

Des *Platins* Chlorür oder Chlorid wird nicht von brenzlicher Traubensäure oder deren Salze zersetzt, nicht einmal bei langer Digestion oder beim Kochen. *Goldchlorid* dagegen, und dessen Doppelsalze, obwohl sie in gewöhnlicher Temperatur nicht von der brenzlichen Traubensäure verändert werden, erleiden beim Kochen eine vollständige Reduction, sowohl von der Säure als von deren Salzen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, enthält aber kein Gold mehr. Das gefällte Gold hat Metallglanz.

II. Ueber den Gerbstoff und die Gallussäuren; von J. Pelouze.

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 337.*)

Vielleicht ist keine organische Substanz so häufig untersucht worden als der Gerbstoff, und doch läßt unsere Kenntniß von ihm noch heute viel zu wünschen übrig. Es wäre zwecklos aufzuzählen, welche Meinungen man bisher über seine Natur aufgestellt, welche mehr oder weniger complicirten, aber immer mangelhaften Verfahrensarten man zu seiner Darstellung angegeben, und welche zuweilen so widersprechende Eigenschaften man ihm in Folge seiner Unreinheit beigelegt hat. Ich will vielmehr sogleich zur Sache gehen, und zunächst das Verfahren beschreiben, durch welches ich den Gerbstoff rein erhalten habe.

Ich bediene mich dazu des von den HH. Robiquet und Boutron in ihrer Abhandlung über das flüchtige Bittermandelöl beschriebenen Apparats, bestehend aus einem laugen und schmalen Scheidetrichter, der auf einer Flasche steht und oben durch einen Glasstöpsel verschließbar ist ¹).

1) *Annal. Bd. XX S. 497.* — VViewohl diese Andeutung für den erfahrenen Chemiker hinreichend ist zum Verständniß des eben

Zuvörderst steckt man etwas Baumwolle in die Spitze des Trichters, schüttet nun fein gepülverte Galläpfel darauf, drückt das Pulver etwas zusammen, und wenn dasselbe die Hälfte des Raums vom Trichter einnimmt, füllt man diesen gänzlich mit käuflichem (wasserhaltigem) Schwefeläther, verschließt den Apparat locker und läßt ihn stehen.

Am andern Morgen findet man in der Flasche zwei wohl gesonderte Flüssigkeiten, obenauf eine sehr leichte und dünnflüssige, und darunter eine syrupsartige, schwach bernsteinfarbene. Man hört mit dem Ausziehen der Galläpfel nicht eher auf, als bis man sicher ist, daß die letztere Flüssigkeit sich nicht mehrt. Dann gießt man beide Flüssigkeiten in einen Trichter, dessen Spitze man mit dem Finger verschlossen hält, wartet einige Augenblicke, bis die Flüssigkeiten sich wieder gesondert ha-

genannten Apparats, so dürfte es im Allgemeinen nicht überflüssig seyn, diesen und einige andere zu gleichem Zwecke empfohlene Apparate etwas näher kennen zu lehren. Wir haben daher auf Taf. I die Abbildungen von sieben dergleichen Filtrir- und Extractions-Apparaten wiedergegeben, wie sie im *Journ. de chim. medicale*, 1835, Heft 5, befindlich sind.

Fig. 1 ist der Apparat des Hrn. Payen. *A* ist eine Glasröhre, *B* eine Flasche, *C* ein auf die Röhre festgebundenes Filter von Zeug, *D* eine Druckpumpe, *E* ein Elasticitätsmesser. — Fig. 2 der oben erwähnte Apparat der HH. Robiquet und Boutron, *A* der Scheidetrichter, der unten durch Baumwolle verstopft wird, *B* die Flasche, *C* der Glasstöpsel. — Fig. 3 Apparat des Hrn. Guibourt (dem Donovan'schen Apparat (Annal. Bd. IV S. 473) nachgebildet). — Fig. 4, Apparat des Hrn. Boullay, *A* Trichter von Zinn, *B* Zinnsiebe, *C* Flasche, *D* Holzgestell. — Fig. 5, ein anderer Apparat des Hrn. Boullay, *A* Glastrichter, *B* Scheidetrichter, *D* Korkstöpsel (*Bouchons en liège* — soll wohl heißen Stöpsel von Leinwand oder Baumwolle). — Fig. 6, Apparat des Hrn. Béral, *A* Druckpumpe, *B* Zinntrichter, *C* Kupfergefäß, *D* Deckel, *E* Hahn, *F* Stellschrauben. — Fig. 7, anderer Apparat desselben, *A* Zinntrichter, *B* Kupfergefäß, *C* Saugpumpe, *D* Zinndeckel, *E* Zinnsieb, *F* Stellschrauben.

ben, läßt nun die schwerere in eine Schale fließen, und setzt die andere bei Seite, um den Aether, der den größten Theil derselben ausmacht, durch Destillation von ihr abzuscheiden. Die dichte Flüssigkeit wäscht man nun mehrmals mit reinem Aether, und bringt sie darauf in einen Trockenofen oder unter die Glocke einer Luftpumpe. Es entwickeln sich viel Aether- und wenig Wasserdämpfe, die Masse nimmt bedeutend an Volum zu, und hinterläßt einen schwammigen, gleichsam krystallinischen, sehr glänzenden und farblosen, häufiger aber gelblichen Rückstand.

Dies ist reiner Gerbstoff von außerordentlich zusammenziehendem, aber durchaus nicht bitterm Geschmack.

Die über dem syrupsartigen Gerbstoff schwimmende Flüssigkeit besteht nach wenigen damit angestellten Versuchen hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und etwas Gerbstoff, enthält aber außerdem noch unbestimmte Stoffe.

Aus 100 Th. Galläpfeln gewinnt man, nach dem eben beschriebenen Verfahren, 35 bis 40 Th. Gerbstoff, und zwar beständig reinen.

Bei den andern Verfahrungsarten erleidet er dagegen durch die zu seiner Ausziehung angewandten Stoffe immer eine mehr oder weniger bedeutende Veränderung; überdies wird er in den Pflanzen von Farbstoffen begleitet, von denen er sich äußerst schwer, ja vielleicht gar nicht trennen läßt, sobald er einmal zugleich mit ihnen gelöst ist. Das obige Verfahren ist von diesen Mängeln frei.

Hier muß ich auf den Einfluß aufmerksam machen, den die Einrichtung der Gefäße auf die Resultate gewisser chemischer Untersuchungen ausüben kann, wenn übrigens die nämlichen Substanzen in denselben Mengen angewandt werden. Niemals z. B. wäre es möglich, in gewöhnlichen Gefäßen Gerbstoff mit bloßem Aether aus Galläpfelpulver zu erhalten; denn die dichte Flüssigkeit, von der oben die Rede war, würde sich ganz in das

Pulver einziehen und nicht durch Abgießung getrennt werden können.

Nimmt man vollkommen getrocknete Galläpfel, und statt des wasserhaltigen Aethers wasserfreien, so bekommt man niemals Gerbstoff, und wenn man andererseits trocknen Gerbstoff mit über Chlorcalcium destillirtem Aether schüttelt, löst sich von ihm nur eine sehr geringe Menge, während der ganze Rest als ein Pulver zurückbleibt; dagegen bekommt man mit wäßrigem Aether in wenigen Augenblicken eine sehr dichte Flüssigkeit, ganz der ähnlich, die bei der Bereitung des Gerbstoffs den Boden der Flasche einnimmt.

Diese Beobachtungen scheinen mir naturgemäfs zu folgender Theorie von der Ausziehung des reinen Gerbstoffs zu führen.

Von allen Bestandtheilen der Galläpfel ist der Gerbstoff der löslichste in Wasser. Wenn man also sehr fein gepulverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether übergieft, bemächtigt sich der Gerbstoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aether einen sehr dicken Syrup, der durch die oberen Schichten des Aethers, die hier wie ein Stempel wirken, nach und nach aus dem Trichter in die Flasche getrieben wird. Merkwürdig, aber eben so leicht zu erklären, ist die sehr geringe Färbung der Flüssigkeiten, während der Galläpfelrückstand bei Behandlung mit destillirtem Wasser eine rothbraune Flüssigkeit giebt, die alle seine Farbstoffe enthält.

Der reine Gerbstoff (*tannin*) ist farb- und geruchlos, schmeckt im höchsten Grade zusammenziehend und löst sich sehr bedeutend in Wasser. Die Lösung röthet Lackmustinktur, zerlegt kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, und bildet mit den meisten Metallösungen Niederschläge, die wahrhafte gerbsaure Salze (*tannates*) sind. Sie trübt Eisenoxydsalze nicht, schlägt aber die Eisenoxydsalze reichlich und dunkelblau nieder.

Alkohol und Aether lösen den Gerbstoff auch, aber viel weniger als Wasser, und desto weniger, je wasserfreier sie sind.

Vergebens habe ich gesucht ihn zur Krystallisation zu bringen, wiewohl ich viele Lösemittel anwandte und mit möglichster Sorgfalt verfuhr. Unter dem Mikroskop zeigt er sich immer als ein vollkommen homogener Körper. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er nicht die Spur von einem Rückstand.

Seine concentrirte Lösung wird reichlich und weiß gefällt von Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Phosphor- und Arsensäure, nicht aber von Klee-, Wein-, Milch-, Essig-, Citronen-, Bernstein-, seleniger und schwefliger Säure.

Salpetersäure zersetzt ihn bei Erhitzung, unter Bildung vieler salpetriger Dämpfe und vieler Kleesäure.

Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Narcotin- und Morphinsalze bilden mit seiner Lösung weißse Niederschläge, die wenig von Wasser, stark aber von Essigsäure gelöst werden.

Hr. Wittstock hat angegeben, daß die Morphinsalze, wenn sie ganz frei von Narcotinsalzen seyen, nicht von dem Aufguß der Galläpfel gefällt werden; allein ich habe mich mehrmals vergewissert, daß dieser Aufguß, sobald er frisch ist, wie die Lösung des Gerbstoffs, die ganz reinen Morphinsalze niederschlägt, daß er aber aufhört sie zu fällen, sobald er schon einige Zeit gestanden hat. Diefs rührt unzweifelhaft von der in der Flüssigkeit gebildeten Gallussäure her, wenigstens habe ich beobachtet, daß eine kalte Lösung dieser Säure den durch Gerbstoff oder Galläpfelaufguß in Morphinsalzen erzeugten Niederschlag leicht auflöst.

In einem Ueberschuß von Gallertlösung bildet der Gerbstoff einen weißen, undurchsichtigen Niederschlag, *der in der darüberstehenden Flüssigkeit, besonders wenn sie erwärmt wird, löslich ist*; bei Ueberschuß von Gerbstoff löst sich dagegen der Niederschlag nicht, sondern

sammelt sich zu einer graulichen und sehr elastischen, hautartigen Substanz. In beiden Fällen färbt die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Ich glaubte, daß die Unlöslichkeit der Verbindung von Gerbstoff und Gallerte ein Mittel liefern würde, mich der Reinheit des Gerbstoffs, namentlich seines Gehalts oder Nichtgehalts an Gallussäure, zu versichern; allein diese Unlöslichkeit ist nicht sehr groß, und daher griff ich zu einem anderen Mittel, welches vollkommen zum Ziele führte.

Dieses Mittel besteht darin, daß man den zu prüfenden Gerbstoff mit einem Stück, durch Kalk enthaarter Haut, so wie man sie mit Lohe in die Gerbergrube bringt, einige Zeit in Berührung läßt. Ab und zu rührt man um und filtrirt darauf. Ist der Gerbstoff rein, so wird er gänzlich von der Haut absorbirt. Das Wasser, welches ihn gelöst enthielt, färbt die Eisenoxydsalze nicht im Geringsten mehr, hat keinen Geschmack und läßt sich ohne Rückstand verdampfen. War dagegen der Gerbstoff mit Gallussäure gemengt, auch nur mit 0,004 bis 0,005, so wird die Flüssigkeit sogleich merklich von den Eisenoxydsalzen gebläut. Dieses ist das beste und vielleicht das einzige Mittel unter den bisher bekannten, sich von der Anwesenheit dieser Säure im Gerbstoffe zu überzeugen.

Dieser Versuch ist übrigens interessant, indem er zeigt, welcher großer Unterschied zwischen der Haut und der Gallerte hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Gerbstoff vorhanden ist. Hiernach kann das Leder nicht als eine Verbindung von Gallerte und Gerbstoff angesehen werden, sondern als eine von Haut und Gerbstoff.

Gallertartige Thonerde mit einer Lösung von Gerbstoff geschüttelt, absorbirt denselben rasch und bildet eine sehr unlösliche Verbindung mit ihm, denn die abfiltrirte Flüssigkeit bläut Eisenoxydsalze nicht; allein diese Eigenschaft besitzt auch die Gallussäure, und sie kann daher

nicht als Anzeige der Reinheit dieser beiden Substanzen benutzt werden.

Der bei 120° getrocknete Gerbstoff, in dem Apparat des Hrn. Liebig analysirt, gab mir folgende Resultate:

I. Gerbstoff	1,255	Kohlensäure	2,350	Wasser	0,450
II. -	0,629	-	1,173	-	0,248
III. -	0,560	-	1,037	-	0,217
IV. -	0,433	-	0,810	-	0,163

Dies giebt in Hunderteln:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	51,77	51,56	51,20	51,72	51,18	C ₆
Wasserstoff	3,98	4,37	4,29	4,17	4,18	H ₆
Sauerstoff	44,25	44,07	44,51	44,11	44,64	O ₄

Das Sättigungsvermögen des Gerbstoffs wurde erhalten durch Verbrennung des gerbsauren Bleioxyds (Gerbstoff-Bleioxyds). Dies war bereitet durch Eingießung von salpetersaurem oder neutralem essigsauren Bleioxyd in einen Ueberschuß von Gerbstofflösung, wobei sich ein weißer reichlicher Niederschlag bildet. Gewaschen, bei 120° getrocknet und darauf verbrannt, gab er das Atomgewicht des Gerbstoffs folgendermaßen:

I. 1,602 gerbs. Blei, aus essigsaur. Bl. = 0,549 Bleioxyd

II. 0,808 - - - aus salpeters. Bl. = 0,273

Atomgewicht aus I = 2672, aus II = 2732.

Andererseits gab 1 Grm. gerbsauren Bleioxyds 1,205 Kohlensäure und 0,263 Wasser.

Die Formel C₁₈H₁₈O₁₂ giebt für das Atomgewicht die Zahl = 2688,204.

Vorausgesetzt, was sehr wahrscheinlich ist, daß das zerlegte Salz neutral war, stellt diese Formel ein Atom Gerbstoff vor.

Ueberdies stimmt sie vollkommen mit der Analyse des gerbsauren Eisenoxyds. Schon Berzelius hat für den Gerbstoff dieselbe Formel und dasselbe Sättigungs-

vermögen gefunden; allein er hielt eine Revision seiner Resultate für nöthig, sowohl weil er der Reinheit seines Gerbstoffs nicht gewiss war, als auch weil seine Analysen so stark von einander abwichen, daß er sie nicht als strenge richtig betrachtete ¹).

1,073 gerbsauren Eisenoxyds, erhalten durch Eingießung von schwefelsaurem Eisenoxyd in eine Gerbstofflösung, nachherige Auswaschung und Trocknung bei 120°, wurden mehrmals mit Salpetersäure verbrannt. Das rückständige Eisenoxyd wog geglüht 0,129 Grm. Hieraus ergibt sich die Zahl 7959 für die Menge des mit 1 Atom Eisenoxyd verbundenen Gerbstoffs. Da 1 Atom Gerbstoff = 2688,198, so sind drei Atome = $2688,198 \times 3 = 8064,594$, eine Zahl, welche der durch Zersetzung des gerbsauren Eisenoxyds gefundenen 7959 sehr nahe kommt. Die Formel dieses Salzes ist also



Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil sie zeigt, daß der Gerbstoff sich wie die entschiedensten Säuren verhält und bei seiner Verbindung mit Oxyden denselben Sättigungsgesetzen folgt, wie diese ²).

Das gerbsaure Eisenoxyd bildet die Grundlage der Dinte; denn nicht allein daß in einem frischen Aufguss von Galläpfeln wenig Gallussäure vorhanden ist, zersetzt sich auch das gallussaure Eisenoxyd rasch beim Sieden mit Wasser.

Das gerbsaure Antimonoxydul ist ein weißer gelatinöser Niederschlag von großer Unlöslichkeit. Es bildet sich wie das gerbsaure Eisenoxyd und entspricht der Formel: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{T}_3$.

1) Es ist wohl billig dabei zu bemerken, daß diese Analyse vor mehr als 20 Jahren angestellt wurde, als unter anderm auch das Wasserstoffatom noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt war. P.

2) Daher brauchen wir denn auch hier die Namen *Gerbstoff* und *Gerbsäure* als Synonyme. P.

Läßt man eine wäßrige, sehr verdünnte Gerbstofflösung an der Luft stehen, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit, und setzt eine krystallinische schwach graue Substanz ab, die fast ganz aus Gallussäure besteht. Um diese Säure vollkommen rein zu erhalten, braucht man sie nur in siedender Lösung mit etwas Beinschwarz zu behandeln.

Macht man den Versuch in einer graduirten Glasröhre und in Berührung mit Sauerstoffgas, so wird dieß Gas langsam absorbirt und durch ein gleiches Volum Kohleensäure ersetzt. Nach einigen Wochen sieht man in der Flüssigkeit viele farblose Krystallnadeln von Gallussäure.

Schließt man den Zutritt von Sauerstoff zur Gerbstofflösung aus, so kann man sie beliebig lang ohne die geringste Veränderung aufbewahren; wenigstens war eine solche Lösung, die in einer Eprovette über Quecksilber hingestellt worden, noch nach sieben Monaten vollkommen farblos und frei von gebildeter Gallussäure. Eine ähnliche Beobachtung hat Hr. Chevreul am Galläpfelaufguß gemacht; nach dreijähriger Aufbewahrung in einer verstöpselten Flasche hatte sie durchaus keine Veränderung erlitten.

Die Galläpfel treten dem Wasser ungefähr 0,5 ihres Gewichts an löslichen Substanzen ab; in diesen sind 0,4 Gerbstoff, und, nach Richter, 0,035 Gallussäure enthalten, und dennoch weiß man, daß sie mit Leichtigkeit ein Fünftel ihres Gewichts an letzterer Säure liefern, wenn man ihren Aufguß der freiwilligen Zersetzung überläßt. Der größte Theil der Gallussäure, die man aus den Galläpfeln zieht, kann also nicht präexistirt haben, und gewiß sind es nicht die 5 bis 6 Procente Extractivstoff, die zur Entstehung so vieler Säure Anlaß geben. Diese Schlußfolge, die ich vor Anstellung der Versuche machte, stimmt vollkommen mit allen bisher bekannten Thatfachen. Auch erstaunte ich nicht, den Gerbstoff unter Ein-

wirkung der Luft und des Wassers in Gallussäure übergehen zu sehen. Wahrscheinlich rührt die kleine Menge Gallussäure, die man mit starkem Alkohol direct aus den Galläpfeln ziehen kann, von einer Veränderung her, welche diese beim Trocknen an der Luft erlitten haben. Bekanntlich geben von allen Vorschriften zur Bereitung der Gallussäure diejenigen die bedeutendsten Mengen, denen zufolge man die Gallussäure lange schimmeln läßt. Diese Schimmelbildung scheint indeß nicht von dem Gerbstoff selbst herzurühren, denn einerseits giebt das durch Aether vom Gerbstoff erschöpfte Galläpfelpulver denselben Schimmel, ohne dafs sich Gallussäure bildet, und andererseits liefert eine wäßrige Auflösung von Gerbstoff beinahe reine Gallussäure.

Gallussäure.

In Frankreich wird gewöhnlich die weisse krystallisirbare Substanz, die man aus der freiwilligen Zersetzung eines Galläpfel-Aufgusses an der Luft in Menge erhält, als reine Gallussäure angesehen. Hr. Berzelius ist aber dieser Meinung nicht, glaubt vielmehr, dafs die so bereitete Säure chemisch verbunden sey mit einer gewissen Menge Gerbstoff, von welcher man sie durch Destillation befreien müsse, um sie rein zu erhalten.

Hr. Braconnot hat dagegen späterhin bemerkt, dafs die sublimirte Säure nicht für einerlei mit der gewöhnlichen Gallussäure gehalten werden dürfe, vielmehr eine eigenthümliche Säure ausmache, welcher er den Namen Pyrogallussäure beigelegt. (Ann. Bd. XXVI S. 325.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche und Analysen stimmen mit Hrn. Braconnot's Ansicht überein. Die Gallussäure ändert bei der Destillation ihre Natur vollständig, und erzeugt eine von ihr in den Eigenschaften und der Zusammensetzung ganz verschiedene brenzliche Säure. Der Name Pyrogallussäure (Brenzgal-lussäure), welchen Hr. Braconnot ihr gegeben hat, ge-

bührt ihr also mit Recht, denn sie ist eben so von der Gallussäure verschieden, wie z. B. die Brenzcitronensäure von der Citronensäure.

Die reine, vom Gerbstoff wohl befreite Gallussäure trübt Gallertlösung nicht; sie krystallisirt in langen, seidenartigen Nadeln, welche schwach säuerlich und zusammenziehend schmecken, und, nach Braconnot, vom kalten Wasser 100 Theile zur Lösung erfordern; sie ist löslicher in Alkohol, aber weniger löslich in Aether.

In der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds bildet sie einen dunkelblauen Niederschlag, der weit löslicher ist als das gerbsaure Eisenoxyd. Dieser Niederschlag löst sich in der Kälte langsam in der Flüssigkeit, in der er sich gebildet hat, und diese entfärbt sich nach einigen Tagen fast vollständig. Schwefelsäure entzieht das Eisenoxyd größtentheils der Gallussäure, und diese letztere krystallisirt aus der Flüssigkeit, welche durch Zerstörung einer gewissen Menge Gallussäure in eine Eisenoxydulsalzlösung verwandelt worden ist.

Dasselbe geschieht in einigen Minuten, wenn man die Flüssigkeit siedet, und hiebei entweicht Kohlensäure. Auch der Gerbstoff zeigt eine ähnliche Reaction. In allen diesen Fällen erzeugt Kaliumeisencyanür einen grünlichen Niederschlag, was auf eine Reduction des schwefelsauren Eisenoxyds deutet.

Die Gallussäure trübt die Lösung der Salze von Pflanzenbasen nicht.

Mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser giebt sie weißse Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß der Säure auflösen, und in glänzenden, prismatischen, an der Luft unveränderlichen Nadeln anschiefen. Diese Salze nehmen, wie Hr. Chevreul bemerkt hat, sehr mannigfaltige Farben an, vom Grün bis zum Roth, und zersetzen sich unter dem gleichzeitigen Einfluß der Luft und eines Ueberschusses der Basis.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit der Gallus-

säure sehr lösliche Salze, die, so lange man sie vor Sauerstoff schützt, vollkommen farblos sind, die aber eine braune, sehr dunkle Farbe annehmen, sobald sie mit diesem Gase in Berührung kommen, von dem eine sehr beträchtliche Menge absorbirt wird.

Essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd erzeugt in einer Lösung der Gallussäure einen weissen Niederschlag, der seine Farbe an der Luft nicht ändert.

Gallussäure, in Wasser gelöst, in offenen Gefässen stehen gelassen, zersetzt sich; es bildet sich Schimmel und eine schwarze Substanz, die Hr. Dübereiner für Ulmin ansieht. In hermetisch verschlossenen Gefässen tritt diese Veränderung nicht ein.

Die Krystalle der Gallussäure, einer gelinden Wärme ausgesetzt, verlieren Wasser und erleiden eine Art Efflorescenz. 2,0 Grm., bis 120° C. erhitzt, verloren 0,189 Grm. = 9,45 Procent Wasser.

Dieselbe Säure, getrocknet und analysirt, gab folgende Resultate:

I.	Trockne Säure	0,644	Kohlensäure	1,170	Wasser	0,218
II.	-	-	0,362	-	0,658	- 0,116
III.	-	-	0,426	-	0,772	- 0,140

Diese Zahlen in Hunderteln ausgedrückt geben:

	I.	II.	III.	IV.	Rechnung.	
Kohlenstoff	50,23	50,25	50,10	49,56	49,89	C ₇
Wasserstoff	3,75	3,55	3,64	3,70	3,49	H ₆
Sauerstoff	46,02	46,20	46,26	46,74	46,62	O ₅

Das Resultat IV wurde erhalten durch Verbrennung von 1,310 gallussaurem Bleioxyd, wobei 1,020 Kohlensäure und 0,190 Wasser entstanden. Die gebundene Säure besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung, wie die freie, bei 120° getrocknete.

1,017 gallussaures Bleioxyd gaben 0,572 Bleioxyd.
— 1,183 gaben 0,675. Darnach ist das Atomgewicht der

Gallussäure 1084,8 und 1019 nahe übereinstimmend mit der Formel $C_7H_4O_5$, welche es $\equiv 1072,601$ giebt.

100 Th. krystallisirter Gallussäure verlieren beim Trocknen 9,45 Wasser, entsprechend 1 Atom. Die Krystalle haben also die Formel $C_7H_4O_5 + H_2O$.

Die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure ist äusserst merkwürdig, nicht blofs wegen der dabei entstehenden Producte, sondern auch wegen der grossen Verschiedenheit der Resultate, welche ein kaum merklicher Unterschied in der Wärme erzeugt. Sie wirft das hellste Licht auf die wahre Natur der Gallussäure, ihre Beziehungen zu dem Gerbstoff, der Pyrogallussäure und einer neuen Säure, auf deren Entdeckung ich durch ein langes Studium dieser Reaction geleitet worden bin.

Bringt man trockne Gallussäure in eine in ein Oelbad getauchte, und mit ihrem Halse stark geneigte Glasretorte, so bemerkt man, einige Zeit nachdem das Thermometer im Oelbade 210° bis 215° C. angegeben hat, die reichliche Entwicklung eines Gases, welches nichts anderes als vollkommen reine Kohlensäure ist, und zugleich bekleidet sich die Wölbung der Retorte mit einer unzählbaren Menge von glänzend weissen Krystallblättchen. Dabei entweicht nicht die geringste Spur von Wasser oder brenzlichen Stoffen, und auf dem Boden der Retorte bleibt ein kaum wägbarer Rückstand, zuweilen gar keiner.

Wenn man die Temperatur der Retorte, statt sie auf 215° C. zu bringen, durch Sieden des Oels möglichst rasch auf 210° oder 250° C. erhebt, so bildet sich ebenfalls reine Kohlensäure; allein statt der sublimirten Krystalle, von denen nicht die geringste Menge mehr entsteht, sieht man Wasser erscheinen, das längs den Wänden der Retorte herabrieselt, und auf dem Boden der Retorte erblickt man in beträchtlicher Menge eine schwarze, glänzende, unlösliche, geschmacklose Substanz, die man auf den ersten Blick für Kohle halten würde, die aber

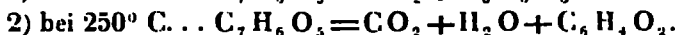
eine wahrhafte Säure ist, sich mit Basen verbindet, sie vollständig sättigt, und sich in einer kalten Lösung von Kali oder Natron vollständig löst.

Die weisse, bei 215° C. sublimirte Säure ist reine *Pyrogallussäure* (Brenzgallussäure), die schwarze Substanz dagegen werde ich *Metagallussäure* nennen und weiterhin beschreiben.

Die erstere entspricht der Formel $C_6H_6O_3$; die letztere der: $C_6H_4O_2$.

Die Gallussäure verwandelt sich also, wenn man sie bis 215° C. erhitzt, gänzlich in reine Kohlensäure und reine Pyrogallussäure, und wenn man sie der Siedhitze des Oels aussetzt, in Wasser, Kohlensäure und Metagallussäure.

Diese Umwandlungen sind so scharf als die beiden Formeln, durch welche sie ausgedrückt werden:



Die Erscheinungen bei der Gallussäure sind also genau von gleicher Art, wie die, welche die Mekonsäure darbietet, wenn man sie mässig erwärmt. Hr. Robiquet hat gezeigt, dafs die letztere, wenn man sie entweder mit Wasser kocht oder trocken für sich der Temperatur 220° C. aussetzt, sehr viele reine Kohlensäure giebt, und in beiden Fällen zugleich eine neue eigenthümliche Säure, welche man, nach Hrn. Liebig, als Mekonsäure weniger eine gewisse Menge Kohlensäure ansehen kann ¹⁾). Die neue Säure, noch stärker erwärmt, etwa bis 250° C., läfst abermals Kohlensäure entweichen, und verwandelt sich in eine dritte Säure, welche Hr. Robiquet, ihr Entdecker, *Pyromekonsäure* genannt hat.

Ein wohl fortgesetztes Studium der Einwirkung der Wärme auf den Gerbstoff wurde von nun an wichtig. Ich unterwarf ihn daher der Temperatur des siedenden Oels, und fand bestätigt, dafs sich nur Wasser, reine

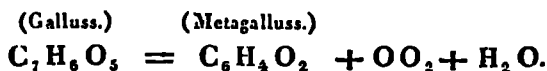
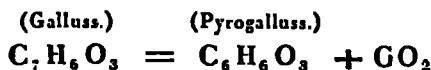
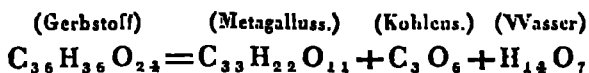
1) Annalen, Bd. XXVII S. 678

Kohlensäure und, als Rückstand, Metagallussäure, gleichfalls rein und in Menge bildete.

Erhitzt man den *Gerbstoff* nur bis 210° oder 215° C., so erhält man auch Kohlensäure, Pyrogallussäure und einen bedeutenden Rückstand von Metagallussäure, also die nämlichen Producte, wie bei Erhitzung der *Gallussäure*, nur mit dem Unterschiede, daß man beim Gerbstoff nicht die Erzeugung einer sehr beträchtlichen Menge Metagallussäure verhüten kann, welche Sorgfalt man auch darauf verwendet, die Temperatur stationär und so niedrig als es die Reaction verlangt zu halten. Ohne Zweifel rührt dies davon her, daß die Bildung von Wasser um einige Grade früher eintritt, als die der Pyrogallussäure, und dann kann nur Metagallussäure entstehen, die nichts anderes ist, als Pyrogallussäure weniger eine gleiche Menge Wasser.

Wie dem auch sey: die einzigen Producte, welche bei Anwendung einer mäßigen Wärme aus Gallussäure oder Gerbstoff entstehen, sind Wasser, Kohlensäure, Metagallussäure und Pyrogallussäure; und wenn man die letztere Säure einige Grade über ihren Siedpunkt erhitzt, giebt sie Wasser und Metagallussäure, ohne alle Spur von Kohlensäure.

Ich habe mich nicht damit begnügt, die Bildung dieser Producte im Allgemeinen nachzuweisen, sondern habe sie auch mit möglichster Sorgfalt quantitativ bestimmt, und mich dadurch überzeugt, daß die folgenden Gleichungen genau den Ergebnissen der Erfahrung entsprechen.



Erlaube man mir hier einige Bemerkungen über die Nothwendigkeit, die Temperatur, welcher man die organischen Substanzen aussetzt, sowohl genau zu messen, als auch sie allmählig zu steigern. Die Einwirkung des Feuers auf den Gerbstoff und die Gallussäure hatte man wohl seither studirt, allein da man diese Temperatur nicht genau in Rechnung nahm, da man sie nicht zweckmässig leitete und gleichmässig und stationär erhielt, so hat man nicht so scharfe Resultate erhalten, als die meinigen, welche alle Chemiker sicherlich mit der größten Leichtigkeit bestätigt finden werden. Die beste, die einzig rationelle Weise zur Untersuchung der Wärmewirkung auf eine organische Substanz besteht darin, daß man diese Substanz in einem Sandbade erhält, dessen Temperatur man langsam und gleichförmig steigert. Sogleich wie eine Erscheinung sich zeigt, muß man das Feuer mäßigen und es während der ganzen Dauer dieser Erscheinung auf demselben Grad erhalten. Dann muß man die Producte auffangen, sie untersuchen, und darauf die starren von ihnen abermals erhitzen, bis man irgend eine neue Erscheinung zum Vorschein kommen sieht. Durch Anwendung eines solchen Verfahrens, zunächst auf den Gerbstoff, die Gallus- und Pyrogallussäure, und späterhin auf einige andere Substanzen, bin ich zur Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes über die Erzeugung brenzlicher Säuren gelangt, und dadurch zu neuen Resultaten ge-

führt, die einen bisher der dunkelsten Punkte der organischen Chemie auffallend vereinfachen ¹⁾).

Ellagsäure.

Diese Säure, von der ich mir bisher nur eine sehr kleine Menge habe verschaffen können, bildet sich, wie Hr. Chevreul zuerst bemerkt hat, wenn man einen Galläpfelaufguss an der Luft stehen lässt, wo sie sich zugleich mit Gallussäure absetzt. Wäscht man das Gemenge mit siedendem Wasser, so löst sich die letztere, und die Ellagsäure, nachdem sie in Kalivasser gelöst und durch eine Säure wieder gefällt worden, kann als rein betrachtet werden.

Bis 120° C. erhitzt, verliert die Ellagsäure 11,7 Procent ihres Gewichts an Wasser.

I. 0,440 trockn. Säure gab. 0,888 Kohlens. u. 0,107 Wasser

II. 0,424 - - - 0,868 - - 0,095

woraus in Hundert:

	I.	II.
Kohlenstoff	55,80	55,69
Wasserstoff	2,66	2,48
Sauerstoff	41,54	41,83

entsprechend der Formel $C_7H_4O_4$, und angenommen, daß dies 1 Atom sey, darnach die krystallisirte Ellagsäure $C_7H_4O_4 + H_2O$. Diese Säure weicht also von der Gallussäure nur durch 1 Atom Wasser ab. Der folgende Versuch kann als eine vollständige Bestätigung obiger Analyse angesehen werden.

Nachdem ich den im Galläpfelaufguss entstandenen krystallinischen Niederschlag mehrmals mit heissem Wasser gewaschen hatte, behandelte ich den Rückstand mit ätzendem Kali, filtrirte und sättigte die Flüssigkeit durch

1) Es ist damit das bereits im Bd. XXXI S. 210 mitgetheilte Gesetz gemeint, über dessen Bedeutung ich mich ebendaselbst, S. 212 hinlänglich ausgesprochen zu haben glaube. P.

Chlorwasserstoffsäure, um das ellagsaure Kali zu zersetzen und die Säure desselben zu fällen; allein statt Ellagsäure bekam ich eine reichliche Krystallisation von Gallussäure.

Ich glaubte dieselbe Erscheinung auch mit anderer Ellagsäure hervorbringen, und derselben das zur Umbildung in Gallussäure fehlende Wasser mittheilen zu können; allein es gelang nicht, immer entstand Ellagsäure. Ich zweifle jedoch nicht, dafs man das angegebene Phänomen hervorbringen werde, wenn man den Versuch in der Art wiederholt, dafs man dabei die Concentration der Flüssigkeiten, oder den Grad ihrer Alkalität oder Acidität abändert. Mangel an Material verhinderte mich, diese Versuche fortzusetzen.

Pyrogallussäure.

Wie schon gesagt, bildet sich diese Säure, wenn man Gallussäure einer Temperatur von 210° bis 220° C. aussetzt; allein sobald man diese Temperatur überschreitet, z. B. bis 240° oder 250° C. erhitzt, erhält man keine Spur mehr von derselben, sondern statt deren eine andere Säure, die ich *Metagallussäure* genannt habe. Die Bereitung der Pyrogallussäure erfordert also Vorsicht. Am besten ist es, eine zur Hälfte mit Gallussäure gefüllte Retorte in ein Oelbad zu setzen, und die Temperatur des letzteren durch ein Thermometer zu beobachten.

Die so durch Sublimation erhaltene Pyrogallussäure stellt schneeweiße Blättchen oder Spiefschen dar, die in Wasser ungemein löslich sind, und sich auch im Alkohol und Aether lösen. Sie röthet Lackmuspapier sehr schwach, kaum sichtbar, geräth bei 115° C. in's Schmelzen, und bei 210° C. in's Sieden. Ihr Dampf ist farblos und sehr wenig stechend. Bei 250° C. schwärzt sie sich sehr, läßt Wasser entweichen und giebt einen reichlichen Rückstand von Metagallussäure.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie in Was-

ser sehr lösliche Salze, von denen das Kalisalz in sehr weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Von Baryt- und Strontianwasser wird sie nicht getrübt, auch färbt sie sich durch Einwirkung der löslichen Oxyde nur bei Zutritt der Luft.

Schwefelsaures Eisenoxyd kalt oder warm in eine Lösung von Pyrogallussäure geschüttet, wird augenblicklich auf das Oxydulsalz reducirt, und die Flüssigkeit nimmt eine schön rothe Farbe an, ohne den geringsten Niederschlag abzusetzen. Dabei bildet sich keine Kohlensäure, wie es beim Gerbstoff und der Gallussäure der Fall ist. Nimmt man statt der freien Säuren ein Salz derselben oder Eisenoxydhydrat, so bekommt man eine sehr intensiv blaue Flüssigkeit und einen eben so gefärbten Niederschlag.

Die Krystalle der Pyrogallussäure verringern ihr Gewicht beim Schmelzen nicht. Die durch eine gemässigte Destillation aus Gerbstoff erzeugten haben dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften, als die durch Sublimation der Gallussäure erhaltenen:

I.	0,583	Pyrogalluss.	gab.	1,205	Kohlens.	u.	0,256	Wass.
II.	0,880	-	-	1,830	-	-	0,386	-
III.	1,160	-	-	2,425	-	-	0,500	-

Dieses giebt in Hunderteln:

	I.	II.	III.	Rechnung.	
Kohlenstoff	57,14	57,49	57,80	57,61	C ₅
Wasserstoff	4,86	5,86	4,78	4,70	H ₆
Sauerstoff	38,00	37,65	37,42	37,69	O ₃

Die beiden ersten Analysen wurden mit der aus Gallussäure dargestellten, die letztere mit der aus Gerbstoff bereiteten Säure angestellt.

Die Formel C₅H₆O₃, welche aus diesen drei Versuchen hervorgeht, ist die nämliche, welche Hr. Berzelius vor vielen Jahren gegeben hat; allein derselbe hat nur die durch Destillation der Gallussäure dargestellte analysirt; die aus dem Gerbstoff ist bisher noch nicht

zerlegt worden. Einige Chemiker haben sogar geglaubt, sie sey von der Pyrogallussäure verschieden.

Das Sättigungsvermögen der Säure, aus ihrem neutralen Bleisalze hergeleitet, lieferte in zwei Versuchen die Zahlen 791 und 795, welche der theoretischen $C_6H_6O_3 = 796,066$ sehr nahe kommt.

Metagallussäure ¹⁾).

Man verschafft sich diese neue Säure, wenn man Gerbstoff oder Gallussäure einer Temperatur von 250° aussetzt. Sie bleibt dann in dem Destillationsgefäße als eine schwarze, sehr glänzende und geschmacklose Masse zurück, die im Wasser ganz unlöslich ist. Von Kali, Natron, Ammoniak und Beryllerde wird sie dagegen mit Leichtigkeit gelöst, und aus diesen Lösungen durch Säuren in schwarzen Flocken gefällt, welche unverändert ihre früheren Eigenschaften besitzen.

Metagallussaures Kali, erhalten durch Sieden einer Kalilösung mit einem Ueberschuß von Metagallussäure, reagirt neutral auf Pflanzenfarben, und bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von Blei, Eisen, Kupfer, Magnesia, Zink, Silber, Kalk, Baryt und Strontian.

Die Metagallussäure treibt die Kohlensäure unter Aufbrausen aus deren Kali- und Natronsalz, ist aber ohne Wirkung auf kohlensaurem Baryt. Auch trübt sie Barytwasser nicht, ohne Zweifel wegen ihrer großen Unlöslichkeit.

I. 0,285 Metagallussäure, aus Gallussäure dargestellt, gaben 0,693 Kohlensäure und 0,101 Wasser. — II. 0,380 der Säure aus Gerbstoff dargestellt, gaben 0,920 Kohlensäure und 0,123 Wasser. — III. 0,458 derselben Säure, in Kali gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, gewaschen und bei 120° getrocknet, gaben 1,110 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

1) Diese Säure könnte auch wegen ihrer schwarzen Farbe Melogallussäure heißen.

Diese Zahlen entsprechen in Hunderteln:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	67,25	66,94	67,01
Wasserstoff	3,92	3,85	3,82
Sauerstoff	28,33	29,21	29,17.

Die Formel $C_6H_4O_2$ stimmt sehr wohl mit diesen drei Analysen, und eben so auch mit den Erscheinungen bei Einwirkung der Wärme auf den Gerbstoff, die Gallus- und Pyrogallussäure.

0,780 metagallussaures Silber gaben so viel Silber als 0,420 Oxyd entspricht. Darnach ist das Atomgewicht der Säure 1243. — 1,273 desselben Silbersalzes gaben 1,592 Kohlensäure und 0,170 Wasser. Darnach ist die Zusammensetzung der Säure im Silbersalze:

	Berechnet.		
Kohlenstoff	72,86	73,10	$917,256 = C_{12}$
Wasserstoff	3,18	2,98	$37,438 = H_6$
Sauerstoff	23,96	23,92	$300,000 = O_3$

Das Atom der freien Metagallussäure ist also $=C_{12}H_6O_3$, das der gebundenen $C_{12}H_6O_3$. Erstere verliert also bei der Sättigung Ein Atom Wasser.

Vor einigen Jahren hat Hr. Boullay angegeben, das Ulin habe gleiche Zusammensetzung wie die Pyrogallussäure und sey mit ihr isomer. Da es wichtig ist, das wahre Verhältniß beider Körper zu kennen, so habe ich das Ulin mit vieler Sorgfalt analysirt; allein ich habe eine ganz andere Zusammensetzung gefunden, nämlich weit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als Hr. Boullay angegeben. Der Unterschied zwischen meiner und seiner Analyse rührt her von der großen Schwierigkeit das Ulin zu verbrennen. Die Schwierigkeit ist so groß, daß man fast Weißglühhitze anwenden muß, und zwar eine sehr lange anhaltende.

Setzt man Gerbstoff, Gallussäure oder Pyrogallussäure dem gleichzeitigen Einflusse der Luft und eines

Ueberschusses von Alkali aus, so wird jede dieser Substanzen rasch zersetzt und in eine rothe Substanz umgewandelt, welche nebst einer grofsen Menge Kohlensäure, die immer weit geringer ist als das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs, in Lösung bleibt. Hr. Chevreul hat die Chemiker zuerst auf diese merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht.

Der Farbstoff, der sich in diesen drei Fällen bildet, scheint immer derselbe zu seyn, und er wird nicht durch eine Säure aus der Lösung gefällt. Isolirt erhält man ihn, wenn man die rothe Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, sie dann eintrocknet und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Es löst sich dann blofs der Farbstoff.

In einer künftigen Abhandlung werde ich die Eigenschaften desselben untersuchen, so wie die des Ulmins, welches sich ihm in vielen Beziehungen zu nähern scheint. Eben so habe ich mir vorgenommen, die verschiedenen Arten von Gerbstoff zu untersuchen, und zu sehen, ob die Substanzen, die man unter diesen Namen aufgeführt hat, wirklich existiren, oder ob sie Verbindungen sind von einem und demselben Gerbstoff mit verschiedenen organischen Substanzen, welche die Stelle der Basen vertreten.

Kurz wiederholt sind die Hauptthatsachen in dieser Abhandlung folgende:

Der Gerbstoff kann durch das angegebene Verfahren leicht, in Menge und vollkommen rein erhalten werden.

Er ist eine Säure von sehr einfacher Zusammensetzung, verbindet sich als Ganzes mit verschiedenen Basen, sättigt sie und bildet mit ihnen vollkommen bestimmte Salze. Es ist daher zweckmäfsig ihn *Gerbsäure* zu nennen.

Zwischen ihm und der Gallussäure ist, hinsichtlich der Einwirkung der Wärme und der, welche Basen un-

ter Luftzutritt ausüben, eine große Analogie vorhanden. Vielleicht haben sie ein gemeinschaftliches Radical; doch ohne Hypothesen zu machen: für den gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft sind sie zwei verschiedene Säuren.

Der Gerbstoff kann ein köstliches Arzneimittel werden, denn es verhält sich zu den adstringirenden Pflanzentheilen wie das Chinin zur Chinarinde.

Der Leichtigkeit wegen, mit welcher man ihn erhalten kann, wird er ohne Zweifel als Reagenz den Galläpfelaufguss verdrängen, dessen braune Farbe und zusammengesetzte Natur die Schärfe der Resultate in gewissen Fällen stören können.

Die Gallussäure präexistirt nicht in den Galläpfeln; sie ist das Erzeugniß der Einwirkung der Luft auf den Gerbstoff.

Bei einer Temperatur von 215° C. verwandelt sich die Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure, so daß 1 At. dieser letzteren, plus 1 At. Kohlensäure, genau 1 Atom Gallussäure vorstellt.

Die Ellagsäure ist nur durch ein Atom Wasser von der Gallussäure verschieden, und, wenn sie dieses aufnimmt verwandelt sie sich in die letztere Säure.

Andererseits verwandelt sich die Pyrogallussäure bei Einwirkung der Wärme in Wasser und Metagallussäure.

Zusatz. Bei Wiederholung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche, hat Hr. Prof. Liebig gefunden (Annal. der Pharm. Bd. X S. 172), daß die Zusammensetzung der *Gerbsäure* (des Gerbstoffs), welche Hr. Pelouze = $C_{18}H_{18}O_{12}$ angegeben hat, sich genauer der Formel $C_{18}H_{16}O_{12}$ anschließt, und mit dieser stimmen selbst die Resultate des französischen Chemikers in genügender Weise überein. Die Richtigkeit dieser Formel, die auch späterhin von Hrn. Pelouze anerkannt worden ist (Annal. der Pharm. Bd. X S. 210)

wird hauptsächlich durch die Erfahrung unterstützt, daß die Gerbsäure, durch Aufnahme von Sauerstoff und Ausstoßung eines eben so großen Volums Kohlensäure, in Gallussäure übergeht, ohne daß sich Wasserstoff entwickelt, wie es nach der Formel $C_{18}H_{18}O_{12}$ der Fall seyn würde.

Um die hier vorkommenden Relationen mit einem Blick zu übersehen, sey:

Gerbsäure	$=C_{18}H_{16}O_{12}=\alpha$
Gallussäure,	
trocken	$=C_7H_6O_3=\beta$
krystall.	$=C_7H_8O_6=\beta'$
Ellagsäure	$=C_7H_4O_4=\gamma$
Pyrogallussäure	$=C_6H_6O_3=\delta$
Metagalluss.	$=C_{12}H_8O_4=\varepsilon$
Kohlensäure	$=C O_2 = \kappa$
Wasser	$= H_2 O = \omega$

Dann hat man:

$$\begin{aligned}\alpha + 8O - 4\kappa &= 2\beta' \\ 3\alpha - 6\kappa - 8\omega &= 4\varepsilon \\ \beta - \omega &= \gamma \\ \beta - \kappa &= \delta \\ \beta - \kappa - \omega &= \frac{1}{2}\varepsilon\end{aligned}$$

und daraus:

$$\gamma - \kappa = \frac{1}{2}\varepsilon ; 8\beta - 2\kappa = 3\alpha.$$

P.

III. Ueber die Destillationsproducte der Aepfelsäure; von Hrn. J. Pelouze¹⁾.

(Ann. de chim. et de phys. T. LVI p. 72.)

Der erste Chemiker, welcher die Aepfelsäure einer Destillation unterwarf, ist Vauquelin. Er erhielt dabei, außer den gewöhnlichen Destillationsproducten vegetabi-

1) Vorläufig schon im Bd. XXXII S. 218 mitgetheilt.

P.