Schlussbemerkungen über die Natur der Gerbsäure im Kino;

von

Dr. C. Hennig in Leipzig.

Die Gewinnung des reinen Gerbstoffes aus dem von mir für afrikanisch erkannten Kino hängt davon ab, ob man den Punct genau getroffen hat, wo der aus meiner starken Kinotinctur mit Bleiessig gewonnene gallertige Niederschlag nur eine geringe Menge wasserheller Flüssigkeit (Weingeist) ausgepresst hat, welche ausser einer Spur von Kinosäure (durch die Färbung auf Zusatz von Alkalien erkennbar) Nichts, also weder Tannin, noch Bleioxyd, enthält. Dagegen giebt jener massige Niederschlag, nachdem man die wenigen Tropfen Weingeist von ihm hat ablaufen lassen, mit möglichst kaltem destillirtem Wasser etwa 15 Minuten lang stehen gelassen, einen gelblich gefärbten Auszug, welcher viel Gerbsäure, etwas Kalk und wenig Bleioxyd, zum zweiten Male länger mit Wasser zusammengebracht, einen beinahe farblosen Auszug, welcher weniger Gerbstoff, aber viel Bleioxyd enthält. Demnach gründet sich die Gewinnung des Tannins in meinem Falle auf die Löslichkeit des mit Bleiessig dargestellten gerbsauren Salzes, welches im ersten Auszuge sich als ein sehr saures, im zweiten als ein mehr basisches zu erkennen giebt. Um Bleioxyd und Kalk aus beiden zu entfernen, muss eine wässrige Lösung von Oxalsäure ebenso tropfenweise und in Pausen von 24 Stunden zugesetzt werden, wie es bei der Fällung der Kinotinctur mit Bleiessig verlangt wurde.

Wenn man alle Vorsicht anwendet, so ist die vom Niederschlage abgeseigte Flüssigkeit frei von Kleesäure. Sie giebt mit Eisenchloridlösung einen reichlichen schwarzblauen Niederschlag, ohne alle Bläuung oder Grünung des Ueberstehenden. Im luftleeren Raume abgedampft, ist der Rückstand ochergelb, gummös, stellenweise glänzend;

zwischen zwei mit ihrer Höhlung einander zugekehrten Uhrgläsern allmählig erhitzt, giebt dieser Gerbstoff ein Sublimat, welches mit destillirtem Wasser gesammelt, in kammartig angeordneten Krystallnadeln anschiesst, Kalkwasser röthlichbraun färbt und mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine (der geringen Menge wegen bisher nur schwach erhaltene) stahlblaue Lösung giebt.

Fällt man einen frisch bereiteten, kalten, wässerigen Auszug derselben Kinosorte mit neutraler essigsaurer Bleilösung vollkommen aus, zersetzt das Präcipitat mittelst HS und dampft die abfiltrirte gelbliche Flüssigkeit im Wasserbade ein, so zieht reiner Aether aus dem trocknen Rückstande eine gummöse Masse und einige Krystallnadeln, unter welchen ich einmal perlmutterglänzende weisse Blättchen bemerkte, ähnlich der Tannigenamsäure (dem Gallussäure-Hydrylaminamid W. Knop's). Der ätherische Auszug mit Eisenchloridlösung übergossen, färbt diese grün; am Rande verhält sich ein dunkelblauer Ton, in welchem ein feiner schwärzlicher Niederschlag zu schwimmen scheint. Bei einem späteren Versuche, wo die Luft länger auf den wässerigen Auszug hatte einwirken können und letzterer gesättigter war, wurde das ätherische Extract von schwefelsaurer Eisenoxydullösung sofort grün gefärbt, von Eisenchloridlösung schwärzlich, dann braunroth getrübt; Kalkwasser gab in einem offenen Schälchen eine fleischfarbene, dann pomeranzengelbe Färbung. In diesen Reactionen finde ich nur Gerbsäure mit ihren nächsten Abkömmlingen, der Gal'ussäure und Pyrogallussäure, angedeutet; es ist also der Kinogerbstoff dem Eichengerbstoffe ganz gleich verändert worden, kann demnach auch in solcher Hinsicht von jenem nicht wesentlich verschieden sein.

Zieht man den Rückstand, welcher von der Bereitung der concentrirten Kinotinctur als Gallerte am Boden des Gefässes verbleibt, in seinem geronnenen Zustande (einige Wochen nach der Decantirung der geistigen Lösung) mit kaltem destillirtem Wasser aus und setzt Blei-

zuckerlösung überschüssig zu, so läuft vom Niederschlage durch das Filter eine klare gelbliche Flüssigkeit, welche mit HS einen dichten, rein schwarzen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine reichliche blauschwarze Fällung, mit Eisenoxydullösung eine schwach stahlblaue Färbung giebt (es ist also gerbsaures Bleioxyd mit einer Spur Brenzgallussäure in Lösung). Versetzt man nun den klumpigen Niederschlag des Kino - Auszugs mit Bleizucker hinreichend lange mit HS, so wird das Präcipitat nur dunkelbraun, die davon ablaufende, von HS befreite Flüssigkeit ist wenig gefärbt; giebt man aber von Neuem nach 1 bis 2 Tagen destillirtes Wasser kalt aufs Filter, so läuft es viel stärker (röthlich, wahrscheinlich durch Kinosäure, welche durch Moderung einstweilen frei geworden) gefärbt durch und führt ausser Gerbstoff Pectin (durch Alkohol nicht wieder ausfällbar!) und Ulmensäure mit sich.

Herr Wiggers hat beide Male, als er über meine früheren hieher gehörigen Arbeiten in dem Jahresberichte über die Fortschritte in der Pharmacie Rechenschaft ablegte *), meine Angaben als wenig Vertrauen verdienende hingestellt. Er beschwert sich dabei, wie langwierig ihm geworden sei, meine Resultate ins Enge zu bringen. Wenn aber diejenigen, welche sie zu prüfen unternehmen, sich der Mühe begeben, meinen allerdings Genauigkeit voraussetzenden Untersuchungen trotz der Ausführlichkeit, mit welcher ich sie zu beschreiben für gerathen fand, streng zu folgen, so muss ich mir wohl die Kurzweil nehmen, die mir entgegen gehaltenen Urtheile nochmals zu läutern.

Herr Wiggers, welcher die Untersuchung über das „officinelle Kino“ von Gerding zwei Jahre früher**) unter *Pterocarpus erinaceus* bespricht, hält die von mir untersuchte Sorte für das „gegenwärtig allgemein und gesetzlich officinelle malabrische oder ostindische“ (am-

*) Canstatt's Jahresberichte, N. F. III. (1854.) 1., S. 64, und IV. (1855.) 1. S. 64.

**) a. a. O. I. Jahrg. S. 66.

boinense s. in granis) von *Pt. Marsupium*. Allerdings nennt das Leipziger Handlungshaus, von welchem die hiesigen Apotheker das *Gummi Kino* seit 7 Jahren beziehen (so lange beschäftige ich mich nämlich mit diesem Gegenstande in meinen Mussestunden), die Drogue ebenfalls „Kino von Malabar“; dass letzteres jedoch nicht mit dem wenigstens hier am Orte gebräuchlichen Arzneistoffe identisch, sondern dem afrikanischen höchst ähnlich ist, habe ich theils in meinem ersten Aufsatz *) wahrscheinlich gemacht, theils unterstützen mich hierin spätere Angaben, welche ich von dem Herrn Referenten in denselben Berichten (IV. Jahrg. 1. S. 64 ff.) erstattet finde; unter diesen bezweifelt eine sogar, dass die Ableitung des jetzt allgemein officinellen malabarischen Kino von *Pt. Marsupium*, wie neuerdings geschehen, richtig sei. Da jedoch hiebei noch eine Ausflucht gelassen ist, so habe ich mich nur an Daniell's Erzählung zu halten, welcher sah, dass es den Bewohnern jenes Gebietes in Afrika fast unmöglich wird, das Kino ohne Rindenfasern einzusammeln, daher es mit solchen mehr oder weniger zusammenhänge. Dieses Kennzeichen finde ich nun bei meiner Drogue ebenso wieder, wie die übrigen im Berichte aufgezählten. Ferner hat Eissfeldt in drei aus verschiedenen Quellen bezogenen Proben von malabarischem Kino, wie es weiter heisst, Brenzkatechusäure gefunden; er hält sie sowohl für einen constanten Bestandtheil desselben, als er auch ihr Vorkommen als ein charakteristisches Kennzeichen ansieht, welches man zu dessen Unterscheidung von den vielen übrigen Sorten gebrauchen könne.

Ich habe nach allen drei Vorschriften gehandelt, welche Eissfeldt zur Gewinnung fraglichen Körpers aus dem Kino giebt, ohne zu dem gewünschten Ziele gelangt zu sein. Dass reiner Aether selbst aus dem fein gepulverten Kino nichts, also auch keine in Nadeln anschliessende Substanz auszieht, habe ich schon früher (l. c.

*) Archiv der Pharmacie. Bd. CXXIII. 2. Hft. S. 129.

S. 134) bekannt gemacht. Ich habe daher den wässrigen Auszug mit Bleizuckerlösung im Ueberschuss gefällt, rein gewaschen, durch HS zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet und den Rückstand mit Aether behandelt; wie oben bemerkt, kam dabei nur ein Gemenge von wenig Tannin mit Gallussäure und Pectin, in einem zweiten Versuche etwas Brenzgallussäure heraus, wobei ich die interessante Bemerkung machte, dass, je länger man das Präparat der Luft aussetzt, um so mehr die Gerbsäure, endlich auch die Gallussäure schwindet, bis nur noch eine Spur Brenzsäure übrig bleibt, welche jedoch noch deutlich auf Eisenvitriol reagirt. Wir sehen, dass sich unter solchen Verhältnissen der Gerbstoff in gleicher Weise verwandelt, wie bei seinem Durchgange durch den menschlichen Organismus, denn laut S. 158 des Archivs für Pharmacie (CXXIII, 2.) zeigten die betreffenden Reagentien im ätherischen Auszuge des Harns selbst dann noch Pyrogallussäure an, als Gallussäure nicht mehr nachweisbar war. Zuletzt unterwarf ich 2 Drachmen ausgesuchten Kinos der trocknen Destillation im Mohr'schen Apparate, wie vorgeschrieben; als hiebei kein Sublimat zum Vorschein kam, erhitzte ich den Rückstand in einem weiten Probirglase im Sandbade. Bei 190° R. schmolzen die obersten Stückchen, dann wurde die Hitze langsam bis 250° getrieben und dabei längere Zeit erhalten; schon in einem ähnlichen früheren Versuche hatte ich unter solchen Umständen nur ein saures (Fo) Destillat, aber weder Brenzgallussäure, noch Brenzkatechin bekommen (Archiv, S. 135 und 152—153); auch diesmal zeigten sich auf keine Weise Krystalle, sondern nur Wasser und Ameisensäure.

Als ich aber die vierfache Menge von der vorigen in einer Glasretorte langsam durch's Sandbad erhitzte, ging zuerst ein neutrales Wasser über, aus welchem sich in der Kälte das ätherische Oel des Kino absetzte (Archiv, S. 135). Dieser Körper ist specifisch leichter, als Wasser, schwimmt als mikroskopische Oel-

tröpfchen, makroskopisch als grauliches Häutchen oben auf, erinnert, verdünnt eingeathmet, entfernt an Vanille, in Menge verräth es sich als die Substanz, welche der heissen wässerigen Kinolösung den durchdringenden ekel-erregenden Geruch ertheilt. Bei vorsichtig gesteigerter Temperatur bekam ich abermals ein farbloses Destillat, welches Brenzgallussäure in wägbarer Menge aufgelöst enthielt. Je mehr dieser in den früheren Sublimationen des rohen Kino vergebens gesuchte Körper abnahm, um so entschiedener traten in der übergegangenen Flüssigkeit Reactionen ein, welche Vieles mit Eissfeldt's Brenzkatechusäure (und Wagner's Brenzmorin) gemein, aber doch mehreres Eigenthümliche hatten, weshalb ich noch anstehe, mein Product mit jenem für gleich zu erachten. Nachdem ich den Körper durch dreimaliges Sublimiren von anhängender Pyrogallussäure, Ameisensäure und einem bräunlichen Brenzöle vollkommen befreit, schmolz er schon bei 90° C. und war bei 95° C. völlig zergangen (Brenzkatechin soll bei 112—111° schmelzen); er verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur und riecht schwach angenehm, krystallisirt im regulären Systeme (man sieht meist quadratische Tafeln, welche silberweiss glänzen, wie Tannigenamsäure; doch dieser kommen einige andere Reactionen zu; auch wird von ihr nicht erzählt, dass sie so schön irisire, wie ich schon oben am Rückstande des mit HS zersetzten Bleisalzes bemerkt hatte — ausserdem Nadeln mit geraden oder bei 45° abgestumpften Endkanten; einmal bemerkte ich ein regelmässiges Tetraëder). In Wasser löst sich der Körper sehr leicht, die Lösung wird von Eisenchlorid rein schwarz gefällt, von Eisenoxydulsalzen nicht verändert. Die dunkle Eisenverbindung wird von Aetzkallilauge braun gefärbt. Aetzammoniak bringt an den Krystallen erst allmählig eine gelbliche Färbung zu Wege, die fixen Alkalien färben sie rothbraun, Kalkmilch rosenfarben, nicht vorher grün. Ihre Auflösung reducirt Quecksilberoxyd nicht, Silbersalze nur langsam; essigsäures Kupferoxyd bewirkt

darin nicht einmal eine Farbenveränderung (nur bei Gegenwart von Brenzöl sah ich bräunliche Färbung), und auf Zusatz von Aetzammoniak trat erst nach einigen Tagen schwarze Fällung ein. Endlich röthten sie Lackmus nicht.

Nach diesen Kennzeichen überlasse ich es Männern von Fach, ob sie meinen Körper für identisch mit Brenzkatechin, oder für etwas Neues halten werden. Dass im rohen afrikanischen Kino Katechin und Brenzkatechin nicht enthalten sind, behaupte ich noch trotz jenes Productes, welches auch mir die Behandlung der Bleiverbindung mit HS ergab, denn ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass HS die Kinokörper theilweise verändert. Aus dem Pulver meines Kino zog Aether eben kein Brenzkatechin aus, und gegen das Vorkommen von Katechin in demselben habe ich schon Archiv S. 152 (gegen A. W. Büchner) protestirt.

Hr. Wiggers ist ferner der Meinung, die Reaction meiner, d. h. der gewöhnlichen aus dem Kino gewonnenen Gerbsäure könne auch von Gallussäure herrühren. Wann in aller Welt aber hat man mit Gallussäure einen tiefblauen Niederschlag durch Eisenoxydsalze erhalten, ohne Färbung der überstehenden Flüssigkeit? Ich habe ja selbst angegeben, dass neben dem Gerbstoff schon im käuflichen Kino etwas Gallussäure vorkomme, aber das sind nur Spuren und auf dem Wege, wie ich das Tannin abgeschieden habe, keineswegs zu erhalten.

Weiterhin nennt Herr Wiggers das analytische Resultat, wie ich es von der Gerbsäure des Kino vorgelegt habe, unsicher; allerdings habe ich die Procente des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nicht bis auf die Decimalen genau wie Berzelius mit dem Galläpfelgerbstoff gewonnen; aber man vergleiche damit andere Analysen von „neuen“ Gerbsäuren, welche ungeachtet viel grösserer Fehler in den Ganzen ohne Weiteres für baare Münze hingenommen werden; besser hätte mir gefallen, man hätte meine Zahlen wenigstens treu referirt und

nicht 9 Mischungsgewichte Sauerstoff statt der von mir bestimmten 8 ($\equiv$ Berzelius) drucken lassen. Und wie kommt es, dass Hr. Wiggers zu seiner Zeit Gerding's Bericht so mild beurtheilt hat, bei welchem er sich bloss wundert, nicht einmal eine Bestimmung der Sättigungscapacität seiner „Kinogerbsäure“ zu finden? Unterdess wird der mit Berzelius' Analyse des gerbsauren Bleioxyds so genau übereinstimmenden Procente, welche ich durch viele Versuche gleich erhalten habe (Archiv, S. 146) mit keiner Sylbe erwähnt!

Hierauf hat Herr Wiggers angegeben, ich habe meine Kinosäure an Bleioxyd gebunden dargestellt, indem ich „eine Lösung von Kino in Wasser mit Bleioxydhydrat zweimal nach einander bis fast zur Entfärbung geschüttelt, den ersten Absatz entfernt und den zweiten zur Elementaranalyse gewählt habe“. Hätte ich so verfahren wollen, so würde ich allerdings nur eine unreine Verbindung bekommen haben. Meine Angabe lautete aber (Archiv, S. 147) also: „Man wähle den Niederschlag, welcher entsteht, wenn man PbO , HO auf die oben (S. 146) erörterte Weise zu dem vom spontanen Absatze abgehobenen wässerigen Auszuge bis nahe zur Entfärbung hinzusetzt“. Ich musste besonders hervorheben, man solle den spontanen Absatz, nämlich das gelbliche, meist aus Pectin bestehende Pulver vorher entfernen, welches immer entsteht, wenn man den wässerigen Auszug des afrikanischen Kinos unter Luftabschluss mehrere Tage lang ruhig in der Kälte stehen lässt. Nichts desto weniger zeihet der Hr. Ref. die von mir für die Kinosäure aufgestellte Formel der Unwahrscheinlichkeit, nämlich dem „Aussehen“ nach; die Gründe bleibt er uns schuldig.

Wer hat sich demnach „undeutlich und unvollkommen“ ausgedrückt, ich oder der Herr Referent? Ich bin mir wenigstens nicht bewusst, ihm dazu Veranlassung gegeben zu haben, bin aber zu jeder Auseinandersetzung, wo ich noch dunkel erscheinen sollte, erbötig.

Im folgenden Jahresberichte wundert sich Hr. Wiggers darüber, dass ich im Kino nur 3 Proc. Gerbsäure enthalten annehme, weil ich nicht mehr gefunden; es kann sein, dass noch ein oder das andere Procent von der Kinosäure unzertrennlich festgehalten wird, aber wie wenig freier Gerbstoff dem Kino innewohnen werde, ist schon aus der Menge abzunehmen, welche man von demselben einnehmen muss, um Gallus- und Brenzgallussäure im Urin wieder zu finden (vergl. Archiv, S. 160), verglichen mit dem Tannin im reinen Zustande (S. 156), ferner noch aus dem geringen Ertrage der trocknen Destillation des Kino an Pyrogallussäure.

Zuletzt werden meine Versuche mit dem Sublimate des aus dem Kino isolirten Gerbstoffs folgendermaassen wiederholt: „Hennig konnte damit nur Reactionen mit K_2O , CaO und Eisenoxydsalz *) im Kleinen anstellen, die daher und wegen des Gehalts an Kinosäure undeutlich ausfielen; aber dennoch erklärt er das Sublimat für Brenzgallussäure. . . . Durch solche Versuche kann man zu keinen klaren Ansichten gelangen.“ Es ist wahr, dass ich damals nur eine schwache Reaction der Brenzsäure mit Kali und Kalkmilch, später auch mit schwefelsaurem Eisenoxydul, aber dennoch eine deutliche erhielt; grosse Mengen Gerbsäure aus dem Tannin zum Behufe dieser Probe darzustellen, ist nicht thunlich, weil dann zu viel Kinosäure (Kinoroth) in den Auszug übergeht — ich habe darum später mehrere kleine Portionen sammeln müssen. Nirgends aber habe ich behauptet, „das krystallinische Sublimat meines Tannins habe wegen eines Gehalts an Kinosäure die Reactionen undeutlich

*) Leider finde ich auch im Texte (Archiv, Bd. 127. S. 261) „Eisenoxydsalze“ statt Eisenoxydsalze gesetzt; von einem Manne wie Wiggers aber durfte erwartet werden, dass er diesen offenbaren Druckfehler nicht wieder abschrieb. Ebenso ist einige Zeilen weiter durch Versehen des Correctors das sinnentstellende „und dem Kino“ für aus dem Kino stehen geblieben!

gemacht“. Von der Kinosäure, welche, wie oben zu lesen, bei angewandter Vorsicht wohl abzuhalten ist, in den gerbstoffhaltigen Auszug mit überzugehen, die jedoch meine ersten Proben noch etwas trübte, geht nichts in das Sublimat hinüber, es sei denn, dass das fragliche „Brenzkatechin“ daher seinen Ursprung verdanke; von letzterem war jedoch im damaligen Sublimate noch keine Spur; auch konnte die Wenigkeit von Kinosäure, welche mein Tannin in jenem Falle noch färbte, nur die quantitative Ausbeute an Brenzsäure beeinträchtigen, die Reactionen derselben jedoch nimmermehr „undeutlich“ machen.

Zum Schluss will ich erwähnen, dass Herr Dr. W. Knop die Güte hatte, eine Portion meines Gerbstoffes mit schwefligsaurem Ammoniak zu behandeln. Zu diesem Ende wurde eine aus dem Kino gewonnene, unter der Luftpumpe eingeeengte wässerige Tanninlösung, welche nur gelblich (von einer Spur Ulminsäure durch nachherigen Luftzutritt) gefärbt und frei von Bleioxyd, Kalk und Oxalsäure war, auch mit Brechweinsteinlösung eine milchige Trübung gab, mit etwa der 20fachen Menge schwefligsaurer Ammoniakflüssigkeit kalt vermenget, erwärmt und auf flachem Teller rasch abgedampft. Dabei fand keine Bräunung der Mischung statt; es entwickelte sich sofort Ammoniak, nach dessen Verjagung ein Brei von farblosen Krystallnadeln zurückblieb, welche sich in der Kälte noch vermehrten. Doch war ihre Anzahl nicht gross genug, um zu einer Elementaranalyse benutzt werden zu können, welche doch mindestens aus zwei Versuchen bestehen müsste. Mein Freund gedenkt jedoch grössere Mengen zu gewinnen und wird die Ergebnisse zu seiner Zeit denen anreihen, welche zu den ihn gegenwärtig beschäftigenden Gerbstoffen und ihren Zersetzungsproducten gehören.

Leipzig, am 9. November 1855.