Organische Chemie.

I.

Ueber Anwendung des reinen Gerbestoffs als alkaloimetrisches Mittel,

VON

O. H E N R Y.

(Auszug aus dem *Journ. de Pharm.* Aug. 1834. S. 429—437.)

Den Verein aller, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide geeigneten Mittel bezeichnet der Verf. mit dem Namen *Alkalometrie* *). Die Misslichkeit und Langwierigkeit der bis jetzt zu diesem Behufe gebräuchlichen Methoden, die ihm längst bei wiederholten, als Sachverständigem oder Schiedsrichter erhaltenen Aufträgen, gemischte Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt zu prüfen, klar geworden war, erzeugte den Gedanken, eine Nachbildung der Alkalimetrie zu versuchen, wobei man die Alkaloide nur durch die Lösung eines zweckmässigen Fällungsmittels von bestimmtem Gehalte, deren erforderliche Mengen in graduirten Röhren abgemessen würden, aus den zu prüfenden Flüssigkeiten niederzuschlagen brauche, um deren quantitative Bestimmung rasch und sicher auszuführen. Zunächst wurde die Erfahrung des verewigten Serullas, dass beinahe alle Alkaloide aus ihren Lösungen in Alkohol durch Jodsäure unlöslich gefällt werden, zu diesem Behufe benutzt. Der Erfolg entsprach indess den Erwartungen nicht; denn was zur Lösung

*) Sprachrichtiger würde es *Alkaloidometrie* heissen müssen, was zudem wohlklingender ist und nicht so leicht Verwechslungen veranlassen kann.

D. Red.

2 Henry über die Anwendung reiner Gerbsäure

der Alkaloïde ein Alkohol von 32° verwandt worden, so fiel ein Theil der Jodsäure zugleich im freien Zustande mit nieder, und wurde Alkohol von nur 22° (die äusserste Grenze, damit die eben bezeichnete Wirkung nicht eintrete) dazu genommen, so blieb ein Theil der sauren jodsauren Alkaloïdsalze in der Lösung zurück.

Während der Verf. noch damit beschäftigt war, eine passendere Probeflüssigkeit aufzufinden, erschien die Arbeit des Herrn Pelouze über den reinen Gerbstoff, die unter Anderen eine Bestätigung der bekannten Wirkungen des Gerbstoffs auf die vegetabilischen Alkalien enthielt; denn es wird darin bemerkt, dass Chinin, Cinchonin, Morphin, Narcotin, Codein, Strychnin und Brucin weisse, im Wasser unlösliche Niederschläge damit bilden. Dass die Gallustinktur verschiedene organische Substanzen, und namentlich die Alkaloïde, fälle, wusste man nämlich schon längst. Dublanc hatte darauf bereits eine Methode begründet, kleine Mengen von Morphin aufzufinden; der Vater des Verf. hatte gezeigt, dass die rothen Weine nach Art des Gerbstoffs auf die Chinin- und Cinchoninsalze wirken, und dieselben fällen, indem sie davon entfärbt werden; und Berzelius hatte bereits im *fünften* Bande seines Lehrbuches, bei Erwähnung der eben bezeichneten Wirkungen des Gerbstoffs auf die Alkaloïde, die Meinung ausgesprochen, dass einige organische Basen vielleicht durch Wechselzersetzung ihrer gerbsauren Salze mit essigsaurem Blei am zweckmässigsten würden isolirt werden können. Diese Umstände brachten Herrn Henry auf den Gedanken, den reinen Gerbstoff als Fällungsmittel zu versuchen, um so mehr, als er sich davon überzeugte, dass die Gerbsäure im Stande sei, noch sehr geringe Mengen der organischen Alkalien aus ihren Lösungen abzuscheiden, und zwar mit um so grösserer Leichtigkeit, als die gebildeten Tannate sehr voluminös und weiss sind in ihrem Hydratzustande, und rasch sich trennen von der Flüssigkeit, in Form käseartig geronnener Niederschläge. $\frac{1}{2000}$ schwefelsaures Chinin ist noch ungemein deutlich zu erkennen, wenn man eine wässrige Taninlösung hinzuschüttet.

Herr Henry bereitete sich zu dem Ende zuerst eine hinreichende Menge reinen Gerbstoffs, nach der von Pelouze angegebenen Methode, und löste eine gewisse Menge desselben

in kaltem Wasser, unter Ausschluss der atmosphärischen Luft. Die Lösung ging anfangs etwas langsam von Statten, die Masse backte zusammen, bald nachher aber wurde die Flüssigkeit klebriger und bildete eine bräunliche Schicht auf dem Boden des Gefässes, die sich durch Schütteln leicht mit den übrigen Theilen der Flüssigkeit vermischen liess. Der wirkliche Tannin-Gehalt wurde durch Füllen von 15 Grammen dieser Lösung 1) mit *Brechweinsteinlösung**) und 2) mit *neutralem essigsauren Blei* bestimmt. Die sorgfältig gefällten Niederschläge wurden gewaschen und bei 120° ausgetrocknet:

1) *Gerbsaures Antimon* $\text{Sb}_2 \text{T}_3 = 0,69 \ 0,68 \ 0,685 \text{ Grm.}$

2) *Gerbsaures Blei* $\text{Pb} \text{T} = 0,82 \ 0,84$

Dies giebt 0,5576 Grm. reine *Gerbsäure* in dem Antimon- und 0,5398 in dem Bleisalz; denn

1 At. Antimontannat = $\begin{cases} 1912,90 \text{ oder } 19,18 \text{ Antimonoxyd} \\ 8064,59 \text{ - } 80,82 \text{ Gerbsäure.} \end{cases}$

1 At. Bleitannat = $\begin{cases} 1394,498 \text{ oder } 34,16 \text{ Bleioxyd} \\ 2688,198 \text{ - } 65,84 \text{ Gerbsäure.} \end{cases}$

Diese 15 Grm. obiger Gerbsäure-Lösung erfüllen 33,07 Maasstheile der Proberöhre des Alkalimeters von Décroizilles, jedes Maasstheil repräsentirt mithin, dem Antimonsalze gemäss, 0,0168 Grm. reine Gerbsäure, oder 100 Grm. = 220 Maass, enthalten 3,71 Grm. reiner Gerbsäure. Diese Lösung nennt der Verfasser *alkaloïmetrische Flüssigkeit*. Ein Grm. *Chinin* und ebensoviel krystallisirten *Cinchonins*, beide sehr rein und bei 120° C. ausgetrocknet, wurden nun in eine gewisse Menge, mit 3 oder 4 Tropfen Schwefelsäure schwach angesäuerten, destillirten Wassers aufgelöst. Das saure Wasser an und für sich erlitt keine Veränderung durch die Gerbsäure-Lösung. Die ganz klaren und von jeder Verunreinigung freien Alkaloidlösungen wurden sorgfältig mit der *alkaloïmetrischen Flüssigkeit* versetzt und die Zahl der zur Fällung verbrauchten Maasse genau notirt. Gegen Ende der Operation wurde die Säure der

*) „Das *Antimontannat* ist sehr unlöslich in Wasser,“ bemerkt der Verf., „mit einem Ueberschusse von Brechweinstein gefüllt, nahm die filtrirte Flüssigkeit mit schwefelsaurem Eisenoxyd nur eine grüne und sogar wenig intensive Färbung an.“

4 Henry über die Anwendung reiner Gerbsäure

Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak grösstentheils neutralisirt, bevor man die Fällung vollendete.

Die Zahl der verbrauchten Maasse, mit 0,0168 Gran multiplicirt, gab die Gewichtsmenge des verbrauchten Gerbstoffs; diese betrug für das *Chinin* 2,5 und für das *Cinchonin* 2,71 Gram. *) Die Zusammensetzung des gebildeten Tannats lässt sich hiernach berechnen auf:

		in 100 Theilen
Chinin	1 At. 2145	28,19
Gerbsäure	1 - 5376	71,10
Cinchonin	1 At. 2005	27,17
Gerbsäure	2 - 5376	72,83.

Es sind demnach *zweifach saure Salze* (Bitannate), sie reagiren sauer und entsprechen dem von Herrn Pelouze angegebenen Mischungsgesetze.

Alkalometrisches Verfahren, insbesondere auf die Chinarinde anwendbar. (Chininometrie.)

Probeflüssigkeit. — 10 Grammen ganz reiner pulverisirter Gerbsäure werden in 190 Grm. kaltem destillirten Wasser gelöst und durch Josephpapier filtrirt; nur unwägbare Spuren von Verunreinigungen dürfen dabei zurück bleiben. Diese Flüssigkeit enthält $\frac{1}{20}$ reine Gerbsäure; sie ist entweder farblos, oder sehr schwach grünlichbraun gefärbt, muss in einem vollen Glase aufbewahrt und nur sehr kurze Zeit vorher zubereitet werden.

Jeder Grad der Eprouvette des Alkalimeters von Décroizilles enthält 0,47 Grm. derselben, mithin 0,0235 Grm. reiner Gerbsäure, welche 0,0095 Grm. Chinin entsprechen. Man wird demnach nur nöthig haben, mit dieser Zahl die zur Abscheidung des Chinins verbrauchten Grade zu multipliciren. Gesetzt also, man habe den Versuch mit gewisser Menge *n* von China-

*) Die Lösung muss möglichst frei sein von Gallussäure, wenn man nicht in den Fall kommen will, eine grössere Zahl von Massen zu verbrauchen, als eigentlich erforderlich wäre; denn die organischen Gallate sind ziemlich löslich im Wasser. Von der Reinheit des Tannins wird man sich entweder durch die Analyse mit einem Antimon-oxydsalz, welches für 100 Grammen einer $\frac{1}{10}$ haltigen Lösung 12,36 trocknen Antimontannats liefern muss, oder, nach dem Verfahren des Herrn Pelouze, mit Hülfe einer frischen enthaarten Haut, überzeugen können.

rinde angestellt, und diese habe zur vollständigen Fällung 100 Maasse der alkalometrischen Flüssigkeit bedurft, so genügt es, diese Zahl 100 mit 0,0095 Grm. zu multipliciren, um den Chinin Gehalt $\equiv$ 0,95 Grm. in n Rinde zu erfahren.

Chinaprüfung mit der Probeflüssigkeit. — Man nimmt ungefähr 10 Pf. Rinden von der ganzen Quantität grauer oder gelber China, die man untersuchen will, lässt sie ohne Rückstand in feines Pulver verwandeln, und hat nun ein Gemenge, welches so ziemlich der ganzen Masse der Rinde entsprechen dürfte. Davon nimmt man sodann 1 Pf., behandelt dieses dreimal mit kochendem Alkohol von 32°, der jederzeit mit 8 Grm. Schwefelsäure angesäuert wird; man seihet heiss durch und presst jedesmal gut aus, schüttelt nachher die rothe saure Flüssigkeit mit einem passenden Ueberschusse von Bleihydrat*) bis zur vollständigen Entfärbung (welche sehr rasch erfolgt), filtrirt sorgfältig, fügt sodann eine kleine Menge oxalsauren Natrons oder Ammoniaks hinzu, um einen möglichen Kalk- oder Bleigehalt zu fällen, sättigt hierauf den alkalischen Alkohol mit tropfenweis hinzugefügter Schwefelsäure und dampft zuletzt ab. Der schwach säuerliche Rückstand wird in reinem Wasser aufgenommen, filtrirt, um Chlorophyll oder grünes Harz abzuschcheiden, gewogen und ein Zehnthel des Gewichts in eben angegebener Weise mit der *alkalometrischen Flüssigkeit* behandelt, indem man allmähig und mit Vorsicht verfährt, gegen Ende sorgfältig filtrirt, auch vorsichtig den grössten Theil der freien Säure saturirt und endlich, nach vollständiger Fällung mit der Gerbsäure-Lösung, prüft, wie viel Grade des Alkalimeters von der Probeflüssigkeit erforderlich gewesen sind. Wären diese z. B. 127 Maass, 1,2 Grm. Chinin gewesen, so würde das Pfund Rinde 12 Grm. oder 3 Drachmen Chinin enthalten.

Dieser Versuch wird rasch von Statten gehen und wird, meint der Verfasser, bei Beobachtung der berührten Vorsichts-

*) „Ich habe mich davon überzeugt,“ bemerkt der Verfasser, „dass das Bleihydrat unter *diesen Umständen* keinen Einfluss auf das Chinin ausübt; denn als ich gleiche Mengen dieser Base 1) durch Gerbsäure unmittelbar bestimmte und 2) dieselbe zuvor in angesäuertem Alkohol löste, dann Bleihydrat hinzusetzte u. s. w. und nach dem Verdampfen in angesäuertem Wasser wieder aufnahm, so gab mir der Gerbestoff merklich das nämliche Resultat.“

6 Henry üb. d. Anw. reiner Gerbsäure z. Alkaloidometrie.

maassregeln, stets ein sicheres und genaues Resultat liefern. Da jeder Grad der Probeflüssigkeit nur einer sehr geringen Menge des Chinins entspricht, so werden sogar zwei oder drei überschüssige Maasse keinen bedeutenden Fehler im Resultate bewirken; indess könnte man mit einer Lösung des organischen Alkali's von bekannter Stärke auch diesen Ueberschuss leicht ermitteln, und gleichfalls in Rechnung bringen.

Herr Henry glaubt, dass diese Eigenschaft der Gerbsäure noch andere Anwendungen werde finden können, sowohl zur Prüfung des Opiums, der Krähenaugen, des Sabadillaamens und des Sem. Staphys agriæ auf ihren Alkaloidreichthum, als auch zur Scheidung gewisser organischer Basen bei chemischen Analysen. Er ist gegenwärtig mit dem Verfolg dieser Untersuchungen, so wie mit dem genaueren Studium verschiedener Tannate mit organischen Basen beschäftigt, und verspricht die Mittheilung der Ergebnisse, wenn diese seinen Erwartungen entsprechen. (Eine Hauptschwierigkeit bei diesen Prüfungen wird immer die bleiben, dass mehrere durch die Gerbsäure fällbare Substanzen gemeinschaftlich vorkommen in den zur Prüfung damit empfohlenen Substanzen; man wird demnach nur ein summarisches Resultat von sehr relativem Werth erhalten. So z. B. wird vom Opium nicht blos dessen Morphin, oder Cinchonin, sondern auch das Narkotin und Codein gefällt. Aus demselben Grunde wird man auch bei den Chinaprüfungen nicht den Chinin oder Cinchoningehalt allein erfahren, was doch am wünschenswerthesten sein würde, sondern beide gemeinschaftlich, ohne Einsicht in ihr relatives Verhältniss. D. Red.)

II.

Versuche, die Wirkung des Gerbestoffs und mehrerer anderer Agentien auf die Wurzeln der Pflanzen betreffend,

von

P A Y E N.

Journ. de Chim. méd. April 1834. S. 198 — 203.

Eine wichtige Frage, über welche die Meinungen der Agronomen getheilt waren, ist so eben von Herrn Silvestre,