nächsten Verwandten, entstanden durch das Zusammentreten von Gliedern der Fettreihe und aromatischen Reihe, bei der Oxydation fette Säuren und deren Aldehyde neben Benzoesäure und deren Aldehyd liefern. Der Keimungsprocess ist mit einem lebhaften Oxydationsprocess der Bestandtheile der Samen verbunden und ein einziger Eiweisskörper in einem Samen kann mithin das erste Glied der Fettreihe, so wie das Anfangsglied der aromatischen Reihe gleichzeitig für die sich entwickelnde junge Pflanze liefern.

XIX.

Ueber die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Bis jetzt ist die Gallussäure für ein Derivat der Galläpfelgerbsäure gehalten worden, da die Versuche zu der That-
sache führten: dass bei der Behandlung von Galläpfelgerbsäure mit verdünnten mineralischen Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure in der Siedhitze, mit oder ohne Luftzutritt, sich krystallisirende Gallussäure neben Zucker und Ellagsäure bildet. Die Ansicht: dass die Galläpfelgerbsäure ein Glykosid sei, ist durch die Arbeiten von Rochleder und Knop mit allem Rechte in Zweifel gezogen worden, denn der Körper, welchen man nach den bis jetzt bekannten Methoden seiner Reindarstellung für reine Galläpfelgerbsäure gehalten, ist doch sicher nur als ein mehr oder minder gereinigtes Tannin zu betrachten, wenn man Tannin als Collectivname gelten lässt für ein wechselndes Gemenge von Körpern, in welchem die fertig gebildete Ellagsäure und noch in weit höherem Grade die in ihm fertig gebildete Gallussäure den grössten Gewichts-Antheil hat. Ich werde in einer späteren Mittheilung über Tannin auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen, denn in gegenwärtiger Arbeit ist es nur mein Zweck, zu zeigen, dass die Gerbsäure von Galläpfelgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure ist. In unseren Hand- und Lehrbüchern ist unter den Eigenschaften der Gallussäure

angegeben: dass die wssrige Lsung derselben bei der Vermischung mit einer wsserigen Auflsung von salpetersaurem Silberoxyd anfangs klar bleibt, spter jedoch metallisches Silber abscheidet. Verfhrt man mit der wsserigen Mischung beider Krper in der Art, dass man mit einem Glasstabe oder einem Platinspatel die Wandungen der Mischungsgefsse beider fleissig reibt, so werden bald an den Wnden der Glasgefsse, wie bei dem phosphorsauren Bittererdeammoniak, in weissen Bahnen oder Streifen die Reibstellen sichtbar, die klare Flssigkeit trbt sich in Krze und scheidet einen weissen schweren Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskope fr das Auge in ein Gemenge feiner Prismen auflst. Es ist zum Gelingen dieses Versuches jedoch erforderlich, dass man eine bei gewhnlicher Temperatur gesttigte wssrige Auflsung von Gallussure verwendet. Eine freiwillige Ausscheidung des krystallisirten Silbersalzes, auch bei dieser Concentration, gelang mir ohne Reibung niemals und es ist dieser Vorgang ein berraschender wie belehrender Versuch zu den Erscheinungen der Krystallisation. Die erwhnten weissen Krystalle des Silbersalzes schwrzen sich jedoch selbst im Dunkeln nach einiger Zeit, es scheiden sich theils weisse, glnzende, theils mehr graugefrbte Hutchen von metallischem Silber aus Niederschlag wie Lsung ab, whrend die ber diesem stehende Flssigkeit eine tiefgelbe Farbe annimmt und da, wo letztere verdunstet, einen tiefgelben, stark klebenden Rckstand hinterlsst. Da dieser gelbe klebende Rckstand nach angestellten Prfungen in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit zeigte mit solchen, welche ich bei meinen Arbeiten ber Tannin, ber den Rckstand des wsserigen Auszuges der Eichenrinde des Sumachs etc. gefunden, so war ich bemht, dieses Oxydations-Product der Gallussure fr weitere Versuche in etwas grsserer Menge darzustellen, als dieses bis jetzt geschehen war, wo meine Prfungen sich nur auf in Uhrglsern befindliche Mengen erstreckte. Zu diesem Zwecke wurden 10—12 Grm. unter dem Mikroskope in deutlich erkennbaren sechsseitigen Prismen krystallisirter, weisser, freier Gallussure in kaltem, destillirten Wasser aufgenommen und diese klare, farblose Aufl-

sung mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd in Lösung versetzt. Nach 24 Stunden war die Reduction und Ausscheidung von metallischem Silber beendet, die klar abgegossene Flüssigkeit zeigte einen Ueberschuss von Silber in Lösung und gab bei weiterem Zusatze von salpetersaurer Silberoxydlösung selbst nach 12 Stunden keine Metall-Reduction mehr. Von dem in ihr suspendirten metallischen Silber durch Filtration getrennt, besass dieselbe jetzt eine tiefgelbe Farbe. Sie wurde zur Abscheidung des Silberüberschusses mit einer wässerigen Auflösung von reinem Chlorbaryum versetzt, so lange eine Fällung von Chlorsilber entstand unter Vermeidung jedoch eines grösseren Ueberschusses, darauf von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat so lange in der Kälte mit einer reinen Auflösung von neutralem, essigsauren Bleioxyd versetzt, als hierdurch noch eine Ausscheidung stattfand. Der gebildete Bleiniederschlag besass eine ledergelbe Farbe und wurde selbst bei der Temperatur des kochenden Wasserbades nicht krystallinisch, sondern behielt auch nach längerem Erhitzen sein flockiges Ansehen. Auf einem Filter gesammelt ward er hier so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als ein Theil der ablaufenden Flüssigkeit sich mit salpetersaurem Silberoxyd trübte und so noch die Anwesenheit des im Ueberschusse angewandten Chlorbaryums oder des entstandenen Chlorbleies zu erkennen gab. Nach Beendigung dieser Reaction konnte der unveränderlich gelbe Bleiniederschlag in Wasser, bei Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure, suspendirt und durch einen gewaschenen Strom von Schwefelwasserstoffgas in gelinder Wärme bei Luftabschluss zersetzt werden. Als nach der unveränderlichen tiefschwarzen Farbe des gebildeten Schwefelbleies die Beendigung der Zersetzung eingetreten schien, wurde von letzterem filtrirt, der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffgases aus der Flüssigkeit durch Einleiten von reiner Kohlensäure verdrängt und diese im Wasserbade zur Trockene verdampft. Es blieb ein tiefgelber, glänzender, gummiartiger, bei der Wärme des Wasserbades erweichender und klebender Rückstand, theilweise durchsetzt jedoch mit Krystallen. Ein Tropfen der filtrirten Lösung des in kaltem Wasser sich sehr

leicht lösenden Rückstandes gab beim Verdunsten neben Schwefelsäure auf einem Deckblättchen einen, dem unbewaffneten Auge, gummiartig erscheinenden gelben Rückstand, der jedoch unter dem Mikroskop durchsetzt gefunden wurde mit nachstehenden Krystallgestalten :

unter denen sich auch regelmässig ausgebildete sechsseitige Säulen mit gerade abgeschnittenen Endflächen befanden. Mit essigsaurem Eisenoxyd entstand in einem Theile genannten Filtrates eine schwarzblaue Fällung. Diese anwesenden Krystallindividuen liessen keinen Zweifel, dass in der Lösung noch Gallussäure unersetzt vorhanden, denn die Gallussäure krystallisirt bei Anwesenheit von Gerbsäure nach meinen Beobachtungen stets in obigen Formen, während eine reine Gallussäure bei ruhiger Krystallisation meist in sechsseitigen Säulen mit geraden Endflächen auftritt. Ich erwähne diesen Umstand, da eine Gallussäure in Anwendung kam, welche in deutlich sechsseitigen Säulen krystallisirt war und da ich die Gallussäure bei Anwesenheit von Gerbsäure nicht allein hier, sondern auch unter dieser Bedingung bei anderer Gelegenheit so krystallisirt antraf. Es blieb mir nach der so mikroskopisch festgestellten Anwesenheit der Gallussäure kein Zweifel, dass die Zersetzung oder Oxydation dieser Säure mittelst Silberlösung hier nur als eine theilweise betrachtet werden kann und dass sich ein nicht unerheblicher Theil der anfänglichen Säure der Einwirkung des Silbersalzes aus diesem oder jenem Grunde entzogen haben musste. Sicherlich wirkt die bei diesem Processe gleichzeitig freiwerdende Salpetersäure des Silbersalzes hinderlich oder mit anderen Worten: die in grösserer Menge freiwerdende Salpetersäure lässt die weitere Zerlegung des anfänglichen Silbersalzes durch Gallussäure nicht ferner eintreten. Aus diesem Grunde versuchte ich in einer neuen Probe die Auflösung eines gallussauren Salzes statt freier Gallussäure in Anwendung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden 10 Grm. reiner Gallus-

säure in einem Kolben, bei der Temperatur des Wasserbades, mit frischgefälltem reinen kohlensauren Baryt unter möglichstem Luftabschluss in nicht zu grossem Ueberschusse behandelt und nachdem keine weitere Zersetzung unter Auftreten von Kohlensäure erkennbar war, der Kolben mit einem Kautschuckstopfen luftdicht verschlossen. Nach vollständigem Erkalten des Kolbeninhaltes wurde die Flüssigkeit schnell von dem Bodensatze abgegossen, der Rückstand auf einem Filter bei möglichstem Luftabschluss mit destillirtem Wasser abgewaschen und das so vereinigte kalte Filtrat mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd im Ueberschusse versetzt. Es entstand hierdurch nicht, wie bei Anwendung der freien Gallussäure, eine klare Mischung, sondern sogleich ein tief-schwarzer Niederschlag, der in Kürze jedoch seine Farbe wechselte und graues metallisches Silber in feinsten Zertheilung abschied. Nach 24 Stunden konnte die über dem metallischen Silber stehende sattgelbe Flüssigkeit abgegossen und mit neuen Mengen Silberlösung versetzt werden. Da hierdurch keine weitere Reduction selbst nach mehreren Stunden erfolgte, wurde filtrirt und der Silberniederschlag auf einem Filter von gutem Papier gesammelt und hier ausgewaschen. Die feine Vertheilung des Silbers verlangsamte und erschwerte das Auswaschen ungemein und das feine Metall geht gerne mit in das Filtrat über, wenn nicht ein Filter von gutem Papier in Anwendung gekommen. Das gesammelte Filtrat wurde zur Entfernung des Silberüberschusses mit Chlorbaryum behandelt und im Uebrigen, ganz wie oben angegeben, verfahren. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure resultirte wieder ein Filtrat von tiefgelber Farbe, welches nach dem Eindampfen im Wasserbade einen fast bräunlichen, stark glänzenden und warm klebenden, kalt hingegen spröden, gummiartigen Rückstand liess, welcher sich in kaltem Wasser mit grosser Leichtigkeit klar löste und in dieser Verflüssigung eine saure Reaction und einen stark zusammenziehenden Geschmack besass. Diese Auflösung gab nachstehende Reactionerscheinungen:

1) Ein Theil derselben auf einem Deckblättchen neben Schwefelsäure verdunstet, hinterliess einen stark geränderten

gelben gummiartigen Ueberzug, der unter dem Mikroskope mit höchst feinen concentrisch gruppirten Krystallbüscheln durchsetzt war, aus deren Gestalt sich nicht mit Sicherheit, wie bei dem ersten Versuche, die Formen der krystallisirten Gallussäure herausfinden liess und der Vermuthung hier anwesender anderer Krystallindividuen Raum giebt. Mit essigsaurem Eisenoxyd färbte sich Rückstand, wie Lösung, tief schwarzblau.

2) Mit einer wässerigen Auflösung von schwefelsaurem Chinin, Cinchonin, Chinidin und essigsaurem Morphin entstand in einem Theile der klar filtrirten gelben Lösung sogleich eine Trübung, beim Umrühren klärte sich die Flüssigkeit und setzte lichtgelbe Flocken in reicher Menge ab ganz von dem Ansehen, wie sie mit genannten Alkaloiden in den wässerigen Auszügen der verschiedenen Gerbmateriellen entstehen.

3) Mit einer Leimlösung entsteht bei mässiger Concentration der Versuchsflüssigkeit sogleich eine weissgelbe Ausscheidung, beim Umrühren klärt sich auch hier die Vermischung und scheidet klebende Ballen aus; bei ruhigem Stehen bildet sich bei gleichem Versuche ohne Umrühren auf dem Boden der Mischungsgefässe nach der Fällung ein graubrauner Absatz ebenfalls von klebender Beschaffenheit und von der Natur des gerbsauren Leims.

4) Geschwelltes Hautgeraspel entfärbt die gelbe Flüssigkeit beim Schütteln fast augenblicklich und nimmt die Farbe der ursprünglichen Lösung an. Das beim Filtriren vollständig farblos ablaufende Wasser gab mit essigsaurem Eisenoxyd nur eine sehr schwache Bläuung und nach dem Verdunsten unter dem Mikroskope Spuren von Gallussäure zu erkennen. Ob bei der Darstellung des gallussauren Baryts ein kleiner Theil der freien Säure dennoch ungesättigt blieb, da sich bei diesem Versuche noch Gallussäure vorfand oder ob die Beendigung der Silberreaction längere Zeit, als gegeben, erfordert u. dgl. dieses müssen spätere Versuche aufhellen.

5) Ein solides Stück geschweller Blösse färbt sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit braungelb und nimmt nach längerer Zeit die Eigenschaften des Leders an.

6) Mit Brechweinsteinlösung entstand nur eine schwache gelblichweisse Trübung.

7) Mit essigsaurem Kupferoxyd eine Ausscheidung hellbrauner Flocken.

8) Mit essigsaurem Zinkoxyd bräunliche Flocken.

9) Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul lichtbraune Flocken.

10) Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein reichlich gelbweisser Niederschlag, der sich beim Stehen nicht ändert.

11) Essigsaures Bleioxyd bildet in reicher Menge einen lichten ledergelben Niederschlag.

12) Mit kohlsaurem Natron, Kali, wie mit den ätzenden Alkalien färbt sich die Lösung etwas satter gelb, jedoch ohne jedweden Farbenwechsel der Art, wie er bis jetzt bei Gallus- oder Gerbsäure angegeben.

13) Von wasserfreiem Aether wird der feste Rückstand mit tiefgelber Farbe aufgenommen, obschon seine Löslichkeit keine sehr grosse ist. Die ätherische Lösung lässt nach dem Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels wieder einen gelben, gummiartigen, in feuchtem Zustande klebenden, stark glänzenden Rückstand, der in Wasser verflüssigt die angeführten Reactionen zeigte; nur sind hier die Niederschläge etwas lichter.

14) Zweifach Chlorplatin erzeugt in geringer Menge hellgelbe Flocken.

15) Ein Tropfen der ätherischen Auflösung auf dem Deckblättchen verdunstet, zeigte wieder die bereits angeführten Krystallisationen.

Bei der Aufnahme einer grösseren Menge trockenen Rückstandes in Aether blieb in diesem Lösungsmittel eine geringe unlösliche gallertartige Masse, die nach dem Verdunsten des anhängenden Aethers eine ledergelbe Farbe besass und unter dem Mikroskope aus gelben Körnern bestand, die sich kaum in Wasser und Alkohol, dagegen leicht in verdünnter Kalilauge hellgelb lösten, beim Erhitzen über 100° C. erweichten, in höherer Temperatur aufblähten und dann unter Zurücklassung einer glänzenden blasigen Kohle und eines schwachen

lichtgelben Sublimats zersetzten. Als das fein vertheilte metallische aus dem Reductionsprocesse resultirte Silber bei Luftabschluss mit ganz verdünnter Kalilauge in der Kälte unter öfterem Umschütteln behandelt wurde, färbte sich die alkalische Lösung tief gelb, die klar von dem Silber abgegossene Lösung gab bei längerem Einleiten von Kohlensäure eine höchst schwache Ausscheidung von grauweissen Flocken und das alkalische Filtrat dann wieder von diesen ebenso bei der schwachen Uebersättigung mit Salzsäure. Ich vermuthete die Anwesenheit von Ellagsäure, allein die gesammelten Ausscheidungen waren so gering, dass ich es aus Mangel an Material nach den nur wenigen Versuchen nicht wage, die Gegenwart dieser Säure hier zu constatiren, dennoch wollte ich es nicht unterlassen, den Befund eines weiteren Körpers hier anzuführen, bis fernere Versuche einen näheren Aufschluss darüber ertheilen.

Ob es nicht rathsamer ist, das bei der Darstellung erhaltene Bleisalz statt mit Schwefelwasserstoffgas mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, um so einer theilweisen Rückbildung in Folge der reducirenden Eigenschaft des Gases vorzubeugen, ob die hier angeführte oxydirte Gallussäure sich durch Kochen mit verdünnten mineralischen Säuren in Zucker überführen lässt u. dgl. mehr, dieses behalte ich einer späteren Mittheilung vor. Auch bei der Behandlung von gallussaurem Bleioxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bei Luftzutritt scheint sich die Gallussäure in ähnlicher Art, wenn schon langsamer, zu oxydiren.

Nach den hier mitgetheilten zur Erlangung der Gewissheit stets wiederholten Versuchen scheint die Annahme nicht gewagt, dass der aus salpetersaurem Silberoxyd und Gallussäure erhaltene neue Körper eine grosse Uebereinstimmung in seinen charakteristischen Reactionen, wie sein Verhalten zu Alkaloiden, Leimlösung und geschwelter Haut, mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Galläpfelgerbsäure zu erkennen giebt und meine eigenen Versuche über Tannin lassen mich an der Identität beider kaum zweifeln. Da mir auch, selbst abgesehen von dem kleinen Gehalte fraglicher Substanz

an Gallussäure, noch keine Gewissheit über die zur Elementar-Analyse nöthige Reinheit des vorliegenden Körpers gegeben ist, so glaube ich auch auf der anderen Seite, dass selbst auf diesem Wege sich die Identität des neuen Körpers mit der Galläpfelgerbsäure bis jetzt schwerlich dürfte feststellen lassen, da die wirkliche Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure aus im Eingang angedeutenden Gründen noch bis heute unbekannt ist. Nach der grossen Verbreitung der Gallussäure und der immerhin geringen Beständigkeit dieser im feuchten Zustande, wäre die Ansicht kaum anzuzweifeln, dass sie die Quelle ist, aus welcher die ebenso in der Natur verbreitete und die Gallussäure meist begleitende Gerbsäure stammt. Die leichte Gewinnung und Reindarstellung der Gallussäure gäbe unter solcher Voraussetzung dann auch Mittel und Wege ab, uns mit den Eigenschaften und dem merkwürdigen Verhalten der Gerbsäure in reinem Zustande genauer bekannt zu machen. Die bis jetzt aus wechselnden Quellen stammenden und verschieden benannten Gerbsäuren oder die Körper, welchen die einheitliche Wirkung zukommt, das geschwellte Corium in Leder überzuführen, würden sich vielleicht unter solchem Gesichtspunkte auf ein- und denselben Grund-Körper zurückführen lassen und ihre jetzt zum Theile noch herrschende Verschiedenheit in dem zu gehenden Beweise ihrer minderen Reinheit zu lösen sein. Ein wesentlicher Grund der Verschiedenheit, welcher bei der Klasse dieser Körper zur Geltung gebracht wird, nämlich der, dass die einen beim Erhitzen Pyrogallussäure liefern, hingegen die anderen nicht, wie dieses z. B. bei dem Tannin der Fall ist, erklärt sich um so ungezwungener, sobald bewiesen wird, dass in dem ersteren Falle fertig gebildete und durch mineralische Säuren nur als Educt auftretende Gallussäure vorhanden, während die anderen kaum freie oder unveränderte, sondern im Wesentlichen nur oxydirte Gallussäure enthalten. Auch der Praxis würden durch Feststellung solcher Voraussetzungen wichtige Anhaltspunkte geboten, denn der wässrige Auszug der verschiedenen Gerbmaterien müsste bei vermehrtem Luftzutritt oder bei auf andere Weise ermöglichter vollständiger Oxydation der, wie bei dem Sumach,

stets noch unzersetzt vorhandenen Gallussäure, sein Vermögen, die zugerichtete Haut in Leder überzuführen, in einem weit höheren Grade erlangen.

XX.

Notizen.

1) Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur am 17. Juli 1867 sprach Herr Ober-Bergrath Runge über das *Vorkommen* und die *Gewinnung des Bernsteins* im Samlande, sowie dessen *Ververthung*. (Breslauer Zeitung. No. 365 vom 8. Aug. 1867.)

Von dem bekannten Vorkommen des Bernsteins in den Lehm- und Sandschichten des norddeutschen Diluviums ausgehend, stellte der Vortragende demselben das Vorkommen des Bernsteins in der charakteristischen *blauen Erde* des Samlandes gegenüber. Diesen Namen führt eine an Bernstein besonders reiche, 4—20 Fuss mächtige, aus thonigem Quarzsande bestehende, an Glimmer, kohligten Theilen und Grünsandeckörnchen (Glaukonit) reiche Schicht. Dieselbe gehört zu der unter der samländischen Braunkohlenbildung in 70 Fuss Mächtigkeit auftretenden, durch ihren Glaukonitgehalt ausgezeichneten Glaukonit-Formation, deren Lagerungsverhältnisse und Eigenschaften durch die ausgezeichneten Arbeiten des Herrn Prof. Zaddach in Königsberg in den letzten Jahren bekannt geworden sind. Nicht ganz sicher und zweifellos ist bis jetzt das geognostische Niveau dieser Schicht. Einige Petrefacten (Ostreen, Echiniten, eine Seekrabbe u. s. w.) weisen auf obereocäne Bildungen hin, während Haifischzähne, ein Säurierzahn, dessen Diagnose Herr Prof. Römer auf Ersuchen des Vortragenden einschaltete, und zwei Ptychoduszähne an obere Kreide denken lassen.

Es ist indess nicht unmöglich, dass derartige, für die Kreideformation bezeichnende Petrefacten in diesen marinen Sandablagerungen als Geschiebe eingeschlossen sind. Wichtig