Anerkennung seines lobenswerthen Strebens zu Theil werden.

X. Die Arbeit mit dem Motto: „Kein Preis ohne Fleiss.“ (Nr. 5.).

Verfasser Paul Reder, seit dem 1. April 1866 Lehrling beim Apotheker Ullbruch in Reichenbach in Schlesien.

Im Allgemeinen werden zuerst vom Verfasser Abstammung, Vaterland der Pflanzen, Bestandtheile der Aloë, deren Sorten und Bereitung, etwas bunt durch einander besprochen, zuletzt 8 Species als Stammpflanzen genannt. Demnächst zu den einzelnen Aloësorten übergehend, werden beschrieben *A. lucida* (capensis), *soccotrina*, Curaçao, de Zanzibar, Barbados und de Mocca, dabei ohne Angabe der Darstellung, bei einigen der Gehalt an Aloëbitter und Harz, bei andern aber nur das Erstere angegeben, der Gehalt an unlöslichen Verunreinigungen ist nirgends erwähnt.

Das Ganze ist nicht klar und übersichtlich, und die eigenen Versuche sind sehr dürftig ausgefallen, deshalb konnte dem Verfasser kein Preis zuerkannt werden; immerhin ist das Streben desselben lobenswerth.

Ueber die Bedeutung der Gerbstoffe im Pflanzenreich.

Von Theophil Schmieden. *)

1) Was ist Gerbstoff?

Bevor ich zu näheren Betrachtungen übergehe, halte ich es für nöthig, Einiges zur Erläuterung dieser Frage zu sagen, denn vor allen Dingen ist es wohl erforderlich, dass wir uns klar werden darüber, welche Stoffe überhaupt für Gerbstoffe zu halten seien.

---

*) Als Separatabdruck seiner Magisterdissertation aus d. Pharm. Zeitschr. f. Russland durch d. Hr. Verf. eingesandt. *Die Red.*

Bei dem Studium der bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand, ist es nie aufgefallen, dass sich die Chemiker sowohl wie die Botaniker nicht klar zu sein scheinen, welche Stoffe sie eigentlich zu den Gerbstoffen zählen sollen.

Es ist in der That schwer, eine Definition des Begriffs „Gerbstoff“ zu geben. Er ist ein Begriff, der vom Gesichtspunkt des Chemikers aus eben so viel und eben so wenig heisst, wie etwa „Extractivstoff“, „Harz“, „Oel“, u. v. a.

Streng und wörtlich genommen kann man hierzu nur diejenigen in Pflanzen vorkommenden Stoffe zählen, welche die Eigenschaft haben Leimlösung zu fällen, die, welche zum Gerben tauglich sind, die Stoffe, welche die Eigenschaft haben mit thierischer Haut eine in Wasser unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindung — das Leder — zu geben.

Diese Eigenschaft allein für sich charakterisirt aber die Gerbstoffe nicht vollständig. Andere für diese bezeichnende Eigenschaften sind die, dass ihre wässrigen Lösungen sauer reagiren, dass sie einen eigenthümlichen adstringirenden Geschmack besitzen, mit Eisenoxydsalzen einen blauschwarzen oder grünen Niederschlag oder eine ähnliche Färbung geben, dass sie überhaupt mit den Salzen schwerer Metalloxyde charakteristisch gefärbte Niederschläge geben. In diesen allgemeinsten Eigenschaften stimmen alle Gerbstoffe mit einander überein, indessen giebt es auch andere Stoffe, die diese Reactionen in ähnlicher Weise theilen. Man darf desshalb nicht blindlings jede Substanz, die mit Leimlösung einen Niederschlag giebt, für Gerbstoff halten, oder eine solche, die mit Eisenoxydsalzen sich blau oder grün färbt, wenn sie nicht die übrigen, für den Gerbstoff charakteristischen Reactionen theilt. Es würde dies zu Irrthümern führen, die der Wissenschaft mehr schaden als nützen.

Nur aus der Summe des Verhaltens eines Stoffes gegen Reagentien kann man seinen Charakter bestimmen. Das ist der erste Grundsatz der heutigen analytischen Chemie. Man weiss schon von den ältesten Zeiten her, dass thierische

Häute, wenn sie mit gewissen Substanzen behandelt werden, der Fäulniss widerstehen, dass sie Leder geben; man nannte diesen Prozess „Gerben“ und leitete für solche Stoffe den Namen „Gerbstoff“ ab; da diese Gerbstoffe alle sauer reagieren, so nannte man sie auch häufig „Gerbsäuren.“ Sie sind mehr oder weniger in fast allen Pflanzen enthalten; diejenigen, welche am meisten davon enthalten, gebrauchte man in der Gerberei.

Es scheint mir hier die geeignetste Stelle, um das Verhalten der Gerbstoffe oder Gerbsäuren gegen chemische Reagentien nochmals zusammen zu fassen; die oben angegebenen Eigenschaften sind, wie mehrfach erwähnt worden ist, nur die allgemeinsten. Die Gerbstoffe sind in Wasser, Weingeist und Aether löslich, die Lösung reagirt stark sauer und schmeckt adstringirend. In fetten und flüchtigen Oelen sind sie unlöslich. Concentrirte Mineralsäuren scheiden sie aus der wässrigen Lösung ab, indem sie in weisslichen Flocken fallen.

Gerbsäurelösungen verändern sich an der Luft rasch, sie nehmen Sauerstoff auf und färben sich gelb und braun unter Kohlensäure-Abscheidung. Dabei bilden sich neue Producte, z. B. Gallussäure und dieser ähnlich Säuren. Dieselbe Umsetzung wird durch Fermente, Bierhefe, Emulsin, Proteinverbindungen etc. eingeleitet. Mineralsäuren bringen ebenfalls eine ähnliche Zersetzung hervor. Salpetersäure, oxydirt sie rasch zu Oxalsäure, färbt sie erst roth, dann gelb und bewirkt zuletzt Entfärbung und vollständige Zersetzung.

Die Lösung der Gerbsäure in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff, färbt sich dunkler und zersetzt sich vollständig.

Die Gerbsäurelösung giebt mit Stärkekleister, Albumin, Chinin, Cinchonin, Strychnin und andern Lösungen, Niederschläge.

Das Verhalten gegen Leimlösung, thierische Haut und Eisenlösungen ist bereits erwähnt. Mit Baryt-, Zinkoxyd-, Bleioxyd-, Antimonoxyd- und Zinkoxydulsalzen geben die Gerbsäuren weisse, voluminöse Niederschläge; Kupferoxydsalze

geben gelbbraune, Quecksilberoxydulsalze gelbe, Quecksilberoxydsalze rothe Niederschläge.

Will man in einer Pflanze oder einem Pflanzentheile Gerbstoff nachweisen, so muss man die wesentlichsten Reactionen ausführen; einzelne anzustellen, wie z. B. die Fällung mit Leimlösung oder die Färbung und Fällung mit Eisensalzen, genügt nicht, das Vorhandensein von Gerbstoff zu präcisiren.

2) Die chemischen Untersuchungen über die Gerbstoffe.

Es liegt nicht in meiner Absicht diese Arbeit so weit auszudehnen, dass ich eine eingehende Beschreibung der Gerbsäure gebe; ich will vielmehr nur die historische Entwicklung der Untersuchungen über diesen Gegenstand in dem folgenden Abschnitte zusammenfassen.

Von jeher hat man als den Urtypus des Gerbstoffs denjenigen angenommen, welcher in den türkischen oder chinesischen Galläpfeln (die ersteren sind Auswüchse an den Zweigen der *Quercus infectoria*, veranlasst durch die Stiche der Gallwespe, die letzteren durch Aphisarten auf einer Art *Rhus* hervorgerufen) und den Knoppeln (den normalen Früchten von *Quercus Aegilops*) vorkommt und dem man auch den gleichstellt, welcher in der Eichenrinde enthalten ist. Bei der allgemeinen Verbreitung der Gerbstoffe im Pflanzenreich giebt es eine grosse Anzahl derselben, die die allgemeinen Eigenschaften mit jenen theilen, die also auch sauer reagiren und adstringirend schmecken und der thierischen Haut die Eigenschaft ertheilen, der Fäulniss zu widerstehen, so dass man sie früher für identisch mit dem Galläpfelgerbstoff und Eichengerbstoff hielt. Bei näherer Untersuchung fand man aber, dass sie nur in den allgemeinsten Eigenschaften mit jenen übereinstimmen. Die Unterschiede zeigen sich theils in einem verschiedenen Verhalten gegen Reagentien, theils in seiner Verschiedenheit der Zersetzungsproducte durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder höhere Temperatur.

Zunächst auffallend ist das bekannte Verhalten gegen Eisenoxydsalze, insofern nämlich der Gerbstoff gewisser Pflanzen Eisenoxydsalze blauschwarz färbt und füllt, während dies andere in grüner Farbe thun. Man bezeichnet daher den einen als eisenbläuenden, den andern als eisengrünenden Gerbstoff. Dieses Verhältniss beider Gerbstoffarten zu einander ist bis jetzt weder chemisch noch physiologisch festgestellt, man weiss nur so viel, dass sie specifisch von einander verschieden sind; genauer untersucht sind nur wenige und diese auch erst in der letzten Zeit.

Von verschiedenen Seiten neigt man sich zu der Ansicht hin, dass namentlich nach den Angaben von Geiger*) die Färbung der Eisensalze durch die verschiedenen Gerbstoffe nicht stichhaltig sei, indem es ihm gelungen, unter Umständen eisenbläuenden Gerbstoff in eisengrünenden und umgekehrt, eisengrünenden in eisenbläuenden zu verwandeln. Er giebt an, dass Gallustinctur weinsaures Eisenoxyd grün färbe; darauf zeigte Berzelius,**) dass dies seinen Grund darin habe, dass die schwarzblaue Färbung des gerbsauren Eisenoxyd's durch überschüssiges gelbes weinsaures Eisenoxyd in grün verwandelt werde. Ferner sollte eisengrünender Gerbstoff durch Abstumpfung der Säure in eisenbläuenden verwandelt werden. Diese letztere Angabe habe ich mit den verschiedenen Gerbstoffen versucht und gefunden, dass, so lange nur so viel Alkali zugesetzt wird, dass der Auszug noch schwach sauer bleibt, eine Umänderung der Farbe nicht eintritt. Dagegen kann ich eine weitere Angabe Geiger's durchaus bestätigen, dass in einer und derselben Pflanze, in dem einen Organ bläuender, in dem andern grünender Gerbstoff vorkommt; indessen ist diese Erscheinung an gewisse Vegetationsperioden gebunden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass Beziehungen zwischen den beiden Gerbstoffarten bestehen, wenn sie in einer und derselben Pflanze vorkommen und dass sie im Ver-

---

*) Liebig, Handbuch der Chemie. Bd. 2. p. 862.

**) Dasselbe. Bd. 2. p. 863.

lauf des physiologischen Processes in einander übergehen, es ist aber meiner Ansicht nach durchaus unrichtig, wenn man annimmt, dass beide Modificationen eines und desselben Stoffes seien. Die Zersetzungsproducte der beiden Gerbstoffe geben uns die beste Auskunft hierüber.

Abgesehen davon, dass bei Einwirkung von Mineralsäuren auf, in reinem Zustande dargestellte, eisengrünende und eisenbläuernde Gerbstoffe verschiedene Spaltungsproducte entstehen, die später genauer beschrieben werden sollen, geben die Untersuchungen von Eissfeldt*) und Uloth**) hierüber Aufschluss. Diese geben als allgemeines Resultat, dass wahrscheinlich alle eisengrünenden Gerbstoffe bei der trockenen Destillation Brenzcatechin liefern, im Gegensatz zum eisenbläuernden Gerbstoff, aus welchem unter gleichen Umständen Brenzgallussäure erhalten wird. Diese Angaben sind von den Genannten an einer Anzahl von Pflanzen bewiesen, so namentlich von Eissfeldt an Kino, *Krameria triandra*, von Uloth an *Vaccinium Myrtillus*, *Pyrola umbellata*, *Calluna vulgaris* und *Ledum palustre*. Ferner fand Eissfeldt, dass *Tormentilla erecta* und *Polygonum Bistorta* eisenbläuernden und eisengrünenden Gerbstoff zugleich enthalten und dass beide durch partielle Fällung mit essigsäurem Bleioxyd von einander getrennt werden können, indem zuerst die Bleiverbindung des eisenbläuernden und dann erst die des eisengrünenden niedergeschlagen wird. Ausser diesen giebt die Moringersäure und die Catechugersäure Brenzcatechin.

Von eisenbläuernden Gerbstoffen ist es namentlich von der Galläpfelgersäure, so wie von allen andern Gerbstoffen, welche Gallussäure liefern, erwiesen, dass sie bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure geben.

Man hat bis jetzt aus eisengrünenden Gerbstoffen nicht, wie aus den eisenbläuernden die Gallussäure, durch Behandlung mit Säuren oder Fermenten eine Verbindung abscheiden können, welche als der Weiterträger des Brenzcatechin's anzu-

---

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. CVII. p. 101.

**) Ebendasselbst. Bd. CXI. p. 215.

sehen wäre und wie es scheint, so zersetzen sich die eisen-grünenden Gerbstoffe überhaupt nicht in einer ähnlichen Weise. Es ist wahrscheinlich, dass sich bei der trockenen Destillation eisengrünender Gerbstoffe erst Protocatechusäure ($C_{14}H_6O_8$) bildet und aus dieser durch Austritt von Kohlensäure Brenzcatechin ($C_{14}H_6O_8 - {}_2CO_2 = C_{12}H_6O_4$). — Mit Alkalien geben die Einen sowohl wie die Anderen rothgefärbte Zersetzungsproducte unter Sauerstoffabsorption.

Nach den geschilderten Verhältnissen scheint mir die Annahme wohl berechtigt, dass die beiden Gerbstoffarten, so lange sie in ein und derselben Pflanze gemeinschaftlich oder in verschiedenen getrennt von einander vorkommen, wesentlich von einander verschieden sind. Dies schliesst nicht aus, dass beide während des Lebensprocesses der Pflanze in einander übergehen können.

Lange Zeit kannte man nur von der Galläpfelgerbsäure, in Bezug auf ihre chemische Constitution, nichts als ihre empirische Formel. Pelouze hatte für sie die Formel $C_{18}H_9O_{12}$, Liebig $C_{18}H_8O_{12}$, Wetherill — $C_{14}H_6O_{10}$ aufgestellt.

Endlich brachte Strecker durch seine classische Arbeit über den Galläpfelgerbstoff einigermaassen Licht über diesen Gegenstand und stellte namentlich die chemische Constitution der Galläpfelsäure fest.

Liebig sprach schon die Vermuthung aus, dass bei der Behandlung des Galläpfelgerbstoffs mit verdünnten Mineralsäuren neben der Gallussäure wahrscheinlich ein Kohlenhydrat auftrete. Braconnot hatte die Beobachtung gemacht, dass mit Wasser befeuchtete Galläpfel in geistige Gährung übergingen und dadurch Kohlensäure und Alkohol lieferten, und man setzte desshalb voraus, dass auf irgend eine Weise Zucker gebildet werden müsse, der bis dahin in den Galläpfeln nicht gefunden worden war. 1 Atom Gerbsäure enthält in der That die Elemente von 3 At. Gallussäure und 1 At. Traubenzucker. Strecker stellte zunächst als Formel für den Gallengerbstoff $C_{40}H_{18}O_{26}$ auf, nach sei-

nen späteren Untersuchungen und auf zahlreiche Analysen und das Studium der Zersetzungsproducte gestützt, die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$.

Mittelst dieser Formel erklärt Strecker die Zersetzung des Gallengerbstoffs in Gallussäure und Zucker, nach der Gleichung:

Bei der quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte fand er, dass 100 Th. Gerbsäure 22 Th. Traubenzucker lieferten, während nach seiner Gleichung 82,5 Gallussäure und 29,1 Traubenzucker erhalten werden müssten.

Ich will an dieser Stelle noch bemerken, dass der von Strecker benutzte Gallengerbstoff aus käuflichem Tannin in der Weise rein dargestellt wurde, indem er zu der ätherischen Lösung desselben so viel Wasser setzte, dass sich drei Schichten bildeten; die untere derselben liess er durch einen Scheidetrichter abfließen, erwärmte sie zur vollständigen Verflüchtigung von Aether oder Weingeist mit Wasser vermischt, verdunstete im Vacuum über Vitriolöl und trocknete bei 120 — 130°.

Die Menge Wassers in der Gallengerbsäure, welche durch Metalloxyde vertretbar ist, bestimmte Strecker direct aus dem durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Bleisalz; er fand sie 3 Aeq. entsprechend und erklärte danach die Säure für eine dreibasische Säure.

Ausserdem ergiebt sich aus seinen Untersuchungen, dass sich die von Pelouze, Liebig, Berzelius und anderen erhaltenen Formeln recht gut auf seine Formel $C_{54}H_{19}O_{31}$ für wasserfreie Gerbsäure zurückführen lassen, wenn man berücksichtigt, dass die analysirten Salze nicht völlig trocken waren. Den Angaben Strecker's treten andere namhafte Chemiker in so fern auf das Bestimmteste entgegen, als sie behaupten, die Gallengerbsäure und die ihr verwandten Gerbsäuren spalteten sich durch Einwirkung von Mineralsäuren nicht in Gallussäure und Zucker.

So namentlich zuerst Robiquet,*) welcher angiebt, dass sich bei Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure ein grosser Theil der ersteren zersetze und man höchstens die Hälfte des Gewichts der Gerbsäure an Gallussäure erhalte, während die übrige Gerbsäure zu einem amorphen schleimartigen Körper werde, der sich nicht mehr in Gallussäure umsetze.

W. Knop**) fand, dass 100 Theile Gerbsäure 95 Gallussäure lieferten und ausserdem andere Zersetzungsproducte, deren Gesamtmenge mit der Gallussäure der angewandten Quantität der Gerbsäure gleich käme. Er liess nämlich auf eine Lösung von 2 Theilen Gerbsäure in Wasser, eine Mischung von 1 — 2 Th. concentrirten wässrigen schwefelsauren Ammoniaks und 4 — 6 Th. concentrirten Salmiakgeistes einwirken, dampfte möglichst rasch bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs ein und erhielt eine krystallisirende Substanz und eine braune Flüssigkeit. Durch Umkrystallisiren gereinigt, zeigte es sich, dass die krystallisirte Substanz das Amid der Gallussäure, die Tanningenamsäure ($C_{42}H_{21}N_3O_{24}$) sei. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure verwandelte sie sich vollständig in Gallussäure.

Zu ganz ähnlichen Resultaten führten die Untersuchungen von Rochleder und Kawalier. — Kawalier suchte sich durch partielle Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung von officinellem Tannin mit Bleizuckerlösung und Zerlegung der Bleisalze mit Schwefelwasserstoff, Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Erhitzen und Eindampfen im Wasserstoffstrom, möglichst reinen Gerbstoff darzustellen. Die erste und dritte Fällung gaben, nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der Lösung in der beschriebenen Weise, Behandeln mit Salzsäure, bedeutende Mengen von Ellagsäure. Die zweite Portion wurde eben so zerlegt und dann die Lösung des Gerbstoffs mit einer Lösung von Brechweinstein, unter Zusatz von kohlen saurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelwas-

*) Journal pharmac. XXVI. 29.

**) Pharmaceut. Centralblatt. 1854 und 1855.

serstoff zerlegt, das Filtrat in einem Strom von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit und über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet. Nach mehrmaliger Auflösung und Filtration von einer sich beim Trocknen abscheidenden bräunlich gefärbten Substanz und Abdampfen im Vacuo erhielt Kawalier einen farblosen amorphen Rückstand, der bei Behandlung mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoff keine Ellagsäure gab. Neben Gallussäure entstand indessen eine kleine Menge Zucker und eine braune pulverige Materie.

Kawalier folgert aus seinen Untersuchungen, dass der Gallengerbstoff in möglichst reinem Zustande nur relativ kleine Mengen Zucker (4% vom Gewicht des Tannins) liefert und kein Glykosid sei, alsdann müssten nämlich bei der Spaltung des Gerbstoffs auf 11 Aeq. 1 Aeq. Zucker entstehen. Es würden sich also das Tannin und die Gallussäure etwa so gegenseitig verhalten, wie Dextrin und Traubenzucker und jenes durch Aufnahme von Wasser in Gallussäure verwandelt werden.

Wenn auch von allen übrigen Chemikern und Physiologen die Strecker'schen Angaben als richtig angenommen werden, so kann man doch bei einer unparteiischen Beurtheilung den Angaben von Robiquet, Knop und Kawalier eine Berücksichtigung nicht versagen. Man kann, so wie die Dinge jetzt liegen, eigentlich mit Recht sagen, dass die Frage über die chemische Constitution der Galläpfelgerbsäure noch eine mehr oder weniger offene ist.

Bei der Behandlung des Gerbstoffs mit Mineralsäuren fällt es namentlich auf, dass die Spaltung erst nach dauernder Einwirkung vor sich geht, während bei allen andern Glykosiden die Spaltung sehr leicht und rasch stattfindet. Es ist nicht unmöglich, dass sich neben dem Gerbstoff und aus demselben ein wirkliches Glykosid bilden kann, wie es wahrscheinlich auch aus andern Gerbstoffen der Fall ist.

Wenn die Gallengerbsäure kein Glykosid ist, so liesse sie sich betrachten als eine Digallussäure, nämlich ${}_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{10}$ — ${}_2\text{HO}=\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{O}_{18}$. — Die Analysen stimmen annähernd hiezu. Auch die Pflanzenphysiologen neigen sich zu der

Ansicht Strecker's hin und erblicken desshalb in den Gerbstoffen eine reichliche Quelle für Zuckerproduction in der Pflanze.

Galläpfelgerbstoff findet sich, ausser in den bereits angeführten Pflanzen, im Sumach (*Rhus coriaria*), in *Arbutus uva ursi*, in dem schwarzen Thee, in der Fruchtschale von *Caesalpinia coriaria*, *Dividivi*, in der Granatwurzelrinde u. v. a. Die Gerbstoffe dieser Pflanzen sollen sämmtlich bei ihrer Spaltung Gallussäure und Zucker geben.

Der Eichengerbstoff (von *Quercus pedunculata* und *Q. Robur*) ist eigentlich noch nicht so genau untersucht, dass man darüber sicher ist, ob er identisch mit der Galläpfelgerbsäure ist oder nicht. Stenhouse fand, dass er mit der Sumachgerbsäure identisch und sich wie diese in Gallussäure und Zucker bei Einwirkung von Mineralsäuren spalte. Eine nähere Untersuchung der Eichengerbsäure, als eines der für die Technik wichtigsten Gerbstoffes würde von grossem Werth sein.

Von eisengrünenden Gerbstoffen ist eine grössere Anzahl näher untersucht, als von eisenbläuenden. Die wichtigsten derselben will ich hier erwähnen. Alle eisengrünenden Gerbstoffe unterscheiden sich von den eisenbläuenden, ausser der Eisenreaction, wie bereits bemerkt, durch ihre Zersetzungsproducte in höherer Temperatur und bei Einwirkung von Mineralsäuren. Sie geben im letztern Falle keine Gallussäure, sondern jeder Gerbstoff zerfällt in der Regel in einen ihm eigenthümlichen Paarling und Zucker. Bei der trocknen Destillation geben sie wahrscheinlich alle Brenzcatechin (Oxyphensäure).

Genauer untersucht sind folgende:

- 1) Die Moringerberbsäure im Gelbholz (*Morus tinctoria*). Sie findet sich in der Mitte der grossen Gelbholzstücke in rothgelben Ablagerungen, aus denen man sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und zuletzt aus verdünnter Salzsäure, rein darstellt. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure bildet sich die Rufimorinsäure,

2) Die Kaffegerbsäure ($C_{14}H_8O_7$), in den Samen der Kaffeepflanze und im Paraguaythee enthalten.

Sie wurde von Rochleder und in neuester Zeit von Hlasiwetz untersucht. Ersterer stellte die obige Formel auf, die indessen noch der Bestätigung bedarf. Hlasiwetz*) bestätigt auch die Angabe von Rochleder, dass die Kaffegerbsäure Brenzcatechin giebt, welcher Angabe früher von Graham, Stenhouse und andern widersprochen wurde. Er zeigte ferner, dass sich bei Behandlung der Kaffegerbsäure mit verdünnter Kalilauge eine andere dreibasische Säure, die Kaffesäure ($C_{18}H_5O_8$) und eine Zuckerart ($C_{12}H_{12}O_{10}$) bilde. Hieraus schliesst Hlasiwetz, dass die Kaffegerbsäure auch ein Glykosid sei.

Beim Eindampfen mit Kalihydrat giebt sowohl die Kaffegerbsäure, als die Kaffesäure Protocatechusäure in grosser Menge.

3) Catechugerbsäure. Sie ist nur soweit bekannt, dass man weiss, dass sie im Catechu vorkommt. Es ist weder Berzelius noch Neubaur gelungen, sie rein darzustellen. Nach der Ansicht von Neubaur steht sie im umgekehrten Verhältniss zum Catechin, wie die Galläpfelgerbsäure zur Gallussäure. Die Catechugerbsäure soll sich nämlich aus dem Catechin und nicht dieses aus jener bilden. Eissfeldt hält sie für identisch mit dem Kinogerbstoff, welcher bei trockner Destillation auch Brenzcatechin giebt.

4) Chinagerbsäure zerfällt nach den Untersuchungen von Rembold beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Chinarothe, für welches er die Formel ($C_{56}H_{22}O_{28}$), Schwarz nach seinen Analysen $C_{56}H_{34}O_{30}$ und $C_{56}H_{32}O_{32}$ aufstellt, — und Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Hlasiwetz bemerkt zur Verschiedenheit der Resultate der Analysen von Schwarz und Rembold, dass man diese nicht in einem Mangel der Untersuchungen suchen dürfe, sondern es sei wahrscheinlicher, dass die Zusammensetzung von „Vegetationsbedingungen“

---

*) Sitzungsbericht der Wiener Academie. Bd. 55. Heft 1. S. 7. Jan. 1867.

der Wachstumsphasen der Pflanzen abhängen und demnach differiren könne. Vergleichende Untersuchungen der Rinden verschieden alter Bäume können hierüber Aufschluss geben.

Die Chinagerbsäure giebt beim Behandeln mit schmelzendem Kali neben einer humusartigen Substanz, Protocatechusäure.

5) Chinovagerbsäure verhält sich der Chinagerbsäure ganz ähnlich; sie spaltet sich bei Behandlung mit Säuren in Chinovarothe und Zucker und giebt beim Behandeln mit schmelzendem Kali, Protocatechusäure.

6) Ratanhiagerbsäure, von Grabowsky untersucht, zerlegt sich, mit Säuren behandelt, in ein rothes amorphes Harz (Ratanhiarothe $C_{52}H_{22}O_{22}?$) und Zucker. Mit Aetzkali in der Hitze behandelt, giebt sie Protocatechusäure und Phloroglycin.

7) Gerbsäure aus *Filix mas*. Maly hat aus *Filix mas* eine Gerbsäure durch Füllen des Decoctes mit Bleizucker und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen dargestellt.

Diese bildet eine amorphe, gelbbraune Masse, die viel Aehnlichkeit mit dem Chinagerbstoff hat. Bei Behandlung mit Säuren zerfällt sie auch in einen, dem Chinarothe ähnlichen, rothen, harzartigen Körper, das Filixrothe ($C_{32}H_{18}O_{24}$) und Zucker.

Mit schmelzendem Kalihydrat bildet sich Protocatechusäure und Phloroglycin.

8) Der Kastaniengerbstoff ist neuerdings von Rochleder untersucht worden; die wässrige Lösung desselben färbt Eisenoxydsalze grün, mit einer kleinen Menge Natron oder Ammoniaklösung versetzt, violett. Er fällt Leim, aber nicht Brechweinsteinlösung. Essigsäures Bleioxyd fällt ihn als blass rehfarbenes Pulver, der Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Wird eine wässrige Lösung des Gerbstoffs mit Salz- oder Schwefelsäure versetzt, bis auf 100° erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelkirschroth, es scheiden sich dunkelrothe Flocken ab, deren Menge sich beim Erkalten noch etwas vermehrt.

Rochleder berechnet für den reinen Gerbstoff die Formel: $C_{52}H_{24}O_{24}$.

Bei der Behandlung dieses Gerbstoffs mit verdünnten Säuren findet keine Zuckerbildung statt, der sich abscheidende rothe Körper bildet sich unter Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser. Für diesen Körper giebt Rochleder die Formel $C_{52}H_{22}O_{22}$ und $C_{52}H_{20}O_{20}$, es treten also 2 oder 4 Aeq. Wasser aus.

Durch Erhitzen bei Luftabschluss bildet sich das Anhydrit $C_{52}H_{22}O_{22}$, welches durch Kochen mit Wasser wieder in den Gerbstoff übergeht.

In Bezug auf den übrigen Inhalt dieser interessanten Untersuchung verweise ich auf die Originalarbeit.*)

Dieser Gerbstoff oder seine rothen Entwässerungsproducte geben mit schmelzendem Kali Protocatechusäure und Phloroglycin.

Aehnlich dem Kastaniengerbstoff scheint der neuerdings von Uloth**) aus *Acer striatum* dargestellte G. zu sein. Bei Behandlung mit Säuren scheidet sich auch ein amorpher, rother, harzartiger, in Alkohol löslicher, in Wasser unlöslicher Körper ab, ohne dass sich Zucker dabei bildet.

Ausser diesen Gerbstoffen sind noch eine Menge anderer eisengrünender Gerbstoffe beschrieben worden, so die Leditannsäure aus *Ledum palustre*, die Callutannsäure aus *Calluna vulgaris*, indessen sind die erhaltenen Resultate noch zu unsicher. Bekanntere Pflanzen, welche eisengrünenden Gerbstoff enthalten, sind Rheum- und Rumexarten, *Pyrus Malus*, *Vaccinium Myrtillus* und *V. Vitis Idaea*, *Cinnamomum*, *Aconitum*, viele Labiaten.

Ich will hier noch einige Mittheilungen über die neuesten Untersuchungen über den Gerbstoff machen, die ich bisher nicht einflechten konnte. Es betrifft dies theils speciell Gerbstoffe, theils Stoffe, die ihnen nahe stehen und höchst wahrscheinlich aus ihnen gebildet werden.

*) Sitzungsbericht der Wiener Academie. Novemberheft. 1866.

**) Flora. 1867. Nr. 72.

Hlasiwetz hat es durch seine schönen und geistreichen Untersuchungen mehr als wahrscheinlich gemacht, dass die Gerbstoffe zu den Glykosiden in sehr naher Beziehung stehen. Wie wir bereits oben besprochen haben, so liefern die Gerbstoffe bei ihrer Spaltung durch Mineralsäuren oder andere Agentien neben dem Zucker Paarlinge, die entweder Säuren oder amorphe, braune, harzartige Substanzen sind, welche mit schmelzendem Kali behandelt, entweder nur Protocatechusäure oder neben dieser Phloroglycin liefern. Hlasiwetz hat diese Verhältnisse übersichtlich in einer Tabelle zusammengestellt.

Galläpfelgerbsäure,	zerfällt in Zucker und Gallussäure
Granatgerbsäure	„ „ „ „ Ellagsäure
Kaffegerbsäure	„ „ „ „ Kaffesäure
Chinagerbsäure	„ „ „ „ Chinaroeth
Chinnovagerbsäure	„ „ „ „ Chinovaroeth
Filixgerbsäure	„ „ „ „ Filixroeth
Ratanhiagerbsäure	„ „ „ „ Ratanhiaroeth
Quercitrin	„ „ „ „ Quercetin
Rutin	„ „ „ „ Quercetin

Mit Kalihydrat oxydirt giebt:

Gallussäure:	Pyrogallussäure und Kohlensäure
Ellagsäure:	Gallussäure „ „
Kaffesäure:	Protocatechusäure „ Essigsäure
Chinaroeth:	„ „ „
Chinovaroeth:	„ „ „
Filixroeth:	„ „ Phloroglycin;
ebenso Ratanhiaroeth,	Quercetin, Maclurin, Luteolin,
Scoparin,	Catechin und Kastanienroeth.

Hlasiwetz betont namentlich, dass es durchaus noch nicht erwiesen sei, dass die Gerbstoffe wirklich Glykoside seien, dass es namentlich unwahrscheinlich sei, dass sie den Zucker eben so praeformirt oder vorbereitet enthielten, wie die Glykoside. Er meint, dass es sich in der Folge genauer beweisen lassen würde, dass parallel den eigentlichen Glykosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen gebe, die von

Dextrin oder Gummiarten abstammen; diese würden amorph sein, wie die Gerbstoffe, müssten aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien auch Zucker geben.

Wir können diesen Ansichten nicht versagen, dass sie geistreich und consequent sind, der Beweis wird sich bei der veränderlichen Natur der Kohlenhydrate allerdings schwer führen lassen.

Unter der Bezeichnung Phlobaphen hatten Stähelin und Hofstetter einen Bestandtheil der Rinde oder Borke von verschiedenen Bäumen beschrieben; er findet sich in *Pinus sylvestris*, *Betula alba*, der gelben Chinarinde und der Rinde von *Platanus acerifolia*.

Das Phlobaphen ist eine amorphe braunrothe Substanz, welche die Farbe der Pflanzentheile, in welchen sie vorkommt, bestimmt. Stähelin und Hofstetter stellen diese Substanz in der Weise dar, dass sie die mit Aether vom Wachs befreite Borke mit wässrigem Ammoniak ausziehen, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiren, wodurch sich rothbraune Flocken niederschlagen. Diese Flocken werden abfiltrirt und durch mehrmaliges Auflösen in Weingeist und Verdunsten der Lösung gereinigt. Stähelin und Hofstetter stellen nach ihren Analysen die Formel $C_{20}H_8O_8$ für wasserfreies und $C_{20}H_8O_8 + HO$ für wasserhaltiges Phlobaphen auf.

Aus ihren Zersetzungsproducten kann man auf eine Beziehung der Phlobaphene zu den Gerbstoffen schliessen; so geben z. B. die Chinaphlobaphene mit schmelzendem Aetzkali Protocatechusäure, ebenso wie das Chinarothe. Die Kenntniss dieser Stoffe ist noch zu beschränkt, um sich über ihre Entstehungsweise sowohl als über Beziehungen zu andern, ihnen nahe stehenden Substanzen, bestimmter auszusprechen. Unstreitig sind sie sowohl, wie die Gerbstoffe und deren Zersetzungsproducte, den Vegetationsperioden der Pflanzen durchaus unterworfen.

Es scheint mir hier der passende Ort, einige Bemerkungen Wigand's über die Beziehungen der Gerbstoffe zu

gewissen Farbstoffen, mitzutheilen, denn wenn dieselben auch ein mehr physiologisches Interesse haben, so stehen sie doch in einem engen Verhältniss mit den vorher Erwähnten.

Wigand*) fand, dass der Farbstoff der rothen tropischen Farbhölzer seinen Sitz in den Zellenmembranen des Holzes habe, diesem Farbstoff liegt ein farbloser Stoff zu Grunde, aus welchem er sich erst unter gewissen Einflüssen an der Luft erzeugt. Das frische Holz dieser Pflanzen, so wie unserer einheimischen Holzgewächse enthält in seinen Zellenmembranen einen an sich farblosen, durch Wasser und Alkohol ausziehbaren Stoff, der sich durch Salzsäure und Schwefelsäure violett und durch Ammoniak so wie an der Luft roth färbt. Wigand nennt diesen Stoff Cyanogen. Er verhält sich gegen Reagentien wie Gerbstoff und erscheint überhaupt als nahe verwandt mit diesem. So kommt er nur in gerbstoffhaltigen Pflanzen vor und hier nur in solchen Zellen, die ursprünglich Gerbstoff enthielten. Wigand glaubt, dass das Cyanogen aus einer Metamorphose des Gerbstoffs hervorgegangen sei.

Es scheint mir wahrscheinlich, dass mit diesem Stoff die Phlobaphene in näherer Beziehung stehen, dass sie vielleicht aus ihm hervorgegangen. Ob das Cyanogen wirklich ein Stoff ist, der für sich existirt, ob er nicht etwa ein Gemisch aus verschiedenen andern, leicht zersetzbaren Stoffen sei, ist eine weitere Frage.

3) Pflanzenphysiologische Untersuchungen über den Gerbstoff.

Es ist in dem Vorhergehenden schon mehrfach betont worden, dass die Gerbstoffe zu den Substanzen gehören, welche man in den höheren Gewächsen, namentlich den perennirenden und den Holzgewächsen am allgemeinsten verbreitet findet und es giebt in der That wenige derselben, welche nicht zu jeder Jahreszeit mehr oder weniger davon enthalten. Bei einjährigen Pflanzen ist sein Auftreten seltener; bei Dico-

---

*) Botan. Zeitung von Mohl und Schlechtendal. 1862. p. 122.

tyledonen häufiger als bei Monocotyledonen und bei diesen häufiger als bei Cryptogamen. So giebt es selbstverständlich auch bestimmte Pflanzenfamilien und Pflanzen, welche wenig oder keinen G. enthalten. Besonders reich an ihm sind die Cupuliferen und unter diesen besonders die Eiche, die Erle; ferner die Rosaceen und unter diesen besonders die Rose, die Accrineen, Ericineen, Sanguisorbeen, Leguminosen, Cassuvicen u. v. a. — Pflanzen, welche keinen, oder nur sehr wenig Gerbstoff enthalten, sind z. B. folgende: *Sambucus nigra*, *Robinia Pseudacacia*, *Gleditschia triacanthus*, *Morus alba*. Für diese Pflanzen kann ich die Angabe Sanio's *) bestätigen.

Die bisherigen pflanzenphysiologischen Studien über den Gerbstoff besitzen in der Beziehung einen gewissen Grad der Mangelhaftigkeit, dass sie sich einer Methode zur Nachweisung des Gerbstoffs bedienen, welche an und für sich zur Feststellung so wichtiger Fragen nicht ausreichend ist. Man hat sich damit begnügt alle Stoffe in der Pflanzenzelle für Gerbstoff zu halten, welche mit Eisensalzen blaue oder grüne Färbungen oder Niederschläge geben. Wer sich eingehender mit diesen Reactionen beschäftigt hat, der wird bald eingesehen haben, wie wenig diese oder ähnliche Reactionen ausreichend sein können. Uloth **) hat bereits in einer Notiz zu seiner Untersuchung: „Ueber Wachsbildung im Pflanzenreich“ richtig bemerkt, dass viele Glykoside, so wie salicylige Säure und Salicylsäure und deren Verbindungen mit Eisensalzen ganz täuschend ähnliche Färbungen und Fällungen geben, die natürlich alle für Gerbstoff mitgingen; es sei zwar wahrscheinlich, dass die Glykoside in directer Beziehung zum Gerbstoff ständen, es sei aber durchaus nicht anzunehmen, dass die Umwandlung des Gerbstoffs in Glykoside in einer und derselben Zelle vor sich gehe; im Gegentheil haben wir aus Allem, was wir von der Stoffmetamorphose wissen, anzunehmen, dass mit der Ortsveränderung und mit der Stoffwanderung, auch gleichzeitig eine Stoffänderung verbunden sei.

---

*) Sanio, Botanische Zeitung. 1863. p. 18.

**) Flora. 1867. Nr. 72.

Diesen Ansichten muss ich mich vollständig anschliessen. Man kann auf den qualitativen Werth solcher Reactionen nur sehr wenig Gewicht legen. Daher kommt es auch, dass sich die Angaben nur in den allgemeinsten Grenzen bewegen und dass sie, wenn man sie näher untersucht, mit den wenigen annähernd genauen quantitativen Bestimmungen, die man im Interesse der Technik angestellt hat, selten übereinstimmen. Darnach fällt das Maximum des Gerbstoffgehalts der Pflanzen in den Frühling und Sommer, das Minimum in den Winter; mit Bezug auf den Gehalt der einzelnen Zellen giebt man an, dass nur junge und lebenskräftige Zellen Gerbstoff enthalten, dass solche, welche sich nicht mehr theilen und sich verdicken, wenig oder keinen solchen mehr enthalten. Dies versteht sich eigentlich von selbst.

Der Gerbstoff findet sich in der Pflanzenzelle in der Regel im Inhalt gelöst. Die Membran enthält keinen Gerbstoff; beim Austrocknen der Pflanzentheile oder beim Einlegen derselben in Lösungsmittel, durchdringt er natürlich auch die Membran; dies ist indessen zufällig, giebt aber häufig und namentlich bei dünnwandigen Zellen Veranlassung zu Täuschungen. Nach neueren Untersuchungen von Hartig,*) die alle Beachtung verdienen, kommt der Gerbstoff in der Zelle in, dem Stärkemehl ähnlichen, Körnern vor. Vom Stärkemehl und Grünmehl (Chlorophyll) unterscheidet sich das Gerbmehl durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser und durch seine Reaction auf die Salze schwerer Metalle. Durch letzteres, so wie durch seine, dem Stärkemehl gleiche Reaction auf Jod unterscheidet es sich vom Klebermehl. Durch die mangelnde Fähigkeit der Farbenspeicherung ist es vom Zellkern und dessen körnigem Inhalt verschieden. Es ist entweder farblos (Leucotannin) oder wie das Grünmehl gefärbt (Chlorotannin), oder gelb (Xanthotannin), oder roth (Erythrotannin). Das körnige Gerbmehl fliesst häufig im Inhalt zu einer zusammenhängenden spröden Masse zusammen oder es geht in die Bildung einer sehr verdickten, secundären Zellen-

---

*) Botanische Zeitung. 1865. Nr. 7.

membran ein, oder es bildet einen, in Verbindung mit Kalk, krystallinischen Körper.

Diese Angaben Hartig's bedürfen noch der Bestätigung. Mir ist es nicht gelungen, den Gerbstoff so präcis in einer organisirten Form, wie der in Körnern, noch in amorphen Massen, noch als krystallinische Körper zu finden. Ich habe oft geglaubt, Gerbstoff in Körnern gefunden zu haben, überzeugte mich aber jedesmal, dass ich Stärkekörner sah, auf die sich der ausserordentlich zarte und copiöse Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd abgesetzt hatte.

Es scheint mir überhaupt, als wenn häufig Täuschungen durch die Reactionsmethode, deren man sich zur Nachweisung des Gerbstoffs bedient, herbeigeführt werden. Man behandelt zu diesem Zwecke in der Regel geeignete fertige Präparate, also Längs- und Querdurchschnitte mit der Lösung eines Eisenoxydsalzes (schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid) und betrachtet sie dann unter dem Mikroskop. Hierbei ist eine Täuschung in sofern möglich, als bei Objecten aus frischen so wie aus getrockneten Pflanzentheilen der Gerbstoff leicht die Zellenwandungen durchdringen kann, so wie dass auch die Gerbstofflösungen sich benachbarten Zellenpartien mittheilen können, die in der lebenden Pflanze in Wirklichkeit keinen enthalten.

Sanio empfiehlt eine recht zweckmässige Methode, bei welcher Täuschungen ziemlich vermieden werden. Er lässt die zu untersuchenden Pflanzentheile etwas austrocknen und legt sie in halbirtem Zustande in Stücken von passender Länge in die betreffenden Lösungen ein, lässt sie mehrere Tage in denselben liegen, lässt sie dann abtrocknen und fertigt hieraus geeignete Quer- und Längsschnitte an.

Recht gute Resultate habe ich durch folgende Modification obiger Methode erhalten. Ein Zweigstück von circa 4" Länge wird mit einem Ende etwa $\frac{1}{2}$ " tief in eine genau passende circa 3—4" lange Kautschukröhre eingepresst, so dass sie genau schliesst. Das andere Ende des Kautschukrohres verbindet man mit einem entsprechend weiten Glasrohr von mehren Fuss Länge, das Glasrohr füllt man mit

der Lösung des anzuwendenden Metallsalzes und hängt den kleinen Apparat so lange senkrecht auf, bis die untere freie Fläche des Zweiges gefärbt erscheint. Dann leert man das Glasrohr in ein Becherglas aus, nimmt das Zweigstück aus dem Kautschukrohr heraus, trocknet es und fertigt daraus geeignete Präparate an. Die angewandte Metallsalzlösung kann man natürlich wiederholt benutzen.

Zur Nachweisung des Gerbstoffs hat man die Salze verschiedener schwerer Metalle benutzt, vor allen namentlich Eisenoxydsalze, welche, wie bekannt, mit Gerbsäure blauschwarze und grüne Färbungen und Niederschläge geben. Die Eisensalze haben den Nachtheil, dass der Niederschlag in überschüssiger saurer Lösung mehr oder weniger löslich ist, indessen kann man bei einiger Vorsicht mit einer neutralen Lösung zuverlässige Resultate erhalten. Ich habe mir eine solche aus trockenem schwefelsauren Eisenoxyd bereitet, indem ich 1 Theil Salz in 50 Theilen Wasser löste und die Lösung so lange mit Aetzammoniak versetzte, bis ein schwacher Niederschlag von Eisenoxydhydrat entstanden war; darauf filtrirte ich die Lösung klar ab. Ganz gut ist auch die von Sanio empfohlene Lösung von saurem chromsauren Kali, mit welcher der Gerbstoff eine unlösliche braune Verbindung eingeht. Die Reaction des Chlorzinkoxyds, die in einem rosenrothen Niederschlag besteht, lässt sich in dieser Weise nicht anwenden, eben so wenig salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd, welches eine rosenrothe Färbung giebt; noch weniger alkalische Lösungen. Diese drei letzteren Reagentien eignen sich besser bei mikroskopischen Präparaten.

Von neueren Untersuchungen in pflanzenphysiologischem Interesse sind die von Wigand am eingehendsten. Wigand*) giebt in 8 Sätzen seine Ansichten über den Gerbstoff kund, von denen der wesentlichste Inhalt folgender ist. Zunächst erwähnt er das Bekannte über das allgemeine Vorkommen des Gerbstoffs; es gebe kein Organ bei der einen oder andern Pflanzenart, welches nicht mit Gerbstoffgehalt

---

*) Botanische Zeitung. 1862. p. 121 und 200.

vorkäme, keines der verschiedenen Gewebe sei ein für allemal gerbstofffrei, jedoch so, dass die lebendigsten Gewebe des Pflanzenkörpers vorzugsweise als der Sitz des Gerbstoffs erscheinen.

In Bezug auf Gerbstoffgehalt unterscheidet Wigand a) solche, welche überhaupt niemals Gerbstoff enthalten, b) solche, in denen derselbe zu einer gewissen Zeit für immer verschwindet, c) solche, in welchen der Gerbstoff stationär ist (z. B. die Epidermiszellen, gewisse Zellen der primären Rindenschicht etc.) dann solche, in denen der Gerbstoff im Laufe des Jahres periodisch ab- und zunimmt, verschwindet und wieder auftritt (z. B. Bast und Holz).

Das Maximum erreicht der Gerbstoff im Frühjahr und Sommer, das Minimum im Winter. Die Gerbstofferzeugung steht im Zusammenhange mit der grössten Intensität des Zellenlebens.

In Bezug auf die Geschichte des Gerbstoffs will ich hier nur folgendes aus Wigand's Arbeit mittheilen, da das Uebrige über diesen Gegenstand bereits bekannt ist.

Der, bei der Entwicklung des Jahrestriebes auftretende Gerbstoffgehalt erreicht alsbald sein Maximum und dieses erhält sich in dem obern Theile des Jahrestriebes, soweit derselbe im Wachsen begriffen ist; nach unten hin nimmt der Gerbstoff in dem Verhältniss ab, wie die Internodien sich zu strecken aufhören. Nach Beendigung des Längenwachstums, etwa im Juni, tritt ein gewisses Minimum des Gerbstoffgehaltes ein, welches für die ganze Länge des Jahrestriebes und im Allgemeinen auch für alle Jahrestriebe eines Sprosses und für alle Sprossen eines Individuums gleichmässig ist.

Für jede einzelne Pflanzenspecies biete die Erzeugung des Gerbstoffs ein eigenthümliches Gepräge dar, indem sowohl die Zu- als Abnahme desselben individuellen Schwankungen unterworfen seien. Das Fruchtfleisch unreifer Früchte enthalte viel Gerbstoff und da dieser beim Reifen ab- und der Zuckergehalt in diesem Verhältniss zunehme, so sei es wahrscheinlich, dass hier ein directer Uebergang des Gerbstoffs in Zucker stattfinde.

Aus dem Vorkommen des Gerbstoffs und des Stärkemehls, die, wo sie in einer Pflanze auftreten, nicht nur in denselben Geweben, sondern auch in denselben Zellen sich finden, und aus dem bestimmten Wechselverhältniss, in dem sich beide Stoffe alsdann vertreten, zieht Wigand den Schluss, dass beide in einer bestimmten Beziehung zu einander hinsichtlich ihrer gegenseitigen Entwicklung stehen.

Wigand folgert ferner aus seinen Sätzen: „dass der Gerbstoff einen wesentlichen Factor im chemischen Process des Pflanzenlebens bilde und zwar physiologisch als ein Glied der Kohlhydrate erscheine.“

Man vermisst bei den Angaben Wigand's jeden analytischen Beleg, namentlich über die temporären Quantitäten des in den Pflanzentheilen vorhandenen Gerbstoffs, auf welchen man doch eigentlich nur solche Folgerungen, wie sie Wigand ausspricht, gründen kann. Gründeten sie sich aber auf quantitative Bestimmungen, so hätte dies Wigand unstreitig mitgetheilt. Schätzungen, auf die mehr oder weniger directe Färbung mit Eisenoxydsalzen oder mit andern Reagentien sind unmassgeblich und die daraus gezogenen Consequenzen unhaltbar. Jeder, der sich mit ähnlichen Arbeiten beschäftigt hat, wird wissen, wie schwer es ist, aus der Färbung einer gerbstoffhaltigen Zelle einen Schluss auf die Quantität des Gerbstoffs zu ziehen.

Sachs*) hat bereits richtig bemerkt, dass die Behauptung Wigand's, als bilde sich das Stärkemehl aus dem Gerbstoff, geradezu unrichtig sei, indem in Samen, welche grosse Mengen Stärke enthalten, sich kein Gerbstoff finde und dieser auch erst dann auftrete, sobald der Keimungsprocess beginne. Von der Richtigkeit dieser Angaben habe ich mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Man kann eigentlich hiernach viel eher annehmen, dass sich der Gerbstoff aus dem Stärkemehl entwickle.

Sachs hat bei seinen Untersuchungen über die Keimung verschiedener Pflanzen**) (der Schminkbohne, der Mandel)

*) Sachs, Experimentalphysiologie 1866. p. 361.

**) Sitzungsberichte der Wiener Academie. 1859. p. 23 u. w.

gefunden, dass sich bei diesen Samen im reifen, trocknen Zustande gar kein Gerbstoff vorfindet. Bald nach der Keimung trete Gerbstoff in einem gewissen Zellsystem auf. Sachs spricht von einem „streng charakterisirten Gerbstoffsystem,“ welches er namentlich bei *Phaseolus multiflorus* und *Dolichos Loblab* beobachtet haben will. In dem Maasse, als sich die Gefässbündel innerhalb der Cotyledonen umbilden und Spiralgefässe auftreten, kommen bei den genannten Pflanzen auch die Gerbstoffzellenreihen zur Ausbildung. Sachs schliesst aus seinen Beobachtungen, dass der Gerbstoff bei der Keimung eine wichtige physiologische Rolle spiele. Worin diese bestehen soll, verschweigt uns Sachs.

Pettenkofer zieht aus seinen Untersuchungen*) den Schluss, dass der Gerbstoff wahrscheinlich in enger Beziehung zur Holzbildung stehe, weil derselbe meist in perennirenden, holzbildenden Pflanzen vorkomme, weniger in einjährigen. Wir können dieser Ansicht nicht beipflichten, weil das Vorkommen irgend eines Stoffes in einer Holzpflanze und nicht in einer andern, die Folgerung nicht nach sich ziehen kann, dass er in jener in Beziehung zur Holzbildung stehe; es würde dies zu vielen Inconsequenzen führen. Wir werden Gelegenheit nehmen, hierauf zurück zu kommen. Ausserdem hat noch Wiessner in seiner Arbeit über Harzbildung interessante Mittheilungen über das Verhalten des Gerbstoffs bei der Harzmetamorphose gemacht. Wiessner bemerkt ganz richtig, dass keine Thatsache vorliege, welche darauf schliessen lasse, dass alles Harz aus ätherischem Oele entstehe, nachdem Wigand auf Grund eigner und von Karsten angestellter Beobachtungen behauptet hatte, dass die in den Balsamen vorkommenden ätherischen Oele andern Ursprungs als die Harze seien; erstere entstünden in kleinen, in Zellen eingeschlossenen Bläschen, aus denen sie durch Verflüssigung der Bläschenmembran heraus treten und sich mit dem, durch Desorganisation der Zellenmembran entstehenden Harz mengten.

---

*) Neues Repertorium Pharm. III. Heft 4.

Ferner geht nach Wigand und Karsten die Wand der Holzzellen in Harz über und nach den Angaben von Wiessner soll der Gerbstoff den Uebergang von der Cellulose zum Harz vermitteln.

Wir müssen diese Annahmen näherer Prüfung unterwerfen.

Wenn man die Frage über die Entwicklung des Gerbstoffes und seine physiologische Bedeutung zu beantworten im Stande sein will, so ist es zuerst nöthig, experimentell und quantitativ festzustellen, wie der Gerbstoffgehalt je nach den verschiedenen Vegetationsperioden ab- und zunimmt und wie dies im Verhältniss zu andern Substanzen, die im Zelleninhalt enthalten sind, geschieht. Solche Untersuchungen sind mit viel mehr Schwierigkeiten verbunden, als wenn man etwa die Entwicklung einer Zelle oder Zellschicht verfolgt oder als wenn man sogen. mikroskopische Untersuchungen anstellt; dort handelt es sich bei jedem einzelnen Versuch um eine oft mühsame, zeitraubende, mit der Wage angestellte Analyse, die die aufmerksamste Arbeit in Anspruch nimmt, hier höchstens um ein gut gelungenes Präparat.

Indessen ist nur auf diesem Wege ein sicheres Resultat zu erwarten.

In dem Folgenden habe ich mir zur Aufgabe gestellt, die Entwicklung des Gerbstoffs in der Eiche quantitativ und zwar getrennt, sowohl in der Rinde als auch im Holze zu bestimmen. Nach dem bisher Bekannten scheint es mir fest zu stehen, dass zu allen Zeiten die Rinde mehr Gerbstoff enthalte als das Holz, von welchem einzelne Zellsysteme zu gewissen Zeiten wenig, andere keinen Gerbstoff enthalten. Es lässt sich aus den erhaltenen Resultaten möglicherweise auch ermitteln, wie der Gerbstoff eigentlich gebildet werde.

Bis jetzt sind die Ansichten in dieser Beziehung sehr auseinander weichend. Einzelne Physiologen glauben, der Gerbstoff werde direct aus, durch die Wurzelthätigkeit in die Pflanze gelangten, elementaren Stoffen gebildet, andere, er entstehe aus den reservirten Kohlehydraten, gleichsam als

Uebergang aus dem unlöslichen in den löslichen Zustand und umgekehrt diene der Gerbstoff wieder als Reservestoff zur Bildung der Kohlehydrate, namentlich des Stärkemehls. Eine dritte Ansicht ist die, dass der Gerbstoff bei der Umwandlung der Fette und Kohlehydrate sich bilde und weiteren Veränderungen im Stoffwechsel der Pflanzen unterworfen sei, dass er also gewissermaassen ein Uebergangsstadium zur rückbildenden Metamorphose bilde.

Zunächst habe ich mir durch mikroskopische Beobachtungen ein Bild über die Vertheilung des Gerbstoffs zu machen gesucht. Dabei bin ich, wie folgt, verfahren.

Die Holzstücke wurden mittelst des oben beschriebenen kleinen Apparates mit Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd, saurem chromsauren Kali und salpetersaurem Quecksilberoxyd imprägnirt, selbstverständlich mit jedem Salz ein Holzstück; dieselben dann einige Tage zum Trocknen hingelegt und dann die Präparate daraus angefertigt.

In der Eiche findet sich der Gerbstoff das ganze Jahr hindurch in grosser Menge und zwar mehr oder weniger zu jeder Zeit in denselben Zellen und Zellensystemen.

So findet er sich im Herbst und Winter, wenn alle Vegetation ruht, in den Markzellen und in der Markscheide; im Holz, im Holzparenchym und in den Holzmarkstrahlen, in beiden jedoch in bedeutend geringerer Menge als im Sommer; kein Gerbstoff ist in den Holzzellen enthalten. Die Cambialzellen sind frei davon und nur die das Cambium durchsetzenden Markstrahlen enthalten Gerbstoff. Die Bastschicht ist reich daran im Parenchym und in den Markstrahlen; frei sind die Krystalldrusen führenden Parenchymzellen und die Bastzellen. Die grüne zellige Rindenschicht enthält in dem Parenchym grosse Mengen Gerbstoff, ebenfalls mit Ausnahme der Zellen, welche Krystalle enthalten. Die Korkschicht enthält ebenfalls eine Substanz, welche sich mit Eisensalzen, wie Gerbstoff, färbt, die aber mehr aus Phlobaphen zu bestehen scheint, als aus einem Gerbstoff. — Während des Sommers enthalten genau dieselben Zellen Gerbstoff, nur in offenbar weit grösserer Menge; ja während der grössten Saftfülle

enthalten sogar die Holzzellen der jüngeren Jahresschichten Gerbstoff. Im Allgemeinen enthalten auch jetzt die Zellen des Holzes weit weniger Gerbstoff als die Rinde.

Bevor ich nun zur Mittheilung meiner quantitativen Resultate über den Gerbstoffgehalt der Eiche übergehe, will ich vorher die Methoden kurz beschreiben, nach denen es möglich ist, genaue Bestimmungen des Gerbstoffgehaltes zu erzielen.

Man hat sich im Interesse der Technik von jeher bemüht, Methoden zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffgehaltes pflanzlicher Gerbmateriale zu ermitteln. Nur wenige derselben sind der Art, dass man wirklich genaue Resultate davon erwarten kann; da nur solche für unsere Zwecke maassgebend sein können, will ich hier nur zwei der besten Methoden kurz beschreiben, nämlich:

1) Die Methode von Hammer.

Hammer hat vorgeschlagen, den Gerbstoff dadurch zu bestimmen, dass man das specifische Gewicht der gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten bestimmt, dann den Gerbstoff aus denselben auf eine Weise entfernt, durch die die sonstigen Eigenschaften der Flüssigkeit nicht alterirt werden; hierauf wird das specifische Gewicht nochmals bestimmt und aus der Differenz nach der von Hammer ermittelten Tabelle der Gehalt an Gerbstoff berechnet.

Man führt die Operation in folgender Weise, die auch ich befolgt habe, aus.

25 Gramme Eichenrinde oder Holz werden fein geschnitten und zweimal mit soviel dem Kochen nahen Wasser ausgezogen, dass die rückständigen Flüssigkeiten zusammen ungefähr 250 Gramme betragen, die Flüssigkeit wird nun durch Leinwand filtrirt und das specifische Gewicht entweder mit dem Pyknometer oder einem genauen Aräometer bestimmt und notirt. Nun wägt man eine hinreichende Menge der Flüssigkeit, am besten eine runde Anzahl von Grammen ab und versetzt sie mit der vierfachen Menge angefeuchteten thierischen Hautpulvers. Dieses letztere kann man sich auf folgende Weise bereiten: Man nimmt ein Stück thierische

Haut, welche in Kalkmilch eingeweicht, darnach durch Schaben von den Haaren entblösst worden war (sogen. Blösse), die man übrigens in diesem Zustande aus jeder Gerberei erhalten kann, spannt dann die Haut auf ein Brett auf und lässt sie an der Luft rasch trocknen; sobald sie hinlänglich spröde geworden ist, wird sie durch eine Raspel in ein möglichst feines Pulver verwandelt, welches man in einer gut verschlossenen trocknen Flasche aufbewahrt.

Die mit dem Hautpulver versetzte Flüssigkeit wird nun eine Zeit hindurch unter öfterem Durchschütteln digerirt, hierauf wieder durch Leinwand filtrirt und das specifische Gewicht bestimmt.

Zur Berechnung des Gerbstoffgehalts zieht man alsdann die für die specifischen Gewichte gefundenen Zahlen von einander ab, zählt zu der Differenz die Zahl 1 und sucht dann für den erhaltenen Werth in der Tabelle die entsprechenden Gerbstoffprocente.

Die von Hammer aufgestellte Tabelle liefert folgende Zahlen, sie reicht bis zu 10% Gerbstoffgehalt und ist von Procent zu Procent in 10 Theile getheilt.

Procente an Gerbstoff.	Spec. Gew. bei 15° C.	Procente an Gerbstoff.	Spec. Gew. bei 15° C.
0,0	1,0000	1,5	1,0060
0,1	1,0004	1,6	1,0064
0,2	1,0008	1,7	1,0068
0,3	1,0012	1,8	1,0072
0,4	1,0016	1,9	1,0076
0,5	1,0020	2,0	1,0080
0,6	1,0024	3,0	1,0120
0,7	1,0028	4,0	1,0160
0,8	1,0032	5,0	1,0201
0,9	1,0036	6,0	1,0242
1,0	1,0040	7,0	1,0283
1,1	1,0044	8,0	1,0325
1,2	1,0048	9,0	1,0367
1,3	1,0052	10,0	1,0409
1,4	1,0056		

Bei allen Bestimmungen nach der Hammer'schen Methode hat man besonders darauf zu achten, dass die Temperatur von 15° genau eingehalten wird.

Diese Methode ist diejenige, welche allen Anforderungen auf Genauigkeit am meisten entspricht, und die Principien, auf die sie sich stützt, sind in jeder Beziehung richtig. Die Bestimmungen nach ihr fallen der Wirklichkeit am nächsten aus.

Um mich von der Richtigkeit der Tabelle zu überzeugen, habe ich folgende Versuche angestellt:

1) 1 Grm. Galläpfelgerbsäure in 100 Grm. Wasser gelöst hatte ein spec. Gew. von genau 1,0040. Nachdem der Gerbstoff durch 4 Grm. Hautpulver entfernt worden war, gab die Lösung ein spec. Gew. von 1,0000. Nimmt man also das spec. Gew. der Gerbstofflösung = 1,0040

zieht das der gefällten Flüssigkeit = 1,0000 davon ab und

$$= 0,0040$$

addirt 1 hinzu . . . . . + 1,

so erhält man . . . . . $1,0040 = 1\%$ Gerbstoff.

2) 1,7 Gr. Gerbstoff in 100 Grm. Wasser gelöst, zeigte mit dem Pyknometer bestimmt, ein spec. Gew. von 1,00689. Die Flüssigkeit nach dem Ausfällen mit Hautpulver = 1,0000. Differenz = $0,00689 + 1 = 1,00689$, entsprechend $1,67\%$ Gerbstoff.

3) 2,37 Grm. Gerbstoff in 100 Grm. Wasser gelöst, gab 1,0094 spec. Gew., das spec. Gew. der ausgefällten Lösung = 1,0000, Differenz = $0,0094 + 1 = 1,00944 = 2,36\%$ Gerbstoff.

Diese Resultate zeigen zur Genüge, dass die Bestimmungen nach dieser Methode genau ausfallen.

2) Die Methode von Löwenthal.

Diese Methode ist eigentlich eine Verbesserung eines von Monier vorgeschlagenen Verfahrens, welches darin

besteht, dass man die Gerbsäure mit übermangansaurem Kali titirt.

Es findet hierbei eine Oxydation derselben und eine Reduction des übermangansauren Kali's statt, welche mit einer Farbenveränderung verbunden ist; es sollte so lange von der Lösung jenes Salzes zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit röthlich gefärbt sei. Wenn auch diese Voraussetzungen richtig sind, so lässt sich doch der Endpunkt der Reaction nicht genau bestimmen, da der Farbenwechsel nicht genau zu erkennen ist.

Löwenthal hat diese Methode dadurch zu verbessern gesucht, dass er eine Lösung von schwefelsaurem Indigo oder auch Indigocarmin von bestimmtem Gehalt zu der zu titirenden Gerbstofflösung zusetzte. Wird eine so gemischte Flüssigkeit mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, so wird mit dem Gerbstoff gleichzeitig der Indigo oxydirt und entfärbt und zwar genau so, dass mit der letzten Spur Indigo auch aller Gerbstoff zersetzt ist. Die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit zeigt die Beendigung der Reaction an.

Die Rechnung hierbei ist sehr einfach. Man stellt die Lösung des übermangansauren Kali's auf eine Gerbstofflösung von bestimmtem Gehalt, ebenso auch eine Indigolösung von bestimmtem Gehalt. Will man den Gerbstoffgehalt einer Flüssigkeit hiernach bestimmen, so setzt man eine runde Zahl Cubikcentimeter Indigolösung zu, mischt die Flüssigkeiten und titirt. Den Verbrauch an übermangansaurem Kali notirt man. Man hat zur Oxydation des Gerbstoffes + Indigo die notirte Menge übermangansauren Kali's nöthig, zieht dann von dieser die Menge übermangansauren Kali's ab, welche zur Oxydation des Indigo's nöthig war, und berechnet aus dem Rest des verbrauchten Salzes den Gehalt an Gerbstoff.

10 Cubikcentimeter einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit wurden mit 10 CC. Indigolösung gemischt und mit übermangansaurem Kali titirt. Es sind hierzu 35,12 CC. nöthig.

Vorher wurde durch Titrirung gefunden, dass zur Oxydation von 10 CC. einer Gerbstofflösung, welche 3,2 Grm. Tannin im Litre enthielt, 22,26 CC. und zu 10 CC. Indigocarminlösung 12,86 CC. übermangansaures Kali erforderlich waren; es berechnet sich also der Gerbstoffgehalt wie folgt:

$$\begin{array}{rcl} 35,12 \text{ CC. übermangansaures Kali} & = & \text{Indigo} + \text{Gerbstoff} \\ 12,86 \text{ CC.} & \text{,,} & \text{,,} = \text{Indigo} \end{array}$$

$$22,26 \text{ CC. übermangansaures Kali} = 10 \text{ CC. Gerbstofflösung.}$$

Da also 22,26 CC. übermangansaures Kali = 10 CC. Gerbstofflösung, welche 0,032 Grm. Tannin enthalten, sind, so entsprechen 100 CC. jenes = 0,1437 Grm. Tannin.

Ich habe diese Methode, die sich, wenn man die betreffenden Flüssigkeiten bereitet hat, durch ihre schnelle Ausführbarkeit besonders qualificirt, zu verschiedenen Bestimmungen neben der Hammer'schen benutzt und gefunden, dass die Resultate im Verhältniss zu jener brauchbar sind; in der Regel fallen sie etwas höher aus.

Da, wo ich bei meinen Gerbstoffbestimmungen die Löwenthal'sche Methode benutzt habe, werde ich die nach derselben erhaltenen Werthe mit einem * bezeichnen. Die in der folgenden Tabelle ausgeführten Analysen sind, wie schon gesagt, im Verlaufe eines Jahres mit Eichen vorgenommen von zwei Standorten, die in Bezug auf den Boden variiren; der eine hat einen guten humusreichen Boden, der andere einen schlechten, magern Sandboden. Zur Untersuchung wurden 15 — 20 jährige Stämmchen genommen und von diesen jedesmal stärkere und dünnere Zweigstücke verwendet. Die Rinde wurde sorgfältig vom Holz getrennt und in beiden gesondert, der Gerbstoff bestimmt.

Datum an welchem die Eichen abge- schnitten wurden.		Gehalt an Gerbstoff in Procenten. Humusboden.		Gehalt an Gerbstoff in Procenten Sandboden.	
		Rinde.	Holz.	Rinde.	Holz.
1866	8. Juni	16,10	3,44	12,55*	3,57
	17. „	15,21	4,09	11,82	3,99
	28. „	17,00	3,00	14,00	4,00*
	5. Juli	15,18	5,27	14,13	2,52
	20. „	14,87	4,22	11,10*	1,72
	1. August	10,18	2,73	11,10	1,89
	15. „	11,10	3,25	8,27	3,10
	1. Septbr.	9,72	4,10	9,13	2,11
	8. „	8,10*	4,19*	7,33	1,10
	15. „	9,29	2,12	—	—
	1. October	10,13	1,00	8,22	1,75
	15. „	8,27	2,25	8,54	2,09
	1. Novmbr.	7,32	1,44	—	—
	1. Decmbr.	8,55	2,48	6,31	—
1867	5. Januar	6,20	1,32	8,12	0,97
	5. Februar	5,18	1,90	6,75	3,22
	20. „	7,81	2,45	5,20	1,88
	6. März	4,12	1,20	6,81	0,92
	25. „	8,72	2,72	7,10	2,74
	10. April	5,31	1,09	6,20	2,20
	20. „	6,10	2,53	6,21	1,99
	30. „	8,07*	2,00*	5,32	1,12
	5. Mai	10,18	3,20	8,00	2,27
	15. „	12,79*	2,18*	9,78	3,29*
	23. „	14,11	3,55	10,53	3,12
	30. „	14,98	4,02*	9,11	2,20

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass allerdings das Minimum des Gerbstoffgehaltes in den Winter, das Maximum in den Sommer fällt, und zwar kurz nach dem Eintritt des ersten Saftes, während der stärksten Wachstumsintensität. Man könnte nach der Tabelle recht gut 4 Perioden in Bezug auf den Gerbstoffgehalt annehmen, nämlich: 1) vom 1. Januar bis zum 1. Mai, 2) vom 1. Mai bis zum 20. Juli, 3) vom 20. Juli bis zum 1. October und 4) vom 1. October bis zum 1. Januar.

Eichen, welche auf besserem Boden gewachsen, scheinen mehr Gerbstoff zu enthalten als solche von schlechtem Boden.

Die Rinde enthält bei weitem mehr Gerbstoff als das Holz.

Nachdem wir in dem Vorhergehenden das Wesentlichste über die bisherigen Untersuchungen über den Gerbstoff zusammengestellt haben, ist es uns vielleicht eher möglich, Schlüsse über die physiologische Bedeutung des Gerbstoffs zu ziehen.

Es sind wohl zunächst zwei Fragen, die zu beantworten sind, ob nämlich der Gerbstoff eine ähnliche Rolle spielt wie die Kohlehydrate im Ernährungsprocess der Pflanzen oder ob er als Nebenproduct bei der Metamorphose anderer Stoffe entstanden ist. Wir haben gesehen, dass die Beobachtungen über die Gerbstoffe noch in verschiedener Beziehung lücken- und mangelhaft sind; es liegt namentlich die Möglichkeit vor, dass man häufig Zersetzungsproducte des Gerbstoffs für diesen selbst gehalten hat, da die mikrochemische Analyse noch nicht zu einer solchen Vollkommenheit gelangt ist, dass keine Täuschungen dabei möglich wären; wie schon mehrfach erwähnt, hat man sich mit den Färbungen, welche der Zellinhalt mit Metallsalzen erleidet, befriedigt.

Nach den Untersuchungen von Sachs tritt im Samen, welcher vor der Keimung keinen Gerbstoff enthalten, dieser mit der ersten Regung der Stoffmetamorphose in eigenen Zellensystemen auf; wir haben aus unseren eigenen Untersuchungen gesehen, dass der Gerbstoffgehalt der Eiche in der That sein Maximum erreicht, in der Zeit, in welcher die Lebensthätigkeit am stärksten ist, mit ihr beginnend und mit

ihr abnehmend. Fast genau mit dem Gerbstoffgehalt wechselt der des Stärkemehls und zwar in denselben Zellen und zu denselben Zeiten; der Stärkemehlgehalt erreicht aber sein Maximum im Winter und sein Minimum im Sommer. Wigand sieht sich desshalb zu der Annahme veranlasst, dass beide Stoffe in directer Beziehung zu einander ständen, dass einer die Bildung des andern vermittele und dass beide als Reserve- und Nährstoffe zu betrachten seien.

Wir sind der Ansicht, dass sich diese Verhältnisse auch anders deuten lassen und werden dies in Folgendem darzulegen suchen.

Im Herbst beginnen sich gewisse Zellengruppen mit Stärkemehl zu füllen, welches in denselben den Winter über ruhig liegen bleibt und der Pflanze im Frühjahr als Reservenahrung dient, bis alle Organe, namentlich die Blätter, so weit entwickelt sind, dass sie die durch die Wurzel zu assimilirenden und zugeführten elementaren Nährstoffe verarbeiten kann. Wenn im Frühjahr die Lebensthätigkeit der Zelle beginnt, so ist die nächste wahrnehmbare Folge die, dass sich die in grosser Menge in den Zellen aufgespeicherte Stärke löst. Man nimmt in der Regel an, dass sich die Stärke hierbei in Dextrin und Zucker verwandle und durch gewisse Zellenpartieen des Holzes fortgeleitet und zur Bildung von Cellulose, als welche sie sich theils in bereits vorhandenen Zellen niederschlage, theils zur Neubildung von Zellen verwendet werde. Diese Annahme gründet sich darauf, dass das Stärkemehl nur unter Umwandlung in Dextrin und Zucker in Lösung gehe, so wie wir es in unsern Apparaten beobachten und es hat allerdings viel Wahrscheinlichkeit für sich, dass dieser Process somit auch in der Zelle in derselben Weise verlaufe, um so mehr, als wir zur Zeit der Saftfülle grosse Mengen von Zucker und kein Stärkemehl in den Zellen der saftführenden Gewebe finden.

Eine andere Frage ist es, ob die Umwandlung des Zuckers in Cellulose ohne Weiteres vor sich gehen kann.

Es ist bekannt, dass ein Körper um so leichter zersetzt wird, dass sich seine Atome um so leichter unter einander,

oder unter Austritt einer gewissen Anzahl Atome anders gruppieren, je grösser die Anzahl seiner Atome ist.

Der Zucker ist eine solche Verbindung von hoher Atomzahl, die im gelösten Zustande, wenn ihre Atome durch andere Substanzen (Hefe etc.) in Bewegung gesetzt werden, leicht zersetzt wird.

Neben dem Zucker haben wir ausserdem in der Zelle eine grosse Menge anderer Kohlehydrate, Fette, eiweissartige Substanzen, deren Atome sich während der Thätigkeit der Zelle anders gruppieren.

Die neugebildeten Stoffe sind theils solche, welche zum Wachsthum und Neubildung der Zelle erforderlich sind, theils solche, welche gleichsam als Nebenproducte des Stoffwechsels abfallen, in den Zellen mit fortgeführt, in der Pflanze einen Kreislauf machen, und während dieses mehr oder weniger zersetzt und verändert werden.

Es scheint mir die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass der Gerbstoff als Nebenproduct bei einem solchen Process sich bilde.

Hierfür sprechen verschiedene Umstände:

Sobald die Lebensthätigkeit der Pflanze im Frühjahr beginnt, sobald sich die Stärke löst, tritt bald nachher Gerbstoff auf und vermehrt sich in dem Verhältniss wie die Wachstumsintensität der Pflanze zunimmt. Im Herbst und Winter, wenn die Thätigkeit der Pflanze nachlässt oder ganz aufhört, nimmt auch die Production des Gerbstoffes ab.

Man hat sich zu der Annahme, dass der Gerbstoff eine den Kohlehydraten ähnliche Rolle spiele, offenbar dadurch verleiten lassen, dass man die Resultate der Untersuchungen von Strecker adoptirt und darnach angenommen hat, dass die Umwandlung des Gerbstoffes in Gallussäure und Zucker auch in der Zelle vor sich gehe.

Die Untersuchungen von Robiquet, Knop, Rochleder und Kawalier lehren aber mit nicht geringer Wahrscheinlichkeit, dass die Bildung der Gallussäure nicht aus einer Spaltung der Gerbsäure, sondern aus einer durch

Wasseraufnahme bewirkten Zersetzung herzuweisen sei und dass die Zuckerbildung, welche wir in unseren Apparaten bei dieser Gelegenheit beobachten, ein begleitender Umstand sei und aus einer dem Gerbstoff beigemischten fremdartigen Substanz gebildet werde. Der Gerbstoff ist an und für sich ein so leicht zersetzbarer Körper, er hat namentlich eine so grosse Begierde Sauerstoff aufzunehmen, der ihm ja in den Pflanzenzellen in hinreichender Menge geboten wird, und umgekehrt findet die Spaltung in Gallussäure und Zucker relativ sehr schwer statt, dass wohl anzunehmen ist, dass der erste Process auch in der Zelle leichter als der zweite vor sich gehe.

Der Gerbstoff liefert, wie Magnus richtig bemerkt, das Material zu gewissen Farbstoffen; diese scheinen aus dem Gerbstoff zunächst durch Einwirkung des Lichtes und des atmosphärischen Sauerstoffs sowohl, wie des in der Pflanze selbst, durch die in ihr vorgehenden chemischen Processe erzeugten Sauerstoffs, hervorzugehen.

Dabei findet jedesmal die Bildung einer oder mehrerer anderer Verbindungen statt. Diese Umwandlung findet also hauptsächlich in den Zellen statt, welche der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt sind, also in den Zellen der Rindenschicht, in den Blumenblättern und ähnlichen Organen. In der Rinde namentlich lagert sich als Zersetzungsproduct des Gerbstoffs das Phlobaphen ab. Diese Substanz ist es namentlich, welche der äusseren Bedeckung der Pflanzen, der Rinde, die eigenthümliche Färbung ertheilt und hier natürlich einen bedeutenden Einfluss auf den ganzen sichtbaren Charakter des Gewächses ausübt.

Der in den tiefer liegenden Schichten der Rinde und des Holzes befindliche Gerbstoff, scheint eine andere Zersetzung zu erleiden, als die oben beschriebene, wahrscheinlich findet hier die Bildung der Glykoside statt und es ist möglich, dass die Glykoside eine weitere Zersetzung erleiden, dass, als Producte ihrer Metamorphose, die Stoffe der sogenannten aromatischen Reihen und aus diesen gewisse Harze, Balsame oder ätherische Oele hervorgehen, so dass die

Beobachtung Meissners, dass der Gerbstoff bei der Harzbildung theilhaftig sei, einige Wahrscheinlichkeit hat. Nach den Untersuchungen von Lautemann lässt sich die Gallussäure als Dioxysalicylsäure*) betrachten und es wäre also hierdurch eine Beziehung der Gerbsäure zu den aromatischen Säuren erwiesen.

Wo die eigentliche Bildung des Gerbstoffs vor sich geht, lässt sich nur vermuthen; es scheint mir, als wenn die durch das Holz und seine Elemente, die Blätter, zugeführten Stoffe, in diesen verarbeitet und hierbei der Gerbstoff gebildet und abgeschieden würde und hier zum Theil stationär bliebe, zum Theil durch die Markstrahlen in das Holz übergeführt werde. Die Aufklärung hierüber muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

T H E S E N.

1. Obgleich die Angaben von Strecker über die Galläpfelgerbsäure von fast allen Chemikern als richtig angenommen, so kann doch die Frage über die chemische Constitution der Galläpfelgerbsäure nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

2. Nur quantitative chemische Bestimmungen sind im Stande, gewisse Fragen über den Stoffwechsel in der Lebensthätigkeit der Pflanze zu lösen.

3. Die Bildung des Gerbstoffes spielt keine Rolle im Ernährungsprocess der Pflanzen; dieser ist vielmehr als ein Nebenproduct bei der Metamorphose anderer Stoffe zu betrachten.

4. Die Einsammlung der Eichenrinde für den medicinischen Gebrauch im Monat März ist nicht als die beste zu bezeichnen.

5. Bei einem Verdacht auf Vergiftung sind dem Chemiker nicht allein die innern Theile der Leiche (Magen, Leber etc.) zur Untersuchung zu senden, sondern es müssen ihm

---

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. CXVIII. p. 124.

zugleich das Sectionsprotokoll, so wie der Bericht über die Krankheitserscheinungen mitgetheilt werden.

6. Eine weise Beschränkung der Zahl der freien Apotheken liegt nicht bloss im Interesse der Inhaber, sondern ist für das Wohl des Publicums von grosser Bedeutung.

Literaturnachweis. *)

A. Geuther, über die Constitution einiger Siliciumverbindungen und Einiges, was sich auf das Mischungsgewicht des Silicium bezieht. (Jenaische Zeitschrift f. Medic. und Naturwiss. Bd. IV. H. 2. S. 313—319.).

— über die Bildung der Aethylessigsäure aus Aethyldiacetsäure. (Jenaische Zeitschrift f. Med. u. Naturw. Bd. IV. Heft 3 u. 4. S. 570—577.).

— über die sog. Diaethoxalsäure. (Jen. Zeitschr. f. Med. u. Naturw. Bd. III. Heft 4. S. 421—442.).

G. Döbrich u. E. Reichardt, Mittheilungen von der Versuchsstation zu Jena, über die von den Erdbestandtheilen absorbirten Gase. (Zeitschrift f. deutsche Landwirthe 1868.).

E. Reichardt, über Entfernung u. Verwerthung der Düngstoffe in den Städten. (Polytechn. Journ. 1868.).

— über die Gase, welche durch Erhitzen von Eisenoxyd- und Thonerdehydrat ausgetrieben werden. (Fresenius Zeitschrift. VII. Jahrg.).

A. Beyer, Bodenstudien aus der Versuchsstation Regenwalde. (Annalen der Landwirthschaft. Bd. LII.).

Reinhold Heinrich, Untersuchungen über den Stoffwechsel während der Vegetation der Weizenpflanze. (Annalen d. Landwirthschaft. Bd. L.).

H. Köhler, über die Anwendbarkeit bleierner Utensilien u. Leitungsröhren für das Hausgebrauchswasser. (Zeitschrift f. d. gesammte Nat.-Wissensch. Mai 1868. S. 345—374.).

---

*) Von den hier verzeichneten Abhandlungen sind mir von d. Herrn Verfassern gütigst Separatabdrücke zugesendet worden. H. L.