ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXIII. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Chemische und pharmakologische Prüfung des Gummi Kino;

von

Dr. C. Hennig,

praktischem Arzt und Docenten in Leipzig.

Die Zweifel, welche ich von jeher gegen die von Aerzten beanspruchten Fernwirkungen der medicinisch angewandten Gerbstoffmittel gehegt habe, trafen bestimmend mit dem Wunsche zusammen, das Kino auf seine eigenthümliche Gerbsäure zu untersuchen, ein Problem, welches mein verehrter Lehrer, Prof. Kühn, uns Tironen als Thema zu einer Inauguraldissertation hinwarf. Nun habe ich zwar über die Ergebnisse einer ersten Reihe von Versuchen, zum grössten Theile im Kühn'schen Laboratorium angestellt, disputirt, aber mit dem lebhaften Verlangen, später einmal die stehengebliebenen Präparate zu durchmustern und nur von weitem erkannte Objecte wieder in die Hände zu bekommen. Entscheidend für die Wiederaufnahme der noch offenen Frage war für mich das Erscheinen der längeren Abhandlungen von Gerding*), welcher dem auch den Chemikern fast obsolet gewordenen Stoffe seine Aufmerksamkeit geschenkt hatte, ohne den Standpunct zu erreichen, auf welchen ich durch meine Voruntersuchung gelangt war.

*) Archiv der Pharmacie, 2. LXV, p. 283—296.

Jedenfalls war auch ich schon damals überzeugt, dass die von Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie angegebene Darstellungsweise des sogenannten *Acidum coccotannicum* ein unreines und unbeständiges Product liefert und kann Gerding, welcher der Mangelhaftigkeit des dort angegebenen Verfahrens abzuhelpen suchte, nur beitreten, wenn er glaubt, die Schwefelsäure wirke auf die Kinosubstanzen zu energisch ein und zersetze den Gerbstoff.

Es ist allerdings das Prekäre der Isolirung des adstringirenden Principis aus gewissen Pflanzensäften längst gefühlt, ja der ganze Begriff »Gerbstoff« neuerdings als wissenschaftlich ungenügend — da das Postulat der Krystallisation vom Tannin irgend welchen Ursprungs noch nicht erfüllt worden *) — oder als einstweiliger Collectivname dargestellt worden — indem Strecker in der gewöhnlichen (Galläpfel) Gerbsäure gährungsfähigen Zucker an Gallussäure gebunden annimmt. Viel complicirter aber wird die Fraglichkeit der Existenz und Beschaffenheit des Gerbestoffs in denjenigen vegetabilischen Extracten, welche denselben auf irgend eine Weise zurückhalten und dadurch modificiren. Daher noch immer die vagen Angaben über das Eisenbläuende oder Eisengrünende eines Pflanzensaftes**), daher die vielen bei weitem nicht genau abgegrenzten Arten des Gerbstoffes, welche fast täglich

*) Doch eine Menge gerade dem Pflanzen- und Thierleben unentbehrlicher Stoffe krystallisiren nicht und werden wohl nie Flächen und Kanten bekommen, und ich möchte schon deshalb R. Wagner's Moringersäure als wahren Gerbstoff nicht anerkennen, wenn mich nicht auch deren eisengrünende Eigenschaft sie für einen krystallisirbaren Körper mit eingemengtem (oder chemisch gebundenem?) Gerbstoffe erklären liessen.

**) Dieses unhaltbare Kriterium rührt von L. Gmelin her; Cavallius widerlegt es am schlagendsten dadurch, dass er sämmtliche »eisengrünende« Extracte mit essigsauerm Eisenoxyd nöthigte, blaue Niederschläge zu geben, durch Einwirkung auf Alkalien und Säuren aber die grüne Farbe in die blaue und umgekehrt überführen konnte. Vergl. auch Wackenroder in Annal. der Pharm. Bd. 31, p. 72.

an Zahl zunehmen, ohne sich an ihrem unabgesteckten Platze recht heimisch zu fühlen, da ihnen vielleicht in Kurzem eine Zersetzung, Spaltung oder Einschmelzung bevorsteht *).

Zunächst musste es behufs einer chemischen Revision des Gegenstandes darauf ankommen, eine möglichst reine, namentlich von mechanischen Beimengseln freie Drogue zu bekommen, wobei ihre Echtheit und Nativität, da ich mich nicht selbst an einen grossen Stapelplatz begeben konnte, vorläufig auf Glauben angenommen und durch Vergleichung bestimmt werden musste. Denn selbst in der Bezeichnung derjenigen Pflanzen, welche die verschiedenen Sorten des gedachten Artikels liefern sollen, herrscht noch eben so viel Unsicherheit, als in dem Droguisten-namen »Kino« selbst, da z. B. sowohl das afrikanische, als das westindische Kino von *Coccoloba wifera* L., das erstere aber auch noch von drei andern Bäumen kommen soll, das ostindische dagegen zwei Gewächsen zugeschrieben wird, welche bei Bischoff **) als Mutterpflanzen des Würfelkatechu aufgeführt werden.

Pereira beschreibt das im Handel als ostindische Sorte vorkommende Kino (*K. indicum* s. *amboinense*), welches von Bombay und Tellicherry bezogen wird, als aus kleinen, eckigen, glänzenden Stücken bestehend, von denen die grösseren fast schwarz, die kleineren röthlich erscheinen, in dünnen Blättchen rubinroth durchscheinen, sich zwischen den Fingern zerreiben lassen, beim Kauen weich werden, an den Zähnen kleben und den Speichel roth (nach Mitscherlich richtiger violettroth) färben. Bis hierher passt die Beschreibung auf das bei uns als bestes vorrätliche »ostindische Kino«, welches allein zum medicinischen Bedarfe verwandt wird; die folgenden Charaktere

*) Auch Berzelius empfand diese Willkühr und konnte (Lehrbuch, 5. Aufl. IV. pag. 496.) bei dem allgemeinen Vorkommen der Gerbsäure im Pflanzenreiche kaum vermuthen, dass verschiedene Gerbsäuren in jeder Pflanzenart vorkommen sollten; es müsse ihre Anzahl beschränkt sein.

*) S. dessen medicinisch - pharmaceutische Botanik.

jedoch machen wahrscheinlich, dass unter dem für indisch geltenden Kino gewöhnlich das afrikanische gemeint wird; denn Brechweinsteinlösung giebt nur mit jenem (Pereira's ostindischem) Kino einen Niederschlag, und unser gewöhnliches Kino gleicht auch darin dem von Bischoff und Mohr *) als von Afrika stammend anerkannten *Gummi rubrum adstringens*, dass es zerrieben ein hellbraun-rothes Pulver giebt und in der Wärme nur unter Wasser schmilzt, in Wasser nicht ganz löslich ist. Mit diesem würde das Kino von Botany-Bay identisch sein, wenn es, wie Pereira will, in seiner wässerigen Lösung auch von Kalkwasser niedergeschlagen würde; doch ich werde die pharmakognostischen Versuche mit unserm Kino im Zusammenhange vorbringen.

Nun käme es noch darauf an, den Baum herauszufinden, welcher das letztere liefert. Aus den verlässlichsten Angaben scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass das officinelle *Kino in granis* (*gambiense*, *K. verum*) der an der Sonne abgedunstete Saft ist, welcher aus Einschnitten dem Stamme mehrerer Species der Gattung *Pterocarpus* (Fam. *Papilion.-legum.*) entquillt, von denen *Pt. erinaceus* Lamarck und *Pt. Marsupium* Mart., vielleicht auch *Pt. senegalensis* Hook. und *Pt. indicus* Wild. als Mutterpflanzen erkannt sind, einestheils in den Wäldern von Senegambien (*erin.* und *seneg.*), anderntheils auf der Küste von Malabar (Pereira) oder überhaupt in Ostindien **) wachsen, ja Mason sieht das ostindische Kino als ein Gemenge der Säfte zweier in den Tenasserim-Provinzen wildwachsenden Arten: *Pt. indicus* und *Pt. Wallichii* Wight s. *Dalbergioides* Wall. an; alle die vorstehenden Kinosorten aber sind im natürlichen Zustande sehr spröde und besitzen den rein-adstringirenden Geschmack. Was mir jedoch bei diesen physiographischen Studien am interessantesten war, dass nämlich (nach Bischoff) der Saft einer orientalischen

*) Commentar zur Preuss. Pharmacopöe. II. p. 66.

**) Roxburgh, Flora indica III p. 235, und Royle nach Journ. de Pharm. et de Chim., Oct. 1845.

Art von Kinobäumen (*Butea frondosa Roxb.*) Eisenlösung blau färbt, kam mir zur Unterstützung meiner Ansicht über die Kinogerbsäure nicht minder zu Statten, als die später vorgefundene Angabe Mohr's, dass Eisenoxydsalze von der Lösung seines ostindischen Kino schwarzblau, wie von gewöhnlicher Gerbsäure gefällt werden. Auf diese Bemerkungen wird uns die fernere Betrachtung zurückführen.

Das afrikanische (*vulgo* orientalische) Kino also, welches der folgenden Untersuchung meistens, den entscheidenden Versuchen allein zum Material gedient hat, besteht aus granatrothen, muschelrig brechenden, an dünnen Blättchen schönroth durchscheinenden Stückchen von etwas grösserem spec. Gewichte als deutsche Schwefelsäure. Gekaut färbt es den Speichel im durchgehenden Lichte roth, im auffallenden violett. An destillirtes Wasser giebt es, in der ursprünglichen Körnerform kalt damit digerirt, nach mehreren Stunden so viel ab, dass eine gelblich-rothe, später fast weinrothe, klare Lösung über den wenig aufgequollenen Körnern zu stehen kommt; warmes Wasser löst die Substanz reichlicher und schneller, doch selbst wiederholtes Auskochen vermag nicht, einen in Form zarter Hüllen gleichsam der Folien der ausgelaugten Körner zurückbleibenden specifisch leichteren Satz zum Verschwinden zu bringen. Der wässerige Auszug schmeckt ziemlich zusammenziehend-fad, reagirt schwach sauer, wird von zugesetztem Weingeist nicht verändert; Aether verursacht nur beim ersten Zusammentreffen ein Präcipitat von zimtbraunen Flocken, welche langsam sich von selbst auflösen. Zusatz von Alkalien bringt zunächst eine dunklere Färbung, aber auch Kalkwasser keine Fällung hervor, nur die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks schlägt sogleich fleischfarbene Flocken nieder. Eisenchlorid verbindet sich mit der wässerigen Kinolösung zu einer dunkelgrünen Masse, welche um so lebhafter ins Gelbe sticht, je gesättigter die Kinolösung war; hat man letztere vor dem Zusatze des Eisenchlorids schwach alkalisch gemacht, so entsteht ein bläulich-schwarzer Nieder-

schlag (bei starker Alkalicität ein rothbrauner), welcher durch Säuren grün bis gelb wird; essigsames Eisenoxyd schlägt bläulich-graue Flocken nieder (doch sind sie dem gerbsauren Eisenoxyd nur entfernt ähnlich). Eisenchlorür giebt zuerst eine tiefgrüne Färbung, dann scheiden sich lauchgrüne Flocken aus. Beide Bleiaufösungen erzeugen mit dem kalt bereiteten Aufgusse einen grauen, mit dem heissen einen hell-violetten reichlichen Niederschlag; aus der überstehenden röthlichen Flüssigkeit schlagen sich noch später braune Flocken nieder; das ganze Präcipitat wird (an der Luft) dunkler, das Fluidum farblos. Der concentrirte wässerige Auszug enthält beinahe 40 Procent lösliche Theile.

Zur Bereitung der Tinctur wurde ein ziemlich 90gradiger Weingeist genommen; dieser giebt nach wenigen Stunden eine blutrothe Auflösung, und bei gelinder Wärme werden die Kinokörner vom Spiritus so erschöpft, dass die hüllenartigen Rückstände, um ein Mehrfaches ihres früheren Volumens aufgeblasen, sich etwas vom Boden erheben. Doch bedarf es wiederholten Ausziehens, ehe der Weingeist ungefärbt über den gallertartig zitternden, doch noch dunkelrothen Resten stehen bleibt. Die erste Tinctur enthält $12\frac{1}{2}$ Proc. Extractmasse. Destillirtes Wasser bewirkt zwar mit letzterer anfänglich eine Trübung, doch auf keine Weise einen Niederschlag, im Gegentheile löst sich das zuerst Ausgeschiedene beim längern Stehen in der wässerigen Tinctur wieder vollständig auf.

Während wasserhaltiger und weingeisthaltiger Aether ein gutes Lösemittel für die löslichen Theile des Kino sind, nimmt reiner Aether selbst vom feingepulverten Kino Nichts auf; mit der Kinotinctur erzeugt er zwar anfangs einen voluminösen Niederschlag, doch geht es wie mit dem wässerigen Extracte; auch die beim Abdampfen der ätherischen Tinctur sich ausscheidenden Flocken gehen allmählig wieder in Auflösung über.

Der spirituose Auszug röthet das Lackmuspapier etwas lebhafter, als der wässerige, wird von den kaustischen Alkalien grauviolett niedergeschlagen (die mit Aetzammo-

niak gewonnenen Flocken sind rubinroth durchscheinend); die Niederschläge gehen in das zugehörige Fluidum zum Theil wieder über, welche Wiederlösungen von Eisenchlorid braun, allmählig grün werdend, getrübt, von basisch essigsauerm Bleioxyd in eine rothe Gallerte verwandelt werden; Kalkwasser und Brechweinstein ändern die Tinctur nicht.

Das käufliche Kino, auf offenem Platinbleche erhitzt, bläht sich etwas auf, stösst süsslichen Geruch aus; dann fängt es helle Flammen und verbreitet bis zum Abglühen weissliche, stehend säuerlich riechende Dämpfe. In einer rechtwinklig umgebogenen Glasröhre erhitzt, giebt das feingepulverte Kino etwas Wasser aus, später erscheint ein vanillenartiger Geruch, dann eine saure (Fo?) Flüssigkeit, zuletzt *empyreumata*; Brenzgallussäure konnte ich im Destillate nicht finden. Das Kino im Ganzen verbrannt, hinterlässt im Porcellantiegel 2 Proc. Asche, welche vor dem Löthrohre auf Eisen antwortet. Kaltes Wasser zieht etwa den sechsten Theil lösliche Salze (Kalk und Magnesia, ein wenig Natron, an Schwefel- und Phosphorsäure gebunden), heisses kaum noch ein Wägbares aus; der unlösliche Rückstand enthält phosphorsaure Magnesia, kohlensauern Kalk, Eisenoxyd und etwas Sand.

Nachdem auf diese Weise die ersten Fragen an das vorliegende Object gethan waren, kam es darauf an, eine grössere Reihe von Agentien unter verschiedenen Bedingungen auf den eben erschlossenen Körper einwirken zu lassen, um ihm für die Lösung jenes Problems zugängliche Seiten abzugewinnen.

I. Atmosphärische Luft und reiner Sauerstoff.

Das Kino ist, gleich allen seinen Verbindungen und Grundstoffen, stark hygroscopisch; ohne nämlich seinen Aggregatzustand zu ändern, hält es aus der Atmosphäre angezogene Feuchtigkeit stark genug zurtück, um bei quantitativen Bestimmungen den Gang der Analyse zu verzögern und leicht zu schwankenden Resultaten Anlass zu

geben. Ohne höhere Temperatur im luftverdünnten Raume war keine exacte Zahl zu gewinnen.

Der Sauerstoff der Luft wirkt nicht auf die Drogue, und auch die Einwirkung auf ihre Lösungen und löslichen Verbindungen ist nur eine bedingte; wir werden später sehen, dass die allerdings einer Oxydation zuzuschreibende tiefere Röthung des wässerigen Auszuges sich nicht auf eine Umwandlung des Gerbstoffes bezieht; der Uebergang der China- und einiger anderer Gerbsäuren in rothe Modificationen findet auf das Kino nicht seine Anwendung, ist überhaupt anders aufzufassen, als bis jetzt geschah — wovon später. Zwar sind die Kinostoffe leicht zersetzbar und lassen sich daher immer nur in kleinen Portionen auf einmal darstellen; doch sind hieran der Wechsel der Menstruen und die Erhöhung der Temperatur behufs der Concentration gewisser Extracte mehr Schuld, als der Zutritt der Luft an sich.

Lässt man eine stärkere Auflösung von Kino in kaltem Wasser 24 Stunden stehen, so bemerkt man am Boden des Gefässes einen geringen feinpulverigen Satz; dieser erfolgt gleichmässig, man mag die Auflösung an der Luft stehen lassen, oder gleich nach der Darstellung abschliessen, oder die Procedur der kalten Infusion in hermetisch schliessenden Gläsern vornehmen. Einige Tage später zeigt sich ein neuer schmälere Ring über dem ersten, welcher unterdess eine dunklere Farbe angenommen hat; damit ist es aber in der Regel abgethan. Eine heiss bereitete Auflösung scheidet nur anfangs mehr auf einmal aus, verhält sich dann wie die kalte. Da diese Abscheidung eines schwerlöslichen Bestandtheils möglicher Weise von einer Oxydation abhng, so wurde, um ein bestimmtes Endproduct zu erreichen, der Zutritt des O zur fraglichen Substanz auf folgende Weise erleichtert. Eine grössere Menge körniges Kino wurde mit einer voraussichtlich der Sättigung nicht gewachsenen Quantität concentrirter Kalilauge unter Abschluss der Luft bei wenig über 0° C. hingestellt, nach acht Tagen die dunkelpurpurne, dicke, alkalisch riechende Lösung vorsichtig vom klumpigen Reste abgehoben und

unmittelbar darauf in der pneumatischen Wanne mit O in Berührung gebracht. Von letzterem wurde (in derselben niederen Temperatur) nur 4 Procent aufgenommen. Ein Theil dieser oxydirten Flüssigkeit wurde unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedunstet. Ich erhielt eine derbe, schwarzviolette, granatroth durchscheinende Masse, welche schnell Wasser aus der Luft anzog, weshalb sie sich schlecht pulvern liess. Ein Stück dieser Kruste wurde bei 75° C. getrocknet und zur Hälfte mit Kupferoxyd, zur Hälfte mit chromsaurem Blei nach vorheriger Bestimmung der Kaliprocente verbrannt. Ein anderer Theil jener Flüssigkeit ward im Wasserbade schnell eingedampft, die erhaltene elastische purpurblaue Kruste im Luftbade weiter getrocknet; es ergaben sich schwarze, muschelrig brechende Stückchen, welche weniger hygroskopisch waren, von destillirtem Wasser nur zum Theil gelöst, von Alkohol unverändert gelassen wurden, und auf obige Weise verbrannt, nur im Kohlenstoffgehalte eine namhafte Abweichung zeigten (also auf weitere Oxydation schliessen lassen):

	Ia.	Ib.	II.
C	25,76	26,20	21,64
H	3,99	3,73	3,79
KO	33,2.		

Mag uns dieses Resultat, als aus dem rohen Stoffe gezogen, weiterhin nicht interessiren, so genüge vorläufig, das, was Kalilauge auflöste, als Einheit zu betrachten, um solche mit einer ähnlichen zusammenzuhalten und daraus einen allgemeinen Schluss zu wagen.

Gerding hat geglaubt, durch Binden des Gerbstoffes im Kino an Leimlösung und Ausziehen mittelst Weingeistes das vermeintliche *Acidum coccotannicum* isoliren zu können; über die Unsicherheit dieses Experimentes nachmals. Ich erlaube mir hier, auf meine erste Arbeit hinzuweisen, in welcher ich eine ganz andere Anforderung an reine Kinogerbsäure gestellt hatte*). Obgleich ich nun

*) Nonnulla gummi kino et acidum coccot. spectantia. L. 1848.

Gerding's Kinogerbstoff als ein Gemenge bezeichnen muss, welches dem wahren Tannin schon ziemlich nahe kommt, so interessirte mich seine Behauptung, aus dieser Substanz ein Oxydationsproduct erhalten zu haben, genug, um den ganzen Versuch von Anfang her nachzuahmen. Wohl erhielt ich unter den vorgeschriebenen Cautelen eine rothe, gesprungene Masse, welche aber schon der Forderung, in kaltem Wasser gelöst zu werden, nicht ganz entsprach, und nach sonst erfahrenen Analogien konnte ich schon voraussehen, dass ein Theil selbst von heissem Wasser ungelöst zurückbleiben werde. Doch wir*) brachten die Mixtur in ein Probirglas, sperrten sie über Hg ab und leiteten etwa das gleiche Volumen reines Sauerstoffgas unter denselben Verschluss. Selbst nach 24stündiger Erwärmung mittelst 30° C. haltenden Wassers konnte nicht die geringste Absorption von O erkannt werden; dagegen verursachte hinzugefügte Kalilösung wiederum eine rasche Aufnahme von Ogas (etwa $\frac{1}{3}$ des Vol. der alkalischen Flüssigkeit), womit es nachher sein Bewenden hatte. Nicht nur keinen O nahm der Körper ohne das unterstützende Alkali auf, nicht einmal das von Gerding beschriebene hellrothe Sediment konnte in der Flüssigkeit entdeckt werden. Dieser Umstand kann vielleicht darin begründet sein, dass ich eine andere Sorte Kino der Behandlung unterworfen hatte; doch ich benutze Gerding's Angaben hier, um nur eine ungefähre Beziehung zu jenem von Kali oxydirten Gemenge zu zeigen. Gerding hat für seinen Kinogerbstoff 47,4 Proc. O ausgemacht; das Product nach eingeleitetem O (Kinoroth) erwies 58,6 bis 61 Proc.; meine obige Analyse lässt auf 55,46 — 60,2 Procent Sauerstoff schliessen, also würde meine oxydirte Verbindung (auch im C) mehr dem »Kinoroth« entsprechen.

Ein concentrirter wässriger Auszug des Kino kann bei niedriger Temperatur an der Luft eindunsten, ohne die ursprünglichen Reactionen zu verweigern; der verdünnte

*) Diesem und mehreren folgenden Versuchen hatte Hr. Prof. Kühn die Güte zu assistiren.

Auszug aber wird täglich röther, bedeckt sich mit Schimmelpilzen (*Trichospora*) und verliert in congruenter Weise immer mehr vom zusammenziehenden Geschmack; im Residuum suchte ich vergebens nach Gallussäure (wahrscheinlich war die Fermentation schon zu weit vorgeschritten), welche übrigens im käuflichen Kino fertig gebildet zu sein scheint, worüber am betreffenden Orte Rechen-schaft abgelegt werden soll. In das frische wässerige Extract eingeleiteter und erwärmter Sauerstoff hat ebenfalls nur tiefere Röthung der klar bleibenden Flüssigkeit, keine merkliche Abnahme des Tannins zur Folge.

II. Einwirkung anderer Verbrennungs- unterhalter.

Feuchtes Chlor bei gewöhnlichem Tageslicht durch einen wässerigen Auszug des Kino geleitet, scheidet gelbe Flocken aus, welche sich weder in überschüssigem Chlor, noch in siedendem destillirtem Wasser auflösen, von Kalilauge mit granatrother Farbe gelöst werden; zu dieser Lösung gesetzte Reagentien deuten auf eine statt gefundene Oxydation (aller Kinobestandtheile, denn auch der Gerbstoff ist verändert).

Jodtinctur giebt mit dem wässerigen Auszuge einen röthlichen Niederschlag. Dieser hat mit den meisten folgenden das gemein, dass er sich in destillirtem Wasser zum Theil wieder auflöst, bedeutend mehr an kochendes Wasser und Alkohol abgiebt; ja es verhindert Weingeist die Bildung der aufzuführenden Verbindungen in dem Grade, dass etliche Niederschläge aus der Kinotinctur erst auf Zusatz von Wasser zum Vorschein kommen.

III. Die Mineral- und organischen Säuren

geben mit dem verdünnten wässerigen Auszuge, ausser CO^2 , insgesamt Niederschläge; dagegen zeigen die concentrirten Säuren, mit trockenem Kino zusammengebracht, folgende Eigenthümlichkeiten: Milchsäure und Essigsäure lösen die Kinokörner mit purpurrother Farbe ziemlich ganz auf, Schwefelsäure und Salpetersäure lassen noch

weniger Rückstand; diese sämmtlichen Lösungen erstarren bei hinzugefügtem Wasser zu fleischrothen Coagula, davon sich später (oder gleich beim Erwärmen) ein Theil wieder in der wenigen Flüssigkeit löst; die essigsäure Verbindung geht in diesem Falle wieder völlig auf, so wie sie sich auch in überschüssiger Essig- und Milchsäure (hier nur beim Erwärmen) auflöst.

Starke Salpetersäure zersetzt den Stoff in der Wärme so, dass Stickstoffoxyd, Blausäure und Pikrinsalpetersäure gebildet werden; das Endproduct ist Oxalsäure.

Concentrirte Salzsäure entzieht dem feingepulverten Kino etwas CO_2 , dann die Salze (Erdbasen), äusserst wenig organische Substanz; deshalb wurde die chlorhaltige Verbindung, ein zimmtbraunes Pulver, ausgesüsst, bei 70°C . getrocknet und verbrannt; ihre Elemente sind:

C 34,20 H 5,28 auf 5,42 Proc. Chlor.

Auch dieser Körper steht in seinem Sauerstoffgehalte in der Reihe der oxydirten Kinoverbindungen (Kinoroth), und enthält gerade so viel Procente Sauerstoff, wie die von Gerding untersuchte erste Uebergangsstufe: 58,2.

Durch Kinolösung geleitete Blausäure und Schwefelwasserstoff erzeugen eben so wenig eine Ausscheidung, als Einfach-Schwefelammonium; dagegen lässt H^{NS} sogleich Flocken auftreten, welche ich S-haltig fand.

IV. In concentrirter Kali- und Ammoniaklauge

löst sich das trockne Kino vollständig auf. Gleich wie Wasser und Weingeist zu diesen Lösungen gegossen keinen Niederschlag erzeugen, wird auch wässrige Kinolösung nicht von verdünnten Laugen gefällt; vom abweichenden Verhalten der Tinctur wurde bereits behandelt.

V. Einfluss der Salze und Metallverbindungen.

Weder Cyankalium, noch Cyanquecksilber machte auf den wässerigen Auszug einen Eindruck. Eben so negativ verhalten sich unter den Salzen: phosphorsaures Natron, Brechweinstein; die kohlensauern fixen Alkalien bringen nur eine dunklere Färbung hervor und geben selbst beim

Kochen mit Kino-Aufgüssen ihre CO^2 nicht aus. Dieses Verhalten lässt darauf schliessen, dass sich die in Wasser löslichen Kinostoffe mit Salzen als solchen vereinigen können. Unter den substantiellen Präcipitaten mit Metallsolutionen ergeben sich folgende Verschiedenheiten: der weissliche Niederschlag mit AgO , NO^5 schwärzt sich (bei Lichtabschluss erst nach Tagen); der mit Goldlösung bewirkte ist grau, gleich wie der aus der Kinotinctur mit Bleiauflösung sich ausscheidende. Die Präcipitate mit CuCl und mit den essigsauren Bleisalzen zeigen noch folgende Eigenthümlichkeiten: Wenige Tropfen einer concentrirten CuCl -Lösung bringen gelbe Flocken zum Vorschein, welche beim Verbrennen nur 4,2 Proc. CuO hinterlassen; in der Asche der mit hinreichendem CuCl nachträglich gefällten Verbindung aber finden sich 14,6 Proc. desselben.

Da die sämmtlichen mit dem wässerigen Auszuge gewonnenen Bleiniederschläge sich beim Stehen an der Luft verändern, so wurde jetzt eine schrittweise Fällung bei möglichst abgehaltener Atmosphäre vorgenommen. Fügten wir 1—2 Tropfen Bleizuckerlösung zu einer wässerigen Kinolösung in wohl zu verschliessender grösserer Flasche, so entstand nach längerer Zeit ein amethystfarbenes Sediment, welches beim Verbrennen Essiggeruch ausstieß und kaum 2 Procent Bleioxyd (selbst nach der Correctur durch NO^5) hinterliess. Die Flüssigkeit, aus welcher diese Verbindung ausgefällt worden, war nur noch dunkel-orange gefärbt. Bei mehr Zusatz des Bleisalzes zu einer frischen Lösung entsteht ein gelblich-graues Sediment, welches, mit der Flüssigkeit geschüttelt, fast wieder verschwindet, worauf langsam eine chocoladefarbene Ausscheidung erfolgt; hat man nicht geschüttelt, so bedeckt letztere das erstere Präcipitat, beide zusammen schliessen 15,7 Proc. Bleioxyd ein. Die von dem nächsten Niederschlage abgelauene, beinahe farblose Flüssigkeit gab eine Bleiverbindung mit 32 Proc. PbO . Versetzt man einen wässerigen Kino-Auszug sogleich mit überschüssigem Bleizucker, so weist das ausgesüsste Präcipitat 25,5 Procent Oxyd auf.

VI. Von vegetabilischen Alkaloiden

wurde nur das Morphinum in der weingeistigen Lösung versucht; es entstand ein massiges hellgelbes Gerinnsel in entfärbter Flüssigkeit.

VII. Mit thierischem Leim

giebt Kino-Extract voluminöse Niederschläge, welche uns noch weiter beschäftigen werden. Thierhaut, welche eben zum Gerben fertig geworden, bei Luftabschluss drei Monate lang kühl mit wässriger Kinolösung zusammengebracht, lässt eine farblose Flüssigkeit zurück, indem sich der Gerbstoff nebst dem färbenden Antheil *in toto* mit der Haut vereinigt und diese zu einem rothen Leder verdichtet hat.

Die Hüllen, welche zurückbleiben, nachdem die Kinokörner mit Weingeist erschöpft worden waren, wurden auf einem Leinwandfilter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und abgenommen, mit heissem Wasser digerirt. Dieses gab eine braunrothe Flüssigkeit, welche abgedampft schwarze, in Alkohol völlig unlösliche Blättchen hinterliess. Die übrige Masse wurde mehrere Tage mit kaustischem Ammoniak kalt digerirt; dieses löste beinahe Alles auf. Die purpurne, von Eisenoxyd, Kalk- und Magnesiasalzen wenig getrübe Flüssigkeit wurde durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit; der Rückstand gab schon an kaltes Wasser so viel ab, dass eine tiefrothe Auflösung entstand. Aber auch heisses Wasser löste nicht ganz das Uebrige. Die erkaltete gesättigte Lösung trübt sich stark, wird von Eisenchlorür in schwarzen Klümpchen coagulirt, welche in der völlig entfärbten, nach Chloroform riechenden Flüssigkeit schwimmen. Eisenchlorid präcipitirt grünlich-braun, die übrigen Metallsolutionen geben kastanienbraune Flocken, von denen die mit Bleizucker gewonnenen 34,49 Procent Bleioxyd enthalten. Mit diesem Körper wurde sogleich eine qualitative Analyse angestellt. Hierbei ergab sich zunächst, dass durch neues Eindampfen der wässrigen Lösung die durch H^2N aufgeschossene Substanz immer schwerer lös-

lich wird, so dass sie zuletzt an Aetzammoniak selbst nur noch Spuren abgiebt, etwas leichter jedoch von Aetzkalilauge aufgenommen wird. Auch im Rückstande sind, wie im ursprünglichen trocknen Extracte, noch kleine Mengen von H^3N nachzuweisen; trotz dem enthalten beide noch viel Erdbasen und phosphorsaures Eisen, aber keine Spur von Gerbsäure.

Ihre wässerigen Auszüge werden von CuO, SO^3 hellröthlich niedergeschlagen. Dieser getrocknet schwarzbraune Niederschlag enthält organische Substanz. Die über dem Präcipitat stagnirende Flüssigkeit ist von grüner Farbe und setzt bläulich grüne Krystalle ab.

Was Ammoniak von diesem Extracte wieder löst, enthält nur noch 1 Proc. Asche; der eingedampfte und bei $100^{\circ} C.$ getrocknete Auszug, ein dunkelbraunes Pulver, wurde mit chromsaurem Blei verrieben und mit Kupferoxyd verbrannt. Im Producte erschien der Kohlenstoff zum Sauerstoff ziemlich genau in demselben Verhältnisse, wie in der

Ulminsäure,

deren geringere Löslichkeit in Wasser, leichtere in ätzenden Alkalien auf unsere Substanz nicht minder passt, als die erst von der Quellsäure bekannte Reductionsfähigkeit für Kupferoxydsalze.

Ich gehe nun von den im Allgemeinen eruirten Eigenschaften des Kino, welche ein bestimmtes Endproduct der spontanen oder künstlich eingeleiteten Veränderung uns in die Hände lieferten, zurück auf die Hauptbestandtheile, über welche ich mir aus den mitgetheilten Vorversuchen folgendes, den specielleren Experimenten untergebreitete Urtheil bildete.

Der Gerbstoff

findet sich im Kino durch mindestens einen in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslichen (gefärbten) Stoff verdeckt oder irgend wie gebunden, von welchem er durch die indifferenten Lösungsmittel zunächst nicht getrennt werden kann; wir fanden

bis jetzt kein Mittel, den Kinogerbstoff dem Aether zugänglich zu machen; dagegen liess sich durch fractionirte Fällung des Kinoauszugs mit Metallbasen, vorzüglich mit Bleizucker, ein stufenweis immer farbstoffärmerer, an Bleioxyd reicherer Niederschlag erhalten; der letzte, mit dem Gehalte von 32 Proc. Oxyd, liess mich bereits vor 4 Jahren vermuthen, dass ich es hier mit der gewöhnlichen Gerbsäure zu thun habe, welche nach Berzelius in reinem Zustande 2 Proc. PbO mehr verlangt, als ich erhielt. Da nun die bei der unterbrochenen Präcipitation frei werdende Essigsäure einen Theil des Gerbstoffes mit dem rothen Körper niederreißen konnte, so wurde am Schlusse jener ersten Versuchsreihe geschlämmte Bleiglätte mit der concentrirten Kinotinctur bei Luftabschluss mehrere Wochen hindurch stehen gelassen, bis der überstehende Weingeist ziemlich entfärbt war; dieser wurde abfiltrirt, im Wasserbade verjagt, der gelbe Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und die Lösung bei dem Punkte, wo sie sich zu färben anfing, vom übrigen Extracte getrennt, und in dieser Flüssigkeit bewirkte Eisenchloridlösung zum ersten Male den reinen blauschwarzen Niederschlag.

Eine zweite Trennungsmethode gründete sich auf die Thatsache, dass gewöhnliche Gerbsäure von Essigsäure gelöst und auch bei Verdünnung in Lösung gehalten wird, der färbende Antheil des Kino dagegen bei Wasserzusatz zur essigsauen Solution vollständig niederfällt. Daher wurde rohes Kino zu feinem Pulver verrieben, mit concentrirter Essigsäure einige Tage kalt digerirt, letztere abgedampft und der Rückstand mit möglichst kaltem Wasser einige Minuten angerührt. Wurde das Wasserextract abgenommen, ehe es sich zu färben begann, so bewirkte Eisenchlorid darin eine schwarzblaue Wolke.

Die Langwierigkeit der ersten Methode und der Umstand, dass bei der zweiten der spärliche Ertrag an Gerbstoff noch dazu mit Essigsäure verunreinigt sein konnte, bewogen zur fractionirten Fällung mit frisch dargestelltem, noch feuchtem Bleioxydhydrat. Der von dem spontan

niederfallenden Pulver abgehobene wässerige Auszug des rohen Kino gab mit einer ungenügend zugesetzten Menge dieser Base einen chocoladebraunen Niederschlag; die davon ablaufende gelbliche Flüssigkeit und das erste Aus-süsswasser erzeugten ein reichliches flockiges gerbsaures Eisenoxyd. Bei dieser Gelegenheit wurden zwei Versuche angestellt, die noch gefärbte Gerbsäure rein zu erhalten; beide dienten zur Lehre, sie für unsern Fall nicht zu wiederholen: 1) die Bindung des Tannins an essigsaures Blei und nachherige Trennung mittelst HS ergab in Bezug auf Tannin ein negatives Resultat (die vom PbS abfiltrirte Flüssigkeit enthielt die Erdbasen des Kino); 2) das Stehenlassen und öftere Durchschütteln mit reinem Aether liess an diesen durchaus nichts übergehen (unreiner nahm auch diesmal eine beträchtliche Menge unreinen Gerbstoff auf). Dabei wurde wieder die Bemerkung gemacht, dass ein wässriger Kinoauszug ohne ängstlichen Luftabschluss längere Zeit sich selbst überlassen sich intensiver roth färbt, ohne im gerbsauren Antheile nachweisbar verändert zu werden; auch diesmal, nachdem die schon des Farbstoffes grösstentheils beraubte Lösung wieder ins Kirschrothe überspielen wollte, liessen sich nach Abscheidung der färbenden Substanz durch Bleiessig schöne Reactionen auf Tannin erzeugen.

Hier machte ich zufällig die Beobachtung, dass gerbsaures Blei, zumal das aus dem Bleiessig dargestellte, unter Umständen in Wasser löslich wird. Dieses basische Salz wurde nun zur Abscheidung des rothen Körpers benutzt, welcher sich früher als die Gerbsäure und in weingeistfreiem Wasser unlöslich mit ihm verbindet; dabei konnte ich nach obiger Bemerkung selbst bei einem Ueberschusse des Metallsalzes wenig oder keine Gerbsäure verlieren, während ein zu spärlicher Zusatz dem Erfolge schadet. Zur elementaren Analyse bedurfte ich nämlich grössere Mengen und eine reinere Gerbsäure; solche gewährte mir folgendes Verfahren: Die concentrirte Kinotinctur wurde so lange mit Bleiessig tropfenweise und in Pausen von 12—24 Stunden versetzt, bis

von der gebildeten braunrothen Gallerte nur einige Tropfen reinen Wassers abliessen; hierauf liess ich bei möglichst niedriger Temperatur destillirtes Wasser so lange auf der Masse stehen, bis es sich zu färben anfangte; in diesem Augenblicke wurde es abgegossen und schnell filtrirt. In diesem Auszuge war die grösste Menge der Gerbsäure enthalten; nach Zusatz von hinreichendem feuchtem Bleioxydhydrat, dessen feinste Vertheilung erstrebt wurde, hob ich die farblose Flüssigkeit von dem schwach rosa-gefärbten Bodensatze ab, brachte diesen mit dem wenigen Suspensionswasser in eine Retorte, trocknete die Bleiverbindung in einem Strome von Hgas und erhielt aus zwei Verbrennungen folgendes, mit Berzelius' Galläpfelgerbstoff zu vergleichende Resultat:

Berzelius:		
C	53,16	53,7 14
H	3,71	3,9 10
O	43,13	43,5 8

Zur Ermittlung der Procente des mit der Säure verbundenen PbO wurde ein zweiter Auszug gemacht und mit neutralem essigsaurem Blei gefällt (da bei der vorigen Methode ein kleiner Ueberschuss des zugesetzten Hydrates nicht zu vermeiden war); ich setze der Analyse dieser Verbindung die Procente der Säure allein nebenan.

	I.	II.	ber.		
C	33,0	31,65	34,02	18	52,42
H	5,93	5,92	5,67	18	8,74
O	26,67	25,23	25,19	10	38,84
PbO	31,4	34,3	35,12	1	

Die dem Berzelius'schen gerbsauren Blei entsprechenden Procente des Metalloxyds finden sich aber hier an eine Säure gebunden, welche = Catechugerbsäure ($C^{12}H^8O^4$) + $6HO + 3H$ ist; diese Abweichung, wenn sie sich bestätigen sollte, kann nur auf Rechnung eingemengter Essigsäure (vom Bleisatze) kommen, welche sogar schon umwandelnd auf die elementare Anordnung der ursprünglichen Tannin gewirkt haben dürfte.

Von den organischen Begleitern des Tannins im Kino

erscheint der beständigste jene rothe, durch Bleiessig abzuscheidende Substanz. Wenn wir noch nicht 2 Proc. PbO zur Entfernung der rothen Farbe des wässerigen Kinoauszuges hinreichend fanden, so scheint dieser Körper ausser der starken Verwandtschaft zum PbO eine sehr hohe Sättigungscapacität zu haben; doch sahen wir, dass auch Essigsäure diesen Körper stark an sich zieht und als Ursache des secundären voluminösen Niederschlags nach Ausfällung eines Theils der Gerbsäure erfasst werden muss; gab doch die erste bleiarne Verbindung beim Erhitzen Essigsäure aus; obgleich nun diese Beimengung durch Substitution des basischen essigsauren Bleies vermieden werden zu können scheint, so ging ich auch hier sicherer, zur Ermittlung der organischen Elemente den Niederschlag zu wählen, welcher entsteht, wenn man PbO, HO auf die oben erörterte Weise zu dem vom spontanen Absatze abgehobenen wässerigen Auszuge bis nahe zur Entfärbung hinzusetzt. Ich fand nach zwei Verbrennungen:

C	43,65	43,71	11
H	3,31 und berechnete	3,31	5
O	53,04	52,98	10

Diese einfachste Formel muss jedoch in Anbetracht des Aequivalents, in welchem die Metallbase in dem Niederschlage mit hinreichendem Bleiessig gefunden wird, vervielfacht werden:

C	38,08	55
H	2,88	25
O	46,16	50
PbO	12,88	1

Ich werde diesen Körper fortan mit
Kinosäure

bezeichnen.

Die andere Substanz, welche sich aus der jedenfalls lockeren Verbindung mit den beiden vorigen von selbst und ohne merkbaren Einfluss des O, vielleicht aber in Folge der schnellen Wandelbarkeit (Oxydation) der Kinosäure abzuscheiden pflegt, ist im ungefärbten Zustande aus dem afrikanischen Kino nicht zu erhalten gewe-

sen. Es wurde zum Behufe der thunlichsten Isolirung das zimmtbraune Pulver (der oft erwähnte Satz) nach Abhebung der rothen Flüssigkeit (wässerigen Kinolösung) mit erneutem destillirtem Wasser stehen gelassen, bis letzteres nur noch schwachen lilakfarbnen Schimmer zeigte und auf Eisenchlorid nicht mehr reagierte, dann mit starkem Weingeist ausgezogen, die Tinctur mit Bleizucker gefällt und das gewonnene Salz, ein purpurblauer, auf dem Filter zur Gallerte gestehender Niederschlag, unter der Luftpumpe getrocknet. Die aus der Verbrennung mit SO_3 gewonnenen Procente des Bleioxyds waren hier 25,29 (bei unterbrochener Präcipitation erhielt ich noch ein späteres Salz mit 36,5 Proc) und die Elementaranalyse ergab:

		ber.	
C	41,74	41,74	29
H	4,99	4,73	22
O	53,27	53,53	25

Diese Formel trifft nahe mit der Ueberpectinsäure nach Jahn zusammen

Merkwürdig ist, dass dieser Körper, aus der wässerigen Lösung abgeschieden, sich in Wasser erst beim Erhitzen wieder (unvollkommen) löst, auch in Alkohol zum Theil übergeht (doch so, dass kaltes Wasser zur Tinctur gesetzt, einen erst vollständigen, dann theilweise resublimen Niederschlag erzeugt). Während seiner Behandlung mit indifferenten Mitteln wird er immer dunkler und diesen immer weniger zugänglich. Der unlösliche Theil bleibt nach der langwierigen Digestion mit Weingeist in diesem als dunkelrothe Gallerte zurück, welche, von Spiritus befreit, an Wasser noch etwas Gerbstoff abgibt und folgende Zusammensetzung zeigt:

C	59,71
H	5,86
O	34,43

ein Ergebniss, welches schon zu den letzten, nun zu beschreibenden Educten hinneigt.

Zunächst sei erwähnt, dass jener Complex beinahe 3 Proc. Asche lieferte; je anhaltender man aber das Kino

mit Wasser und Weingeist auszieht, um so salzreichere Rückstände erhält man, so dass bei der von Dresden bezogenen Sorte ziemlich entfärbte Gallerte mit 29 Proc. Erdbasen (pectinsaurer Kalk und Magnesia?) zurückblieb. Wenn man dagegen das durch verschiedene Behandlungsweisen hindurchgegangene Unlösliche betrachtet, so erscheint dessen dunkle Färbung nicht mehr zufällig, sondern eine Anzeige der begonnenen Verwandlung in Ulmin und Humin, in welche Gerbstoff und Pectin endlich gleichmässig auslaufen.

Fassen wir diese Uebergänge noch einmal experimentell auf: wir sahen, dass der freiwillig aus der wässerigen Lösung niederfallende Bestandtheil von heissem Aq. ziemlich ganz wieder aufgenommen wird; die Auflösung wird unter den Alkalien nur von kohlensaurem Ammoniak präcipitirt; Eisenchlorür erzeugt schwärzliche Flocken, Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung, schwefelsaures Kupferoxyd schlägt grüne Flocken nieder (wie pectinsaures CuO). Von kalter Essigsäure wird dieses Pectin wenig, noch weniger von Weinsäure gelöst, H^3N erzeugt in beiden Lösungen kirschrothe Coagula. Lässt man aber den Rückstand der weingeistigen Auszüge mit verdünntem Aetzammoniak mehrere Tage stehen, so erhält man eine hellbraune Lösung, aus welcher Bleizucker dunkle Flocken mit 34,49 Proc. Bleioxyd niederschlägt; setzt man zu dieser den Niederschlag enthaltenden Flüssigkeit Wasser, so entsteht eine milchige, mit Bleizucker zum Verschwinden zu bringende Trübung; der jetzt abgenommene Niederschlag braust mit SO^3 etwas auf und liefert 76,7 Procent PbO . Setzt man endlich zur ammoniakalischen Lösung der Kinoschalen allmählig Bleioxydhydrat, so setzt sich langsam ein weissgraues Sediment mit 83,3 Proc PbO ab (basisch pectinsaures Blei?); ein weiterer geringer Zusatz von PbO , HO schlägt plötzlich den Rest in rothbraunen Flocken nieder, welche 73,6 Proc. PbO gaben (basisch ulminsaures Blei?).

Soll ich nun mein Urtheil über die Zusammensetzung des afrikanischen Kino abgeben, so bringe

ich dieses mit einer kurzen Kritik der darüber bereits aufgestellte Ansichten, wie folgt, zusammen.

Das Kino enthält gewöhnliche Gerbsäure; wenn Mohr (a. a. O.) angiebt, Eisenoxysalze werden von der Lösung des Kino schwarzblau »wie von gewöhnlicher Gerbsäure« gefällt, so hat er entweder eine andere Sorte vor sich gehabt (auch von dem Saft der *Butea frondosa* wurde nach Bischoff eisenbläuender Gerbestoff gewonnen) oder die Eliminirung des die grüne Färbung bedingenden Beimengsels ist ihm, gleichwie mir, gelungen; eine nähere Angabe ist nicht beigefügt. Nachdem ich mich bereits 1848 von der Möglichkeit überzeugt hatte, die reine Reaction mit Eisenchlorid sowohl vom Kino, als auch von der Tormentillwurzel herzustellen, die gewöhnlich erhaltene und angegebene grüne oder graue Färbung aber, wie schon Loewig für die Tormentille gewährleistet, von einem nicht gehörig abgehaltenen gelben oder rothen Nebenbestandtheile nach einer bekannten optischen Regel herzuleiten, durfte ich schon damals einen Zweifel gegen die Reinheit derjenigen Gerbstoffe im Allgemeinen erheben, welche Eisenoxysalze grün oder grau fallen sollen, und ich bin jetzt überzeugt, dass der Gerbstoff ursprünglich in allen adstringirenden Pflanzensäften mit der Galläpfelgerbsäure übereinstimmen wird, sobald man ihn hinreichend isolirt haben wird, und halte die ganze Gruppe der eisengrünenden Gerbstoffe für eine unstatthafte. Auch die Chinovagerbsäure, deren Darstellung nach demselben Principe verlangt wird, welches mich bei der Blosslegung des Kinogerbstoffes leitete, kann ich nicht für einen reinen Körper anerkennen, so lange sie mit Eisenchlorid eine »dunkelgrüne Färbung« hervorbringt, ausserdem ihr Bleisalz eine sehr verdächtige Zusammensetzung hat (11 Mgew. Bleioxyd auf 40 M. Säure); endlich ist auch die Darstellung jeder Gerbsäure mittelst HS aus der Bleiverbindung insofern gefährlich, als HS die Gerbsäure verändert (die geringen, vom Kino erhaltenen Mengen wurden dadurch zerstört).

Weder Chinovagerbsäure noch das geläuterte *Ac. cocco-*

tannicum werden von Aether aufgenommen oder von Brechweinstein gefällt; doch ich halte auch meinen Gerbstoff noch nicht für völlig rein, und eine geringe, nicht mehr wägbare Beimengung des rothen Stoffes oder der Pflanzengallerte kann diese Prüfung fehlschlagen lassen — schlug doch mit der Chinovagerbsäure sogar die, sie mit Leim niederschlagen, fehl. Diese Reaction führt mich auf die Gerding'sche Untersuchung des Kino zurück. Dieser Chemiker glaubt, durch Auskochen des durch Leimlösung gebildeten Niederschlags mit Alkohol nur Gerbstoff zu erhalten; doch es ist weder der gerbsaure Leim in einem der beiden Bestandtheile, noch das »Kinoroth« in Alkohol unlöslich und schon die Thatsache, dass man einen rothen Körper erhält, liess mich diese Kinogerbsäure als unrein verwerfen, was der Versuch bestätigte*). Dass weder Gerding noch ich aus diesem Gemenge Brenzgallussäure abdestilliren konnte, mag an der Verhüllung des Gerbstoffes oder an dem geringen Gehalte des Kino an Tannin liegen; leider konnte ich zu diesem Versuche nicht die gehörige Menge reinerer Säure erübrigen.

Neben dem Gerbstoffe kommt im Kino eine geringe Quantität Gallussäure vor; sowohl die von Pelouze angegebene (mit Thierhaut) als die Mulder'sche Probe (mit Chinin) liess diese Oxydationsstufe der Gerbsäure hervortreten.

Von besonderem Interesse ist der Stoff, welcher dem käuflichen Kino wahrscheinlich die granatrothe Färbung ertheilt, nach Pereira's Bericht aber im ursprünglichen Saft nur blassroth erscheint. Ich habe diesem Körper die Bezeichnung einer Säure vindicirt und berufe mich ausser der analytischen Beweisführung auf die Analogie anderer genauer untersuchter adstringenter Pflanzen; in der Tormentille, im Catechu, in den Chinarinden, vielleicht auch der Ulmrinde u. a. sehen wir ähnliche Säuren neben

*) Man lese auch die sehr wahren Worte über solches Unternehmen bei Berzelius a. a. O. p. 497.

der Gerbsäure, mit dieser in Vereinigung auftreten und leicht in rothe Modificationen übertreten; ich halte diese Begleiter nicht nur für die abweichenden pharmakodynamischen Eigenschaften solcher Pflanzen, sondern auch für das chemische Verhalten ihres zusammenziehenden Grundstoffes wichtig, indem die Modificationen des letzteren ohne Zweifel von der Beimengung jener veranlasst werden; sie spielen im Verein mit dem Gerbstoffe eine Rolle, welche an die gepaarten Säuren erinnert, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Kinoroth im frischen Zustande, in der Pflanze selbst, farblos und neutraler Natur ist, mit dem Gerbstoffe jedoch bereits binär groupirt, diese Beziehung bei der spätern Oxydation an der Luft nicht aufgibt; denn bis an die Grenze der Moderung, vielleicht noch im fertigen Ulin, sahen wir bei unseren Versuchen den rothen Stoff hartnäckig am Tannin haften, wenn er nicht selbst etwa einer ähnlichen Verwandlung anheim fällt, namentlich nach der Einwirkung von Alkalien. Dieser Stoff scheint von Weingeist viel besser aufgenommen zu werden, als von Wasser und der Kinotinctur die intensive Farbe zu ertheilen; wenigstens geht von der Kinosäure entschieden mehr an Alkohol über (daher die deutlicher saure Reaction unserer Tinctur) als vom Gerbstoffe, mit dem wässerigen Auszuge verglichen; diese Eigenschaft ist auch Ursache, warum Manche im Kino ein Harz gesucht haben; doch Mohl spricht sich darüber richtig aus und macht dabei eine Beobachtung, mit welcher ich völlig übereinstimme: „Der in heissem Wasser lösliche Theil des afrikanischen Kino ist das Lösungsmittel für den schwerlöslichen (wie beim Catechu); durch Verdünnung scheidet sich der mehr harzartige aus, doch ist es eigentlich kein Harz (a. a. O.).“ Ja, A. W. Büchner*) glaubt zeigen zu können, dass Catechin im Kino sei, und nach Buchheim soll dieses die Ursache der grünen Färbung des Eisenoxyds sein.

*) Pharmac. Centralbl. 1833. p. 629 und 652.

Diese Angaben werden dahin berichtigt werden müssen, dass zunächst Catechin im echten Kino nicht vorkommt, sondern sich nur in den mit Kino häufig verwechselten Catechusorten (von *Erythina monosperma* und *Uncaria s. Nauclea Gambir*, welche wohl identisch sind) finden kann; man bezieht sich hierbei auf das spontan sich ausscheidende Pulver, welches sich jedoch nicht bloss an der Luft (Mitscherlich) oder in der Abkochung des Kino (Buchheim), wenn auch reichlicher, bildet; ja es fehlt sogar nicht in der Tinctur. So viel ist gewiss, dass die beiden in Wasser schwer, nach Befinden unlöslich werdenden Substanzen im Kino (Pectin und Kinosäure) einander kräftig anhängen und mit dem Gerbstoffe, gewissermassen von ihm in Lösung erhalten werden; an ihrer Trennung und der immer geringer werdenden Auflösbarkeit in Wasser und Weingeist mag allerdings der atmosphärische O, Temperaturerhöhung, vor Allem aber die physikalisch-chemische Behandlung Antheil haben. Dass der letzte Grund der vorwiegende ist, wird noch aus den Schlussbemerkungen hervorgehen.

Dass Pectin im Kino sei, ist schon von Pereira vermuthet worden; er erhielt eine »dem Pectin und der Gerbsäure ähnliche Substanz (Eucalyptin)«, womit gleich die Affinität beider in den Kinosäften bezeichnet ist. Pereira stützte sich bei dieser Behauptung besonders auf das Verhalten gegen Alkalien, namentlich den mit Kalkwasser entstehenden Niederschlag; dass dieser mit dem afrikanischen Kino nicht zu erhalten und dieses einer von *Eucalyptus resinifera* verschiedenen Pflanze entfloßen ist, habe ich bereits dargethan. Die Pflanzengallerte ist Ursache, warum das Kino längst den Namen eines Gummi trägt, obgleich kein im Wasser allein löslicher, von Weingeist fällbarer indifferenten Stoff aus dem Kino darzustellen ist; es muss das Pectin durch seine Verbindung mit Basen, oder mit der Gerbsäure selbst in den verschiedenen Kinosorten sich gegen Reagentien so verschieden zeigen, wie wir eben erfuhren, wenn nicht etwa der

schwer zu beseitigenden Kinosäure*) wenigstens das abweichende Verhalten des Kinopectins anzurechnen ist, dass es sich so zeitig in kaltem Aq. ausscheidet, von Weingeist aber dann mindestens eben so gut, als von heissem Aq. wieder aufgenommen wird. Endlich könnte man auch die Abscheidung des Gallertstoffes auf die seit Chodnew bekannten Erfahrungen beziehen, welche über sein Verhalten gegen Basen, vorzugsweise gegen Kalk (und MgO) bestehen. Was mir nicht unmittelbar gelang, scheint im gelosten Saft vor sich zu gehen: die vorher an Gerbsäure + Kinosäure gebundenen Erdbasen gehen entweder durch die bei diesen anhebende Verwesung oder durch Einfluss des O auf das Pectin an das letztere über und bilden schwerlösliche Salze; daher enthält der spontane Absatz mehr Aschenbestandtheile als das Kino im Ganzen (doch weit weniger als der wässrige Auszug), am meisten aber finden sich Erdbasen in den gallertigen Skeletten der durch Wasser und Weingeist erschöpften Kinokörner. Dass eine Art von Gährung schon während der Eintrocknung des natürlichen Saftes vor sich gegangen sei, wird von der Anwesenheit kohlen-saurer Salze im rohen Material (s. die Behandlung mit HCl) geboten. Das Eisenoxyd im Kino ist wohl an die zufällig beigemengte Kieselsäure gebunden, da sein Auftreten neben der Gerbsäure sonst Wunder nehmen dürfte; ein Theil dieser Base aber wurde als phosphorsaures Salz gefunden, welches aus dem phosphorsauren Alkali des Saftes (oder der phosphorsauren Magnesia der Asche) hervorgegangen sein kann.

Bei Prüfung des Kino am menschlichen und thierischen Körper war mein erstes Absehen darauf gerichtet, den Uebertritt seines Gerbestoffs in die Saftmasse und

*) Auch Vauquelin erhielt nur ein rothes Gummi; von demselben Autor rührt eine ungefähre quantitative Analyse des Kino in den Ann. de Chim. XLVI, 321. her.

sein Wiedererscheinen in den zweiten Wegen nachzuweisen oder zu widerlegen; denn gegen die örtliche Anwendung zur Coagulation des aus getrennten Gefässröhren austretenden Nährsaftes (*Pulvis stypticus Lentini*) oder zur Festigung und Bindung aufgelockerter eiweisshaltiger Oberflächen und albumenreicher Transsudate war insofern nichts einzuwenden, als kein Grund vorhanden ist, warum der zumal für identisch befundene Gerbstoff dieses Pflanzensaftes nicht den vom Tannin der Galläpfel geltenden Gesetzen gehorchen sollte. Da nun meine auf obigen Zweck zielenden früheren Versuche an mir und Anderen nur abschlägige Antworten gegeben hatten, so nahm ich die physiologische Frage von neuem auf, mit dem Entschlusse, alle die Aufsaugung fördernden Bedingungen zu Hülfe zu nehmen. Diese musste ich aber erst von der reinen Gerbsäure kennen lernen, und da die aus dem Kino gewonnene bei der chemischen Untersuchung aufgebraucht worden war, so entnahm ich das Material (*Ac. tannicum purum*) der hiesigen Salomonis-Apotheke und richtete mein Augenmerk auf das erste Erscheinen des genossenen Mittels im Urin, wo es Mitscherlich, der an Thieren experimentirte, zuerst wiedergefunden haben will.

I. Versuche mit reinem Gerbstoff an mir.

Am 16. März v. J. nahm ich früh nüchtern 4 Gran Tannin trocken ein; es blieb ein stark zusammenziehender, etwas bitterlich-süsser Geschmack lange auf der Zunge zurück, während Lippen und Rachenschleimhaut nur das Gefühl des Trocknen, Pergamentartigen, stellenweise Klebrigen empfanden. Starke Speichelabsonderung. — Dieselbe Dosis vor Tisch in Brunnenwasser gelöst eingenommen, schmeckte weniger adstringirend, deutlicher bittersüss. — Um Nichts in der Mundhöhle verloren gehen zu lassen, nahm ich denselben Abend und 3mal am folgenden Tage 4 Pillen mit je 4 Gran Tannin und Brodkrume; Stuhl und Urin waren ungestört, der Speichel reagirte auf CyS.

Am 18. und 19. nahm ich 3mal 2 Gran Tannin in Aq. gelöst nach jedesmaliger Mahlzeit; diese 12 Gran wirkten so wenig auf die Excretionen, dass ich an letzterem Tage sogar zweimal normalen Stuhl hatte.

Am 20. schickte ich dem Milchfrühstücke bald 5 Gran in Aq. gelöst nach; es fand sich Magendrücken und Leibschmerz ein; ebenso und mit demselben Erfolge Abends; erst hier erfolgte an diesem Tage Drang zur Leibesöffnung ohne Befriedigung.

Am 21. früh nüchtern 5 Gran in Aq. genommen, waren wieder indifferent; es erfolgte zweimal *evacuatio alvi*; Abends 10 Gran ebenso genommen, hatte keine Fernwirkung.

Am 22. früh nüchtern 12 Gran in wässriger Auflösung genommen, waren wieder nicht jenseits der Blutbahn zu entdecken; bis zum Mittag stellten sich, obgleich etwas Stuhl erfolgt war, stärkere Hämorrhoidalcongestionen (dergleichen mich hie und da heimsuchen) ein. Denselben Abend brachte ich mir $1\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Essen 3ß in warmem Wasser zerrührt auf Einmal bei; diese Quantität hinterliess im Epitel des Speichels (+ Mundflüssigkeit) die ersten Spuren imbibirter Gerbsäure.

Am 23. früh nahm ich nüchtern denselben Trank, wie am vorigen Abend zu mir und spühlte mir gleich darauf den Mund gehörig aus; auch reagierte der zuerst gesammelte Speichel fast gar nicht auf Eisenchlorid; der folgende, schwach alkalisch, deutlicher sauer reagirende Speichel (+ Mundschleim) enthielt viel Epitelflocken, welche sich mit Fe^2Cl^3 Lösung schwarzblau färbten; unter dem Mikroskope sieht man besonders die älteren, punctirten Pflasterepitelien, zumal ihre Kerne und deren Umgebung dunkelblau gefärbt, am intensivsten die zusammenhängenden Schollen. Der eine Stunde nach dem Versuche (nicht lange Zeit nach der genossenen Milch mit Weissbrod) gelassene Urin wurde von demselben Reagens in Streifen schwarzblau gefärbt; gleichzeitig erfolgte eine derbe, trockne, doch reichliche Defäcation; um dieselbe Zeit spürte ich leichte Uebelkeiten, Magendrücken, Auf-

stossen mit dem Geschmacke der Gerbsäure, dann der geronnenen Milch.

Am Abend desselben Tages (23. März) ass ich 6 $\frac{1}{4}$ Uhr zu Nacht (schwache Fleischbrühsuppe mit Nudeln, zwei Butterschnitten mit sauren Gurken), trank 9 $\frac{1}{2}$ Uhr ein Weinglas voll warmen Grog; 9 $\frac{3}{4}$ Uhr liess ich mir durch einen Freund eine elastische Schlundröhre bis in den Magen bringen und durch dieselbe eine in 6 Unzen Wasser gelöste Drachme Tannin langsam und mit Absätzen einfüllen. Trotz der grössten Gegenwehr würgte ich ein wenig von der Mixtur in den Schlund herauf, spülte es aber sogleich mit einen Schluck Grog hinab; 2 Minuten nach der Einnahme des Mittels sammelte ich den ersten Speichel, trank gleich darauf noch ein halbes Glas Grog. 10 $\frac{1}{4}$ Uhr wurde der zweite Speichel und der erste Urin aufgehoben, 10 $\frac{1}{2}$ der dritte Speichel; Mitternacht der zweite Urin, 6 Uhr früh der vierte Speichel. 6 $\frac{1}{4}$ Uhr erfolgte trockener, sehr wenig riechender, sattbrauner, sonst genügender Fäkalabgang, zugleich der Urin No. 3; 6 $\frac{1}{2}$ Uhr Urin 4. Die Prüfung der Se- und Excrete hatte folgende Ergebnisse:

		I.	II.	III.	IV.
enthält CyS	mit Eisenchlorid-	0	wenig	mehr	sehr viel.
"	Ta	Spuren	0	0	0;
		(vom Epitel)			ist reich an Epitelien.

B. Sch weiss (in der rechten Achselhöhle während der abendlichen, künstlich gesteigerten und durch den Nachhauseweg unterhaltenen Aufregung in einen reinen Badeschwamm aufgenommen, der die ganze Nacht vom Oberarme daselbst festgehalten wurde, dann heiss infundirt, das Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft)

I. Portion reagirt alkalisch, enthält keine Gerbsäure oder irgend einen der nächsten Abkömmlinge; eine II. bis Nachmittags 3 Uhr während der zur Praxis gehörigen Krankenbesuche gesammelte Portion zeigt ebenfalls alkalische Beschaffenheit und schlägt das ganze hinzugesetzte Eisenchlorid als Oxyd nieder (durch freies H³N?).

C. Darmexcret vom Morgen des 24. ist sehr schwach alkalisch, färbt Eisenchlorid schwärzlich (die Ta scheint an Basen gebunden auszutreten).

	I.	II.	III.	IV.
D. Urin ist von Farbe mässig gesätt.; weniger; intensiv; mässig gesätt. reagirt intensiv sauer; weniger; wie II.				—
enthält Abkömmlinge/ der Gerbsäure {	fast 0	Spuren	mehr, nach dem Ein- dampfen 0.	färbt Fe^2Cl^2 schwarzblau, dann entsteht die gewöhn- liche weisse- liche Fällung.

V. (Vorm. 8 Uhr.)	VI. (10 Uhr.)	VII. (Mitt. 12½ U.)
Färbung: intensiv; Reaction: stark sauer mit Fe^2Cl^2 erfolgt sogleich eine dunkelblaue Fär- bung, in der selbst der weisse Niederschl. ver- hüllt bleibt.	weniger wie normal wenig dunkle Streifen; diese Portion scheidet nach mehrstündigem Stehn viel kryst. Harnsäure aus.	— nur noch Spuren der Ta-Derivate.

Der Urin V. wurde abgedampft; die erhaltene zähe braune Flüssigkeit fällt weder Hausenblasenlösung noch Eiweiss, giebt mit Fe^2Cl^2 einen stark geschwärzten bräunlichen bis grünlichen Niederschlag, lässt an Aether soviel $\overline{\text{Ga}}$ übergehen, dass Fe^2Cl^2 das Extract grün färbt; schwefelsaure Eisenoxydullösung und Eisenchlorür zeigten im ätherischen Auszuge selbst dann noch (durch stahlblaue Färbung) Pyrogallussäure an, als $\overline{\text{Ga}}$ nicht mehr nachweisbar war *).

II. Mit dem Kino.

Vom 27. bis mit 30. März genoss ich früh theils nüchtern, theils nach dem Frühstücke die heisse wässerige Lösung von je 4 Gramm gepulverten Kino; regelmässig folgte auf die schon im chemischen Theile geschilderte Geschmacksempfindung starke Speichelabsonderung, erst am 29. leichte Uebelkeit; auffallend war ein beim reinen

*) Vergl. Wöhler und Frerichs (Liebig's Ann. LXV, 335.), Cavarra,

Tannin vermisstes Kratzen im Schlundkopfe, welches sich immer erst einige Zeit nach verschluckter Mixtur einfand.

Am 31. bereitete ich einen kalten wässerigen Auszug; dieser schmeckte rein zusammenziehend; es erfolgte an diesem Tage kein Stuhlgang, der des nächsten Morgens war sehr trocken und hart; am Morgen des 2. Aprils aber, wo ich einen fast kochend bereiteten Aufguss (von 1 Grm.) nahm, stieg das Kratzen im Schlunde (welches auch von dem beim kalten Aufgusse rückständigen roth-durchscheinenden, gummösen Satze erregt wurde) bis zum Hustenreize, dem ich mich nicht widersetzen konnte. Den andern Morgen sehr trockne *faeces*. So oft ich den zähen, scharf schmeckenden und fest an den Zähnen klebenden Absatz in grösseren Stücken in den Mund brachte, entstand starke Speichelung. Erst am 7. wurde die Ausleerung des Mastdarmes gelinder.

Von da bis zum 13. nahm ich täglich 1 bis 2mal aufsteigende Dosen bis zu 12 Decigram. des Mittels zu mir, um das Blut gewissermaassen chronisch zu imprägniren, doch es erschien in den Secreten noch kein Gerbstoff. Am 7. Juni Mittags nahm ich die 4½ Pfd. wiegende kalte wässerige Lösung aus 3j *Pulv. kino* (enthielt 1,86 Proc. trocknen Rückstand) in kurzen Absätzen nüchtern ein. Der durch das Riechen der gelösten Stoffe während des Trinkens erregte Ekel war bei der ersten Portion grösser, als bei den folgenden; gleich nach der ersten entstand leichte Uebelkeit und etwas Leibweh mit dem Gefühle bevorstehender *solutio alvi* (ich hatte früh nur harte Massen und unzureichend entleert); nach dem Genusse der ganzen Dosis trat mehrmals Würgen auf, doch wurde nur Luft mit grosser Erleichterung entleert; dem Erbrechen vermochte ich, obschon mir unaufhörlich Speichel im Munde zusammenlief, besonders durch Bewegung der Arme und scharfes Gehen Widerstand zu leisten*). Zu Hause angelangt, spürte ich immer leise Anwandlungen

*) Durch ein ähnliches Manoeuvre kann ich auch den Reiz zum Niesen unterdrücken.

von Uebelkeit, schauderte oft und schwitzte stark. Gegen 12 Uhr hatte ich eben eine Bouillonsuppe mit Gries gegessen, als mit einer nicht weiter zu zügelnden Vomiturition fast der ganze Mageninhalt in einem Strahle durch den Mund zurückkam. Es waren in der Flüssigkeit blassrothe Flocken, welche sehr wenig abfärbten. Von da an blieb den Nachmittag über bedeutende Rauigkeit im Halse zurück; das anfangs stärkere Leibweh verzog sich in leise kolikartige Schmerzen. Da ich sonst völlig wohl mich fühlte und guten Appetit hatte, ass ich noch Fleisch mit Brod, was mir sehr gut bekam. Eine hellbraune, weiche Defécation mit wenig Leibschniden bildete den Schluss dieser Scene; nicht einmal im Kothe war ein Spur des Mittels zu entdecken.

Am 25. Juni nahm ich früh nüchtern (6½ Uhr) die 3vj betragende, sauer reagirende kalte Lösung von 3vß Kinopulver (dunkel-weinroth, mit 9.6 Proc. trocknen Extracts) auf Einmal zu mir. Speichelung, widriger Nachgeschmack, Kratzen im Schlunde dauerten fast ¼ Stunde an; dann Würgen mit Erleichterung, ohne dass stets Aufstossen erfolgt wäre; Drang zum Stuhl. 1 Stunde später ass ich etwas trockenes Weissbrod; 8¼ kamen halbweiche, hellbraune, alkalisch reagirende, Eisenchlorid nicht schwärzende *Sedes*. Der sattgelbe Urin war nur mittelmässig sauer, von schwacher, erst spät bemerkbarer Reaction auf $\overline{\text{Ga}}$, setzte bis zum andern Morgen zahlreiche dunkelrothe Harnsäurekrystalle ab. Der am Mittag des 25. gesammelte Urin war sattorange gefärbt, zeigte nur noch Spuren von $\overline{\text{Ga}}$ an, schied weniger $\overline{\text{Ur}}$ aus. Der nachmittägige hellere Harn wurde erst nach Ausscheidung der $\overline{\text{Ur}}$ mit Fe^2Cl^3 geprüft: es fiel nur phosphorsaures Eisenoxyd nieder. Abends 9 Uhr bekam ich Nasenbluten (begünstigt durch den Genuss einer Kaltschale von leichtem Braunbier nach ermüdenden Gängen); das mit Spiritus ausgezogene Blut gab filtrirt eine klare, farblose Flüssigkeit, welche zu geringem Volumen abgedampft, Eisenchlorid nicht veränderte. Der am 26. ausgesonderte Darminhalt war spröde, doch hinreichend.

Neuen und stärkeren Proben mit dem Kino konnte ich mich bis heute nicht unterwerfen, da schon die lebhafteste Vorstellung vom Geruch und Geschmack des Extractes hinreicht, mir Uebelkeiten und Schauer zu erregen.

III. An Thieren

versuchte ich schon früher innerlich den Gerbstoff; der wässerige Auszug eines Scrupels Catechu Abends einem Kaninchen eingeﬂösst, liess in dem am Morgen gesammelten, alkalischen Harne übergegangenen Gerbstoff nicht erkennen; das Secret war durch seine dunkle Farbe (braunroth) ausgezeichnet; Mist war nicht zu erlangen. Mitscherlich, welcher auch mit dem Gerbstoffe im Grössern experimentirt hat, fand eisenschwärenden Stoff im Urine der mit Tannin gefütterten Thiere.

Nachdem ich an mir selbst weitere Erfahrungen gesammelt, konnte ich mir deren Wiederholung in dieser Richtung ersparen; wichtiger war es, die örtlichen Wirkungen des Gerbstoffs zu revidiren, um theils über die Art und Weise, wie er ins Blut übertritt, theils über die denselben zugeschriebenen adstringirenden Wirkungen auf lebende Gebilde Begriff und Urtheil zu bekommen.

Da über das Verhältniss der Gerbsäure zum Magensaft und zu den Peptonen nur Muthmaassungen vorhanden sind, so bereitete ich mir künstlichen Magensaft nach Lehmann's Vorschrift (physiologische Chemie, II), doch mit dem Unterschiede, dass ich den Inhalt der Magendrüsens eines eben getödteten Schweines nicht im Brütöfen und mit Salzsäure zurichtete, sondern, indem ich den mit Milchsäure versetzten Magensaft mehrere Stunden in einem Flacon in meiner Achselgrube trug. Sodann bereitete ich mir geronnenes Eiweiss dadurch, dass ich den frischen Eiweisskörper aus einem Hühnerei, mit einem Tropfen Essigsäure versetzt, bis über 80° erhitze. Der künstliche Magensaft nahm von diesem coagulirten Eiweiss nach mehrstündiger Bebrütung im Wasserbade soviel auf, dass Tanninlösung mit der abgegossenen klaren Flüssigkeit einen starken, flockigen, weissen Niederschlag bildete,

der sich selbst nach längerer Brütwärme nicht wieder in derselben Flüssigkeit auflöste. — Ehe ich zu den weiteren Prüfungen fortschreite, mögen folgende Reactionen Platz finden:

Die milchsaure Pepsinlösung wurde von Gerbsäure-Solution anfangs getrübt, dann zart-flockig; vom Ausgeschiedenen löste sich bei gelindem Erwärmen ein Theil wieder auf; vom wässerigen Kino-Auszuge wird jener Saft so präcipitirt, dass beim Erhitzen nichts in die Flüssigkeit löslich zurückkehrt; Verdauungsflüssigkeit, welche schon Eiweiss aufgenommen hat, giebt mit dem nämlichen Kino-Extracte gelbe permanente Flocken.

Um nun den physiologischen Vorgang bei innerer Anwendung der adstringirenden Pflanzensäfte in den ersten Factoren nachzuahmen, wurde 1) obiger Magensaft mit Milchsäure nebst coagulirtem Eiweiss gleich anfangs mit Tanninlösung vermischt und 4 Stunden lang der Brütwärme überlassen. Die jetzt klare Flüssigkeit lässt Spuren von gelöstem Eiweiss und Tannin erkennen; dieselbe ist, so wie die noch ungelösten Eiweissstückchen, rosaroth gefärbt. Erstere wird abgossen, die Albumenstückchen mit destillirtem Wasser rein gespült und mit neuem Dauungssaftes versetzt; nach zwölfstündiger Bebrütung gewahrte ich wieder die rosaroth Färbung des Fluidums, welches nun mehr Eiweiss und Tannin aufweist, mit überschüssiger Gerbsäure aufs Neue coagulirt nach zehnstündiger Erwärmung nicht wieder Eiweiss löst. Jene tanninhaltigen Albumenstückchen wurden von Essigsäure der Rosenfarbe beraubt und nur unvollständig aufgelöst.

2) Verdauungsflüssigkeit mit coagulirtem Eiweiss zwei Stunden lang bei 37 ° C. erhalten, gab auf Zusatz von wässriger Kinolösung, ohne vom Wasserbade abgenommen zu sein, gelbliche Flocken aus; bei fortgesetzter Brütetemperatur klärte sich die Mischung nicht, reagirte jedoch noch stark auf Eiweiss, nicht auf Tannin. Herausgenommen und mit destillirtem Wasser abgespült, werden die wenig gelblich-rosa gefärbten Stückchen mit neuer Dauungsflüssigkeit zehn Stunden hindurch digerirt: es löst

sich sehr wenig Eiweiss, kein Tannin. Die zurückbleibenden geronnenen Albumentheilen werden durch concentrirte Essigsäure nur durchscheinend; gelbes Blutlaugensalz fällt nichts aus dem essigsauren Liquor.

Ich schliesse diesen Abschnitt mit den an Fröschen gemachten Beobachtungen. Um zunächst die physikalischen Veränderungen mit Gerbsäure zusammengebrachter Fleischtheile zu studiren, präparirte ich die Wadenmuskeln (*gastrocnemii*) eines nicht lange vorher durch Trennung der *med. oblong.* getödteten jungen Frosches (*rana temporaria*) los und befestigte jeden an der Achillessehne mit einem Faden. Der erste Muskel wurde hierauf in eine sehr verdünnte wässrige Lösung des Tannins vollständig eingetaucht. Der vorher gemessene Muskel hatte eine Länge von 22 Mm.; nach 5 Minuten in der Flüssigkeit schwebend gemessen, war er um 3 Mm. länger und allseitig geschwollen (dicker), seine sehr gespannte *fascia* weisslich getrübt, sein Fleisch blässer, wie blutarm, wässrig. Der andere Wadenmuskel ward in eine sehr starke Tanninlösung eben so lange gehängt, er war nach dieser Zeit in sich zusammengekrümmt, überhaupt aber um 4 Mm. kürzer als vorher (er hatte erst 25 Mm. Längenmaass), auch nach der Breite deutlich eingeschrumpft; seine *fascia* in der Färbung wenig verändert, aber glanzlos, schnell trocknend, faltig-wellig, sein Fleisch dunkel, scheinbar blutreich, zäh; durch Uebergiessen des Muskels mit schwacher Eisenchloridlösung erhielten die Adern im Innern eine violette Farbe. Das Mikroskop zeigte in jedem der beiden so behandelten Muskeln die Primitiv-Spiralen formell unverändert.

Ferner untersuchte ich den Einfluss der Gerbsäure auf lebende irritable Gebilde.

1) An den Schwimmhäuten konnte an einem jungen Frosche, wo die Circulation lange unter dem Mikroskope in lebhaftem Gange blieb, beim Auftragen schwächerer oder stärkerer Tanninlösungen auf die unverletzte Oberhaut eine Veränderung binnen mehrer Minuten nicht bemerkt werden; bei einem älteren Frosche, dessen

Schenkel und Zehen länger ausgespannt waren, daher die Circulation schon beträchtlich abnahm, trat nach der Berührung mit einer ziemlich starken Tanninlösung völliger Stillstand ein.

2) An dem mit dem zugehörigen Darmstücke herausgeschnittenen Gekröse bestand der Blutumlauf nur noch in einem Hin- und Herschwanken; Zusatz einer schwachen Tanninlösung bewirkte in einer Vene einen stetigen, doch nicht schnelleren Strom nach dem Herzen zu ohne wirkliche Verjüngung ihres Kalibers. Als ich eine Gekrösplatte auf einem Glasstückchen ausbreitete und mit Tanninlösung übergoss, trat auf Einmal ein Blutropfen aus einem durchschnittenen grösseren Gefässe. Unter dem Mikroskope konnte ich selbst nach Anwendung starker Gerbsäurelösungen eine diametrale Verengung der Lichtungen der Gefässe nicht wahrnehmen, dagegen bekamen die varikös gewordenen Venen nach längerer Berührung mit Tā wirkliche Einschnürungen. Einmal, als ich eine Capillarität mit noch auf- und abwogendem Inhalte am Gekröse mit schwacher Solution in Contact brachte, stand jede Bewegung fast augenblicklich still, dann kam sie langsam wieder in Gang. Die Blutkörperchen wurden innerhalb der so behandelten Gefässe nie in Gestalt oder Farbe verändert, dagegen ihr Zusammenkleben in stagnirenden Bezirken offenbar erleichtert, die serösen Flächen und das äussere Epidermidal-Gewebe mit der aufliegenden Schleimschicht beim Uebergiessen mit Tanninsolution proportional zu deren Stärke getrübt, oft wie mit Höllenstein weissgebrannt. — Auftröpfeln einer noch so starken Lösung auf eine aus dem lebenden Thiere geschnittenen Dünndarmstrecke, welche ihren Inhalt noch eben durch ihr Lumen hervorgepresst hatte, vermochte nicht ein weiteres Hinauspressen des Kothcylinders zu vermitteln.

Aus diesen Versuchen gelangen wir zu folgenden Reflexionen:

Verdeutlichen wir uns zunächst den Begriff *adstringirende Wirkung*. Er ist theils dem Geschmacke entnommen, welchen gerbstoffige Säfte (von den metalli-

schen Adstringentien wird hier ganz abgesehen) auf der Zunge erregen, wobei ich nur angedeutet haben will, wie viel Antheil daran der Eindruck hat, welcher auf die Gefühlswärzchen, auf die ganze sensible Fläche der Mund- und Rachenschleimhaut hervorgebracht wird, wenn die sie passirenden *Tannica* ihnen Wasser entziehen und sich zum Theil chemisch mit ihnen verbinden; er ist gewiss nicht gering anzuschlagen — man rechne noch das gestörte Muskelgefühl hinzu, welches durch die schwerere Beweglichkeit der halbgegerbten Oberflächen nothwendig entstehen muss und als Aneinanderkleben, Steifheit, Rauigkeit lebhaft empfunden wird. Theils ist der vorangestellte Begriff ein auf therapeutische Thatsachen gegründeter und dann in kommenden Fällen wieder geforderter; er wird aber nur unter Umständen wieder erwartet werden können, unter welchen er eben schon Geltung hatte, über diese Grenzen hinaus ein eingebildeter sein. Einmal kann nun die örtliche Verbreitung in Frage kommen, wo die »zusammenziehende Kraft« als statt findend angenommen wird, dann aber auch die physiologischen Functionen, welche durch jenes Agens erregt oder abgeändert werden sollen. Fangen wir mit letzteren an, so kann das Adstringente einer Arznei sich entweder beziehen auf die zu verringernde Ausdehnung eines Substrates im Raume, oder auf die zu erschwerende oder ganz zu verhindernde Lösbarkeit, Verflüssigung, Zersetzung gesunder und kranker Theile *), oder auf die den organischen und willkürlichen Muskeln zukommende, fast nur einer in abgegrenzten Massen vor sich gehenden Verschiebung der kleinsten Theilchen vergleichbare Contraction hinzielen, und theils durch unmittelbare Reizung des Muskelfleisches, theils durch directe oder reflectirte Anregung von Seiten der gereizten zugehörigen Nervenstämme bewirkt werden, oder normale und abnorme Secretionen beschränken, nach Befinden aufheben.

*) Richter's coagulirende Methoden (s. dessen Organon der physiologischen Therapie).

Eine Verringerung des Volumens trat in dem Versuche mit dem 2ten Wadenmuskel des Frosches ein, doch nicht nach anderm Gesetze als dem der Exsmose: die gesättigte Taninlösung entzog dem Muskelfleische Wasser, während der 1ste *gastrocnemius* aus der verdünnten Lösung solches aufnahm und zugleich Blutfarbstoff, jedenfalls auch Eiweiss abgab. Hieraus folgt der Schluss, dass nur concentrirte Gerbstofflösungen (also am besten die trockene Substanz, das Pulver) in dem Sinne der Volumsverringerung adstringiren. Diese Wirkung wird von der chemischen selten zu trennen sein; sie ist vereinigt in den Fällen, wo wir Blut oder eiweisshaltige Exsudate durch Gerbstoffmittel zum Gerinnen bringen — nach Befinden das in einem Organe kreisende Blut coaguliren, in Stockung versetzen. Auf die Elasticität der Muskeln hat die Gerbsäure einen später zu erörternden Einfluss, welcher dieselben in eine Art von Todtenstarre versetzt, die nicht mit der vitalen Irritabilität verwechselt werden darf. Der 2te Wadenmuskel wurde allerdings steif und krümmte sich, doch es konnte schon eine vorwiegende Schrumpfung der zuerst mit der Tannin-Solution in Berührung gekommenen Muskelpartie oder nur der überkleidenden Binde diese unregelmässige Zusammenziehung, die Wasserentziehung aber den Verlust an Elasticität zur Folge haben.

Die Einwirkung auf die von Nerveneinflüssen hergeleiteten Bewegungen war in meinen Versuchen eine sehr unbeständige, oft zweifelhafte; ich beobachtete an kleineren Gefässzweigen (fast nie an Capillaren) bald Verengung, bald, und zwar häufiger, Erweiterung, welche Gegensätze meist nur aus der direct beschauten Beschleunigung oder Verlangsamung des darin verlaufenden Blutstromes berechnet wurden; gesunde, lebenskräftige Theile wurden vom Gerbstoffe fast gar nicht in ihrem Blutlaufe gestört; verletzte, in denen die Blutsäulchen schon schwankten, waren ihrer Einwirkung zugänglicher (vielleicht weil das Agens in die offenen Gefässe eindrang). Da ich mich dabei der mechanischen Reizung möglichst enthielt, so kann ich zur Erklärung dieser Beobachtungen

die näherliegende chemische Affection zu Hülfe nehmen. Mir wenigstens ergiebt sich die Deutung derselben am *ungezwungensten*, wenn ich mir vorstelle, dass die Gerbsäure zunächst den Inhalt der den Gefässen zugehörenden Nervenröhrchen — besonders das Albumin — angreift, dadurch reizend wirkt und Zusammenziehungen der kleinen Venen (von gleichen der Arterien konnte ich mich nicht überzeugen) veranlasst, welche ihren Inhalt dem Herzen schneller zusenden, also gegebene Bezirke von stagnirendem Blute befreien können; ist von hier ein Schluss auf vorhandene Thatsachen erlaubt, so eignen sich vegetabilische Adstringentien zur örtlichen Anwendung gegen mässige Stasen, nicht zu weit verbreitete Entzündungen; sie werden aber, zumal zu oft oder zu stark angebracht, in hochgradigen Entzündungen, bei von Blut strotzenden Gefässen, nur Schaden stiften, da sie die vasomotorischen Nerven durch Coagulation ihres Eiweissstoffes vollends lähmen und den Inhalt der Gefässe selbst so wie das ausgetretene Blastem erstarren lassen. Dagegen kann diese chemisch durchgreifende, gleichsam ätzende Wirkung*) füglich zur Verschliessung und Verödung neugebildeter oder aus dem Bereiche des Kreislaufs austretender Gefässe verwandt werden

Die Resorption in den Verdauungscanal gelangter Gerbstoffe erfolgt um so leichter, je freier der Canal von anderen, namentlich eiweiss- und salzreichen Stoffen (Nahrungsmitteln) ist — also am leichtesten im nüchternen Zustande des Individuums; ferner besser gelöst, als in trockener Form; die Lösung darf weder zu concentrirt (cfr. Mitscherlich a. a. O.) noch zu verdünnt sein; die Menge der einzuverleibenden Gerbsäure aber ist viel beträchtlicher zu nehmen, wenn man den Uebertritt in Blut bezweckt, als meistens theils geschieht**).

*) S. auch die Erfahrungen Mitscherlich's an der Darmschleimhaut von Kaninchen in der medic. Ztg. des Vereins für Heilkunde in Preussen, 1843, 52. Stück.

**) Frerichs (Abhandlung über Bright'sche Krankheit) und Siebert (Häser's Archiv, X.) fordern dasselbe.

Ein grosser Theil geht schon unterwegs an die Epitelien und Schleimhautgefässe verloren, ein noch viel grösserer wird mit der älteren Epitelschicht des Magens und oberen Darmtractus abgeworfen, indem nur die Kerne der jungen, die nächste Verdauung überlebenden oder vermittelnden Epitelialzellen aufgesogenen Gerbstoff an die (Lymph- und) Blutgefässe abgeben können. Der Gerbstoff geht viel schwerer ins Blut über, als andere mit Fernwirkungen beauftragte Mittel (Eisen, Blei, Jod) und wird im Blute viel schneller zersetzt, als die Bitterstoffe. Von allen Beobachtern wurden die dem Tannin entsprechenden Körper (Gallus-*) und Brenzgallussäure) nur im Urine nachgewiesen; den Speichel und Sch weiss konnte ich nur zweimal in ihren Reactionen deutlich verändert erkennen, aber nie wurde der Urin alkalisch; die Gerbsäure geht also auch in der Thierökonomie in andere Zersetzungsproducte auf, als gewisse Pflanzensäuren, welche sich auf ihrem Wege durch die Blutbahn in kohlensauen Alkalien hauptsächlich des Urins wiederfinden. Auch Bartels**) nimmt an, dass die Gerbsäure hierbei und vorzugsweise durch die kohlensauen Alkalien des Blutes schnell in Humussubstanzen übergeht, welche den Harn dunkel (bei meinem Kaninchen rothbraun) färben. Auch wenn sich nach Tannineinnahme Gallussäure im Urine findet, sind die färbenden Extractivstoffe des Harns sichtlich vermehrt, wie meine Urinproben darthun; beständig war bei mir zugleich die starke Ausscheidung von Harnsäure aus dem Gallussäure haltenden Urine, gewöhnlich erst mehrere Stunden nach dem Versuche; spät, wie das Tannin in die Excrete übergeht, hält es sich darin auch länger, als andere Pflanzenstoffe (im Urin fast 4 Tag) auf.

Die Gerbsäure ist zu adstringirenden Wirkungen in den zweiten Wegen nicht zu brauchen, da sie sich in den Secreten nur als Säuren wieder-

*) In der Strecker'schen Deutungsweise verlöre die Gallussäure im Blute nur den Paarling (Zucker).

**) Beobachtungen über den *morb. Brightii*: Deutsche Klinik, 1851, No. 52.

zeigt, welche weder Eiweiss noch Leim fallen, ausserdem, um durchs Blut hindurch zu gelangen, in Massen genommen werden muss, welche kein Gesunder, geschweige denn ein Kranker lange verträgt. Noch eher entschuldigen lässt sich ihre Benutzung bei von Aussen nicht zugänglichen blutenden Gefässen, rechtfertigen aber bei chronischer Ueberfüllung gewisser Gefässabschnitte mit verändertem Blute (namentlich solcher, welche Organen angehören, welche mit der Eliminirung der Gerbsäure beschäftigt sind), wie Frerichs und Siebert für die Nierencapillarität mit Erfolg thaten. Der Träger des Gerbstoffes im Blute ist wahrscheinlich das Albumin, welches entweder das Tannin aus seiner Lösung unmittelbar in die Gefässe imbibirt (vergl. den Versuch mit dem 2ten Froschmuskel) oder mit ihm zugleich während der Verdauung in die Chymusbehältnisse übergeht (bei den künstlichen Verdauungs-Experimenten wurde gerbsaures Eiweiss in geringer Menge gelöst); zu starke oder zu häufige Einführung des Tannin während der Verdauung stört diese, kann sie nach Befinden ganz aufheben (auch Mitscherlich sah die Milch durch Tannin gerinnen; bei mir stellten sich Symptome ein, welche dem nüchtern genommenen Tannin abgehen; in den Pepsinversuchen wurde nach Ausfällung alles gelösten Eiweisses und der Pepsinlösung selbst durch Tannin der Prozess sistirt). Deshalb gehe ich aber nicht so weit wie Buchheim, welcher in seinen Beiträgen zur Arzneimittellehre den bitteren Mitteln deshalb den günstigen Einfluss auf Verdauung und Ernährung abspricht, weil sie dem Gesunden bei der Chymification entbehrlich, zuletzt hinderlich sind; aber abgesehen davon, dass die Erfahrung am Krankenbette das Gegentheil lehrt, ist der Schluss *a priori* nicht gültig, dass die Arzeneien auf gesunde und kranke Flächen gleich wirken, der Eindruck auf den kranken Organismus ein nur dem *quantitativen Modulus* unterworfen sei. Wenn die gerbstoffigen Mittel die normalen Secretionen beschränken*) und

*) Diese Wirkung scheint mehr in den unteren Theilen des Darm-

in schwächeren Gaben anhaltend auf die Entleerung des Mastdarms wirken, in stärkeren und öfteren aber, namentlich während der Magenverdauung verabreicht, den Appetit verderben, Magenkatarrh erzeugen, endlich, in concentrirtester oder in trockener Form auf den leeren Darmcanal gebracht, dessen Schleimhaut schrumpfen lassen oder anätzen und somit Durchfall und enteritische Erscheinungen herbeiführen können, so sind diese scheinbar entgegengesetzten und auseinander laufenden Effecte, nach den chemischen und physiologischen Vorgängen, wie sie auf verschiedene Bedingungen und an verschiedenen Organtheilen zu Stande kommen müssen, analysirt wohl verständlich. Ja, ich bin nicht abgeneigt, mit Oesterlen die bessernde Einwirkung der vegetabilischen Adstringentien auf colliquative Lungenblennorrhöen oder Schweisse der Phthisiker dadurch zu erklären, dass der Gerbstoff den bei solchen nie fehlenden Magenkatarrh durch Bindung des krankhaften Productes (Coagulirung des Schleimes) und Entleerung der erschlafften, hyperännischen Gefässe (Venen) auf Zeiten hebt *); denn Niemand hat bis jetzt Lungensüchtigen Dosen von Tannin gegeben, welche eine Aufnahme dieses Mittels in die Säftemasse nur entfernt in Aussicht gestellt hätten. Die Controle über die Fernwirkung dieser Arznei wird dadurch bedeutend erschwert, dass der Arzt im gewohnten Ductus die Gerbsäure oder ein sie wesentlich enthaltendes Präparat nie allein verschreibt, sondern gleichsam im Misstrauen gegen den gewünschten Erfolg wenigstens ein Mittel zusetzt, welches die Beurtheilung des Resultates entweder erschwert und complicirt, oder geradezu auf

canals statt zu finden, denn die Speichelabsonderung war (wie nach Einführung jedweder Säure) erhöht; die trägen Stuhlgänge schreibt Mitscherlich mit Recht der verminderten Secretion des Dickdarmes zu und verneint eine Hemmung der peristaltischen Bewegung.

*) Auch bei primärem Magenkatarrh, selbst beim runden Geschwüre sah ich einige Mal Erfolge vom Adstringens.

Rechnung des sogenannten Adjuvans kommen lässt. So wird noch immer *Extr. ratanhae* mit Schwefelsäure oder *Opium* gegen Lungenblutungen, Tannin mit allen möglichen Adstringentien, Roborantien, Corrigenzien verordnet, und auch die von Siebert a. a. O. angezogenen Fälle lassen nicht die reine Beobachtung zu, da er die Extracte der Ratanhia und Tormentille mit dem der China verband, deren Bitterstoffe allein durch Kräftigung des geschwächten Organismus den erschlafften Nierengefässen den Tonus wiedergeben konnten; hiermit sei jedoch nicht gesagt, dass aus passender Combination der Gerbsäure mit dergleichen in ihren Wirkungen bekannten Pharmaca nicht dem Kranken Heil erwachsen könne — nur sind solche Fälle zur Statistik bei noch wenig geprüften Mitteln untauglich.

Nun blicken wir noch einmal auf das Kino zurück. Welche Vorzüge wird es vor dem Gerbstoffe als Arzneimittel haben? — Es ist als äusseres Mittel schon längst geschätzt; vermöge seines Gerbstoffes wird es, in hinreichender Stärke applicirt, hinter dem Tannin nicht zurückstehen, vielleicht mittelst seines Pectin einen noch dauerhafteren Ueberzug über kranke, des Epitels beraubte Flächen bilden. Ich habe mich des wässerigen Aufgusses gegen chronische Urethral-Blennorrhöen mit Vortheil bedient; stärker wirkt die Tinctur, welche nur in Verdünnung mit der 20 — 100fachen Menge Wasser auf Schleimhäute gebracht werden darf; sie enthält mehr von der Kinosäure aufgelöst und hat durch diese eine nachhaltigere Nebenwirkung: diese wird uns aus den beim Verschlucken des Kino beobachteten Erscheinungen begreiflich. Der viel pikantere Geschmack der heissen Lösung oder der verdünnten Tinctur, das Kratzen im Schlunde, das Würgen und Erbrechen konnte nur von dem rothen Beimengsel herrühren, welches, für sich genommen, allerdings diese Eigenschaften in hohem Grade entfaltet; nur ihm ist die häufig wiederkehrende Uebelkeit, das viel stärkere Leibweh als bei grösseren Dosen Tannin das drängende Gefühl nach dem Afters und die Ausgabe weicherer

Faeces beizumessen und mit der Eigenschaft des Kino in Verbindung zu bringen, mit Albumin so gut als unlösliche Verbindungen einzugehen, die Verdauung auch in kleineren Gaben intensiv zu stören. Daher werden sich die Präparate des Kino nicht zum inneren Gebrauche eignen, es sei denn, dass man eine chronische Auflockerung der Schleimhaut des Magens oder tieferen Darmes schärfer angreifen, den zähen Schleim von einer torpiden Strecke des Ernährungsrohres hinwegführen, also wie mit einem stärkeren Reizmittel, ähnlich der *Serpentaria, rad. Arnicae*, dem Terpentin wirken wolle.

Nachtrag.

Ich habe oben angegeben, es sei mir nicht möglich gewesen, den Gerbstoff in dem zufällig von mir aufgefangenen Blute 12 Stunden nach dem Genusse des wässrigen Kino-Auszuges wiederzufinden. Ich hatte auf diesen Versuch eine gewisse Hoffnung gesetzt, da ich früher bei den Eigenproben mit der Gerbsäure gefunden, dass fünfzehn Stunden nach der Einnahme der stärksten Portion noch Gallussäure etc. im Urine erschien. Was also von den Kinostoffen ins Blut übergeht, hatte ich durch einen spirituösen Auszug ins Enge zu treiben geglaubt, in der Voraussetzung, die Säuren wenigstens würden sich an das Alkali des Blutes gebunden, auf diese Weise gewinnen lassen, oder, falls sie eine Verbindung mit dem Eiweiss eingegangen seien, aus letzterem durch den Spirit ausgezogen worden sein, da der das Eiweiss in sich begreifende Rückstand nicht auf Eisenchlorid reagirte. Doch bei dieser Negation hätte ich mich beruhigen können — es war um diese Zeit Gerbstoff nicht mehr im Kreislaufe. Um über die Reactionen des im Blute befindlichen Gerbstoffes Aufklärung zu erlangen, habe ich noch folgende Versuche angestellt:

Einer jungen Katze schnitt ich das Rückenmark am Halse durch und liess das arterielle und venöse Blut aus den Wirbelgefässen zusammen in verschiedene Probirgläs-

chen fliessen. Die erste Portion wurde mit verdünnter, die zweite mit starker Tanninlösung vermischet. In der ersten wurde zunächst eine der Verdünnung entsprechende hellere Röthung hervorgebracht, welche langsam der dunkeln Farbe wich; bei der zweiten trat sogleich intensive Verdunkelung ein; zur Abscheidung eines Blutkuchens kam es in beiden Fällen nicht, die zweite Portion bildete ein schlaffes, leicht zerfliessliches Gerinnsel. Unter dem Mikroskope sah ich in der ersten Mischung selten einige vollkommen runde, doch bei weitem kleinere Blutkörperchen über das Sehfeld hinwegweilen; in der zweiten waren wenige von dieser Gestalt zu sehen, die meisten waren von natürlicher oder excessiver Grösse, nur etliche paarweis mit den Flächen, alle übrigen mit den Rändern verklebt, endlich in grössere Schollen mit Verlust der Contouren übergehend. Die erste Flüssigkeit wurde so weit verdünnt, dass die rothe Farbe nur noch bloss angedeutet war und dann mit Eisenchlorid versetzt — es war nur eine Andeutung von bräunlicher Färbung zu bemerken. Die zweite wurde filtrirt, ein Theil des Filtrats gekocht, ein anderer mit Spiritus über Nacht stehen gelassen. Das Coagulum der gekochten Portion reagierte stark auf Tannin, die überstehende Flüssigkeit nicht; der spirituöse Auszug blieb auf Eisenchlorid-Zusatz unverändert, das Residuum schwärzte sich bald nach der Berührung mit Fe^2Cl^3 .

Endlich entnahm ich meinem Handrücken einen Blutstropfen und brachte ihn unter dem Mikroskope mit concentrirter Tanninlösung in Berührung. Hier entstanden in den lichten Zwischenräumen sogleich Fasern und feinkörnige Masse, die Blutkörperchen verloren ihre Centraleindrücke und wurden auch im Längsdurchmesser grösser (quollen auf), dann unregelmässig, eckig, verzerrt; viele bekamen körnigen Inhalt. Durchgängig fehlten Münzpakete, dagegen flossen die aneinander stossenden Körperchen mit ihren Rändern immer mehr ineinander, so dass zuletzt nur noch *Plaques* und einzelne kleinere, ziemlich runde (jüngere?) Körperchen im Freien zu sehen waren. Fe^2Cl^3 bläute die Interellularflüssigkeit und fast gleichzeitig die kleinen

Körnchen nebst den farblosen Blutkörperchen; die gefärbten wurden erst sehr spät verändert (grau bis schwarzblau), manche gar nicht.

Aus diesen Beispielen geht wieder mit mehr als Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Gerbstoff im Blute sich zunächst mit dessen albuminösen Bestandtheilen chemisch vereinigt.

Ueber die Zusammensetzung des phosphorsauren Quecksilberoxyds;

von

Robert Brandes,

aus Salzzuffen.

Dem phosphorsauren Quecksilberoxyd wird in den chemischen Lehrbüchern und namentlich auch in Gmelin's Handbuche, Bd 3. p. 483 die Formel $2\text{HgO} + \text{PO}_3$ zugeschrieben, während sich bekanntlich in den meisten neutralen c-phosphorsauren Salzen der schweren Metalloxyde die Basis zur Säure wie 3:4 verhält. Auf Veranlassung des Herrn Hofraths Wackenroder habe ich in dessen Laboratorium versucht, dieses Präparat darzustellen und seine Zusammensetzung zu ermitteln. Da das aus mehrmals wiederholten Analysen erhaltene Resultat von der obigen Formel abweicht, so kann es wohl erlaubt sein, die darüber gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Zur Darstellung des Präparates wurden 30 Grm. reines Quecksilberoxyd in reiner Salpetersäure so aufgelöst, dass noch eine geringe Menge Quecksilberoxyds zurückblieb. Die Salpetersäure musste daher vollkommen mit Quecksilberoxyd gesättigt werden. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit phosphorsaurem Kali, das durch Neutralisiren von reinem kohlensaurem Kali mit reiner Phosphorsäure in der Wärme bereitet worden, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde vollkommen ausgewaschen und in gelinder Wärme ganz