ARCHIV DER PHARMACIE.

CXV. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Analyse der Wurzel und des Wedels von *Filix mas*, so wie der Wurzel von *Filix femina*;

von

H. Bock,

Apotheker a. D. in Rostock.

Die Wurzel des männlichen Farrenkrauts ist zuerst von Gebhardt 1824 analysirt *). Buchner hat 1828 eine genaue Untersuchung des Aetherextracts angestellt, und in seinem Repertorium Bd. 27. das Medicinisch- und Chemisch-

*) Anmerkung. Zur Vervollständigung der Literatur über diesen Gegenstand dürfte ich wohl folgende Zusätze machen. Die erste chemische Untersuchung scheint Gmelin in seinem Werke: *Consider. gener. Filic. p. 35* angestellt zu haben. Da ausser der *rad. Filic. maris* auch die *rad. Filic. feminae* mit Wasser und Weingeist von ihm zerlegt wurde, so ergiebt sich schon aus seiner Untersuchung, dass die erstere Wurzel bei weitem mehr lösliche Theile enthält, als die letztere. — Die spätere Analyse von Gebhardt, welche aus seiner Inaugural-Dissertation in Pfaff's *System der Mat. med. Bd. VII. p. 214* überging und den neueren Forderungen der analytischen Chemie entsprach, wies die Bestandtheile der Farrenkrautwurzel vollständiger nach. Sie wurde nicht entbehrlich durch die folgende Untersuchung von Morin im *Journ. de Pharm. Bd. X. p. 223*; denn Morin gab nach der damaligen ungenügenden Weise die gefundenen Bestandtheile ohne alle Rücksicht auf die Quantität an, nämlich: Gerbstoff; eine Spur flüchtiges Oel; eine fettige Substanz; eine in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz; Amylum; Schleimzucker, Gallussäure und Essigsäure; Pflanzenfaser.

Geschichtliche dieser Wurzel, was bis dahin bekannt war, zusammengestellt. Seit dem Jahre 1828 sind keine vollständigen Analysen der Wurzel erschienen, die Untersuchungen erstreckten sich nur auf die durch Aether aus der

Hierauf folgte meine Untersuchung, zu welcher ich durch die Ausarbeitung meiner Preisschrift: *Commentatio de Anthelminticis regni vegetab. Göttingae 1826.* veranlasst wurde. (Siehe daselbst p. 41—46; auch im Auszuge in *Geiger's Magazin für Pharm. und Brandes' Arch. d. Pharm.*) Ich schied aus 48 Unzen der ächten Farrenkrautwurzel ungefähr 3 Gran weisses, butterartiges ätherisches Oel von starkem balsamischem Geruch und Geschmack ab. Uebrigens fand ich folgende Bestandtheile, die ich zur Vergleichung mit den von Gebhardt gefundenen zusammenstelle.

Gebhardt:		Wackenroder:	
Gerbstoff	6,66	Gerbstoff mit unkrystallisirbarem Zucker u. etwas Aepfelsäure	31,53
Grünes ranziges fettes Oel	3,07	Eigenthüml. harzartige Substanz	6,22
Weichharz mit ein wenig fettem Oel	4,17	Talgartiges Fett nebst ätherischem Oel und Chlorophyll	3,88
Süsser Extractivstoff.	22,39	Butterartiges, schnell ranzig werdendes fettes Oel	2,22
Extractivstoff, unreiner	2,29	Amylum, dem Flechtenstärkmehl ähnlich	11,11
Geronnenes Eiweiss.	5,20	Pflanzenfaserstoff (nebst Eiweissstoff)	45,00
Amylum	7,08		
Faserstoff	46,25		
	<hr/> 97,11		<hr/> 99,96

Gebhardt erhielt durch Veraschung der Wurzel 1,87 Proc. Asche; ich dagegen 3,02 Proc., welche in 35,41 Proc. löslichen Salzen (kohlensaurem, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium) und 64,59 Procent unlöslichen Salzen (kohlensaurem und viel phosphorsaurem Kalk nebst wenig erdigen Theilen) bestand. — Gleichzeitig mit mir empfahl Peschier (*Revue médicale. Nov. 1825. p. 268*) das mit Aether aus der Wurzel ausgezogene Gemenge der fetten Oele, des flüchtigen Oels, Chlorophylls u. s. w. als Wurmmittel, und ebenso machte Buchner (*Repert. f. d. Pharm. Bd. 27. H. 3. u. Bd. 34. p. 299*) seine Beobachtungen bekannt, gleichwie bald darauf Tilloy (*Journ. de Chim. méd. Mars 1827. p. 154*), Geiger (*Magaz. für Pharm. Bd. 17. p. 78*), Allard (*Journ. de Pharm. Jun. 1829.*) u. A. ihre Erfahrungen über die Darstellung des *Extr. rad. Filic. maris aether.* mittheilten.

H. Wr.

Wurzel erhaltenen Auszüge, weil man gefunden hatte, dass hierin das Wirksame derselben hauptsächlich zu suchen sei.

Dr. Winkler (*Geiger's Magazin*. 1828.) erhielt aus 12 Unzen der im Februar gesammelten und gereinigten Wurzel, durch Uebergiessen mit 32 Unzen Aether, 15 Drachmen Extract. 2 Drachmen dieses Extracts gaben 43 Gran fettes Oel. 1000 Gran würden hiernach 156 Extract geben. Buchner giebt den Ertrag aus obiger Wurzelmenge im Durchschnitt zu 90 Theilen an; zu Peschier's Behauptung, 133 Gran aus 1000 Gran erhalten zu haben, meint jener, das Educt habe wahrscheinlich noch einen Theil Aether zurückgehalten. Bei der von Winkler angegebenen Quantität ist dies nicht anzunehmen, weil die Masse so lange im Wasserbade erhitzt wurde, bis kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war. Die grosse Ausbeute ist um so auffallender, da die untersuchte Wurzel im Februar gesammelt war, und allgemein behauptet wird, dass die Wurzel zur Zeit der Blüthe den grössten Ertrag an Aetherextract liefere. Peschier führt an, dass schon die im Herbst gesammelten Wurzeln um die Hälfte weniger Extract liefern und im Winter nur den vierten Theil. Was nun die Zusammensetzung des Winkler'schen Extracts betrifft, so ist der Gehalt an fettem Oel darin bedeutend geringer, als ihn Geiger angiebt; Geiger erhielt die Hälfte und Winkler nur ein Drittel fettes Oel aus dem Aetherextract.

Leider ist von allen Uebrigen, die das Farrenkrautwurzel-Extract analysirt haben, weder die Zeit des Einsammelns, noch die Menge des aus dem Aetherextract erhaltenen Oels und Harzes genau angegeben, um über den, wie es scheint, im Winter abnehmenden Oelgehalt und die Zunahme des Harzes in der Wurzel einen richtigen Schluss ziehen zu können. Die Winkler'sche Analyse scheint zu beweisen, was auch Buchner von der längere Zeit aufbewahrten Wurzel sagt, dass das fette Oel rancid sei, mit der Zeit sich vermindere und in ein Weichharz übergehe.

Die späteren Untersuchungen des Aetherextracts u. s. w.

will ich hier übergehen, da sie eben nichts Neues enthalten.

Im Archiv der Pharmacie theilten Dr. Bley und Dr. Döbereiner mit, dass von H. Trommsdorff in Erfurt und Hof-Apotheker Osann in Jena ein neuer krystallisirbarer Stoff — Filicin — in der Wurzel von *Filix mas* aufgefunden worden.

In einer brieflichen Mittheilung an mich erwähnt Herr Dr. Bley, diese Substanz bei Herrn H. Trommsdorff gesehen zu haben, ohne aber weiter etwas Näheres darüber mitzutheilen.

Nach Vollendung meiner Arbeit, bei der es mir nicht gelungen war, ein Alkaloid aufzufinden, vermuthete ich, dass das sogenannte Filicin das von mir gefundene Stearin aus dem fetten Oele sei.

College Osann in Jena hatte die Güte, mir nachstehende Mittheilung hierüber zu machen: »Bei der Bereitung des sogenannten *Oleum Filicis maris* im Grossen mittelst einer Luftpumpe, wo ich öfters 4—6 Pfd. hiervon längere Zeit habe stehen lassen, hatte sich am Boden des Gefässes ein gelblich weisser Niederschlag gebildet. Ich theilte Herrn Geh. Hofrath Dr. Döbereiner diese Beobachtung mit und wurde veranlasst, diese Substanz abzuscheiden, die von ihm untersucht wurde.« Herr Hof-Apotheker Osann hatte die Güte, mir auch das Resultat und eine Probe des Stoffes mitzutheilen, und hatte ich das Vergnügen, aus der Mittheilung des Herrn Geh. Hofraths Dr. Döbereiner zu ersehen, dass dieser Körper, wie ich es vermuthete, die aus dem fetten Oele sich abscheidende Substanz sei.

Die von mir zur Untersuchung gewählte Wurzel wurde Ende Augusts gegraben, sorgfältig von der älteren Wurzel und den anhängenden Unreinigkeiten gereinigt und bei einer Temperatur von 25° R. im Schatten getrocknet. Sie hatte im Durchschnitt 65 Proc. Feuchtigkeit verloren. Die getrocknete Wurzel wurde gröblich gepulvert und in gut verschlossenen, dunkelgefärbten Flaschen aufbewahrt. Das Pulver war lebhaft grüngelb gefärbt, von sehr wider-

lichem, etwas aromatischem Geruch, und zuerst schleimig süßlichem, hinterher zusammenziehend bitterlichem Geschmacke. Die so getrocknete Wurzel verlor bei 100° C. vollkommen ausgetrocknet, noch 10 Procent Feuchtigkeit. Bei der Voruntersuchung wurde auch die ungetrocknete Wurzel mit Aether übergossen. Nachdem der Aether acht Tage auf der Wurzel gestanden, hatte sich unter demselben eine wässerige Flüssigkeit abgesondert. Der Aether wurde von der Wurzel abgepresst und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Diese betrug fast die Hälfte der in Arbeit genommenen Wurzel, die daran fehlenden paar Procente Feuchtigkeit waren vom Aether aufgenommen. Verdunstet hinterliess sie einen rothbraunen Rückstand. Mit Spiritus von 70° behandelt, färbte sich dieser schwach weingelb und hinterliess nach dem Verdunsten eine bräunliche Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzog, von süßem adstringirendem Geschmack war, sauer reagirte, mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen und mit Leim einen flockigen Niederschlag gab, demnach aus Gerbsäure und Zucker bestand. Der vom Spiritus ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Wasser behandelt. Die wässerige Lösung hinterliess eine gefärbte Masse von muscheligen Bruch, fast geschmacklos, in Spiritus und Aether unlöslich, in kochendem Wasser leicht löslich, wurde sie aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Eisenoxydlösung zeigte Spuren von Gerbsäure, Jod reagirte nicht darauf, es war demnach Gummi mit Spuren von Gerbsäure.

Der von Spiritus und kaltem Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit kochendem Wasser behandelt. Die Lösung wurde durch Jod intensiv blau gefärbt, Alkohol fällte das Gelöste, ebenso setzte es sich aus der wässerigen Lösung nach längerem Stehen von selbst ab. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wurde die schleimige Flüssigkeit dünnflüssig und verwandelte sich in Dextrin. Es war dies Stärke.

Das nun nach dem Behandeln mit kochendem Wasser Zurückgebliebene war pulverig, braungefärbt. Wurde auf

die Substanz essigsaures Eisenoxyd getröpfelt, so färbte sie sich schwarzgrün. Es war dies Gerbstoff-Absatz, der sich beim Zutritt der Luft aus der Gerbsäure gebildet hatte. Wurde der Rückstand in Aetzkaliflüssigkeit gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, so setzten sich von Gerbstoff gefärbte Flocken ab, die sich in Essigsäure beim Erwärmen lösten und von Quecksilberchlorid gefällt wurden und als Albumin verhielten. Es waren demnach in dem durch Aether aus der frischen Wurzel ausgedrückten Pflanzensaft gelöst: Zucker, Stärke, Gerbstoff, Gummi, Albumin und Spuren von Salzen. Der Aether hatte aus der Wurzel hauptsächlich fettes Oel, Harz mit geringen Mengen ätherischen Oels und Gerbstoff gelöst. Durch Destillation des Aetherextracts mit Wasser wurde das ätherische Oel geschieden, das von dem Rückstand abfiltrirte Wasser hatte Spuren von Gerbsäure gelöst, und durch schwachen Spiritus ward von dem fetten Oel Harz geschieden.

Zur Bereitung des *Extr. Filicis aethereum* würde es zweckmässiger sein, statt des vorgeschriebenen Wurzelpulvers frische ungetrocknete Wurzel zu verwenden, zumal der Aether fast zwei Drittel der Feuchtigkeit mit den darin gelösten Substanzen ausdrückt. Beim Trocknen geht nicht allein ein Theil des gewiss sehr wirksamen ätherischen Oels verloren, sondern auch hierbei, und namentlich beim längeren Aufbewahren, nimmt der Gerbstoff Sauerstoff aus der Luft auf, das Oel wird rancid und verwandelt sich theilweise in ein Weichharz, wie ich bei Behandlung eines solchen Wurzelpulvers Gelegenheit hatte zu beobachten.

Analyse der Radix Filicis maris.

Darstellung des ätherischen Oels. — Zur Gewinnung des ätherischen Oels wurden wiederholt 40 Pfd. p.c. der frisch gegrabenen, ungetrockneten, grüßlich zerschnittenen Wurzeln in eine flache Destillirblase gethan und mit so vielem Wasser unter Zusatz von Kochsalz übergossen, dass die Wurzeln nur eben davon bedeckt waren.

Das unter lebhaftem Feuer erhaltene Destillat wurde wiederholt durch das in der Blase befindliche Rohr zurückgegossen, die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Wasser klar und geschmacklos ablief. Das trübe Wasser, auf dem keine Oeltropfen sichtbar waren, zeigte nur eine schwache Oelhaut, es roch etwas aromatisch widerlich, war von ekelerregendem Geschmack und reagierte schwach alkalisch. Es wurde mit Kochsalz gesättigt, darauf mit Aether versetzt und hiermit einige Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen. Der Aether wurde abgeschieden und die auf dem Wasser noch schwimmende schleimige Masse wiederholt mit Aether behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden durchschnittlich 8 Gran ätherisches Oel aus 10 Pfd. p. c. *Rad. rac.* erhalten. Dasselbe war von röthlicher Farbe, dem Zimmtöl ähnlich, von aromatischem, hinterher brennendem Geschmack und eigenenthümlichem Geruch. In Aether und absolutem Alkohol leicht löslich. Leichter als Wasser, ertheilt es diesem den Geruch des frischen Wurzelpulvers. Mit concentrirter Schwefelsäure färbte es sich rothbraun, von starker Salzsäure wurde es entfärbt, Jod färbte es schwarzbraun, explodirte aber nicht damit.

Darstellung der Proteinverbindungen, der Stärke und des Gummi. — Es wurden 1600 Gran sehr fein zerschnittene frische Wurzeln unter Zusatz von sehr wenigem Wasser zu einem gleichmässigen Brei zerstampft, ausgepresst und die Operation einige Male wiederholt. Die ausgepressten Flüssigkeiten wurden in eine Porcellanschale aufwallen gelassen und die Flüssigkeit verdunstet, bis sich etwas abschied. Das abgeschiedene graue Gerinnsel — unreines Albumin — wurde mit absolutem Alkohol kochend heiss so lange behandelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Er war grün gefärbt; darauf wurde Aetherweingeist und Aether angewandt und zuletzt mit kleinen Mengen kochenden Wassers, bis das abfließende auf Jod nicht mehr reagierte, behandelt. Es blieb nun eine grau-weiße Masse zurück, die beim Trocknen sich dunkler färbte und durchschnittlich 16,6 Gran betrug. Beim Auf-

lösen in Aetzkali blieben noch 2,5 Gran Faser, so dass reines Albumin 14,1 Gran in Rechnung gebracht wurden.

In sehr vielem kochendem Wasser war es etwas löslich; Quecksilberchlorid brachte darin einen weissen Niederschlag hervor. In Essigsäure war es beim Erwärmen löslich. Wurde die Kalilösung längere Zeit gekocht, so färbte sie sich braun; Essigsäure schied hieraus einen gelatinösen Niederschlag — Protein — ab.

Die rückständige Wurzel wurde in dem Presssack gelassen, in einen Marmormörser gebracht und hier unter erneuertem Wasser mit einem Holzpistill so lange bearbeitet, bis das zuletzt abfließende Wasser auf Jod nicht mehr reagierte. Die erhaltene grauweiße milchige Flüssigkeit wurde mit der nach dem Abscheiden des Albumins zurückgebliebenen gemischt. Nach einiger Zeit setzte sich hieraus ein grauweißer Niederschlag ab, der mit weissen Streifen gemischt war. Die als weisse Streifen abgelagerte Stärke erschien fast gar nicht körnig, fast schleimig. Sie wurde mit Aether, absolutem Alkohol und kaltem Wasser behandelt; es blieben 45,5 Gran. Mit verdünnter Salzsäure gekocht hinterliess sie noch 5,5 Gran Faser, es wurden demnach 40 Gran Stärke erhalten.

Die Methode, die Stärke durch Ausziehen mit concentrirter Salzsäure und Fällen mit absolutem Alkohol, wie sie bei der Darstellung derselben aus *Cetraria Islandica* so vortheilhaft angewandt worden, wollte hier kein genügendes Resultat geben, da die gefällte Stärke fast ganz gelöst wurde. Mit Wasser gekocht gab sie eine unklare Gallerte, woraus sich beim Erkalten und nach einiger Zeit Alles absetzte, so dass selbst Jod, das eine so intensiv blaue Färbung bewirkte, in der klar abgezogenen Flüssigkeit kaum eine Reaction ausübte. Wird die Stärke mit Wasser gekocht und Jodtinctur hinzugesetzt, so färbte sich die Mischung zu Anfang bläulich — wahrscheinlich scheidet der Spiritus der Tinctur einen Theil Stärke ab, der sich mit dem Jod verbindet — die Farbe verschwindet aber gleich wieder, und tritt erst nach dem vollständigen Erkalten wieder auf. Auch ein Zusatz von Kali lässt die

blaue Farbe verschwinden, die auf Säurezusatz wieder hervortritt. In Essigsäure ist die Stärke beim Erwärmen leicht löslich, die Lösung ist opak und scheidet beim Erkalten wieder ab. Mit Gallussäure giebt die wässerige Lösung einen Niederschlag, desgleichen mit Bleiessig. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird die kleisterartige Masse rasch dünnflüssig und verwandelt sich in Dextrin. Wird die wässerige Lösung mit Alkohol gefällt, so wird die Stärke von derselben Farbe niedergeschlagen, und konnte sie nach der Guerin-Varry'schen Methode von der grauen Farbe nicht befreit werden.

Wurde die von der Stärke abfiltrirte Flüssigkeit zum grössten Theil verdunstet und mit absolutem Alkohol versetzt, so entstand ein flockiger Niederschlag, der getrocknet von muschligem Bruche war und aus Gummi mit Gerbsäure und Spuren von Salzen bestand. Um die ganze Menge Gummi zu erhalten, wurde die rückständige Wurzel noch einige Male mit kochendem Wasser ausgezogen und der Auszug mit obigem gemischt. Die Trennung des Gummis von der Gerbsäure und den Salzen geschah, nach der Schmidt'schen Methode (*Annalen der Chemie*. Bd. XL. p. 29.), durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällern mit salzsäurehaltigem Alkohol. Um die Gerbsäure nicht unlöslich zu machen, wurde zuerst der Alkohol nur mit wenig Salzsäure versetzt und dann nach Entfernung der Gerbsäureverbindungen mehr Säure zugesetzt. Das so gereinigte, mit Alkohol ausgewaschene Gummi wog 138 Gran. Es war gelbbraunlich gefärbt, leicht löslich in Wasser, wurde durch Boraxlösung nicht verdickt, durch basisch-essigsaures und neutrales essigsaures Blei gefällt, durch Kieselfeuchtigkeit etwas getrübt und durch salpetersaures Quecksilberoxydul weiss gefällt.

Bestimmung der Gerbsäure. — Es wurden 1600 Gran ungetrocknete Wurzel mit Wasser und zuletzt mit salzsäurehaltigem Wasser, um die vorhandenen, in Wasser unlöslichen Gerbsäure-Verbindungen darin auflöslich zu machen, ausgezogen. Die klare Flüssigkeit wurde mit Hausenblaselösung versetzt, mit kohlensaurem Kali gesättigt, und der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit hatte

sich das gerbsaure Glutin abgesetzt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch essigsaures Eisenoxyd der Rest von Gerbsäure als gerbsaures Eisenoxyd gefällt. Das von salzsaurem Kali gut ausgewaschene Glutintannat wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und mit essigsaurem Eisenoxyd gefällt. Das ausgewaschene gerbsaure Eisenoxyd wurde mit dem oben erhaltenen gemischt und ausgetrocknet, wobei es stark zusammenballte. Es wurde zerrieben und so lange einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt, bis kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war; es wurden 66,8 Gran gerbsaures Eisenoxyd erhalten. Diese wurden verkohlt, und da die Kohle schwer zu zerstören war, zu Ende etwas Salpetersäure zugesetzt. Es blieben 26,6 Gran Eisenoxyd.

Ferner wurden 800 Gran Wurzel wie oben extrahirt, mit Aetzkali gesättigt und aus dieser Flüssigkeit mit essigsaurem Eisenoxyd die Gerbsäure gefällt. Es wurde auch hier die Gerbsäure aus dem Verluste nach dem Glühen bestimmt und 499 Gran Gerbsäure berechnet. — Wurde das gerbsaure Eisenoxyd vor dem Glühen mit Aetzkali-lösung behandelt, so farbte sich die Flüssigkeit rothbraun, ein Zeichen, dass nebst der Gerbsäure auch Gallussäure zugegen war.

Behandlung mit Aether. — 2000 Gran gröblich zerriebener Wurzel wurden mit Aether von 0,720 specif. Gewicht bei 12° behandelt. Zum Ausziehen der Wurzel mit den verschiedenen Lösungsmitteln bediente ich mich folgenden Apparates. Von einer länglichen, 8 Unzen Wasser fassenden Flasche von $4\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser wurde der Boden abgesprengt, die Oeffnung mit feiner Gaze doppelt überbunden und der überbundene Theil in einen Trichter, der auf einer Retorte stand, gestellt. In die obere Stöpselöffnung der Flasche wurde die auszuziehende Wurzel geschüttet und ziemlich fest eingedrückt. Die Oeffnung wurde mit einem durchbohrten Kork versehen und in dieselbe ein 2' langes Glasrohr gesteckt. Es wurde nun das Glasrohr mit Schwefeläther gefüllt und so lange nachgegossen, bis die Wurzel ganz davon durchdrungen war, und nun verkorkt. Nach einigen Tagen wurde, der

Kork so viel gelüftet, dass der Aether tropfenweise in den Trichter abfliessen konnte. Die ersten Auszüge wurden einige Male zurückgegossen und nur zuletzt wieder reiner Aether aufgegossen so lange, bis derselbe verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterliess. Es waren hierzu etwa 30 Unzen Aether verbraucht. Nach Abdestillation des Aethers blieb ein Retorteninhalt von 257,4 Gran. Ein Theil dieses Extracts, längere Zeit im Wasserbade erhitzt, verlor noch ein Fünftel seines Gewichts. — Der abdestillirte Aether hatte kaum einen Beigeruch angenommen, reagirte neutral und trübte sich nicht beim Vermischen mit Wasser. Das Extract war von graubrauner Farbe, sehr dickflüssig und hatte sich in zwei Schichten getrennt, wovon die obere ölarig und grünlich gefärbt, die untere bräunlich und mehr harzig war. Mit Wasser destillirt, gab das Destillat nur eine geringe Menge ätherisches Oel an Aether ab, das dem oben beschriebenen Oele gleich war. Der Rückstand wurde mit ätherhaltigem Wasser digerirt, der Aether abdestillirt und das Wasser abfiltrirt. Das Filtrat war trübe, schmeckte adstringirend und betrug nach dem Verdunsten 6,5 Gran Rückstand, der sich in Wasser leicht, mit Zurücklassung einer Spur brauner Flocken löste. Die Lösung reagirte concentrirt schwach sauer. Hausenblaselösung und Eiweiss gaben copiose Niederschläge, Eisenchlorid und essigsames Eisenoxyd gaben graubraune Niederschläge. Kalkwasser brachte einen röthlich-braunen Niederschlag hervor, der sich im Ueberschuss nicht löste. Salpetersaures Silber bewirkte einen voluminösen flockigen Niederschlag, Quecksilberchlorid gab einen hellgrünlichen Niederschlag.

Das von Wasser aus dem Aetherextract Ausgezogene war demnach Gerbsäure, die zu den eisengrünenden gezählt werden muss, und die Angabe Nees von Esenbeck's, dass das Aetherextract keine Gerbsäure enthalte, ist demnach unrichtig.

Das Aetherextract wurde nun mit Alkohol von 0,840 behandelt, und derselbe zuerst kalt, dann kochend angewandt. Er war rothbraun gefärbt und hatte abfiltrirt und

verdunstet, 56,5 Gran Harz gelöst. Dasselbe war rothbraun gefärbt, an den Seiten durchscheinend; der Luft längere Zeit ausgesetzt, färbte es sich dunkler, erhärtete und wurde spröde. Beim Erwärmen wurde es leicht weich und flüssig. Es war von etwas aromatischem Geruch und bitterlichem Geschmack. In Aether und Spiritus löste es sich leicht, war schwerer als Wasser. Wurde die spirituöse Lösung mit Wasser versetzt, so wurde sie milchig, reagirte sauer, und erst nach längerer Zeit schied sich das Harz wieder ab. In Terpentinöl war das Harz leicht löslich, ebenso in Ammoniak; aus der Lösung schied sich selbst beim Erwärmen nichts wieder ab. In Schwefelkohlenstoff war es ebenfalls löslich. Wurde es mit kohlensaurem Kali erwärmt, so trieb es die Kohlensäure aus und löste sich darin. In Aetzkali war es leicht löslich; die gebildete Harzseife war leicht löslich in Wasser und wurde durch Kochsalz, selbst beim Kochen damit, nicht wieder abgeschieden.

Das erhaltene Hartharz ist demnach zu den stark elektro-negativen nach Unverdorben zu rechnen.

Zur vollständigen Trennung des Harzes von dem fetten Oel wurde das rückständige Aetherextract mit Alkohol von 0,780 und das nach dem Verdunsten Zurückgebliebene mit Alkohol von 0,840 behandelt. Die vollkommene Trennung des Harzes von dem fetten Oele ist schwierig; nur durch wiederholtes Auflösen in Aether und Spiritus von verschiedener Stärke ist dies vollkommen zu erlangen. Es wurden auf diese Weise noch 40 Gran Harz abgeschieden. Das nun nach dem Behandeln mit Wasser und Spiritus zurückgebliebene fette Oel war dickflüssig, dunkelgrün gefärbt und in Aether leicht löslich. Die Aetherlösung wurde in eine enghalsige Flasche gegossen und in der Kälte der Aether langsam verdunsten gelassen. Nach einiger Zeit hatte sich eine warzenförmige gelbweisse Masse an den Wandungen des Gefässes abgesetzt. Das fette Oel wurde abgegossen, wiederum in Aether gelöst und einer Temperatur von -6° R. ausgesetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis sich noch etwas ausschied. Durch

Abwaschen mit wenig Aether in der Kälte wurde das Abgeschiedene von dem anhängenden Oele befreit. Unter der Loupe betrachtet, erschien es krystallinisch, es konnte aber keine bestimmte Krystallform daran entdeckt werden. Es war geruch- und geschmacklos, zwischen den Zähnen wie Wachs hängen bleibend. In vielem Aether löslich, in Alkohol von 0,780 nur beim Kochen theilweise löslich, beim Erkalten schied sich das Gelöste grösstentheils wieder ab. Die Lösung war neutral. In Terpentinöl leicht löslich. Salpetersäure wirkte wenig darauf ein. In Aetzkali leicht löslich, auf Zusatz von Kochsalz schied sich aber nichts ab. Mit concentrirter Schwefelsäure mischte es sich, farbte sich röthlich und entwickelte einen Geruch nach Buttersäure. Wurde diese Mischung mit Wasser versetzt, so schied sich ein röthlicher Niederschlag ab. Mit dem Wachs hatte diese Substanz am meisten Aehnlichkeit, und unterscheidet sich hiervon hauptsächlich durch das Gelöstbleiben in Terpentinöl. Es scheint mir ein eigenthümliches Stearin zu sein, wie es sich aus den fetten Oelen nach längerem Stehen und in der Kälte absetzt. Abgeschieden wird es aus dem fetten Oele besonders leicht nach Entfernung der Gerbsäure und des Harzes; auch die Kälte befördert die Abscheidung. Nach einjährigem Stehen waren aus obiger Oelmenge 19,1 Gran Stearin erhalten, eine weitere Absonderung wurde später nicht bemerkt.

Die Menge des nun zurückgebliebenen fetten Oels betrug 108 Gran. Es war dunkelgrün gefärbt, die anfangs lebhaft grüne Farbe, wahrscheinlich von Chlorophyll herrührend, war mit der Zeit dunkler geworden. Es war dünnflüssig, von Consistenz des Mandelöls, selbst bei -10°R , nicht erstarrend. Die Angabe von Liebig in Geiger's Handbuch der Pharmacie, dass das Oel bei 0° butterartig erstarre, rührt wohl daher, dass das Oel nicht rein war und noch Stearin und Harz enthielt. Bei $+12^{\circ}\text{R}$. ist es von 0,942 spec. Gew. Es ist von eigenthümlichem Geruch und bitterlichem Geschmack. In Spiritus von 0,820, selbst beim Kochen damit, wenig löslich. Alkohol von 0,780 löst es in der Kälte etwas, beim Erhitzen fast ganz, nach dem

Erkalten scheidet sich aber ein grosser Theil des Gelösten wieder ab. Es reagirt nicht sauer. Mit Aetzkalkflüssigkeit behandelt, bildet sich eine grünbraune Seife, die auf der Lauge schwimmt. Durch Behandeln der gelösten Seife mit Salzsäure konnte nach der Chevreul'schen Methode Olein und Margarinsäure abgeschieden werden. Aus der mit den Waschwässern verunreinigten Mutterlauge wurde auf Zusatz von Schwefelsäure und Trennung des schwefelsauren Kalis Glycerin erhalten. Mit saurem salpeters. Quecksilberoxydul wurde das Oel fest. Mit rauchender Salpetersäure von 1,55 vermischt, entstand ebenfalls eine feste Masse. Die Mischung der Säure mit dem Oele darf aber nur tropfenweise geschehen; denn giesst man die Säure mit einem Male zu dem Oele, so wird das Ganze unter heftiger Detonation aus dem Gefässe geschleudert. Es gehört demnach zu den nicht trocknenden Oelen.

Der Aetherauszug besteht demnach aus 7 Gerbsäure, 72,5 Harz, 108 fettem Oel und 19 Stearin.

Behandlung der Wurzel mit Alkohol. — Das Ausziehen geschah auf die bei der Behandlung mit Aether angegebene Weise mit Weingeist von 0,780, dann von 0,820 und endlich von 0,870 spec. Gew.

Die ersten Auszüge waren dunkel, der letzte hellweingelblich gefärbt. Verdunstet, waren die Rückstände nur in der Farbe verschieden, rothbräunlich, geruchlos, von süsslich adstringirendem Geschmack, reagirten sauer und liessen zwischen den Zähnen ein krystallinisches Gefüge erkennen. Mit Wasser gekocht, lösten sie sich fast ganz mit Zurücklassung einer grauen eiweissartigen Masse, die nach dem Aussüssen gelbgrau erschien, sehr klebend, geruch- und geschmacklos war. In siedendem Alkohol war sie leicht löslich, ebenso in Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung schied Essigsäure, nach dem Sättigen ein grauweisses Coagulum, Pflanzenkeim — Gliadin — ab. Nach Abscheidung des Gliadins wurde die spirituöse Lösung bis zur Honigconsistenz verdunstet; nach längerem Stehen hatten sich Krystallhäufchen gebildet, von der Farbe des braunen Kandiszuckers. Unter der Loupe betrachtet

erschieden sie in geschobenen vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung.

Zur Trennung der Gerbsäure vom Zucker waren Kalkmilch, Eisensalze und Magnesiahydrat versucht, aber mit weniger günstigem Resultat, als die nachstehende Methode. Es wurden nämlich Hausenblaseplatten der gerbsäure- und zuckerhaltigen Mischung zugesetzt, das Ganze einer mäßig warmen Temperatur ausgesetzt, so dass die Platten aufquollen und theilweise sich lösten. Der Punct, wenn alle Gerbsäure gefällt und sich zu gerbsäurem Glutin verbunden hatte, musste beobachtet werden; in der Regel wurde aber etwas mehr Hausenblase gelöst, als zur Fällung der Gerbsäure nöthig war. War dies der Fall, so musste die zuckerhaltige Gallerte fast bis zur Trockne eingedickt und noch warm mit Alkohol von 0,780 digerirt werden; der Alkohol wurde kochend filtrirt und die Behandlung so lange fortgesetzt, bis noch Zucker gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurde der Zucker nach dem Verdunsten des Alkohols erhalten. Der erhaltene Zucker färbte sich beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure schwarzbraun, beim Erwärmen ward er verkohlt. Wurde der Zuckerlösung kohlen-saures Natron zugesetzt, so wurde die Farbe wenig verändert; beim Erwärmen färbte sich die Mischung etwas dunkler. Eine verdünnte Aetzkali-lösung verhielt sich ebenso, aus diesen Mischungen wurde aber nichts abgeschieden. Mit arsenigsaurem Kali versetzt, färbte sich die Zuckerlösung zu Anfang wenig, nach längerem Stehen ward sie rosenroth und zuletzt dunkelroth. Mit salpetersaurem Silber entstand eine Trübung, und setzte sich nach dem Kochen hieraus ein braunschwarzes Pulver ab. Mit Goldchlorid erwärmt, entstand ein gelblicher Niederschlag, in Salzsäure mit gelblicher Farbe löslich; beim Erwärmen färbte sich das Ganze schwarz und wurde dickflüssig. Wurde eine concentrirte wässrige Lösung mit Grünspan erwärmt, so wurde eine bedeutende Menge mit dunkelgrüner Farbe gelöst; aus dieser Lösung wurde durch Aetzkali und kohlen-saures Kali nichts gefällt. Durch seine Krystallisirbarkeit und sein Verhalten zu den Säuren und

Alkalien schliesst sich dieser Zucker dem Rohrzucker an. Das durch Alkohol aus der Wurzel erhaltene Extract bestand demnach aus 198 Gran Zucker, 7,2 Gran Pflanzenleim, Gerbsäure und geringen Mengen Salzen, die bei der Aschenanalyse bestimmt wurden.

Wurzelrückstand. — Der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene Wurzelrückstand betrug 554 Gran. — Mit kaltem und kochendem Wasser wurde nun aus demselben nach der oben angegebenen Methode ein Theil des Albumins, die Stärke und das Gummi ausgezogen.

Der zurückgebliebene Wurzelrückstand wurde mit salzsäurehaltigem Wasser kochend behandelt und die filtrirte, schwach gefärbte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt. Sie färbte sich lilla und setzte einen voluminösen Niederschlag ab. Beim Glühen eines Theils dieses ausgewaschenen Niederschlages löste sich die erhaltene Asche unter Aufbrausen in Salpetersäure. Wurde die salpetersaure Lösung mit Ammoniak übersättigt, so wurde phosphorsaurer Kalk gefällt. Die vom phosphorsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak oxalsauren Kalk. Der nach dem Glühen erhaltene kohlen saure Kalk war in der Wurzel als gerbsaurer Kalk enthalten und durch Salzsäure ausgezogen.

Die nun von dem Ammoniakniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis auf ein geringes Volumen verdunstet und mit absolutem Alkohol versetzt. Es entstand eine gallertartige Masse, die sich in Wasser und schwachem Spiritus löste, beim Austrocknen sich gelbbraunlich färbte und dem Gummi ähnlich war. In Aetzkali löste sich die Masse leicht und in der alkalischen Lösung brachte schwefelsaures Kupferoxyd keinen Niederschlag hervor, das Ganze färbte sich bläulich und setzte Kupferoxydul ab. Wurde die Masse mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gekocht, so wurde sie dünnflüssig und gab nach dem Abstumpfen der Säure mit Kalk und nach Entfernung des Gypses einen süsslich schmeckenden Rückstand. Es war

dies Dextrin, gebildet aus der stärkehaltigen Faser durch Kochen mit der Säure, und waren im Ganzen 27 Gran erhalten.

Die vom Dextrin abfiltrirte salmiakhaltige Flüssigkeit gab beim Verdunsten weiter keine organische Substanz.

Der nach dem Auswaschen der Säure zurückgebliebene Wurzelrückstand wurde mit sehr verdünnter Kalilauge ausgekocht. Die filtrirte Flüssigkeit war röthlich-braun gefärbt und setzte nichts ab. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure gesättigt, wobei sie sich bedeutend heller färbte und zu einer gallertartigen Masse gestand. Nach einiger Zeit trennte sie sich in zwei Schichten, wovon die obere röthlich-braun gefärbt und als dicke Gallerte erschien, die untere war reingelb gefärbt und dünnflüssig. Die Mischung wurde auf ein Filter gebracht und ausgewaschen; da aber die Gallerte im Innern noch Chlorkalium zurückhielt, so wurde sie wiederholt mit Wasser angerührt und vorsichtig gepresst. Sie reagirte, gut ausgewaschen, sauer und war dem aufgequollenen Bassorin ähnlich. Sie wurde mit concentrirter Essigsäure so lange behandelt, als diese noch etwas aufnahm. Nach dem Verdunsten blieben 52 Gran von Gerbstoffabsatz gefärbtes Albumin zurück.

Die vom Albumin befreite Pectinsäure wurde zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser ausgewaschen. Um sie von der braunen Farbe zu befreien, wurde sie nochmals in Aetzkalilauge gelöst und das pectinsaure Kali mit kohlensaurem Kali in Substanz versetzt, aber ohne Erfolg. Es wurden im Ganzen 38,6 Gran Pectinsäure erhalten, die aus ihrer Lösung durch Kalk und Barytsalze, so wie durch Alkohol mit röthlicher Farbe gefällt wurde. Mit kaltem Wasser angerührt quillt sie zu einer gallertartigen Masse auf, kaltes Wasser löst sie sehr wenig, kochendes etwas mehr auf. Durch Austrocknen und wiederholtes Auflösen verliert sie das gelatinöse Ansehen.

Aschenanalyse. — 1000 Gran vollkommen ausgetrocknete Wurzel wurden in einem Tiegel verkohlt, darauf in einem Platintiegel vollkommen ausgeglühet. Die

erhaltene Asche war weissgrau gefärbt und wog 21 Gran. 2000 Gran Wurzel, wie vorher geglühet, gaben 42,6 Gran Asche.

Die Untersuchung geschah nach der von Fresenius und Will angegebenen Methode. (*Pharm. Centrbl.* 1844)

In 21 Gran Asche wurden gefunden:

1,1	schwefelsaurer Kalk
0,4	phosphorsaure Talkerde ($MgO + P^2O^5$)
1,6	" Kalk ($CaO + P^2O^5$)
2,2	Chlorkalium
0,4	Chlornatrium
0,1	Kieselerde
9,4	kohlensaurer Kalk
5,5	" Kali
0,3	Verlust und Spuren von phosphorsauerm Eisenoxyd
21,00.	

Die vollkommen ausgetrocknete Wurzel enthält in 1000 Theilen:

0,4	ätherisches Oel
60,	fettes Oel
10,	Stearin
40,	Harz
100,	Stärke
4,	Pflanzenleim
35,	Albumin
33,	Gummi
110,	Zucker
100,	Gerbsäure mit Gallussäure
21,	Pectin
15,	stärkehaltige Faser
21,	Asche
450,6	Faser und Verlust
1000,0.	

Analyse des Wedels von Aspidium Filix mas.

Gesammelt Ende Augusts, gaben sie 24,5 Proc. trockne Substanz. Gröblich gestossen, waren sie von lebhaft grüner Farbe, mit weisslichen Theilchen, von den dickeren Strunken herrührend, gemischt, von angenehmem theeartigem Geruch und schleimig adstringirendem Geschmack.

Die wässrige Abkochung war grünlich-gelb gefärbt, trübe und reagirte schwach sauer.

Essigsaures Eisenoxyd brachte in der Abkochung einen bläulich-grünen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd hervor.

Absoluter Alkohol fällte Gummi in weisslich-gelben Flocken. Jodtinctur färbte sich damit chocoladenfarben, von der Gerbsäure herrührend, ohne jedoch Stärke erkennen zu lassen.

Ammoniak färbte das Decoct röthlich, von der Gerbsäure herrührend. Essigsaures Blei brachte einen grünlich-weissen Niederschlag hervor, aus welchem Aetherweingeist Chlorophyll auszog.

Die Behandlung der Abkochung mit Säuren, mit Magnesiahydrat und mit frisch gefälltem kohlensaurem und basisch essigsaurem Blei gab keine eigenthümliche organische Substanzen.

Merkwürdig ist es, dass in dem Wedel weder Stärke noch Zucker, wovon die Wurzel so bedeutende Mengen enthält, zu finden waren. Wahrscheinlich werden sie beim Eintritt in den Wedel in andere Stoffe zerlegt.

Zur Abscheidung des Albumins aus dem ungetrockneten Wedel war ein Zusatz von geringer Menge Wasser erforderlich; ohne diesen Zusatz wurde es nicht vollkommen ausgeschieden. Das erhaltene Albumin war stark chlorophyllhaltig, wovon es durch Behandlung mit Aether und Weingeist befreit wurde.

Gerbsäure mit Spuren von Gallussäure wurden nach der bei der Wurzelanalyse angegebenen Methode 44 Proc. erhalten.

Zur Darstellung des ätherischen Oels wurden wiederholt 40 Pfd. p. c. frischer Wedel destillirt. Aether hatte aus dem Destillat nur Spuren ätherischen Oels aufgenommen, das von hellerer Farbe, als das Wurzelöl, und von angenehmem theeartigem Geruch war.

Der bei dem Behandeln des Wedels mit Aether erhaltene Auszug war dunkelgrün gefärbt. Nach Abdestillation des Aethers hatte sich an den Wandungen der

Retorte eine dünne, weisse, wachsartige Haut abgelagert, die sich in warmem Aether und Terpentinöl leicht löste. Auch in Aetzkali war sie löslich. Mit Schwefelsäure mischte sie sich, beim Verdünnen mit Wasser schied sich daraus ein braunes Pulver ab. Das Aetherextract war dunkelgrün, fast schwarz gefärbt, roch angenehm, dem atherischen Oele entfernt ähnlich, und schmeckte eigenthümlich, etwas bitter. Wasser entzog demselben Gerbsäure.

In Alkohol von 0,780 war es theilweise löslich. Das in Alkohol gelöste Chlorophyll wurde auf Zusatz von Wasser nicht abgeschieden, die Mischung trübte sich nur. Auch die Säuren fällten aus dieser Lösung nichts. Kohlensaures Natron, Kali und Ammoniak fällten nur eine unbedeutende Menge, die Mischung selbst wurde bräunlich gefärbt. Chlorwasser entfärbte die Lösung fast, ohne etwas zu fällen. Wurde das durch Alkohol ausgezogene Chlorophyll einige Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, so verschwand die schön grüne Farbe und verwandelte sich in eine bräunliche. Das von Salzsäure Ungelöste war schwärzlich und schmierig geworden. Dieser Rückstand war in Wasser unlöslich; wurde er mit Wasser so lange ausgewaschen, bis salpetersaures Silber keine Salzsäure mehr erkennen liess, und nun erwärmt, so entwickelte er doch noch Salzsäure. Es war dies eine Verbindung der Salzsäure mit Chlorophyll, woraus durch vorsichtiges Erwärmen die Salzsäure fast ganz entfernt werden konnte.

Das in Alkohol gelöste Chlorophyll war gelblich-grün gefärbt und schien harzhaltig zu sein, es war aber nicht möglich, durch Aether, Wasser, Alkalien, Säuren u. dergl. Harz abzuschcheiden.

Das andere, in Alkohol schwer und in Aether leicht lösliche Chlorophyll schien mehr wachsartig zu sein.

Der nach dem Behandeln des Wedels mit Aether zurückgebliebene Wedel war fast farblos geworden. Beim drittmaligen Zurückgiessen des zuerst durchgelaufenen Alkohols hatte sich am Boden der Untersetzflasche eine grau-braune undurchsichtige Masse abgesetzt. Der Alkohol selbst war schwach bräunlich gefärbt und konnte von dem Bodensatz

klar abgegossen werden. Der Luft ausgesetzt, bräunte der Rückstand sich mehr und wurde durchsichtig. In Aether war er unlöslich. Nur in grossen Mengen absoluten Alkohols und Wassers löslich; wurde die Substanz aber gepulvert und die Mischungen gekocht, so lösten sie sich leichter. Die concentrirteste Lösung reagirte neutral, und essigsaures Eisen zeigte eine bedeutende Menge Gerbsäure an.

Die Neutralität der concentrirten Lösung liess bei der Gegenwart der grossen Menge Gerbsäure eine Verbindung der letzteren mit einer Pflanzenbase vermuthen. Ein Theil dieser Substanz wurde mit Magnesiahydrat und Wasser so lange gekocht, bis das Ganze chocoladenfarben erschien und die Gerbsäure sich mit der Magnesia verbunden hatte. Die Mischung wurde zur Trockne verdunstet, zerrieben und mit Aether behandelt. Der Aether war schwach grünlich gefärbt und hatte eine Spur Chlorophyll gelöst. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol mehrere Male kochend behandelt, der auch entfernt grünlich gefärbt war und verdunstet, eine Spur grünlich gefärbtes Salz hinterliess. Salpetersaures Silber und Platinchlorid liessen dies als Chlorkalium, das von Chlorophyll schwach gefärbt war, erkennen. Ein Alkaloid konnte hierin nicht aufgefunden werden.

Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene Alkoholextract verhielt sich dem freiwillig abgeschiedenen gleich. Es wurde ein Theil mit salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung theils mit Kalkmilch, theils mit Magnesiahydrat und ein Theil ohne Säurezusatz mit essigsaurem Blei versetzt, die gebildeten gerbsauren Verbindungen mit Aether, absolutem und schwachem Spiritus ausgezogen, gaben dieselben Resultate, wie oben bei der Behandlung mit Magnesiahydrat. Es wurden 20 Gran Extract in Wasser gelöst, mit essigsaurem Eisen versetzt, gut ausgewaschen und der Niederschlag bei 430° getrocknet. Es blieben 20,2 Gran gerbsaures Eisen, die nach dem Glühen 8 Gran Eisenoxyd gaben. Andere 20 Gran gaben 20,4 Gran gerbsaures Eisen und hinterliessen nach dem

Glühen 8,2 Gran Eisenoxyd. Es waren demnach in 20 Gran der gerbsauren Verbindung 12,2 Gran Gerbsäure. Beim Aussüssen des gerbsauren Eisens mit Wasser und Austrocknen des Aussüßwassers blieb eine mit essigsaurem Eisenoxyd gemischte, sehr klebrige Masse zurück. Da nun die erhaltene Menge Eisenoxyd aus dem gerbsauren Eisenoxyd der Zusammensetzung des gerbsauren Eisens entsprach, so musste die mit der Gerbsäure verbunden gewesene Substanz, von Wasser gelöst, sich in den Waschwassern befinden

Es wurden nun 60 Gran des Alkoholextracts mit Magnesiahydrat gekocht, bis die abfiltrirte Flüssigkeit durch Eisensalze keine freie Gerbsäure mehr erkennen liess. Das Ganze wurde zur Trockne verdunstet und mit Alkohol die geringe Menge von Chlorophyll und Chloralkalimetallen entfernt, wieder zur Trockne verdunstet und nun mit kochendem Wasser ausgelaugt. Der wässrige Auszug war schleimig und reagirte schwach alkalisch. Die alkalische Reaction rührte von gelöster Magnesia her, die in Wasser nicht ganz unlöslich ist und durch kohlen-saures und phosphors-aures Natron nachgewiesen wurde. Nach dem Verdunsten blieben 22,2 Gran einer gelblichen, stark klebenden Masse. Diese war leicht löslich in Wasser und wurde durch absoluten Alkohol aus der Lösung gefällt. Sie wurde aus der Lösung durch Essigsäure, Salz- und Schwefelsäure nicht gefällt. Mit Boraxlösung versetzt, entstand ein geringer Niederschlag, der sich auf Zusatz von Essigsäure löste. Durch Eisenchlorid und schwefelsaures Eisen wurde nichts gefällt. Essigsaures Blei brachte einen käsig-n Niederschlag hervor, ebenso verhielt sich salpeter-saures Quecksilberoxydul; Kieselfeuchtigkeit trübte bloss die Lösung.

Durch das Nichtgefälltwerden durch Kieselfeuchtigkeit und Nichtverdicktwerden durch Boraxlösung kommt diese Substanz dem löslichen schleimigen Gummi — Schleim — am nächsten. Dasselbe bildet mit der Gerbsäure eine neutrale Verbindung, die sowohl in Alkohol als in Wasser löslich ist, von der Gerbsäure getrennt, aber durch Alkohol

gefällt wird. Das durch absoluten Alkohol erhaltene Extract besteht demnach aus eigenthümlichem Schleim, Gerbsäure und Spuren Chlorophyll und Chloralkalimetallen. Durch Behandeln mit schwachem Spiritus wurde der Rest des gerbsauren Schleims aus dem Wedel erhalten.

Der Wedel wurde nun mit kaltem und kochendem Wasser, mit verdünnter Säure und verdünnter Kalilauge wie bei der Wurzel behandelt. Es wurden Gummi, Salze, Pectinsäure, wie oben, erhalten.

Die Verkohlung und Aschenanalyse geschah wie bei der Wurzel. 4000 Gran Wedel gaben durchschnittlich 50,4 Gran Asche.

Es wurden erhalten:

- 0,2 Kieselerde.
- 0,1 phosphorsaures Eisenoxyd
($2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{P}^2\text{O}^5$).
- 0,3 schwefelsaurer Kalk.
- 0,4 phosphorsaurer Kalk ($\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$).
- 1,3 kohlenaurer Kalk.
- 0,3 Chlornatrium.
- 0,6 Chlorkalium.
- 1,5 kohlen-saures Kali.
- 4,7.

Der Wedel enthält demnach in 4000 Theilen:

- Spuren ätherisches Oel.
 - 5 Wachs.
 - 87 Chlorophyll.
 - 110 Gerbsäure mit Gallussäure.
 - 57 eigenthümlichen Schleim.
 - 54 Albumin.
 - 35 Pectin.
 - 50 Salze.
 - 602 Faser und Verlust.
-
- 1000.

Analyse der Wurzel von Aspidium Filix femina.

Die auf Moorgrund gewachsene Wurzel wurde Ende Augusts gesammelt und gab von den anhängenden Unreinigkeiten sorgfältig gereinigt und getrocknet, durchschnittlich 25 Proc. trockne Wurzel. Gröblich gestossen, war sie von

eigenthümlichem, aber bedeutend schwächerem Geruch, als die Wurzel von *Filix mas* und von graubrauner Farbe. Die Abkochung schmeckte fade adstringirend und reagirte sauer. Essigsaures Eisenoxyd bewirkte darin einen blaugrünen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd. Essigsaures Blei und Ammoniak zeigten ebenfalls Gerbsäure an. Jodtinctur färbte sie dunkelblau, nach längerem Stehen ging die Farbe ins Violette über; wurden einige Tropfen verdünnte Säure zugesetzt, so trat die intensiv blaue Farbe wieder hervor.

Absoluter Alkohol fällte Gummi.

Alkaloide oder sonst eigenthümliche Substanzen konnten auch hier nicht aufgefunden werden. Aus der ungetrockneten Wurzel wurde das Albumin, die Stärke und das Gummi wie bei *Filix mas* abgeschieden.

Wurde das Albumin mit Salzsäure gekocht, so färbte es sich röthlich, von dem anhängenden Farbestoff herührend. Ward das Albumin mit Aetzkalklösung längere Zeit gekocht, so entwickelte sich auch hier zu Anfang der eigenthümliche Eiweissgeruch; wurde die Flüssigkeit späterhin mit Essigsäure neutralisirt, so entwickelte sich ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff und Protein schied sich als gelatinöse Masse ab. Alle drei Substanzen verhielten sich den bei *Filix mas* abgeschiedenen gleich.

Auch die hier abgeschiedene Gerbsäure enthielt geringe Mengen Gallussäure und wurden 12,9 Proc. erhalten.

40 Pfund frische Wurzel gaben durchschnittlich 4 Gran gelb-röthliches ätherisches Oel, das sich ganz wie das vom männlichen Farrenwurzeln verhielt, nur etwas heller gefärbt und von nicht so kräftigem, mehr fadem Geruche war. 2000 Gran Wurzel mit Aether wie oben behandelt, gaben 31,5 Gran Rückstand. Die Aetherlösung war schmutzig dunkelgrün. Durch Behandeln mit Wasser wurden aus dem Aetherextract 1,5 Gran Gerbsäure erhalten.

Durch Behandeln des Aetherextracts mit Spiritus wurden 7,5 Gran Harz abgeschieden. Das Harz war von Consistenz und Farbe des Colophoniums, liess sich zu Pulver zerreiben und wurde mit kochendem Wasser über-

gossen, zähe und klebrig. Die spirituöse Lösung röthete Lackmuspapier nicht; wurde sie mit spirituöser Lackmustrinctur versetzt, so wurde die blaue Farbe nicht verändert. Wurde die spirituöse Lösung des Harzes mit Ammoniak versetzt, so entstand eine trübe milchige Flüssigkeit. Mit einer spirituösen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, entstand keine Trübung. Die spirituöse Lösung des essigsauren Bleioxyds gab einen bedeutenden Niederschlag. In Schwefelkohlenstoff war das Harz etwas schwer löslich. In kohlensauren Alkalien und in Ammoniak selbst beim Erwärmen unlöslich, in Aetzkali nur beim Kochen damit löslich. Wurde das in Kali Gelöste mit Kochsalz versetzt, so entstand kein Niederschlag. In Terpenthinöl war es leicht löslich. Das Harz gehört demnach zu den nicht sauren, schwach negativ-elektrischen.

Das von Gerbestoff und Harz gereinigte fette Oel betrug nun aus den 2000 Gran Wurzel 22,5 Gran. Es roch anfangs schwach eigenthümlich, späterhin mit rancidem Beigeruche und von ekelerregendem Geschmack. Auf Lackmuspapier gestrichen und gelinde erwärmt, wurde es dünnflüssig und brachte ausser einem Fettfleck keine Reaction hervor. In geringen Mengen Aethers ist es leicht löslich, in kochendem absolutem Alkohol fast vollkommen, in schwächerem Spiritus weniger löslich. Mit Terpenthinöl und Nelkenöl mischte es sich beim Erwärmen leicht; vom spec. Gewicht des Wassers. Mit saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt, wurde es wachsartig fest. Mit rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht wurde es vollkommen fest. Es gehört demnach zu den nicht trocknenden Oelen.

Der nach dem Behandeln mit Aether zurückgebliebene Wurzelrückstand wurde mit Spiritus von verschiedener Stärke behandelt. Derselbe hatte Pflanzenleim, Gerbsäure und Salze gelöst.

Die Behandlung mit Wasser, verdünnter Säure und Kali wurde wie bei *Filix mas* vorgenommen und gaben hier dieselben Resultate.

4000 Gran gaben durchschnittlich 40,4 Gran Asche.

Davon waren in Wasser löslich 4,9 Gran. Das Ungelöste hinterliess, nachdem mit Salzsäure die darin löslichen Salze entfernt waren, Kieselerde und Sand; erstere wurde durch Behandeln mit reinem Kali entfernt und blieben nun 0,9 Gran Sand zurück.

Nach Abzug des Sandes bestand die Asche aus:

0,2	Kieselerde.
0,3	schwefelsaurem Kalk.
0,08	phosphorsaurem Eisenoxyd ($2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{P}^2\text{O}^5$).
0,1	phosphorsaurem Kalk. ($\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$).
1,2	kohlensaurem Kalk.
0,1	Chlornatrium.
0,4	Chlorkalium.
1,3	kohlensaurem Kali.
<hr/>	
3,68.	

Die vollkommen ausgetrocknete Wurzel von *Aspidium Filix femina* enthält demnach in 1000 Theilen:

0,2	ätherisches Oel.
12,	fettes Oel.
4,	Harz.
13,	Pflanzenleim
20,	Gummi.
50,	Albumin.
75,	Stärke.
40,	Pectin.
119,	Gerbsäure mit Gallussäure.
15,	stärkehaltige Faser.
49,4	Asche.
602,4	Faser und Verlust.
<hr/>	
1000,0.