löslich, fast nur kohlen-sauren Kalk enthielt. Dieser präexistirte jedoch in diesem Schleime nur zum kleinsten Theil, indem Säuren in dem letztern nur unbedeutende Gasentwicklung veranlassten.“ Meinen vielfachen Beobachtungen zufolge enthält der wässerige Schleim von *Helix hortensis*, *memoralis*, *fruticum* u. s. w. entweder oft gar keine Spur von Kohlensäure, oder nur eine äusserst geringe Menge, indem in letzterem Falle Salzsäure nur wenige Bläschen entwickelt. Es ist dieses also ohne Zweifel derjenige Antheil von Kohlensäure, welcher erst zu dem bereits von den Drüsen secernirten Schleim hinzugetreten ist, so dass sonach der Schleim in der That ursprünglich nur aus Albumin plus Kalkerde (nebst Spuren von phosphorsaurem Kalk) besteht. \*) Der wässerige Schleim der Weinbergsschnecke (*Helix Pomatia*) enthält dagegen gewöhnlich etwas mehr Kohlensäure, als der jener *Helix*-Arten; ich sage gewöhnlich: denn zuweilen fand ich auch in diesem Schleim nur Spuren von Kohlensäure. Der dickliche Schleim zeigt dasselbe Verhalten, nur darf man sich nicht durch die reinen Luftbläschen, welche dasselbe oft enthält, täuschen lassen. \*\*)

\*) In Beziehung auf die Bedeutung etc. des phosphorsauren Kalks spricht Schmidt (l. c. p. 56) mit Recht: „Der Mantel (von *Unio* und *Anodonta*) besteht aus einer mittleren Schichte bindegewebsähnlichen spärlichen Fasergewebes, das nach Innen von Flimmerepithelium, gegen die Schale hin jedoch von sog. Drüsenepithelium, d. h. den Leberzellen ähnlichen kernhaltigen Epithelialzellen bedeckt wird. Während nun das erstere die Kiemen beständig mit frischem Wasser zu versorgen hat, ist die Funktion dieser offenbar die, das Blut zu zerlegen, eine schon durch die Kohlensäure der Luft oder des Wassers zersetzbare Verbindung von Albumin mit Kalk gegen die Schale hin zu secerniren, den phosphorsauren Kalk dagegen zurückzuhalten und den Organen zurückzuliefern, die seiner zum Zellbildungsprocess bedürfen (Hode und Eierstock).“

\*\*) Auch der Schleim der Nacktschnecken (z. B. der *Limax*-Arten) enthält Kalkerde, mit einer Spur von Kohlensäure. Diese enthalten jedoch nur auf dem Hals in der kleinen Mantelhöhle ein sehr niedriges Schälchen. Ueber den Schleim der wirklich nackten Schnecken (*Doris*, *Clio* etc.) weiss ich nichts anzugeben, indem mir diese Thiere nicht zur Disposition standen.



Lässt man den Schleim einen Tag oder längere Zeit an der Luft stehen, so finden wir, dass, wenn wir ihn jetzt mit Chlorwasserstoffsäure versetzen, ein weit auffallenderes, deutlicheres Aufbrausen statt hat, als vorher; der mit dem Albumin zur Identität aufgehobene Kalk hat sich also mit der Kohlensäure der Atmosphäre vereinigt.

Obleich das Kalkalbuminat durch Kohlensäure leicht zersetzbar ist, so erhalten wir doch durch Kohlensäuregas, welches wir in den klaren, wässerigen Schleim leiten, keine Trübung, keinen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, eben weil derselbe von dem Schleim aufgelöst wird. Dasselbe ist der Fall, wenn wir kohlensaures Wasser zusetzen. Dass aber der Albuminkalk in der That leicht zersetzbar ist, geht aus eben genanntem Verhalten hervor, nämlich wenn derselbe nur kurze Zeit der Atmosphäre ausgesetzt wird. Auch kann man sich hiervon in der Weise überzeugen, wenn man das Gehäuse, in welchem sich die Schnecke befindet, an einer Stelle zerstört, den Mantel bloslegt; schon den anderen Tag werden wir finden, dass das neu erzeugte, noch äusserst dünne, häutige Schalenstück ziemlich stark mit Säuren braust, ja schon nach Verlauf von 10 bis 12 Stunden ist diese Erscheinung oft wahrzunehmen. Nach etwa 8 Tagen ist schon ein ziemlich dickes und festes Schalenstück zu erkennen. Die Kohlensäure tritt also theils von Aussen, theils aus dem Thierkörper selbst (beim Respirationsprocess erzeugt werdend) zu der im Schleim enthaltenen Kalkerde, während die Phosphorsäure, resp. die geringe Spur von phosphorsaurer Kalkerde, bereits als solche in dem Schleim vorhanden ist und mit den Nahrungstoffen aufgenommen wird. \*)

\*) In den Pflanzen finden wir keine kohlensaure Kalkerde. Die von den Gewächsen aufgenommene doppelt kohlensaure Kalkerde erleidet im Innern derselben eine Zersetzung, sämtliche Kohlensäure wird abgeschieden und bildet dann, sich mit dem Wasser zersetzend, Pflanzenschleim ( $C_6 H_5 O_3$ ), welchen ich als das Princip aller übrigen organischen Verbindungen betrachte; bald (je nach den Verhältnissen) geht er in Amylon, Zucker, bald in Säuren über, u. s. w. Man vergleiche mein so eben erschienenes Schriftchen: „Die Anwendung des Gypses in der Landwirthschaft und dessen Wirkung auf die pflanzlichen Organismen.“ S. 20 f.; besonders aber meine: „Physiologische Chemie der Pflanzen, mit Rücksicht auf Agricultur. Zugleich eine wissenschaftliche Widerlegung der Ansichten Liebig's und Schleiden's. S. 111 ff. Wohl in allen Pflanzen weist die chemische Analyse Kalkerde nach; daher finden die Schnecken überall den zu ihrer Schale nothwendigen Kalk, und die Pflanzen finden

Wenn wir etwas wässerigen Schleim auf ein Uhrgläschen bringen und eintrocknen lassen, so erhalten wir zwar auch, wie an dem zerstörten Gehäuse, ein Häutchen, aber dieses künstliche Häutchen (Schälchen) zeigt jedoch nicht die Beschaffenheit wie jenes an der zerstörten Schale sich bildende; es besitzt weder die Sprödigkeit, noch kalkige Natur u. s. w. Eine Schneckenschale darzustellen, wird uns niemals gelingen, eben weil zu deren Bildung ganz bestimmte physikalische Verhältnisse nothwendig sind. Dasselbe gilt von den aus kohlensaurem Kalk bestehenden kostbaren Perlen. \*)

An den zerstörten Stellen der Schale, wo sich ein Häutchen erzeugt hat, finden wir zuweilen kleine, weisse, ganz kalk- oder kreideähnliche Stellen, welche, mit einer Säure in Berührung gebracht, stark brausen; es ist amorphe kohlensaure Kalkerde. Diese Stellen sind also als abnorme zu betrachten. Dasselbe beobachten wir, wenn wir Kohlensäuregas in eine Schleimflüssigkeit leiten und dieselbe einige Tage stehen lassen; man findet dann an mehreren Punkten des eingetrockneten Schleims weisse, kalkige, mit Salzsäure stark brausende Stellen.

Betrachten wir die neuen häutigen Schalenansätze noch nicht ausgewachsener Schnecken, so erkennen wir hier durchaus keine kalkige oder auch nur hornartige Beschaffenheit, \*\*) — und doch ist

Kalk in jedem Boden. Wenn es aber in van Werkhofen's handbock der scheikunde, p. 368 heisst: „Saus sure onderzocht planten, die op eenen geheel van kalk bevrijden grond gewassen waren en vond daarin bijna even zoo veel kalk, als in die welke op eenen kalkrijken bodem geteeld waren“ — so frage ich: ist denn das niederfallende Regenwasser u. s. w. etwa frei von Kalkverbindungen, überhaupt von Salzen? Auch Scopoli sagte in seinen elementis chemiae, p. 74: „Molluscae terrestres testas suas restaurant, augent, conficiunt etiam in locis, ubi calx nulla est.“

\*) Wie sehr es auch hier auf die bestimmten Verhältnisse, oder inficirenden Momente ankommt, geht daraus hervor, dass die Perlen, d. h. die schönsten, regelmässigsten, nur in der orientalischen Perlenmuschel (*Avicula margaritifera*) vorkommen; minder schöne erzeugt die Flussperlenmuschel (*Unio margaritifera*). Ganz kleine perlenartige Gebilde finden wir zuweilen selbst in den gewöhnlichsten Schnecken und Muscheln. Die Perlen bestehen, wie ich gefunden und in dem oben angeführten Schriftchen („Die Gehäuse und sonstigen Gebilde der Mollusken“) speciell dargelegt habe, aus concentrischen Schichten, und verbreiten, wie die Molluskenschalen, beim Erhitzen einen unangenehmen Geruch.

\*\*) Dass das Hornartige oft in's Kalkige übergeht, also auch das hornartige Skelet den Uebergang zu dem aus kohlensaurem Kalk beste-

kohlensaure Kalkerde schon in reichlicher Quantität darin enthalten; das Albumin hat also hier das Kalksalz mit sich identisch gesetzt, wir haben ein Continuirliches, sich selbst Gleiches. Beide Körper, der kohlensaure Kalk und das Albumin, befinden sich an einer und derselben Stelle, wie es ja überhaupt bei jeder chemischen Verbindung, auch bei der gewöhnlichen Auflösung, der Fall ist. \*)

Später tritt die kohlensaure Kalkerde mehr hervor, sie nimmt krystallinische Gestalt an, ja es zeigen die übereinander liegenden Schichten oder Lamellen (namentlich die der Cypräen, Voluten etc.) nicht dieselbe physikalische Bestimmtheit; es sind die Schichten an einem und demselben Gehäuse oft ganz verschieden, entweder dicht, strahlig, faserig, oder porcellanartig, glasartig u. s. w. Ebenso ist die Härte nicht nur bei verschiedenen Weichthiergehäusen, sondern oft selbst an einem und demselben Gehäuse eine unterschiedene. Je nach der Structur zeigen die Schalen ein verschiedenes Wärmelei-

---

henden bildet, darüber sehe man das erwähnte Schriftchen: Die Gehäuse und sonstigen Gebilde der Mollusken, S. 56. Auch vergleiche man L. Hille, „über den Kellerwurm“ in dem Jahrbuch für prakt. Pharmacie, Bd. X (1845) pag. 377.

\*) Hiervon wollen aber unsere Physiker und Chemiker nichts wissen. Klar ist's doch wahrlich, dass, wenn wir atmosphärische Luft bis zur Hälfte ihres Volumens comprimiren, alsdann zwei Volumen an einer und derselben Stelle sich befinden. Wenn die Physiker behaupten, die Luft, überhaupt die Materie, sei nur compressibel, insofern sie Poren habe, so ist das ein Irrthum in hohem Grade. Will man etwa annehmen, die Luft enthalte leere Räume in sich, so fragen wir: warum erfüllt sie diese Räume nicht? Zeigt etwa die Leere, also das Nichts, eine Abstossungskraft? — Wenn sich das Chlor mit dem Magnesium verbindet, so findet eine vollkommene Durchdringung statt. Wollten wir in dem Magnesium Poren annehmen, so fragen wir: wie findet das grosse Gasvolumen, das Chlor, darin Platz? — Nun, die Erfahrung, an welche sich der Naturforscher stets halten muss, zeigt uns weder Poren, noch ein Nebeneinandersein von Chlor und Magnesium. Beide Körper, Metalloïd und Metall, existiren gar nicht mehr als solche, haben kein Fürsichbestehen mehr, sie haben sich vielmehr in einen anderen einfachen Körper verwandelt. Der neue Körper, das Chlormagnesium, bildet durchweg Eine Gleichförmigkeit, die beiden Bestandtheile sind zur Identität aufgehoben, sind mit allen ihren Eigenschaften verschwunden. Im 19. Jahrhundert noch von neben- und durcheinander liegenden „Atomen“ zu reden, ist eine Thorheit! Gegen die Atomentheorie spricht sich auch mit Recht Dr. Müller aus; man vergleiche dessen Schriftchen: „Berzelius's Ansichten. Ein Beitrag zur theoretischen Chemie“ (Breslau 1846) pag. 14 ff.

tungsvermögen, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man gleich grosse Stücke der Lichtflamme aussetzt; in der einen Schale wird die Wärme — wie man sich auszudrücken pflegt — schnell, in der andern weniger schnell fortgeleitet. \*)

\*) Sonach wäre aber die Wärme etwas Materielles, ein Ding, ein Stoff, wogegen wir zunächst bemerken, dass noch kein Physiker einen „Wärmestoff“ empyrisch aufgezeigt hat, — und an die Erfahrung müssen wir uns, muss der Naturforscher sich doch halten! Nun die Theorie ist schon dadurch — abgesehen davon, dass gar viele Erscheinungen sich nach ihr nicht interpretiren lassen — über den Haufen geworfen, dass das Gewicht eines kalten und warmen (viele Tage lang erhitzten) Körpers durchaus dasselbe ist. Legen wir dem hypothetischen Wärmestoff das Prädikat „unendlich fein“ bei, so haben wir hiermit den Begriff Materie aufgehoben, negirt. Ebenso irrig ist die Aethertheorie; denn auch einen Aether hat noch Niemand bewiesen. Auf solche falsche Voraussetzungen bauen nun die Herren Mathematiker! Die Mathematik wird den verschiedensten Theorien angepasst. Welche Thorheit ist's übrigens, zu glauben, durch die Mathematik, diese blosses Verstandeswissenschaft, sei die Wahrheit zu erkennen! Nun, die Mathematiker halten sich gewöhnlich für tiefe Denker; doch genug! — Kehren wir zu unserer „Wärme“ zurück. Wärme — sage ich — ist in Wahrheit nichts anderes, als der innere Kampf der Materie mit sich selbst, das Auflösungsstreben der Körperlichkeit, also (vorherrschende) expansive Bewegung. Das lehrt die Erfahrung. Wärme entsteht bekanntlich durch Stoss, Reibung, chemische Prozesse u. s. w. Gegen die Gewalt, diesen Druck reagirt die Materie, indem sie den früheren Raum wieder einzunehmen strebt (dieses Streben ersehen wir auffallend an elastischen Körpern), sie sucht wieder aus sich herauszugehen, — und dieses Ausscherausgehen, dieses Auflösungsstreben manifestirt sich als „Wärme“ oder ist „Wärme.“ Unter Wärme ist also keine gewisse Thätigkeit der Materie zu verstehen; sie ist aber nicht selbst Materie, sie ist kein besonderer Stoff, auch kein schwingender Aether. Irrig ist's also, zu sagen, dass die Wärme in dem Körper stecke, und zwar im gebundenen oder latenten Zustande. Setzen wir mit einem warmen Körper einen weniger warmen oder kalten in Beziehung, so wird auch letzterer (durch den Druck, oder die expansive Thätigkeit des ersteren) erregt; — es ist dieses das, was wir Wärmeleitung nennen. Indem aber der kältere Körper gegen den heissen reagirt, erfährt dieser einen Verlust an Bewegungsgrösse, er bekommt mehr und mehr (vorherrschende) contractive Bewegung; der kältere Körper dagegen gewinnt an Bewegungsgrösse, indem er aus sich heraus geht, er erhält eine höhere Temperatur. (Wir können diese Erscheinungen ganz mit denen in der Mechanik, z. B. in der Lehre vom „Stoss“ vergleichen. Man sehe: Baumgarten und Ettinghausen, die Naturlehre nach ihrem gegenwärtigen Zustande mit

Zu bemerken ist noch, dass, wenn wir den wässerigen Schleim auf einem Uhrgläschen eintrocknen lassen und den folgenden Tag mit Salzsäure versetzen, diese aber sogleich wieder entfernen und den Schleim mit kaltem Wasser übergiessen, man diesen alsdann in Gestalt einer dicken, weissen, etwas dehnbaren Haut (ähnlich der die innere Seite der Eischalen auskleidenden Membran oder dem Deckelhäutchen der Weinbergsschnecke) abziehen kann. Diese Haut nimmt aber bald eine grössere Härte und Festigkeit an, jedoch durch Wasser wieder weich und elastisch werdend.

Auffallend ist es, dass der von *Helix Pomatia* secernirt werdende Schleim gewöhnlich bläulich, dagegen der der kleineren Schnirkelschnecken (*Helix hortensis* etc.) farblos, nur sehr selten schwach

---

Rücksicht auf mathematische Begründung, S. 178 ff. Lorenz, zweiter Cursus der angewandten Mathematik, §. 172 ff. Diese gegenseitige Reaction erfolgt, bis Ausgleichung in der Bewegungsgrösse eingetreten ist. Eisen, Kupfer etc., bei denen die Dichte und Continuität bedeutend ist, werden von heissen Körpern durchweg viel leichter inficirt, erregt, als Holz, Papier, Asche u. s. w.; die ersteren gehen mit grosser Energie (= Temperatur-Erhöhung) wieder aus sich heraus. Die sogenannten schlechten Wärmeleiter sind bereits in einem gewissen Grade von Auflösung, sie beschränken daher auch die Auflösungstendenz (Wärme) der Körper weit weniger. So sind denn nun auch diejenigen Erscheinungen einleuchtend, vollkommen klar, welche man durch Wärmecapacität bezeichnet; ebenso die Erscheinungen der „Kälte.“ Diese ist da, wo contractive Bewegung vorherrscht. Bringen wir unsere Hand in eine sogenannte Kältemischung, so kommt dieselbe in ein solches Verhältniss, wo eben sie — als die wärmere Materie — von ihrer Bewegungsgrösse nach angegebenem Gesetz einbüssen muss. Die Hand wird in diesem Falle schnell und zwar bedeutend in sich zurückgedrängt, was in dem Grade geschehen kann, dass wir, dieselbe mit Energie wieder aus sich herausgehend, das Gefühl von Wärme haben. Klar ist es nun auch, warum stark gespannte, aus einem Dampfkessel entweichende Dünste in uns das Gefühl von Kälte hervorbringen. Wie comprimirt Luft das Bestreben zeigt, sich aus ihrem Normalstand auszu dehnen, so strebt die in einem Behältniss verdünnte Luft sich auf ihr Normalvolumen zusammenzuziehen, contractive Bewegung anzunehmen. In Wasser sich auflösendes Salz strebt sofort wieder in sich zurückzukehren, zu erstarren (Kältemischung). Dass Wärme und Kälte eine blosser Bewegung der Materie sei, sagt auch Hegel, Hugi und Reinsch. (Man vergleiche des letztern Schriftchen: „Versuch einer neuen Erklärungsweise der elektrischen Erscheinungen.“) Eine Durchführung dieser Ansicht ist jedoch von denselben nicht versucht worden.

bläulich erscheint. Ob diese Farbenverschiedenheit durch Gase oder durch Salze u. dgl. bedingt oder hervorgerufen wird, vermag ich für jetzt nicht anzugeben. Begründet ist die unterschiedene Farbe nur in der verschiedenen Kohäsion des Schleims. Auch ist das Blut der Gasteropoden entweder farblos oder in's Bläuliche spielend. Andere auf einer niederen Stufe der organischen Ausbildung stehende Thiere, z. B. die Käferschnecken (Crepidopoden), Holothurien (Spritzwürmer) u. s. w. haben gelbes oder gelbliches Blut; das Blut der Nacktwürmer und Röhrenwürmer aber ist roth.

Oft ist der abgesondert werdende Schleim ganz trübe, und zwar milchigt. Dieses habe ich jedoch bis jetzt nur bei *Helix Pomatia*, nicht bei den kleineren Arten gefunden. Es braust dieser milchigte Schleim stark mit Säuren, er enthält viel kohlensaure Kalkerde; daher die weisse Farbe desselben. Man erhält diesen Schleim, wenn man an der Spindel oder Säule des Gehäuses, also in der Nähe der trichterförmigen Oeffnung, welche man Nabel nennt, in das Thier einsticht. Wird dagegen der Fuss u. s. w. afficirt, so erhalten wir den bläulichen Schleim.

Wenn dies Thier den milchigen Schleim absondert, so finden wir an den Orten, wo sich dasselbe bewegte, bald weisse, kalkige, in Salzsäure sich unter starker Kohlensäure-Entwicklung auflösende Stellen. Wo aber der wässerige Schleim zurückbleibt, da erscheinen dünne, schillernde Häutchen. Der letztere Schleim gibt das Material zu den Schalen oder Gehäusen, jener milchige aber, dürften wir wohl mit Bestimmtheit behaupten können, zu den Deckeln, denjenigen Theilen, welche die Mündung der Schneckengehäuse verschliessen. Die Deckel der *Helix Pomatia* sind ganz kalkartig, die der *Helix hortensis*, *nemoralis* etc. aber mehr häutig, enthalten nur wenig kohlensauren Kalk, welcher beim Anfassen und Reiben als ein Staub davon fliegt.

Nicht selten findet man Weinbergsschnecken, welche eine enorme Menge von Schleim absondern, und zwar Schleim, der grösstentheils aus atmosphärischer Luft besteht, ganz ähnlich dem Seifenschäum. Bei manchen dauert diese Schleimsecretion mehrere Minuten, oft über eine viertel Stunde lang ohne Unterbrechung fort. Welche Menge Luft müssen also diese Thiere absorbirt haben! Dass diese Blasen in der That durch atmosphärische Luft — und nicht durch exhalirte Kohlensäure, wie ich anfangs, ehe ich mich durch eine chemische Prüfung davon überzeugt hatte, glaubte — gebildet werden, erkennen

wir aus dessen Verhalten zu Kalkwasser. Schütteln wir den Blasen Schleim (wie wir ihn im Gegensatz zu dem Milchsleim, dem wässerigen und dem dicklich-zähen Schleim nennen wollen) noch so heftig und anhaltend mit Kalkwasser, — es entsteht keine Trübung, kein Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde. Auch wenn wir diesen Schleim in einem Probierringlächchen mit einem Stückchen Aetzkali zusammenbringen und einige Zeit umschütteln, finden wir, dass die Blasen nicht verschwinden, was doch der Fall sein müsste, wenn sie Kohlensäure wären. In diesem Falle müsste diese Säure bald von dem Kali gebunden und ein luftverdünnter Raum erzeugt werden, so dass beim Setzen des Gläschens in ein Gefäß mit Wasser, dieses sofort durch den Druck der Luft, wie man irriger Weise annimmt, emporsteigen müsste. \*) Dieser Schleim enthält fast keine Spur von Kohlensäure; mehr der erwähnte wässerige und sehr viel der milchichte Schleim; dieser braust, wie gesagt, mit Säuren sehr stark.

Unter starker Kohlensäure-Entwicklung löst sich auch das im männlichen Gliede der Schnecken enthaltene Gebilde, der sogenannte Liebespfeil, auf, und zwar vollständig; er ist blos aus kohlensaurer Kalkerde bestehend, während das os penis der Raub- und Nagethiere, wie das os cordis gewisser Hufthiere, aus phosphorsaurem Kalk besteht. Aus kohlensaurer Kalkerde besteht aber wieder das in dem Tintenfische, *Sepia officinalis*, enthaltene sogenannte os sepiae. Dieses Gebilde löst sich unter starkem Aufbrausen in Salzsäure; jedoch brausen nicht alle Stellen mit ganz gleicher Stärke,

\*) Ich sage: irriger Weise; denn v. Driberg hat bewiesen, dass es keinen Luftdruck gibt. Es ist, sage ich, eine Thorheit, noch fernerhin anzunehmen, dass die Guerik'schen Halbkugeln und die Campana auf den Teller der Luftpumpe durch den äusseren Luftdruck festgedrückt werden. Die Erscheinung wird uns klar, wenn wir bedenken, dass verdünnte Luft eine neue Eigenschaft bekommt, dass sie das Bestreben zeigt, sich auf ihr Normalvolumen zusammenzuziehen; sie zieht sich und somit auch die Umgebung zusammen. Bei den Guerik'schen Halbkugeln, auch bei den Barometer-Erscheinungen, müssen wir noch besonders die Adhäsion in Rechnung bringen. Wenn der Druck der Luft auf unsern Körper, wie die Physiker behaupten, viele tausend Pfund betrüge: so müssten wir doch die Zu- und Abnahme des Drucks empfinden, wenn das Barometer fällt oder steigt. Ja, müsste nicht auch die auf der Luftpumpe befindliche Glasglocke zu Pulver zerdrückt werden?! Nun genug. Montesquieu spricht: „Il ne faut pas toujours tellement épuiser un sujet, qu'on ne laisse rien à faire au lecteur. Il ne s'agit pas de faire lire, mais de faire penser.“

da die Härte, überhaupt Cohäsion, der äusseren Schichte eine grössere ist, als die der inneren Lamellen. Bei anderen zu den Cephalopoden oder Kopffüsslern gehörigen Thieren, wie bei *Loligo vulgaris*, *Octopus vulgaris* und *Eledone moschata*, sind die im Innern befindlichen Platten nicht kalkartig, sondern hornartig.

Phosphorsaure Kalkerde kommt besonders in der Muskelsubstanz, dem Fleische der Schnecken vor; ausserdem Kalkerde als solche, nicht aber in Verbindung mit Kohlensäure. Merkwürdig ist es, dass das Fleisch der Schnecken sich mehrere Tage fast unverändert in rauchender Salpetersäure erhält, während das Ochsen- und Hammelfleisch bald mürbe wird und zerfällt. Ebenso wird das Fleisch der Ochsen u. s. w. von salpetersaurem Silberoxyd leicht angegriffen, es wird augenblicklich weisslich, dann erhält es bald einen braunen, braunschwarzen und zuletzt schwarzen Ueberzug. Schneckenfleisch wird weit weniger leicht angegriffen. Der auf dem Ochsen- oder Hammelfleisch durch salpetersaures Silber entstehende weissliche Fleck rührt von der freiwerdenden Salpetersäure her. Bringen wir Salpetersäure als solche mit dem Fleisch zusammen, so wird dieses ebenfalls augenblicklich weisslich, durch rauchende Salpetersäure aber gelb. Wenn wir uns des Höllensteins (*Lapis infernalis*) bedienen, um wildes Fleisch (*caro luxurians*), Auswüchse u. s. w. hinwegzuschaffen, so ist es nur die freiwerdende Salpetersäure, welche ätzend wirkt, — und irrig ist's, wenn man sagt, das Fleisch werde durch den in Freiheit gesetzten Sauerstoff oxydirt oder verbrannt. Salpetersäure als solche als Aetzmittel anzuwenden, ist weit weniger bequem, auch erregt diese Säure mehr Schmerzen, bewirkt ein heftigeres Brennen.

*B. Ueber die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Organismus einiger niederen Thiere.*

Professor Runge spricht (Grundriss der Chemie, I. p. 131): „Dem Thier- und Pflanzenleben ist die Schwefelsäure sehr feindlich, selbst in wässriger Verdünnung. In einer Flüssigkeit, die auf 100 Pfund Wasser nur 4 Pfund Schwefelsäure enthält, sterben Fliegen, Mücken, besonders Raupen, augenblicklich. Leider tödtet sie auch die Pflanzen, welche damit begossen werden, sonst gäbe es kein besseres Mittel, den Kohl von Raupen zu befreien, als das Begiessen mit verdünnter Schwefelsäure.“ Nach meinen Beobachtungen ist dieses ein Irrthum. Bringt man die gewöhnliche Kohlraupe in eine



solche verdünnte Schwefelsäure, so zeigt sie allerdings schon nach 3 bis 5 Minuten, wie ich gefunden, keine Lebensthätigkeit mehr; in einer Flüssigkeit, welche doppelt so viel Säure enthält, durchschnittlich — nämlich je nach der Individualität — schon nach 2 bis 3 Minuten; — aber es sind diese Raupen nur scheinbar todt! Lässt man dieselben, nachdem man sie für todt hält, wo sie also kein Zeichen des Lebens mehr von sich geben, selbst noch 1 bis 2 Minuten in der Säure liegen, und nimmt sie dann heraus: so finden wir, dass nach 3 bis 4 Minuten nicht nur ihr Leben zurückkehrt, sondern sogar alsbald davon laufen. (Fliegen zeigen ein ähnliches Verhalten, auch bei ihnen kehrt das Leben zurück. Solches ist aber nicht bei allen Gliedertieren der Fall; es wird z. B. die Kreuzspinne, der Weberknecht, auch der Regenwurm, nicht wieder lebendig.) Auch wenn man die Raupen in der erwähnten stärkeren Säure 10 Minuten liegen lässt und dann herausnimmt, tritt wieder Lebensthätigkeit hervor, jedoch erst durchschnittlich nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde; aber erst nach Verlauf einer Stunde vermögen sich dieselben von der Stelle zu bewegen, während solches in jenem Falle alsbald, nachdem sie Leben zeigen, geschieht.

Wendet man aber die Säure unverdünnt an, d. h. die englische Schwefelsäure als solche, so wird der Tod schon nach  $\frac{1}{2}$  Minute bewirkt, aber nicht der Scheintod, sondern der wirkliche, der wahre Tod; ja, dasselbe findet schon statt, wenn man ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen englischer Schwefelsäure und Wasser in Anwendung bringt.

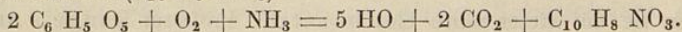
Also wenn die Kohlraupe in jener verdünnten Säure selbst einige Minuten untergetaucht bleibt, erhält sie die frühere Lebenskraft wieder; es wird dieselbe aber gar nicht (scheinbar) getödtet, wenn man sie mit dieser Säure bloß benetzt. Professor Runge's Angabe ist sonach eine irrig.

*C. Ueber die Excremente einiger Schnecken und Raupen und die (auf denselben vorkommende) Schimmelbildung, nebst sich an diese knüpfende philosophisch-physiologischen Betrachtungen.*

Im April, wenn feuchtes Wetter eintritt, durchbricht bekanntlich die Weinbergsschnecke, *Helix Pomatia* (auch *Helix hortensis* etc.), die drei Thüren (Deckel) und wandert, das Haus auf dem Rücken tragend, im Grase umher. Es frisst alsdann die Schnecke sogleich

so viel, dass sie schon in ganz kurzer Zeit bedeutend an Grösse zunimmt und kaum noch in ihr Haus sich zurückzuziehen vermag. Die Excremente der *Helix Pomatia* sind daher auch sehr bedeutend und gewöhnlich zwei Zoll lang. Wie gross ihr Streben nach Nahrung ist, sehen wir, wenn wir diese Schnecke zu Hause in einem mit Papier oder Pappe bedeckten Glasgefäss aufbewahren; es wird das Papier oft vollständig aufgefressen, — und die Excremente sind dann papierartig. Verschliesst man das Gefäss nicht gehörig mit einer Glasscheibe, so verlässt der Bauchfüssler dasselbe, wandert an den Wänden des Zimmers umher und richtet hier, die Tapete zerfressend, oft bedeutenden Schaden an. Da ich die Tapete meines Zimmers wenig achtete, so liess ich meinen Weinbergsschnecken — ich hatte deren nämlich stets mehrere zum Füttern eines Igels (der, beiläufig gesagt, anfangs sehr furchtsam, später aber sehr keck war) vorrätzig — freien Lauf, wo ich dann fand, dass eine einzige derselben täglich circa 1 bis 2 Quadratzoll Tapete verzehrt. Nun, die Tapete ist Papier, und Papier ist Holzfaser; diese hat dieselbe chemische Constitution wie Amylon, Schleim u. s. w., sie ist somit ein Nahrungsstoff und kann in Albumin und Fibrin, und weiterhin in Muskel- und Nervensubstanz übergehen. Der grösste Theil dieses Stoffes geht jedoch, wie die Nahrung dieser Thiere überhaupt, wieder unverändert ab.

Wenn zu 2 Aequivalenten Pflanzenfaser (Membranenstoff) — nachdem dieser Stoff durch den Einfluss des Verdauungsorgans in eine isomere Modification, etwa in die gummiartige, verwandelt worden — 2 Aequivalente Sauerstoff und 1 Aequivalent Ammoniak treten: so erscheint, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, 1 Aequivalent Albumin ( $C_{10} H_8 N O_3$ ).



Die Larve des Gold- oder Rosenkäfers (*Cetonia aurata*) z. B. lebt fast lediglich von Holz. Da bei dem Prozesse Wasser erzeugt wird, so erklärt sich hieraus die nicht unbedeutende Feuchtigkeit im Innern der in dem ganz trockenen Holze lebenden Larve.

Eine sehr grosse Gefrässigkeit zeigen auch die Raupen, z. B. die bereits erwähnten Kohlraupen. Diese sind stets so sehr mit Nahrungsstoff angefüllt, dass beim Durchschneiden derselben sogleich der Darmkanal und der Koth stark hervortritt. Innerhalb 3 Tagen lieferten 6 Raupen circa 600 Kothabgänge, welche den Raum von etwa einem Cubikzoll einnehmen.

Auch die Gefräßigkeit der Ligusterraupe (*Sphinx ligustri*) ist sehr gross. Der Koth, welcher sehr häufig entleert wird, bildet Cylinder mit sechs Längeneinschnitten (von den Darmfalten herrührend); es besteht der Koth lediglich aus den im Ueberfluss aufgenommenen, chemisch unveränderten Liguster- und Syrenenblättern. Im Innern zeigt der Koth ganz die Farbe der verzehrten Blätter, aber äusserlich erscheint er dunkler. Er erhärtet zu einer Masse, welche mittelst eines Messers nur schwierig zu durchschneiden ist; aber mit Wasser übergossen, erweicht er schon nach wenigen Minuten, so dass er mit Leichtigkeit zerdrückt werden kann, und wir erhalten dann dieselbe grüne Brühe, als wenn wir die zerschnittenen Blätter mit Wasser behandeln.

Man sagt: die Raupe frisst blos, um plastischen Stoff für die Zukunft zu bilden. Aber, fragen wir, wozu eine so enorme Menge von Nahrung? Diese wird ja doch, namentlich in dem späteren Entwicklungsstadium der Raupe, fast vollständig als solche wieder ausgeleert! Worin liegt nun der Grund der Gefräßigkeit? — In der Raupe sind sowohl die Fresswerkzeuge, als auch das Digestionsorgan, der *tubus alimentarius*, sehr ausgebildet, in welchen Organen die Spannung somit auch nach Aussen, nach Nahrung, bedeutend hervortritt, zumal auch im ganzen Körper sich eine grosse Unruhe, eine Tendenz nach weiterer Metamorphosirung offenbart. Bei anderen Thieren wird die Spannung der Verdauungswerkzeuge zu dem Anderen, der Nahrung, leicht aufgehoben, es findet bald Neutralisation statt; \*) nicht so aber bei Thieren, z. B. dem Seidenwurm (*Bombyx Mori*), welche täglich zehn Mal mehr fressen, als sie wiegen.

Heusinger lässt sich, in Beziehung auf die Gefräßigkeit, anders vernehmen; er spricht (*Anthropologie*, S. 30): „Die wirbellosen Gliederthiere haben wir als den Klassen der Weichthiere parallel laufend angenommen. Man könnte wohl sagen, die Gliederthiere hätten zu früh das Bildungselement des Wassers verlassen, und seien zu schnell an die ihnen zu viel Sauerstoff zuführende Luft

---

\*) Der Thierorganismus steht zum Nahrungsstoff in Polarität, wie die Säure zu einer Base. Und wie die Säure zu einer Base Verwandtschaft zeigt, so auch die Pflanze zu einer Base, z. B. Kalkerde, Kali u. dgl. (Kalkpflanzen, Kalipflanzen etc.) Vergl. mein Schriftchen: „Die Anwendung des Gypses in der Landwirthschaft und dessen Wirkung auf die pflanzlichen Organismen,“ S. 24 f.

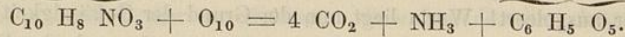
geboren, wo ihr Körper zu schnell verbrannt, veriridet; daher das kurze Leben so vieler nach ihrer Vollendung auch schon wieder gleichsam verstäubender Insekten; daher die ungeheuerere Gefrässigkeit anderer, um den heftigen Verbrennungsprocess zu unterhalten.“ Das klingt jatrochemisch! Nun, nach Liebig ist ja auch der Respirationsprocess die Ursache des Todes. \*)

Eine noch zu erwähnende Beobachtung in Beziehung auf die Excremente der Liguster-Raupe ist die, dass, wenn dieselben an einem feuchten Orte aufbewahrt werden, sie sich bald mit Schimmel, und zwar mit sogenannten Fadenpilzen, bedecken.

Die Genesis dieser niederen Pflanzengebilde ist die, dass sich das Eiweiss zersetzt und, Sauerstoff aufnehmend, in Schleim zurückgebildet wird, — eine Metamorphose unter Entwicklung von Kohlensäure und Ammoniak. Der Schleim geht dann, indem er eine andere Cohäsion annimmt, in Pflanzenfaser (Lignin) über.

Albumin.

Schleim od. Lignin.



Bei diesem Prozesse werden also 4 Aequivalente Kohlensäure erzeugt; daher die Kohlensäure-Exhalation der Schwämme und Pilze, wie sie durch Schlossberger und Döpping bewiesen wurde. Woher aber die exhalirte Kohlensäure stamme, haben diese Chemiker nicht angegeben.

Auch wird bei diesem Process Ammoniak gebildet; wir haben in der That einen Fäulnissprocess. Solchen Processen ziehen bekanntlich die Schmeissfliegen nach; ich fand daher auf den Excrementen der Windenraupe (*Sphinx convolvuli*) — welche Raupe mir der eifrige Entomologe Apotheker Dr. L. Hille in Hanau zugeschiekt hatte — eine Menge Eier und Maden der Schmeissfliege (*Musca vomitoria*).

Aus dem Prozesse der Fäulniss resultiren also, wie gesagt, niedere Pflanzenformen. Setzen wir Holz einem feuchten Orte aus, so finden wir, dass es nur das alte, schon in sich erstarrte Kernholz ist, auf welchem sich Schimmel bildet, nicht aber an dem sogenannten jungen Holz. Auch in diesem Falle ist es das Eiweiss, welches sich zersetzt und in Schleim und weiterhin in Membranenstoff meta-

\*) Man vergleiche hierüber meinen: „Grundriss der zoophysiologischen Chemie“ S. 25 f.; dann besonders S. 120 — 142, wo von dem Respirationsprocess gehandelt wird.

morphosirt. Kleber, welchen ich an einem feuchten Orte aufbewahrte, überzog sich bald mit einer Schimmel-Vegetation; später, nachdem diese untergegangen, erschien eine zweite, von der ersten verschiedene Art, eben weil jetzt andere Verhältnisse obwalten. Dass auch auf Amphibien zuweilen Conferven, ja auch auf der menschlichen Haut u. s. w. Pilzentwicklungen vorkommen, ist bekannt.

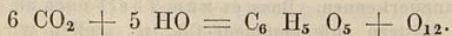
Wie der pflanzliche Organismus aus Schleim (oder Amylon) Eiweiss erzeugt, so auch vermögen wir solches auf künstlichem Wege zu ermitteln. Bewahren wir nämlich Stärkmehl von Arrow-Root mit Wasser in einer Luft-haltenden Flasche auf, so erscheinen nach 10 Wochen Schimmelpflanzen; ebenso wenn wir eine Auflösung von Zucker, und zwar mit dem 7fachen Luftvolum, 3 Monate lang aufbewahren (vergl. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie, S. 84). Also eine Entstehung von Pflanzen ohne die beliebte Lebenskraft! Der Stickstoff der Luft bildet also, wie wir zweifelsohne annehmen müssen, mit einem Antheil Stärkmehl, resp. dessen Wasserstoff, Ammoniak, und dieses bildet mit einem andern Theil Stärkmehl (siehe vorletzte Formel) Eiweiss. Dieses so entstandene Eiweiss erleidet aber bald wieder eine Zersetzung, es tritt der Fäulnissprocess ein, — und es erfährt eine Rückbildung in Schleim und eine Metamorphose in Cellulose (Schimmel). Diese Umwandlung haben wir auch beim Keimungsprocess; es wird das Eiweiss unter Entwicklung von Kohlensäure (und einer geringeren Menge Ammoniak) in Schleim verwandelt. Irrig und nebulos ist's aber, zu sagen, dass der beim Keimen absorbirt werdende Sauerstoff sich mit einem Theil des in dem Samen enthaltenen Kohlenstoffs verbinde und dieser somit als kohlen-saures Gas ausgestossen werde. (Man vergl. z. B. Wolff, das Keimen, Wachstum und die Ernährung der Pflanzen, S. 39.)\*

Wenn Professor Wenderoth (Lehrbuch der Botanik, S. 467) spricht: „Die Pilze und Schwämme sind wohl eigentlich eine eigenthümliche regressive Umwandlung der Pflanzensubstanz, nicht diese

\*) Auch in den höheren Pflanzen wird Kohlensäure erzeugt, z. B. bei der Entstehung der Weinsäure aus Gerbsäure u. s. w.; aber diese Kohlensäure wird am Tage, sich mit dem Wasser zersetzend, in Schleim verwandelt. Liebig's Annahme, dass die des Nachts stattfindende Exhalation der Kohlensäure ein ganz mechanischer Process sei, ist nicht anzuerkennen. Dass es zum Theil auch die von den Wurzeln und Blättern aufgenommene  $\text{CO}_2$  ist, wollen wir nicht in Abrede stellen; aber es wird auch  $\text{CO}_2$  erzeugt.

eine Entwicklung aus ihnen; demungeachtet können sie bei der Classification der Gewächse als die Basis betrachtet und zu ihnen selbst, ihres vegetativen Characters, der Hervorbringung von Sporen und der Entstehung wegen aus diesen, gebracht werden, müssen sie mit ihnen vereinigt bleiben“: so kann solches nicht gelten, wenn wir auf die „Urerzeugung“ reflectiren. In jener Zeit entstand zunächst, indem durch den elektrischen Gegensatz von kohlen saurem Wasser und dem (in damaliger Zeit in höherer Thätigkeit seiendem) sogenannten Mineralischen das Wasser, und mit diesem die Kohlensäure in die Elemente aufgelöst wurde, Pflanzenschleim; aus diesem ging, wie heut' noch, Sauerstoff und Ammoniak hinzutretend, Eiweiss hervor, — und aus diesem zunächst die niedrigsten Pflanzenformen. Durch den Untergang dieser entstand eine bildsamere Grundlage, und es erschienen jetzt Gewächse, welche selbst die Kohlensäure und das Wasser zu zersetzen im Stande waren. Es erschienen in jener Zeit zuerst die Akotyledonen, dann die Monokotyledonen und zuletzt die Dikotyledonen. Schon in dem ersten Stadium entstanden, das Eiweiss höher idealisirend, Thiere, jedoch jetzt nur niedere; — zu allerletzt trat der Mensch in's Dasein.

Niedere Thiere haben zugleich noch — wie die neuesten chemischen Untersuchungen (vergl. Schmidt, l. c. p. 64), die aber jetzt auch zu erklären sind, dargethan — das pflanzliche Moment (Lichnin, Chlorophyll) in sich; die Ascidien z. B. stecken in einer pflanzlichen Hülle. In diesen niederen Thieren hat sich das entstandene Albumin oder Eiweiss in Nervensubstanz — dieses höchst idealisirte Gebilde — aufgehoben, während das Eiweiss in der Pflanze unter den obwaltenden Verhältnissen nicht zu dieser Idealität kommt, nicht empfindend wird. Da aber solche Thiere noch das pflanzliche Moment in sich enthalten: so wird durch dieses auch noch das kohlen saure Wasser in die Elemente aufgelöst, in Schleim, Chlorophyll, in Albumin und Nervenmaterie verwandelt; wir haben hier Thiere, welche Sauerstoff exhaliren. Indem nämlich die Kohlensäure und das Wasser durch den Einfluss des noch vorhandenen Vegetabilischen eine Zersetzung erleiden, resultirt daraus, unter Ausscheidung des Sauerstoffs der Kohlensäure, Pflanzenschleim, welcher mit Pflanzenfaser isomer ist.



Wenn nun aber unter günstigen Verhältnissen das thierische

Moment prädominirend wird, so hört die Sauerstoffgas-Ausscheidung auf, — und es erscheint ein wahrhaftes Thier, wiewohl auch jene Wesen, wenn wir eine Grenze ziehen wollen, in Wahrheit in das Reich der Thiere zu stellen sind; denn das Albumin ist hier empfindend geworden. \*) Die niederen Thiere bilden den Uebergang von der Pflanzenwelt zur Thierwelt. Einen scharfen Unterschied zwischen Thier und Pflanze können wir hinsichtlich der Exhalationen u. dgl. nicht machen. Sebastian spricht noch (*Physiologia generalis*, p. 20): „*Plantae absorbendo alimenta assumunt, maxima vero animalium pars multiplex organon hunc in finem a natura acceptit. Plantarum respiratio ita fieri solet, ut acidum carbonicum ex atmosphaerico aëre attrahatur, sed oxygenium, eliminatur; animalia vero oxygenium attrahunt, et acidum carbonicum eliminant.*“

Aus dem Erörterten ergibt sich nun auch die Umwandlung mancher Algen in Infusionsthierchen, und umgekehrt: nämlich je nachdem unter gewissen eintretenden Verhältnissen das pflanzliche oder thierische Moment vorherrschend wird. Geht das Pflanzen-Albumin in Thier-Albumin und dann (nur durch Aenderung der Cohäsion, der Structur) in Nervensubstanz über, so kommt ein Infusionsthierchen zur Erscheinung. Schmidt sagt (l. c. p. 74) ganz mit Unrecht, dass sich kein physikalischer Unterschied zwischen Thieren und Pflanzen aufstellen lasse, dass die Psychologie allein etwaige Grenzmarken zu ziehen habe.

Auf die bestimmte Cohäsion u. dgl. kommt es hier sehr an. Der thierische Faserstoff erscheint in höheren Thieren in verschiedenen Modificationen: in Form von Flechsen, Sehnen, Muskeln, Nerven. Ebenso tritt die Pflanzenfaser in verschiedenen Stufen auf; wir können eine spaltbare Faser unterscheiden (wie im Fichtenholz, in den Gräsern etc.), dann eine fadige (wohin z. B. die des Flachses, die der Spiralgefäße des Pisangs gehören), eine reizbare Faser (die der Sinnpflanze etc.) In der Pflanzenwelt kommt das wahre Gefühl, die Empfindung noch nicht zum Vorschein.

Die Pflanze ist noch gespannt zwischen Licht und Erde; daher kommt sie stets ausser sich, entwickelt sich nach Aussen und kommt

\*) Auf die Umhüllung kommt es bei Bestimmung oder Unterscheidung des Thierischen vom Pflanzlichen nicht an. Es muss untersucht werden, ob das Hauptorgan aus sogenannter Proteïnsubstanz besteht.

nicht zur reflectirten Bewegung. Das Thier aber ist von den äusseren Fesseln der unorganischen Natur (Erde, Licht) mehr befreit, es wirkt selbstständig auf sein Anderssein, die Nahrung, — aus eigenem inneren Triebe; es ist nur gegen die Nahrung gespannt, daher Gefühl oder Empfindung (in sich reflectirtes, zu sich selbst kommendes Leben) und freie Bewegung.

Noch einige Worte, so kurz wie möglich, von der Entstehung des wahren Lebens im Embryo. So lange noch Bildung von Organen statt hat, so lange zeigt sich auch kein (oder nur ein sehr geringes) äusserlich wahrnehmbares Leben. Man öffne z. B. die Hülle einer Ameisenpuppe und betrachte das darin liegende Insekt! Es liegt ganz wie vollendet, — aber todt im weissen Kleide da! — Woher nun kommt nach einiger Zeit das Leben? Die Entwicklung schreitet mehr und mehr fort, bis endlich die Organenbildung vollendet ist; es werden die Organe cohärenter und differentier, und in Folge dieser grösseren Ungleichartigkeit derselben — zumal auch jetzt das ganze System in Harmonie getreten — nimmt die elektrische Thätigkeit zu (denn allein hierin ist das eigentliche Leben begründet, nur hierdurch werden die chemischen Processe bedingt); — das Insekt durchbricht die Hülle und — läuft davon! Wo bei der Bildung der Organe die Thätigkeit eine grosse war, wie z. B. in den Extremitäten, da auch noch nach der Bildung.

So wäre das Leben erklärt ohne eine besondere Lebenskraft (es gibt im Universum nur Eine Kraft: die Aeusserung der Materie), und ohne das Hinzutreten eines besonderen psychischen Principis, einer Seele. Aristoteles fasste seine  $\psi\upsilon\chi\eta$  ganz allgemein als „Lebenskraft“; er sagt (de anima, l. 2. c. 1): „ $\psi\upsilon\chi\eta$  ἐστὶν ἐντελέχεια ἢ πρώτη σώματος φυσικοῦ ζῶντος ἔχοντος δυνάμει, τοιοῦτον δὲ, ὃ ἄν ἢ ὀργανικόν.“

Wir behaupten mit absoluter Gewissheit, dass Alles, das ganze Universum, Seele (Geist, Vernunft, Idee) ist, — nur in verschiedenen Stufen. So können wir die Schwere mechanische Seele; Elektrizität, Magnetismus etc. physikalische, die Pflanze an sich seiende (hier beginnt die Thätigkeit, welche wir durch „Lebenskraft“ bezeichnen), das Thier für sich seiende Seele (unmittelbarer Geist), den Menschen endlich Geist in Wahrheit nennen. Zunächst ist der Mensch an sich seiende Seele, sich aber dann höher entwickelnd. Es ist also irrig, zu sagen, der Mensch



hat einen Geist; wir müssen vielmehr sagen, er ist Geist.\*) In dem Menschen ist das Gehirn (überhaupt das ganze System) zur höchsten Vollkommenheit gelangt; in dem Menschen ist daher der Geist frei geworden. In den Thieren, selbst den höheren, wo die Hirnentwicklung noch nicht vollendet ist, ist nur der Naturtrieb zu Hause; daher kann das Thier, z. B. der Biber, die Biene u. s. w., nicht auch anders handeln. Wie sehr es bei dem Denken, dem freien Handeln, auf die Form des Gehirns ankommt, erschen wir, dass das Denkvermögen schon leidet, wenn das Hirn durch den geringsten Druck u. dgl. etwas verletzt, verändert wird.

*D. Concentrirte Ameisensäure in einem Laufkäfer, dem sog. Goldschmid (Carabus cancellatus).*

Als eine Merkwürdigkeit erwähne ich, dass, als ich einstens einen Laufkäfer, *Carabus cancellatus*, aufhob, derselbe mir aus einer Entfernung von mehr als 1 Fuss eine Flüssigkeit in's Auge spritzte, welche den heftigsten Schmerz, sehr starkes Brennen verursachte, so dass ich selbst in dem Augenblicke glaubte, das Auge zu verlieren. Ich eilte schnell zum Wasser, wusch das Auge gehörig aus, und schon nach kurzer Zeit war der Schmerz verschwunden. Es war Ameisensäure. Obgleich ich wohl schon Hunderte von Käfern dieser Art angefasst, so ist mir doch diese Erscheinung nie vorgekommen. Es enthielt also der Käfer die Säure nicht nur im concentrirten Zustande, sondern auch in bedeutender Quantität. Ob dieser Käfer viele süsse Säfte genossen hatte? Vielleicht die von Bienen, Ameisen u. dgl.? Denn aus Zucker — oder den Saccharinis — geht die Ameisensäure hervor. So können wir z. B. auf künstlichem Wege den Traubenzucker in Ameisensäure durch den Einfluss einer oxydirenden Substanz verwandeln; eine Metamorphose unter Kohlensäure- und Wasserbildung.

Was die Ameisen betrifft, so geniessen diese sehr gerne süsse Säfte, besuchen daher auch häufig die Blattläuse.

---

\*) Von dieser Wahrheit muss sich erst der Chemiker und Physiologe überzeugt haben, wenn er beabsichtigt, wahrhafte, tiefe Forschungen zu machen.

## Ueber Verunreinigungen der Soda,

von Dr. E. RIEDEL in Carlsruhe.

Die chemische Literatur hat uns eine Masse von Verfälschungen und Verunreinigungen der Soda vorgeführt, welche letztere sich zum grössten Theile aus dem Processe der Sodabereitung erklären, wie dasselbe neuerdings durch Versuche von B. Unger (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 67, p. 78—97) und von J. Brown. (Phil. Mag. — Polyt. Centralbl. 1849) erläutert wurde. Brown theilt den Process der Sodabereitung in 4 Abtheilungen; die erste umfasst die Zerlegung des Kochsalzes durch Schwefelsäure, die zweite die Umwandlung des Glaubersalzes in rohe Soda, die dritte die Darstellung von calcinirter Soda aus der rohen und die vierte die Darstellung krystallisirter Soda. Aus diesen Versuchen Brown's geht hervor, dass bei der Zerlegung des Kochsalzes durch Schwefelsäure das in ersterem enthaltene Chlorcalcium, Chlormagnesium und kohlensaurer Kalk ebenfalls in schwefelsaure Salze umgewandelt wurde und das gewonnene Salzgemenge auch Eisenoxyd enthielt, welches von dem eisernen Gefässe aufgenommen worden. Die Untersuchungen Brown's über die Zusammensetzung der rohen Soda geben mit denjenigen von Richardson und Unger als Bestandtheile derselben eine von 9,89 bis 35,64 Proc. variirende Menge von kohlensaurem Natron, Aetznatron von 0,60 bis 11,12, Chlornatrium von 0,60 bis 2,54, kohlensauren Kalk von 12,9 bis 15,67, basisches Schwefelcalcium von 29,17 bis 35,57, Schwefeleisen von 1,22 bis 4,91, Sand von 0,44 bis 4,28, Kohle von 1,59 bis 7,99, schwefelsaures Natron von 1,16 bis 3,64, hygroskopisches Wasser von 0,70 bis 2,17, ausserdem thonsaures Natron, Schwefelnatrium, Aetzkali, Ultramarin, schwefelsaure und kiesel-saure Magnesia.

Die Ausziehung der löslichen Theile aus der rohen Soda erfolgt gewöhnlich in der Weise, dass man die zerschlagenen Sodaklumpen in durchbrochene eiserne Kasten wirft und diese durch mehrere mit warmem Wasser angefüllte, terrassenförmig übereinander aufgestellte viereckige Kästen von starkem Eisenblech, von unten anfangend, passiren lässt, wodurch in dem untersten Behälter eine gesättigte Lösung erzielt wird, die in eisernen Pfannen fast zur Trockne verdampft wird. Diese Lösung enthält kohlensaures Natron, Aetznatron, Schwefelnatrium, Chlornatrium, schwefelsaures Natron, schweflig-saures Natron, und eine geringe Menge von thonsaurem Natron,

welches letztere während des Abdampfens durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft unter Bildung von kohlensaurem Natron und Abscheidung von Thonerde zersetzt wird. Der Rückstand soll in einem Flammenofen erhitzt werden, wobei sich das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron und ein Theil des Natronhydrats in kohlensaures Natron umwandelt. Nach Brown bringen die meisten Fabriken ihr Product, wie es hier aus dem Ofen kommt, als calcinirte Soda in den Handel. Um jedoch eine reinere Sorte von calcinirter Soda zu erhalten, lässt man die bis fast zur Trockene verdampfte Lösung der rohen Soda einige Zeit an der Luft stehen und abtropfen, wobei Schwefelnatrium und Aetznatron zerfließen und zum grössten Theile von der Salzmasse abtropfen. Diese wird unter Zuführung von Sauerstoff erhitzt und dadurch aller Schwefel oxydirt und das Aetznatron vollständig in kohlensaures Natron umgewandelt. Durch nochmaliges Auflösen dieser Soda in Wasser, Abdampfen der Lösung zur Trockene und abermalige Behandlung des Rückstandes mit Kohlensäure im Flammenofen, erhält man die beste Sorte von calcinirter Soda, welche frei von Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natron ist, etwa 10 Proc. schwefelsaures Natron, 3 bis 4 Proc. Chlornatrium und etwa 1,0 thonsaures und kieselsaures Natron enthält.

Nach Fehling (dessen Gewerbschemie von Payen) wird die rohe Soda auf die angegebene Weise ausgelaugt und die Lauge in verschiedenen Concentrationspfannen bei immer steigender Temperatur abgedampft; aus der sehr concentrirten Lauge setzen sich beim weitem Abdampfen Krystalle von einfach gewässertem kohlensaurem Natron ab, wovon die ersten Portionen durch mechanische Einmischung von den in der Lösung suspendirten unlöslichen Bestandtheilen verunreinigt sind. Der später erfolgende Niederschlag ist rein und wird in dem Maasse, als er sich ausscheidet, mit Schaumlöffeln herausgezogen und auf einen mit Blei ausgeschlagenen Holztrichter zum Abtropfen und von hier in ein flaches erhitztes Gefäss von Gusseisen gebracht, wo es unter fortwährendem Rühren getrocknet wird. Das so gewonnene Sodasalz oder gereinigte wasserfreie Soda ist rein weiss. Die rückständige Mutterlauge, welche neben kohlensaurem Natron, Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Chlornatrium und etwas Aetznatron enthält, wird eingedampft, mit Sägespänen oder Kohlenstaub in einem Flammenofen calcinirt, wodurch das Aetznatron und Schwefelnatrium in kohlensaures Natron verwandelt und eine weniger reine Soda gewonnen wird.

Bodo Unger fand, dass bei der Sodabereitung die Beschickung aus Glaubersalz, Kreide und Kohle, wenn sie innig gemengt einer steigenden Hitze ausgesetzt wird, sich durch blosses Glühen keineswegs in rohe Soda verwandeln lässt, dass unter den Gasen des Flammenofens der Wasserdampf erst die Erzeugung von roher Soda möglich macht und dass der Process der Sodabereitung füglich als aus zwei verschiedenen zusammengesetzt zu betrachten sei. Der erste bedingt die Bildung von kohlensaurem Natron durch Umsetzen von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk, der andere diejenige des basischen Schwefelcalciums auf Kosten des reducirten Glaubersalzes und der Ofengase. Der dritte Theil nun des Glaubersalzes soll auf directem Wege durch Umsetzen in kohlensaures Natron verwandelt und der grössere Theil erst durch Kohle, Wasserstoff- und Kohlenoxydgas zu Schwefelnatrium reducirt werden. Es ist demnach einleuchtend, dass die Producte, welche im Sodaofen entstehen, je nach der Temperatur verschieden sind. Im verflossenen Jahre hatte ich mehrere Male doppelt calcinirte Soda zu untersuchen und fand darin einen bedeutenden Gehalt, selbst bis 22 Procent schwefelsaures Natron, zwischen 4 bis 5 Proc. Chlornatrium, etwas kieselsaures, Spuren von schwefligsaurem Natron und unlöslichen Stoffen; der Rest bestand aus kohlensaurem Natron. Die Menge des schwefelsauren Natrons beträgt mehr als das Doppelte derjenigen, welche Brown in seiner Zusammensetzung der gereinigten Soda aufführt.

Vor einigen Wochen wurde wiederholt das Ansinnen an mich gestellt, den Gehalt an kohlensaurem Natron in einer angeblich doppelt calcinirten Soda zu bestimmen, der auf 80 Procente angegeben war.

Das Mittel aus 3 Versuchen ergab für diese Soda folgende Bestandtheile:

Kohlensaures Natron . . . . .	64,20
Schwefelsaures Natron . . . . .	3,45
Chlornatrium . . . . .	19,50
Kalkerde . . . . .	0,60
Thonerde . . . . .	0,14
Wasser . . . . .	11,70
Kieselsäure . . . . .	Spuren
Schwefligsaures Natron . . . . .	Spuren
Cyannatrium . . . . .	Spuren.

Der grosse Gehalt an Chlornatrium spricht dafür, dass bei der ersten Abtheilung der Sodabereitung ein grosser Theil des Chlornatriums unzersetzt geblieben ist, wodurch der Gehalt an kohlen-saurem Natron bedeutend vermindert worden.

Am Auffallendsten erscheint der grosse Wassergehalt bei einer calcinirten Soda, wovon Brown und Unger nur 2,10 bis 3,45 Proc. (hygroskopisches) in ihren Analysen aufführen. Sollte dieser grössere Wassergehalt von einer beabsichtigten Gewichtsvermehrung herrühren? Es ist nicht wohl möglich, dass die calcinirte Soda so viel hygroskopisches Wasser enthalte.

Der grosse Gehalt an schwefelsaurem Natron in der calcinirten Soda bei meinen frühern Versuchen deutet auf eine mangelhafte Behandlung bei der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda, resp. auf eine zu niedere Temperatur bei diesem Prozesse. Dass ein bedeutender Gehalt der Soda an schwefelsaurem Natron öfter vorkommt, ist bereits vielfach beobachtet worden und Righini (*Journ. de Chim. med.* 1843, 70) hat selbst die Meinung ausgesprochen, dass es Fälle zu geben scheint, wo man kohlen-saures und schwefelsaures Natron gemeinschaftlich in ihrem Krystallisations-Wasser schmilzt, ausgiesst, die erkaltete Masse zerschlägt und als Soda in den Handel bringt. Wenn ich auch diese Muthmassung zu bestätigen nicht im Stande bin, so dürfte doch das Interesse der Soda-Consumenten auf die Verunreinigungen und Verfälschungen derselben aufmerksam zu machen, rechtfertigen.

