

Obige Zusammenstellung der Bestandtheile des Wassers auf
1 Pfund = 7680 Gran berechnet, giebt :

Schwefelsaurer Kalk . .	0,72192 Gran
Chlorkalium	1,38163 "
Chlornatrium	53,22086 "
Chlorcalcium	3,60883 "
Chlormagnesium	1,20960 "
Brommagnesium	0,12902 "
Kohlensaurer Kalk . . .	3,21408 "
Kohlensaure Magnesia .	0,05068 "
Kohlensaures Eisenoxydul	0,06681 "
Kieselerde	0,47846 "
Summe der fixen Bestandtheile	64,08189 "
Freie Kohlensäure . . .	3,84998 "
Summe aller Bestandtheile	67,93187 "

3,84998 Gran Kohlensäure entsprechen (1 Pfund Wasser
= 32 Cubikzoll) bei der Temperatur der Quelle 10,00 Cubik-
zollen.

Untersuchung des Krapps;

von *Eduard Schunck*.

Die grofse Wichtigkeit der Wurzel der Krappfpflanze (*Rubia tinctoria*) für die Färbekunst hat schon viele Chemiker zur Untersuchung derselben veranlafst, theils um die chemischen Eigenschaften der darin enthaltenen Substanzen kennen zu lernen, theils in der Absicht, etwas Licht in den ziemlich complicirten Procefs der Krappfärberei zu bringen und somit zu Fortschritten in dieser Kunst beizutragen. Nach den vorläufigen Versuchen von Watt, Kuhlmann (1823), Buchholz und John erschien die erste genauere Untersuchung von Robiquet und

Colin *) im Jahr 1826, welche das *Alizarin* entdeckten, ein flüchtiger, in orangerothern Nadeln krystallisirender Körper, der nach diesen Chemikern den Farbstoff des Krapps im Zustande der Reinheit darstellte. Diese Substanz wurde mit Hülfe der Hitze gewonnen, und es war bis jetzt eine Streitfrage, ob dieser Stoff in der Krappwurzel als solcher enthalten sey, oder ob er aus anderen Substanzen durch die Einwirkung der Wärme erst gebildet werde. Ich werde in dieser Abhandlung Gelegenheit haben, die Ansicht Robiquet's zu bestätigen, daß das Alizarin fertig gebildet in der Pflanze vorhanden ist und in der Wärme nur verflüchtigt wird. Etwa zur selben Zeit veröffentlichten Gaultier de Claubly und Persoz ihre Versuche über Krapp. Diese Chemiker untersuchten zuerst die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Krapp und zeigten, daß der Farbstoff hierbei nicht zerstört werde. Indem sie Krapp nach der Einwirkung von Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron und hierauf mit Alaun behandelten, erhielten sie zwei Substanzen, deren einen sie Krapproth-, den anderen Krapprosa-Farbstoff nannten. Bald darauf machte Kuhlmann die Entdeckung eines eigenthümlichen Stoffes im Krapp bekannt, den er *Xanthin* nannte und den er für eine Art Farbstoff hielt. Im Jahr 1835 veröffentlichte Runge eine Abhandlung über Krapp, in welcher er 5 von ihm dargestellte Substanzen beschrieb, nämlich *Krapppurpur*, *Krapproth*, *Krapporange*, *Krappgelb* und *Krappbraun*. Die 3 ersten derselben hielt er für geeignet zum Färben. Die beiden ersten wurden kürzlich von Schiel **) untersucht. Seine Darstellungsart weicht nicht wesentlich von der Runge's ab. In Folge von Analysen des Krapproths und Krapppurpurs giebt er ersterem die Formel : $C_{28} H_6 O_6$, letzterem dagegen : $C_{28} H_{10} O_{15}$. Er ist der Ansicht, daß diese beiden Substanzen durch

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XXIV. p. 225.

**) Diese Annal. Bd. LX. S. 74.

Einwirkung der Wärme zersetzt werden und daß die in Folge dessen auftretenden Krystalle eine von den ursprünglichen Substanzen abweichende Zusammensetzung haben.

Ich beabsichtige in dem Folgenden eine Darstellung meiner Untersuchung dieses verwickelten Gegenstandes zu geben. Ich schicke voraus, daß die Versuche mit Krappwurzeln angestellt wurden, welche wenige Wochen zuvor geärndtet worden waren. Um alle in der Wurzel enthaltenen Substanzen ausziehen zu können, fand ich es am besten, die grob zerriebene Wurzel zuerst mit kochendem Wasser zu behandeln. Es waren auf 1 Pfund Wurzeln 16 Quart Wasser erforderlich. Nach mehrstündigem Kochen wurde die Flüssigkeit noch kochend durch ein Stück Zitz gegossen. Sie war von dunkelbrauner Farbe und auf Zusatz von Säure entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, während die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annahm. Dieser braune Niederschlag, einerlei, ob man Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure anwenden mochte, wurde durch Decantiren und Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und der Säureüberschuß desselben mit kaltem Wasser ausgewaschen. Obgleich die Menge dieses Niederschlags verhältnißmäßig gering ist, so enthält er doch allen Farbstoff der Lösung, im Ganzen aber sieben verschiedene Substanzen, nämlich: zwei Farbstoffe, zwei Harze, einen Bitterstoff, Pektinsäure und eine dunkelbraune Substanz, wahrscheinlich oxydirten Extractivstoff. Der eine der beiden Farbstoffe ist Robiquet's *Alizarin*, der andere aber ein neuer Körper, den ich *Rubiacin* nennen werde. Den Bitterstoff, der, soviel ich weiß, bis jetzt noch nicht beobachtet wurde, nenne ich *Rubian*. Wird der dunkelbraune Niederschlag mit kochendem Wasser erschöpft, so lösen sich Alizarin, Rubian, Pektinsäure, nebst einer geringen Menge des Harzes auf, während Rubiacin, der größere Theil der Harze und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. Wird die kochende Flüssigkeit durch ein Tuch gegossen und hierauf erkalten gelassen, so scheidet

sich das Alizarin, gemengt mit etwas Harz, in Flocken von schmutzigothrer Farbe aus. Der ungelöst bleibende Rückstand hat eine hellere Farbe als zuvor. Wird derselbe mit Wasser vermischt und im Sonnenschein bewegt, so bemerkt man in ihm krystallinische Theile, welche Rubiacin sind. Wird der dunkelbraune Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt, so lösen sich Alizarin, Rubiacin, Rubian und die beiden Harze auf, während Pektinsäure und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. Wird derselbe mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich salpetrige Säure und man bemerkt ausserdem einen eigenthümlichen stechenden Geruch, während der Rückstand eine hell- oder orangegelbe Farbe annimmt. Durch die Einwirkung der Salpetersäure werden Alizarin, Rubian und die dunkelbraune Substanz zerstört, während Rubiacin, die zwei Harze und Pektinsäure unverändert bleiben. Der dunkelbraune Niederschlag besitzt eine grosse färbende Kraft. Wird etwas davon mit wenig Wasser vermischt und ein gebeitztes Zeug eingebracht, so nimmt dasselbe, während die Flüssigkeit allmählig zum Kochen erhitzt wird, die nämliche Farbe an, als wenn es mit Krapp gefärbt worden wäre. Wird derselbe Versuch aber mit dem Niederschlag wiederholt, der durch die Einwirkung der Salpetersäure gelb geworden ist, so findet man, dass er vollständig seine färbende Kraft verloren hat, zum Beweise, dass der eigentliche Farbstoff des Niederschlags zerstört worden ist.

Ungeachtet der grossen Umständlichkeit im Vergleich zur geringen Menge des braunen Niederschlags, habe ich doch gefunden, dass die angegebene Methode in der That die einfachste ist, um die Farbstoffe des Krapps, die den Hauptgegenstand der Untersuchung bilden, darzustellen. Alle Versuche, dieselben durch Ausziehen mit Alkali z. B. zu erhalten, scheiterten in Betracht der grossen Menge von anderen Substanzen, welche zugleich mit ausgezogen wurden. Nach zahlreichen Versuchen habe ich die folgende Trennungsmethode der in dem Niederschlag

enthaltenen Stoffe als die beste erkannt. Nachdem derselbe bis zur Entfernung der zum Niederschlagen angewandten Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen worden ist, aber auch nicht länger, wird er, noch feucht, mit siedendem Alkohol behandelt und die Flüssigkeit kochend abfiltrirt. Dieselbe besitzt eine dunkel gelb-braune Farbe; der Rückstand auf dem Filter ist bräunlich-purpurn und flockig. Er wird wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach gelbe Farbe annimmt. Aus der heißen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten häufig ein dunkelbraunes Pulver ab, das aus dem einen Harz besteht. Die alkoholische Lösung wird wieder zum Kochen erhitzt und alsdann mit frischgefälltem Thonerdehydrat versetzt. Die Thonerde nimmt eine rothe Farbe an, indem sie das Alizarin, Rubian, Rubiacin und einen Theil der Harze bindet und man fährt mit dem Zusatz von Thonerde so lange fort, bis der Alkohol beinahe vollständig entfärbt ist. Die gefärbte Thonerde bringt man auf ein Filter und wäscht sie mit neuem Alkohol aus, worauf man dieselbe in eine starke, kochende Lösung von kohlen saurem Kali einträgt. Von allen den Substanzen nun, welche mit der Thonerde verbunden sind, ist das Alizarin die einzige, welche der Einwirkung eines starken Alkali's widersteht, während die Verbindungen der übrigen Substanzen mit Thonerde zersetzt werden. Die Substanzen selbst lösen sich in der Lauge auf und theilen ihr eine tiefrothe Farbe mit und nur die Alizarinverbindung und der Ueberschufs der Thonerde bleiben ungelöst. Man wiederholt das Kochen mit kohlen saurem Kali, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwachpurpurne Färbung annimmt. Die zurückbleibende Alizarin-Thonerde besitzt eine tief braun-rothe Farbe. Dieselbe wird durch kochende Salzsäure zersetzt, wobei ein hellrothes, etwas krystallinisches Pulver zurückbleibt, das das Alizarin darstellt. Man wirft es auf ein Filter und wäscht es bis zur Entfernung aller Säure und der salzsauren Thonerde aus, löst es dann in kochendem Alkohol

und läßt die filtrirte Lösung 24 Stunden lang stehen. Im Falle dieselbe concentrirt war, findet man auf dem Boden des Gefäßes lange, glänzende, rothgelbe Krystalle, welche reines Alizarin sind. Häufig zeigt sich zugleich eine geringe Menge eines braunen Pulvers, das eines der Harze ist und zwischen die Krystalle sich absetzt. Dasselbe läßt sich leicht entfernen, indem man die Krystalle mit Alkohol bewegt, wobei das Pulver suspendirt bleibt und abgegossen werden kann, während die schwereren Krystalle sich auf dem Boden absetzen. Man trocknet die Krystalle auf Filtrirpapier an der Luft. Der Alkohol, woraus sich dieselben abgeschieden haben, läßt sich zur Auflösung neuer Mengen von Alizarin benutzen, da die Löslichkeit des letzteren in Alkohol nicht sehr groß ist. Hat man indessen anfangs so viel Alkohol gewonnen, daß sich keine Krystalle abgesetzt haben, so muß man denselben freiwillig verdunsten lassen, wodurch gleichfalls Krystalle erhalten werden. Erhält man statt langer nadelförmiger Krystalle nur eine krystallinische Masse, in welchem Falle das Alizarin in der Regel unrein ist, so muß es einer neuen Krystallisation unterworfen werden.

Die Lösung von kohlensaurem Kali, welche mit dem Thonerdeniederschlag gekocht worden war, besitzt eine tiefrothe Farbe. Sie enthält Rubiacin, Rubian und die zwei Harze in Verbindung mit Kali. Diese Substanzen werden zusammen durch Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken gefällt, die man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Wasser auswäscht. Sobald die Säure ausgewaschen ist, beginnt das Rubian sich zu lösen und die nun gelbe Flüssigkeit wird für sich aufgesammelt, so lange dieselbe noch gefärbt und von bitterem Geschmack ist. Durch Abdampfen dieser Lösung erhält man das Rubian als durchsichtigen, gelben Extract, der in größeren Massen dunkelbraun erscheint. Das was in dem Wasser sich nicht löste, besteht aus Rubiacin und den beiden Harzen. Man vereinigt es mit dem Rückstand der alkoholischen Lösung, aus welcher das

Alizarin und die anderen Substanzen durch Thonerde niedergeschlagen wurden, da derselbe ebenfalls Harz enthält. Obgleich nun Rubiacin ein krystallisirbarer Körper ist, so ist es doch unmöglich, ihn von den damit gemengten Substanzen durch Krystallisation zu trennen. Die einzige Methode, welche ich brauchbar gefunden habe, ist folgende: Das Gemenge der drei Substanzen wird mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Rubiacin besitzt die Eigenschaft sich durch Einwirkung dieser Substanzen aufzulösen, wobei stets ein beträchtlicher Theil desselben eine Veränderung erleidet. Es nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Säure, welche ich *Rubiacinsäure* nennen werde. Die Verbindung dieser Säure mit Eisenoxyd bleibt gleichfalls im Wasser gelöst. Zugleich löst sich eines der Harze, das ich *Alphaharz* nenne, in der Eisenoxydlösung auf. Das andere Harz, das ich mit *Betaharz* bezeichne, bleibt in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst. Nachdem das Eisenoxydsalz einige Zeit mit dem Gemenge der 3 Substanzen gekocht worden ist, nimmt es eine tiefrothbraune Farbe an, ähnlich der von Schwefelcyaneisen. Wenn man abfiltrirt, so bleibt eine dunkelbraune, fast schwarze, flockige Substanz zurück, welche das Betaharz in Verbindung mit Eisenoxyd ist. Setzt man Salzsäure zu dem Filtrat, so bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der ein Gemenge von Rubiacin, Rubiacinsäure und Alphaharz ist; man wirft ihn auf ein Filter und wäscht ihn bis zur Entfernung der Salzsäure und des Eisenoxyds mit Wasser aus. Während des Waschens, besonders wenn man warmes Wasser anwendet, verschwindet die gelbe Farbe und er wird braun. So lange er noch feucht ist, wird er nun mit kochendem Alkohol behandelt, welcher Rubiacin und Alphaharz aufnimmt und in Folge dessen eine tief braungelbe Farbe annimmt. Wenn man denselben heifs filtrirt und erkalten läßt, so scheidet sich ein citronengelbes Pulver ab, das aus kleinen Krystallen von Rubiacin besteht. Die in kochendem Alkohol fast

unlösliche Rubiacinsäure bleibt auf dem Filter zurück. Sie wird wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Der Rückstand wird hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, worin er sich mit blutrother Farbe auflöst. Durch Filtration trennt man eine gewöhnlich zurückbleibende geringe Menge von Eisenoxyd und die Lösung setzt beim Erkalten eine Masse von hellrothen Krystallen von rubiacinsaurem Kali ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Das aus Alkohol abgeschiedene Rubiacin läßt sich kaum durch Umkrystallisiren reinigen und es ist daher räthlicher, dasselbe wiederholt in Eisenchlorid aufzulösen und mit Salzsäure, kochendem Alkohol und kohlensaurem Kali wie früher zu behandeln. Der einzige mir bekannte Weg, Rubiacin in reinem Zustande darzustellen, ist der, dasselbe in reines rubiacinsaures Kali zu verwandeln und hieraus, nach später zu beschreibender Methode, wieder Rubiacin herzustellen. Das Alphaharz bleibt, wie erwähnt, in dem Alkohol gelöst. Durch Verdampfen desselben erhält man einen dunkel braunrothen Rückstand, in welchem man dunkelbraune Kugeln unterscheiden kann. Diese Masse ist ein Gemenge von Rubiacin und Alphaharz. Bringt man dieselbe in kochendes Wasser, so schmilzt sie zu dunkelbraunen Tropfen, welche sich vereinigen und zu Boden sinken, während das Rubiacin als ein leichtes Pulver im kochenden Wasser schwebend bleibt und abgegossen werden kann. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens, so lange man noch ein gelbes Pulver in dem kochenden Wasser bemerkt, bleibt das Harz als dunkel rothbraune Masse zurück, welche nach dem Erkalten zerreiblich ist. Das Betaharz blieb, wie erwähnt, in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst zurück. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Eisenoxyd gelöst und das Harz kann auf ein Filter gebracht und durch Waschen mit Wasser von Eisenoxyd und Salzsäure befreit werden. Behandelt man es nun mit kochendem Alkohol, so löst es sich mit gelblich-brauner Farbe auf und

wird beim Erkalten als braunes Pulver abgesetzt, das man auf dem Filter sammelt und trocknet.

Ich kehre nun zu dem Theil des dunkelbraunen, durch Säuren in der Abkochung von Krapp entstandenen Niederschlags zurück, der in kochendem Alkohol unlöslich ist. Er besitzt eine dunkel purpurbraune Farbe. Derselbe wird wiederholt mit kochendem Wasser behandelt, bis sich Nichts mehr löst. Die filtrirte Flüssigkeit ist hellbraun und etwas schleimig. Beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine dunkelbraune, durchsichtige Substanz, welche sich leicht von dem Gefäße in dünnen Blättchen ablöst. Es ist, wie die später zu beschreibenden Reactionen zeigen werden, Pektinsäure. Das was das Wasser ungelöst zurückliefs, ist dunkelbraun und gleichfalls in kochendem Alkohol unlöslich. Es wurde mit Kalilauge behandelt, worin es sich größtentheils mit dunkelbrauner Farbe löste, während ein Gemenge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Kalk zurückblieb. Auf Zusatz von Säure scheiden sich aus der Lösung dunkelbraune Flocken ab, die man auf dem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt diese Substanz ohne bedeutende Flamme und hinterläßt viel Asche. Sie wird durch verdünnte Salpetersäure beim Kochen leicht zersetzt und unter Entbindung von rothen Dämpfen in eine gelbe flockige Substanz verwandelt. Da diese Substanz in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Alkalien, unlöslich ist, so glaube ich, daß dieselbe durch Einwirkung der Luft auf irgend eine Substanz des wässerigen Auszugs des Krapps entstanden ist und ich werde später eine damit wohl identische Materie beschreiben, welche durch Einwirkung der Luft auf den Extractivstoff des Krapps entsteht. Es kann indessen kein Zweifel obwalten, daß die braune Farbe des durch Säuren in der Krappabkochung entstandenen Niederschlags dieser Substanz zugeschrieben werden muß, da alle andern darin enthaltenen Substanzen nicht braun, sondern gelb oder orangefarben niedergeschlagen werden.

Ich werde nun zur Betrachtung derjenigen Flüssigkeit übergehen, welche von dem durch Säure erzeugten dunkelbraunen Niederschlag abfiltrirt wurde. Um in derselben keine freie Säure zu lassen, wurde ein Theil der Krappabkochung mit Oxalsäure gefällt, von dem braunen Niederschlag abfiltrirt und die freie Säure mit Kalk neutralisirt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit besaß eine hellgelbe Farbe und wurde auf dem Sandbade abgedampft. Während des Abdampfens färbte sie sich allmählig dunkler und es hinterblieb ein dicker dunkelbrauner Syrup, der sich auf dem Sandbade nicht trocknen liefs. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb ein dunkelbraunes Pulver zurück, und diefs wiederholte sich jedesmal, so oft man die Lösung zur Trockne brachte und wieder auflösen wollte. Es ist daher unzweifelhaft, dafs dieses Pulver durch Einwirkung der Luft in der Wärme des Abdampfens aus irgend einem gelösten Stoff erzeugt wurde. Beim Verbrennen einer Probe des Syrups im Platintiegel blähte er sich außerordentlich auf und entwickelte empyreumatische Producte, die mit Flamme verbrannten, worauf eine bedeutende Menge weißer Asche zurückblieb. Die Asche löste sich theilweise in Wasser auf, die Lösung enthielt neben einer Spur von Kalk und Magnesia hauptsächlich Kali, verbunden mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure. Der unlösliche Theil der Asche bestand aus kohlensaurem Kalk, Magnesia, etwas Thonerde, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Die wässerige Lösung des braunen Syrups besaß eine saure Reaction. Sie enthielt keinen Gerbstoff und kein Gummi. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht wurde sie dunkel gefärbt und setzte einen tief grünen Niederschlag ab. Bleizucker bewirkte in der Lösung einen schmutzigen, flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Bleiessig noch reichlicher ausfiel. Der folgende Versuch zeigte, dafs durch die Säure sämmtlicher Farbstoff der Abkochung gefällt worden war. Dieselbe wurde nämlich mit Schwefelsäure gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit Kalk

neutralisirt und abermals von dem Niederschlag getrennt. Sie theilte nun gebeiztem Zeug nicht die geringste Farbe mit, während der Niederschlag nach Entfernung der freien Säure auf gleiche Weise färbte, wie der Krapp selbst. Eine beträchtliche Menge des braunen Syrups wurde in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt und das überschüssige Bleioxyd aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf über Schwefelsäure abgedampft, da sie bei Anwendung von Wärme ein braunes Pulver absetzte. Nach mehrwöchentlichem Verweilen über Schwefelsäure blieb ein gelber oder bräunlichgelber, honigartiger Rückstand, der nicht trocken wurde. Diese Substanz, obgleich sie nicht rein war, halte ich für identisch mit Kuhlmann's Xanthin oder Runge's Krappgelb. Im Falle der Krapp Zucker enthielt, mußte derselbe in diesem Rückstand enthalten seyn, doch konnte ich keinen daraus darstellen. Indessen habe ich auf folgende Weise das Vorhandenseyn irgend einer Zuckerart nachgewiesen. Ein halber Centner Krapp wurde mit Wasser einige Stunden lang gekocht und die Flüssigkeit hierauf kochend zum geeigneten Volum eingeeengt und mit Hefe versetzt. Ich erhielt hieraus durch Destillation eine alkoholische Flüssigkeit, welche bei der zweiten Destillation $21\frac{1}{2}$ Unze Alkohol von 0,935 spec. Gew. lieferte und hiernach 9 Unzen absoluten Alkohol enthielt.

Der durch basisch-essigsäures Bleioxyd in der Lösung des braunen Syrups erzeugte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung verdampft. Es blieb ein dunkelbrauner Syrup von saurem Geschmack und saurer Reaction. Nach wiederholtem Auflösen und Abdampfen schied sich ein dunkelbraunes Pulver ab, wie bei der ursprünglichen Lösung, ohne daß die saure Reaction aufhörte. Er konnte vielleicht eine organische Säure enthalten, die indessen weder Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, noch Citronensäure seyn konnte. Indessen gab die wässerige Lösung einen Niederschlag mit Ammoniak und

schwefelsaurer Magnesia, und nach Zerstörung der organischen Substanz durch Abdampfen mit Salpetersäure entstand auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak ein gelber Niederschlag. Ich schliesse hieraus, dafs die saure Reaction des braunen Syrups von Phosphorsäure herrührte. Das bei obiger Zersetzung des Niederschlags erhaltene Schwefelblei wurde kochend mit Kalilauge behandelt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, welche mit Salzsäure einen dunkelbraunen Niederschlag gab. Diese Substanz verhielt sich wie der braune Körper, der beim Abdampfen des Xanthins in Folge der Einwirkung der Luft sich ausschied und ich halte denselben für identisch mit dem dunkelbraunen Körper, der in dem durch Säuren erhaltenen Niederschlag enthalten ist.

Ich gehe nun zur Betrachtung der in der Krappwurzel zurückgebliebenen Substanzen über. Es ist schon längere Zeit bekannt, dafs schon zum Färben gebrauchter Krapp durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Entfernung der Säure durch Waschen mit Wasser sich in gleicher Weise wie frischer Krapp zum Färben benutzen läfst. Das auf solche Art gewonnene Fabrikat kommt unter dem Namen Garanceux im Handel vor. Es wurde daher Krapp so lange mit siedendem Wasser behandelt, bis die Flüssigkeit mit Säuren nicht den geringsten Niederschlag mehr gab. Es bedurfte hierzu eines lange dauernden Kochens. Die Farbe des Krapps gieng hierbei von gelblichbraun in schwachroth über. Er wurde hierauf mit siedender Kalilauge behandelt, welche sich braun färbte und mit Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag von brauner Farbe gab. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht und nach dem Auswaschen mit einer beträchtlichen Menge siedenden Wassers behandelt, worin er sich vollständig mit hellbrauner Farbe löste. Die Lösung gab mit Säuren, Baryt und Kalkwasser, Alkohol und den meisten Salzen Niederschläge. Sie hinterliefs beim Abdampfen hellbraune, durchsichtige Schüppchen, welche sich als

Pektinsäure auswiesen. Weder Farbstoff, noch eine andere Substanz schien durch das Alkali ausgezogen zu seyn. Die Pektinsäure rührte wahrscheinlich von pektinsaurem Kalk her, der in Wasser unlöslich ist, durch Kalilauge aber aufgenommen wird.

Ein anderer Theil des mit Wasser erschöpften Krapps wurde mit kochender Salzsäure behandelt, die Lösung nach einiger Zeit durch ein Tuch gegossen und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein röthlichweißser Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und zum Theil getrocknet und in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt. Hierbei entwickelte sich ein geruchloses Gas, das mit blauer Flamme verbrannte, wahrscheinlich Kohlenoxydgas. Nach dem Ausglühen löste sich der Rückstand unter Aufbrausen in Salzsäure, ohne viel Kohle zu hinterlassen. Durch Ammoniak entstand ein Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk und Magnesia und die Lösung enthielt viel Kalk, sowie etwas Magnesia. Da es hiernach wahrscheinlich schien, dafs der Niederschlag oxalsauren Kalk enthielt, so untersuchte ich ihn in dieser Hinsicht und stellte aus ihm Oxalsäure dar.

Die mit Salzsäure ausgezogene Krappwurzel wurde mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit siedender Kalilauge behandelt. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, welche durch ein Tuch geseiht und mit Säure übersättigt wurde, wodurch ein dunkel-braunrother Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag färbte gebeiztes Zeug auf gleiche Weise wie Krapp selbst und enthielt demnach ohne Zweifel Alizarin. Durch Behandlung desselben mit siedendem Alkohol entstand indessen eine braungelbe Flüssigkeit, die beim Verdampfen einen röthlichbraunen Rückstand liefs. Wurde dieser zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so entstanden an dem oberen Uhrglas orangefarbene Krystalle von sublimirtem Alizarin. Durch Behandlung des Niederschlags mit siedendem Wasser schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit orangefarbene Flocken von un-

reinem Alizarin aus. Die Flüssigkeit gab beim Verdampfen Pektinsäure. Der von Wasser ungelöst bleibende Rückstand wurde mit einer kochenden Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen hellgelben Niederschlag, der wahrscheinlich Rubiacinsäure war. Der gröfsere Theil wurde von salpetersaurem Eisenoxyd nicht gelöst, er enthielt eine reichliche Menge von Betaharz.

Ich schliesse aus diesen Versuchen, dafs die aus Krapp durch Kalilauge nach vorhergehender Behandlung mit siedendem Wasser und Salzsäure ausgezogenen Substanzen, in der Wurzel in Verbindung mit Kalk und Magnesia existirten, welche Verbindungen in Wasser unlöslich sind, und gleichfalls, mit Ausnahme von pektinsaurem Kalk in Kalilauge sich nicht lösen. Um dieselben mit Wasser ausziehen zu können, mufs man zuerst Kalk und Magnesia durch Hülfe einer Säure entfernen.

Indem ich annahm, dafs die Wurzel nach der Behandlung mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge nur noch aus Holzfaser bestand, habe ich dieselbe nicht weiter untersucht und werde nun zur genaueren Beschreibung der einzelnen angeführten Stoffe übergehen.

Alizarin.

Es ist unzweifelhaft, dafs der von mir mit diesem Namen bezeichnete Farbstoff mit Robiquet's Alizarin identisch ist. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen, durchsichtig bräunlichgelben Prismen von grossem Glanz, im Allgemeinen dem Isatin ähnlich. Erhitzt man es auf dem Platinblech, so schmilzt es und brennt mit heller Flamme. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es und entwickelt gelbe Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Röhre zu orangefarbenen Krystallen verdichten. Schon unter 100° verlieren die Krystalle Wasser, ohne ihre Form zu verändern, sie werden vollkommen

undurchsichtig und dunkler roth, ähnlich dem natürlichen chromsauren Bleioxyd. Bei stärkerem Erwärmen verändern sie sich nicht, bis bei 215° C. ein Sublimat an dem oberen Theil zu erscheinen anfängt. Die Sublimation des Alizarins läßt sich entweder nach Robiquet in einem Platintiegel, oder nach Mohrs Methode in einer flachen eisernen Schale ausführen, die mit Fließpapier überspannt wird, worüber man einen Hut von Papier oder ein anderes Gefäß stülpt. Wie langsam man aber auch immer die Operation leiten mag, stets bleibt ein beträchtlicher kohligter Rückstand, der um so größer ist, je schneller man die Hitze erhöhte. Das Sublimat ist weit heller gefärbt als die ursprüngliche Substanz; es besitzt eine hell orangene Farbe, ist vollkommen durchsichtig und von großem Glanz. Es besitzt indessen dieselbe Zusammensetzung wie das bei 100° getrocknete Alizarin. Im Falle das angewandte Alizarin nicht rein war, findet man immer zwischen den Krystallen öartige Tropfen. Alizarin ist wenig löslich in kochendem Wasser. Die Lösung ist gelb gefärbt, enthält aber nur so geringe Mengen von Alizarin, daß der Gehalt des Papiers an Erden oder Alkalien, durch das man sie filtrirt, hinreicht, derselben eine rosenrothe oder hellpurpurne Farbe mitzutheilen. Dieselbe Wirkung erreicht man durch Anwendung von Quellwasser. Die siedende Lösung setzt beim Erkalten gelbe Flocken, die aus kleinen Krystallen von Alizarin bestehen, ab. In siedendem Alkohol löst es sich mit gelber Farbe auf; die erkaltete Lösung scheidet sogleich keine Krystalle ab, die erst bei freiwilligem Verdampfen in der Form von Nadeln erscheinen. Setzt man zu der alkoholischen Lösung Wasser, so scheiden sich kleine Krystalle ab, welche die Flüssigkeit irisirend machen. Der Zusatz von wenig Säure veranlaßt die plötzliche Abscheidung des gelösten in gelben Flocken. Alizarin löst sich auch mit gelber Farbe in Aether auf. Leitet man Chlorgas durch in Wasser suspendirtes Alizarin, so geht die Farbe von orange in gelb über, ohne daß scheinbar eine

weitere Veränderung stattfindet. Indessen hat eine Zersetzung stattgefunden, denn es löst sich nun in Alkalien ohne viel Farbe auf, und wenn man es auf dem Filter sammelt und trocknet, so giebt es beim Erhitzen in einer Röhre ein farbloses Sublimat. Durch Salzsäure wird es nicht verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel gelbbrauner Farbe auf und beim Erhitzen tritt keine Veränderung ein; durch Wasser wird es in tief orangefarbenen Flocken gefällt. Verdünnte Salpetersäure zersetzt es beim Sieden unter Entwicklung rother Dämpfe und löst es ohne Rückstand auf. Im Falle noch Harz vorhanden war, bleibt diefs zurück, so dafs man sich auf diese Weise von der Reinheit des Alizarins überzeugen kann. Die Lösung enthält eine neue Säure, welche ich *Alizarinsäure* nenne. Salpetersaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid verwandelt das Alizarin beim Kochen ebenfalls in Alizarinsäure. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es beim Kochen zersetzt. Goldchlorid wird erst auf Zusatz von Kalilauge davon reducirt. Siedende Essigsäure färbt sich beim Sieden damit gelb, ohne viel davon aufzulösen.

Alizarin löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit prächtiger Purpurfarbe auf und wird durch Säuren in tief orangenen Flocken gefällt. Beim Abdampfen der Lösung in Kalilauge bleibt eine dunkelpurpurne Masse, in der keine Spur von Krystallisation wahrgenommen werden kann. Die Lösung von Alizarin in Ammoniak verliert beim freiwilligen Verdampfen sämmtliches Ammoniak und bleibt in flachen Gefäfsen zuletzt als braune Kruste zurück, oder in engen Röhren in dunkelbraunen Krystallen. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium Niederschläge von prächtiger Purpurfarbe, die nach dem Trocknen dunkelbraun, fast schwarz sind. Reibt man sie dann mit einem harten Körper, etwa Agat, so nehmen sie einen gelben metallischen Schein an. Die Verwandtschaft von Alizarin zu Kalk oder Baryt ist so grofs, dafs auf

Zusatz von Kalk oder Barytwasser zu einer Lösung des Alizarins in Kalilauge entfärbt wird, indem sich Alizarin-Kalk oder Baryt ausscheidet. Doch scheint Alizarin aus kohlensaurem Kalk keine Kohlensäure auszutreiben; denn die Lösung von Alizarin in Alkohol kann mit kohlensaurem Kalk gekocht werden, ohne daß dieser sich färbt. Wird Alizarin mit einer siedenden Alaunlösung behandelt, so entsteht eine rothschillernde Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Alizarin in kleinen Krystallen abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit wird auf Zusatz einer Säure gelb, ohne daß sich etwas abscheidet. Eine alkoholische Lösung von Alizarin wird von Thonerdehydrat entfärbt, das eine schöne rothe Farbe annimmt. Kaustisches Kali verändert diese Farbe in Purpurn, ohne die Verbindung zu zersetzen; im Gegentheil nimmt Thonerdehydrat das in Kali gelöste Alizarin auf und es entsteht ein röthlich-purpurner Niederschlag, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Anstatt Thonerde läßt sich auch Eisenoxyd hierzu anwenden, nur ist die Verbindung dunkel-purpurn. Eine ammoniakalische Lösung von Alizarin giebt mit den Salzen von Magnesia, Eisenoxydul und Oxyd, Kupfer und Silberoxyd purpurfarbige Niederschläge, die theils mehr einen rothen, theils einen bläulichen Schein haben. Der Silberniederschlag wird nach einiger Zeit reducirt. Eine alkoholische Lösung von Alizarin giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen purpurnen Niederschlag, der nach längerem Stehen tiefroth wird. Durch eine Auflösung von Zinnoxidul in kaustischem Kali wird das Alizarin reducirt.

Kocht man Alizarin in Wasser mit gebeiztem Zeug, so wird dasselbe vollständig davon aufgenommen und das Zeug erhält dieselbe Farbe wie beim Krappfärben, nur schöner. Keine andere Substanz im Krapp hat diese Eigenschaft und ich glaube demnach gerechtfertigt zu seyn, wenn ich Runge's Krapppurpur und -roth für Gemenge von Alizarin mit wechselnden Mengen

der beiden Harze halte. Runge's Krapp-orange ist dagegen eine andere Substanz, welche ich sogleich anführen werde.

Lufttrockenes Alizarin gab mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt :

I.	0,3205	Substanz	0,6695	Kohlensäure,	0,1210	Wasser.
II.	0,3985	"	0,8320	"	0,1850	"
III.	0,3140	"	0,6565	"	0,1670	"

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,97	56,94	57,02
Wasserstoff	4,19	5,13	5,87.

Die große Differenz im gefundenen Wasserstoffgehalt rührt nur daher, daß bei der Analyse I. u. II. chromsaures Bleioxyd und Mischungsmörser warm waren, bei III. dagegen beide kalt, wodurch ein Theil des Krystallwassers verloren ging.

Beim Trocknen im Wasserbade verloren :

I.	0,4015	Substanz	0,0735	Wasser oder	18,33	pC.
II.	0,3575	"	0,0655	"	18,32	pC.

Das getrocknete Alizarin wurde gleichfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I.	0,2990	gaben	0,7575	Kohlensäure und	0,1045	Wasser.
II.	0,3005	"	0,7620	"	0,1095	"
III.	0,2765	"	0,7010	"	0,1025	"

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,09	69,15	69,14
Wasserstoff	3,88	4,04	4,11
Sauerstoff	27,03	26,81	26,75
	100,00	100,00	100,00.

Bei der Analyse des durch Sublimation aus reinen Krystallen erhaltenen Alizarins erhielt ich folgende Zahlen :

I.	0,3970	gaben	1,0115	Kohlensäure und	0,1340	Wasser.
II.	0,4110	"	1,0510	"	0,1375	"

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	69,48	69,73
Wasserstoff	3,75	3,71
Sauerstoff	26,77	26,56
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Von den Verbindungen des Alizarins habe ich die mit Bleioxyd, Kalk und Baryt dargestellt, erstere durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleizucker, letztere durch Versetzen der Lösung in Ammoniak mit Chlorbarium und Chlorcalcium.

Die Bleiverbindung gab bei der Analyse :

- I. 0,4800 gaben 0,2095 Bleioxyd und 0,0245 Blei.
 0,5125 „ 0,7050 Kohlensäure und 0,0780 Wasser.
 II. 0,5865 „ 0,3970 schwefelsaures Bleioxyd.
 0,6915 „ 0,9370 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	37,57	37,51	36,95
4 „	Wasserstoff	4	1,78	1,67	1,61
3 „	Sauerstoff	24	10,75	11,70	11,65
1 „	Bleioxyd	111,7	49,90	49,12	49,79
		<u>223,7</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Die Kalkverbindung gab bei der Analyse :

- I. 0,4685 gaben 0,2065 schwefels. Kalk oder 18,30 pC. Kalk.
 II. 0,4750 „ 0,2125 „ „ „ 18,58 „ „

Der Formel: $C_{14} H_4 O_3, HO, CaO$ entspricht 19,06 pC. Kalk.

Die Barytverbindung gab :

0,2450 Grm. gaben 0,1420 schwefels. Baryt oder 38,03 pC. Baryt.

Die Formel: $C_{14} H_4 O_3, HO, BaO$ verlangt 38,78 pC. Baryt.

Keine dieser Verbindungen verliert bei 100° dieses Aequivalent Wasser.

Das krystallisirte Alizarin hat demnach die Formel :

$C_{14}H_5O_4 + 3HO$ und enthält 56,75 pC. Kohlenstoff und 5,40 pC. Wasserstoff. Bei 100° gehen 3 Aeq. Wasser oder 18,24 pC. fort und das bei 100° getrocknete Alizarin hat die Zusammensetzung :

		berechnet
14 Aeq. Kohlenstoff	84	69,42
5 " Wasserstoff	5	4,13
4 " Sauerstoff	32	26,45
-	121	100,00.

Wenn diefs die wahre Zusammensetzung des Alizarins ist, so ist dasselbe von Benzoësäure durch 1 Aeq. Wasserstoff verschieden.

Alizarinsäure. Ich habe oben erwähnt, daß Alizarin durch verdünnte Salpetersäure zersetzt und in eine eigenthümliche Säure verwandelt wird, welche ich Alizarinsäure genannt habe. Dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung der Eisenoxysalze. Zur Darstellung dieser Säure ist es nicht nothwendig, reines Alizarin anzuwenden. Folgendes ist die einfachste Methode der Gewinnung. Man bringt in eine Retorte Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und Garancin und erwärmt, so lange rothe Dämpfe sich entwickeln, wobei die Farbe des Garancins von dunkelbraun in gelb übergeht. Die rothgelbe Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft, wobei eine gelbe krystallinische Masse, ein Gemenge von Oxalsäure und Alizarinsäure, erhalten wird. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure mit kaltem Wasser löst man den Rückstand in kochendem Wasser auf und setzt bis zum Verschwinden der sauren Reaction Kalk zu. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Es bleibt eine gelbe Masse, aus welcher das Chlorcalcium durch kaltes Wasser ausgewaschen wird, worauf der Rückstand abermals in kochendem Wasser gelöst wird. Man erhält eine gelbe Lösung, die sich fast vollständig durch Thierkohle entfärben läßt. Durch

Abdampfen erhält man nun Alizarinsäure in großen Krystallen. Sollten dieselben noch nicht ganz farblos seyn, so leitet man durch die kochende Lösung derselben Chlorgas, wodurch jede Spur von Farbe weggenommen wird.

Die Alizarinsäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in großen, platten rhombischen Tafeln, die durchsichtig und farblos sind. Die Lösung besitzt einen sauren Geschmack und röthet Lackmuspapier. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie und brennt mit rufsender Flamme. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt sie und verflüchtigt sich vollständig und ohne den geringsten Rückstand. Die an den kälteren Theilen der Röhre verdichteten Dämpfe sammeln sich zu ölartigen Tropfen, die bald zu einer Masse von weißen Nadeln erhärten. Am schönsten erhält man dieses Sublimat in langen, seideglänzenden Nadeln nach Mohr's Methode. Diese Krystalle sind nicht unveränderte Alizarinsäure, sondern es ist aus derselben Wasser ausgetreten. Ich schlage vor, sie Pyro-Alizarinsäure zu nennen. Alizarinsäure wird von Chlorgas nicht zersetzt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und beim Erhitzen der Lösung entwickeln sich, ohne dafs Schwärzung eintritt, Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen zu weißen Nadeln, wahrscheinlich Pyro-Alizarinsäure, verdichten. In kaustischen und kohlen-sauren Alkalien löst sich die Säure leicht auf. Die Lösung in Ammoniak wird von Chlorbarium oder Chlorcalcium nicht gefällt. Die wässerige Lösung von Alizarinsäure gibt mit Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag, mit Bleizucker einen weißen, der sich in Essigsäure nicht löst. Salpetersaures Silberoxyd wird von der Säure nicht getrübt, aber auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht erst auf Zusatz von Ammoniak eine hellblaue Fällung. Beim Erhitzen von Alizarinsäure mit gebranntem Kalk entweicht ein

gelbes Oel, das einen angenehmen, dem des Benzins sehr ähnlichen Geruch besitzt. Nach einiger Zeit wird dieses Oel fest und krystallinisch, vielleicht wegen einer Beimengung von Pyro-Alizarinsäure. Diese Reactionen waren vollkommen dieselben, mochte die Säure durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Eisenchlorids erhalten seyn.

Die Salze der Alizarinsäure sind meist löslich. Alizarinsaures *Kali* erhält man durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem oder kaustischem Kali. Beim Abdampfen bleibt eine zerfließliche Masse. Alizarinsauren *Kalk*, durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Alizarinsäure dargestellt, erhält man beim Abdampfen in Prismen von großem Glanz. Alizarinsaures *Baryt* krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Alizarinsaures *Silberoxyd*, durch doppelte Zersetzung dargestellt, löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten daraus. Alizarinsaures Bleioxyd ist ein weißes unlösliches Pulver. Uebersättigt man eine Lösung der Säure mit Ammoniak, so nimmt die Lösung beim Abdampfen eine saure Reaction an und zuletzt krystallisirt ein Salz in platten Tafeln, ohne Zweifel ein saures Ammoniaksalz. Alle Alizarinsalze werden bei starkem Erhitzen zersetzt; sie entwickeln einen benzinartigen Geruch und man erhält ein braunes Oel, während im Rückstand die Basen oder kohlen sauren Basen, gemengt mit viel Kohle bleiben. Zusammen-

- I. 0,5250 mit Eisenchlorid dargestellt gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,1015 Kohlensäure und 0,1810 Wasser.
- II. 0,4670 mit Salpetersäure dargestellt und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,9865 Kohlensäure und 0,1685 Wasser.
- III. 0,4475 derselben Substanz gaben 0,9360 Kohlensäure und 0,1625 Wasser.
- IV. 0,4395 mit Chlor gereinigt gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,9335 Kohlensäure und 0,1510 Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	14	84	57,93	57,20	57,61	57,10	57,92
Wasserstoff	5	5	3,44	3,83	4,00	4,03	3,81
Sauerstoff	7	56	38,63	38,97	38,39	38,87	38,27
		145	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Alizarinsaures Bleioxyd, durch Fällen einer wässerigen Lösung von Alizarinsäure mit Bleizucker erhalten, gab bei der Analyse :

I. 0,8110 Substanz 0,2665 Bleioxyd und 0,2160 Blei.

0,6660 gaben 0,5810 Kohlensäure und 0,0915 Wasser.

II. 0,6230 Substanz 0,2040 Bleioxyd und 0,1655 Blei.

0,6515 gaben 0,5560 Kohlensäure und 0,0860 Wasser.

Es ergibt sich hieraus folgende Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
14 Aeq. Kohlenstoff	84	23,37	23,79	23,27	
4 " Wasserstoff	4	1,11	1,52	1,46	
6 " Sauerstoff	48	13,37	13,15	13,93	
2 " Bleioxyd	223,4	62,15	61,54	61,34	
	359,4	100,00	100,00	100,00.	

Das *Barytsalz* nahm beim Trocknen bei 100° nicht an Gewicht ab.

I. 0,6725 Barytsalz, bei 100° getrocknet, gaben 0,5245 schwefelsauren Baryt oder 51,18 pC. Baryt.

II. 0,7330 gaben 0,5700 schwefelsauren Baryt oder 51,03 pC. Baryt.

Dasselbe enthält hiernach wahrscheinlich auf 1 Aeq. wasserfreie Säure 2 Aeq. Baryt und 1 Aeq. Wasser, in welchem Falle es 51,38 pC. Baryt enthält.

Wahrscheinlich enthält das Silbersalz gleichfalls 2 Aeq. Silberoxyd auf 1 Aeq. Säure.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin nimmt

dasselbe daher 3 Aeq. Sauerstoff auf, ohne Wasserstoff zu verlieren. $C_{14} H_5 O_4 + 3 O = C_{14} H_5 O_7$.

Pyro-Alizarinsäure. Ich habe im Vorhergehenden die Art beschrieben, wie diese Säure aus Alizarinsäure entsteht. Pyro-Alizarinsäure ist in kochendem Wasser löslich. Die Lösung zeigt indessen vollkommen dieselben Reactionen wie Alizarinsäure und beim Verdampfen derselben erhält man große rhombische Krystalle, die genau wie Alizarinsäure aussehen, so daß es wahrscheinlich ist, daß Pyro-Alizarinsäure wieder Wasser aufnehmen und in Alizarinsäure zurück verwandelt werden kann.

I. 0,4405 bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,0345 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

II. 0,4255 gaben 0,9985 Kohlensäure und 0,1215 Wasser.

Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
28 Aeq. Kohlenstoff	168	63,87	64,04	63,99
7 „ Wasserstoff	7	2,66	2,98	3,17
11 „ Sauerstoff	88	33,47	32,98	32,84
	263	100,00	100,00	100,00.

Die Bildung dieser Säure wird durch folgende Gleichung erklärt : $2 (C_{14} H_5 O_7) - 3 HO = C_{28} H_7 O_{11}$.

Rubiacin. Diese Substanz hat man immer in Lösung, wenn Krapp oder der dunkelbraune Niederschlag daraus, mit Eisenchlorid behandelt wird und es wird zugleich mit Alphaharz als gelbes Pulver niedergeschlagen, wenn man einen großen Ueberschuß von Salzsäure oder Schwefelsäure hinzubringt. Indessen schien es mir unmöglich, dasselbe in reinem Zustande darzustellen, außer durch geeignete Behandlung der Rubiacinsäure. Man nimmt nämlich reines rubiacinsaures Kali, löst es in siedendem Wasser auf und versetzt es mit einem kleinen Ueberschuß von kaustischem Kali. Man leitet nun längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die Lösung, worauf Chlorbarium einen pur-

purnen Niederschlag erzeugt, der eine Verbindung von Rubiacin mit Baryt ist. Man wirft denselben auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und zersetzt ihn mit Salzsäure, welche Rubiacin zurückläßt. Dasselbe wird in kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich beim Erkalten in gelben Blättchen aus, die man durch eine zweite Krystallisation reinigen kann.

Das so bereitete Rubiacin stellt prächtig krystallisirte Tafeln und Nadeln von großem Glanze dar, die mit Jodblei Aehnlichkeit haben. Die Farbe hat mehr einen grünen als einen rothen Schein. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es und verbrennt ohne Rückstand mit rufsender Flamme. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es und an den kälteren Theilen der Röhre condensiren sich ölige Tropfen, die bald zu einer krystallinischen Masse erstarren; es bleibt hierbei ein geringer kohlgiger Rückstand. Erhitzt man es vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, so verflüchtigt es sich vollständig und setzt sich an dem oberen Glas in prächtig gelben Schuppen ab. In kochendem Wasser ist es wenig löslich; es wird dadurch röthlichgelb gefärbt und beim Erkalten scheiden sich gelbe Blättchen wieder aus. Kochender Alkohol löst mehr als kalter. Die Lösung besitzt eine hellgelbe Farbe; Wasser scheidet aus ihr gelbe Flocken ab. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und die Lösung kann zum Kochen erhitzt werden, ohne daß sie sich schwärzt oder ein Gas entwickelt; Wasser scheidet daraus gelbe Flocken ab. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es beim Sieden unter Entbindung rother Dämpfe. Aus kochender, verdünnter Salpetersäure setzt sich beim Erkalten unverändertes Rubiacin ab. In einer kochenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd löst es sich vollständig auf und es entsteht eine dunkel braunrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz starker Säuren gelb wird und gelbe Flocken von *Rubiainsäure* absetzt. Schwefelsaures Eisenoxyd bewirkt diese Veränderung nicht, ebenso wenig Salpetersäure. Rubiacin löst sich in kohlensaurem Kali

beim Kochen mit blutrother Farbe auf und beim Erkalten scheiden sich etwas krystallinische rothe Flocken aus. In kaustischen Alkalien löst es sich mit schöner Purpurfarbe, die einen mehr rothen Stich haben, als die Lösungen von Alizarin. Säuren fällen es wieder in gelben Flocken. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium schmutzig rothe Niederschläge. Die alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen dunkelrothen Niederschlag. Bringt man zu einer siedenden Lösung von Rubiacin in Alkohol Thonerdehydrat, so nimmt letzteres eine orangene Farbe an und die Lösung wird frei von Rubiacin. Dieser Thonerdeniederschlag wird indessen leicht von kaustischem Kali mit Purpurfarbe aufgelöst und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der Alizarinverbindung. Wird gebeiztes Zeug in kochendes Wasser gebracht, worin Rubiacin vertheilt ist, so nimmt dasselbe eine Spur einer Färbung an, die so gering ist, daß offenbar dieser Stoff bei der Krappfärberei keine Wirkung haben kann. Rubiacin nähert sich in seinen Eigenschaften dem Farbstoff des Rhabarbers und der *Parmelia parietina*.

Man könnte bezweifeln, ob Rubiacin als solches in dem Krapp vorkommt oder ob es durch die Behandlung mit Eisenchlorid aus einem andern Stoffe entsteht. Obgleich ich nun nicht diese Frage positiv zu lösen im Stande bin, so gewinnt doch die erstere Annahme an Wahrscheinlichkeit, da man es auch durch andere Mittel aus dem Krapp darstellen kann. Runge hat angegeben, daß ein Auszug aus Krapp mit kaltem Wasser nach einigen Stunden allmählig kleine Krystalle absetzt. Diese Krystalle trennte er durch Filtration, löste sie in kochendem Alkohol auf und gab dem beim Erkalten abgeschiedenen Pulver den Namen Krapporange. Ich habe nun gefunden, daß dieser krystallinische Niederschlag unreines Rubiacin ist. Wird zerriebener Krapp auf einem Tuch mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, so erhält man eine hellbraune Flüssigkeit, welche nach

längerem Stehen mit zahlreichen, haarförmigen Krystallen erfüllt erscheint. Diese Krystalle sind deutlich sichtbar, sobald man die Flüssigkeit bewegt, indem sie derselben einen Glanz wie Seide ertheilen. Ihre Menge nimmt fortwährend zu und in gleichem Maße wird die Flüssigkeit mehr und mehr sauer, und nach Verlauf von etwa 12 Stunden sammeln sie sich an der Oberfläche in gelben Massen. Allmählig fängt indessen auch eine Substanz in gelben Flocken an sich auszuscheiden, die, wie ich glaube, aus Betaharz besteht, hierauf endlich ein schleimiger Körper, worauf die Fäulniss beginnt. Einige Krappsorten zeigen diese Erscheinungen besser als andere und manche setzen gar keine Krystalle ab. Eine Probe Krapp, von welcher ich mir indessen keine grössere Menge verschaffen konnte, gab eine Infusion, welche nach wenigen Tagen einen dicken, hellgelben Schaum absetzte, der bei der Behandlung mit siedendem Alkohol eine reichliche Menge von Rubiacin lieferte. Die Krystalle müssen indessen auf einem Filter gesammelt werden, bevor das Betaharz sich abzuscheiden begonnen hat, da dasselbe von Rubiacin nicht durch Krystallisation getrennt werden kann. Durch Behandlung eines Centners Krapp mit kaltem Wasser und 12stündigem Stehenlassen desselben, erhielt ich indessen soviel Substanz, dass nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol ich mich versichern konnte, dass dieselbe in der That Rubiacin war. Ich glaube, dass Folgendes die Theorie dieses Processes ist :

Rubiacin kommt in der Wurzel als solches vor, verbunden mit einer Basis, vielleicht mit Kalk, welche Verbindung in kaltem Wasser löslich ist. Durch Aussetzen des Auszugs an die Luft tritt eine Fäulniss ein, in Folge deren eine Säure entsteht, welche zuerst Rubiacin und hierauf die anderen Substanzen ausscheidet.

Der grossen Schwierigkeit wegen reines Rubiacin darzustellen, kann ich leider nur eine Analyse dieser Substanz anführen, nämlich :

0,3150 Grm. bei 100° getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7740 Kohlensäure und 0,0935 Wasser. Die Zusammensetzung ist hiernach :

	berechnet		gefunden
31 Aeq. Kohlenstoff	186	67,63	67,01
9 " Wasserstoff	9	3,27	3,28
10 " Sauerstoff	80	29,10	29,71
	275	100,00	100,00.

Rubiacinsäure. Ich habe im Vorhergehenden die Darstellung dieser Säure mittelst Eisenoxydsalzen aus Rubiacin beschrieben. Es ist kein Grund vorhanden, die Gegenwart dieser Säure in der Pflanze selbst anzunehmen. Sie bildet sich ohne Zweifel aus Rubiacin. Zu ihrer Darstellung löst man reine Krystalle von rubiacinsaurem Kali in siedendem Wasser und bringt Salzsäure oder irgend eine andere starke Säure hinzu, welche die Rubiacinsäure als citronengelbes Pulver fällt. Sie kann nicht krystallisirt erhalten werden. Kochendes Wasser, worin die Säure nur wenig löslich ist, wird von ihr gelb gefärbt. Auch in kochendem Alkohol löst sie sich in geringer Menge mit gelber Farbe auf; beim Erkalten scheidet sich Nichts aus, aber auf Zusatz von Wasser wird die Lösung irisirend, indem sich kleine Krystalle abscheiden. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. Erhitzt man die Säure in einer Proberöhre, so schmilzt sie und entwickelt Dämpfe, die sich zu einem Oel verdichten, das zwar fest, aber nicht krystallinisch wird. Rubiacinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, die durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Die Lösung wird beim Erhitzen dunkler, ohne Gas zu entwickeln und auf Zusatz von Wasser entsteht nun kein Niederschlag mehr, zum Beweis, daß eine Zersetzung stattfand. Concentrirte Salpetersäure löst Rubiacinsäure mit gelber Farbe auf und zersetzt sie beim Erwärmen allmählig unter Entwicklung rother Dämpfe. Von chromsaurem

Kali und Schwefelsäure wird sie selbst beim Sieden nicht verändert. Sie löst sich in Eisenchlorid mit rothbrauner Farbe auf und wird durch Säuren daraus in Flocken gefällt. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff geht die in Alkalien gelöste Rubiacinsäure wieder in Rubiacin über. Rubiacinsäure theilt geheiztem Zeug in kochendem Wasser oder Alkohol eine geringe Färbung mit.

Rubiacinsaures Kali ist das einzige von mir untersuchte Salz dieser Säure. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Nadeln und Prismen von hell ziegelrother Farbe. In Alkohol ist es löslich. Die Lösungen besitzen eine blutrothe Farbe, sind aber ganz durchsichtig. Beim Erhitzen wird das rubiacinsaure Kali sogleich zersetzt, wobei eine schwache Explosion stattfindet. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Salzes Kalilauge, so ändert sie die Farbe von roth in purpurn und die siedende concentrirte Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern gibt erst beim Abdampfen Krystalle. Die wässerige Lösung des Salzes gibt mit den Erd- und Metallsalzen folgende Reactionen. Mit Chlorcalcium entsteht ein orangefarbener krystallinischer Niederschlag, mit Chlorbarium ein gelber Niederschlag, mit Alaun ein gelber, mit schwefelsaurem Eisenoxydul ein grünlichgrauer, mit Eisenchlorid eine rothbraune Flüssigkeit und ein geringer Niederschlag von derselben Farbe, mit Bleizucker ein rother Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein dunkelrother, mit salpetersaurem Silberoxyd ein gelber Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit sich nicht ändert, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein gelber Niederschlag, mit Quecksilberchlorid ein gelber, krystallinischer Niederschlag, mit Zinnchlorür ein schmutziggelber, mit Zinnchlorid ein hellgelber Niederschlag; mit Goldchlorid ein gelber Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nicht verändert und in Kalilauge sich mit Purpurfarbe löst.

Bei der Analyse gab das Kalisalz folgende Resultate :

- I. 0,4490 Substanz gaben 0,1090 schwefelsaures Kali.
 0,4350 gaben 0,7950 Kohlensäure und 0,0900 Wasser.
 II. 0,3245 Substanz gaben 0,0790 schwefelsaures Kali.
 0,2890 gaben 0,5315 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
31 Aeq.	Kohlenstoff	186	51,63	51,50	51,82
7 "	Wasserstoff	7	1,94	2,29	2,55
15 "	Sauerstoff	120	33,31	33,09	32,47
1 "	Kali	47,27	13,12	13,12	13,16
		360,27	100,00	100,00	100,00.

- I. 0,3785 bei 100° getrockneter Rubiacinsäure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,7940 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.
 II. 0,3605 von einer anderen Bereitung gaben 0,7610 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.
 III. 0,4670 derselben Bereitung gaben 0,9775 Kohlensäure und 0,1050 Wasser.

Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	31	186	57,76	57,21	57,57	57,08
Wasserstoff	8	8	2,48	2,48	2,45	2,49
Sauerstoff	16	128	39,76	40,31	39,98	40,43
		322	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ergibt sich hieraus, daß die Rubiacinsäure, indem sie sich mit Kali vereinigt, ein Aequivalent Wasser abgibt. Man sieht ferner, daß Rubiacin bei der Verwandlung in Rubiacinsäure 1 Aeq. Wasserstoff verliert und 6 Aeq. Sauerstoff aufnimmt. Diese Umwandlung, sowie die umgekehrte der Säure in Rubiacin, gehen mit derselben Leichtigkeit und Sicherheit von statten, wie ähnliche Prozesse bei unorganischen Körpern.

Rubian. Ich habe diesen Namen dem Bitterstoff des Krapps gegeben. Es bildet einen Bestandtheil des durch Säuren in der Krappabkochung erzeugten braunen Niederschlags und löst sich nach Entfernung des Säureüberschusses in kaltem Wasser, neben Pektinsäure auf. Beide Körper lassen sich, nach dem Abdampfen der Lösung, durch Behandlung mit Alkohol trennen, worin Rubian sich auflöst. Dasselbe besitzt folgende Eigenschaften: In dünnen Schichten ist es vollkommen durchsichtig und von gelber Farbe, in dickeren Massen erscheint es dunkelbraun. Die wässrige Lösung desselben ist gelb und von intensiv bitterem Geschmack. Eine concentrirte siedende Lösung desselben bildet beim Erkalten eine Gallerte und hiernach erklärt es sich, daß man durch Behandlung von Krapp mit sehr wenig kochendem Wasser eine Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten gelatinirt. Diese Gallerte trocknet an einem warmen Orte zu einer gelben, firnifsartigen Haut ein. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Rubian, bläht sich außerordentlich auf und hinterläßt einen kohligen Rückstand, der bei stärkerem Glühen vollständig verschwindet. Erhitzt man es in einer Proberöhre, so schmilzt es unter Entwicklung gelber Dämpfe, die sich zu Krystallen condensiren. Das krystallinische Sublimat hat dem Ansehen und den Eigenschaften nach grofse Aehnlichkeit mit Rubiacin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Rubian mit rother Farbe, die beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure in Schwarz übergeht. Durch Salpetersäure wird es zersetzt. Die wässrige Lösung von Rubian gibt mit allen Säuren flockige gelbe Niederschläge, die ohne Zweifel aus der Substanz selbst bestehen. Die Lösung gibt mit Kalk und Barytwasser rothe flockige Niederschläge, mit Eisenchlorid einen dunkel rothbraunen Niederschlag, mit Bleizucker braune Flocken, mit Silberlösung einen flockigen Niederschlag, mit Sublimat, Gallustinctur und Leimlösung keine Fällung. Alkalien röthen die Lösung und beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak,

ein Beweis, daß Rubian Stickstoff enthält. Rubian ist der einzige stickstoffhaltige Bestandtheil des Krapps, welchen ich aufgefunden habe. Die wässerige Lösung desselben theilt gebeiztem Zeug eine schwache Färbung mit, die indessen so unbedeutend ist, daß es als Farbstoff durchaus nicht betrachtet werden kann.

Wird eine wässerige Lösung von Rubian bei Luftzutritt in der Wärme abgedampft, so scheidet sich eine dunkelbraune Substanz ab, welche in harzartigen Tropfen zu Boden sinkt, so daß der Rückstand nach dem Verdampfen des Wassers nicht wieder vollständig darin aufgelöst werden kann und bei abermaliger Verdampfung der filtrirten Flüssigkeit wiederholt sich diese Abscheidung, so wie es bei dem Extractivstoff der Fall ist. Diese dunkelbraune Substanz schmilzt in kochendem Wasser zu Tropfen, die beim Erkalten spröde sind. Ueberhaupt zeigt dieselbe große Aehnlichkeit mit dem Körper, den ich Alphaharz genannt habe. Indessen scheint mir dieselbe aus mehr als einer Substanz zu bestehen, denn beim Erhitzen in einer Glasröhre gibt sie ein reichliches Sublimat, das aus durchsichtigen gelben Krystallen besteht. Diese Krystalle haben viel Aehnlichkeit mit Rubiacin. Wird es mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid behandelt, so wird die Flüssigkeit rothbraun und gibt nach dem Filtriren mit Säuren einen gelben Niederschlag, woraus folgt, daß es entweder Alphaharz oder Rubiacin oder beide enthält.

Alphaharz. Es besitzt eine dunkelbraune oder röthlichbraune Farbe. In der Kälte ist es spröde und pulverisirbar; bei 65° wird es weich und schmilzt gegen 100° zu dunkelbraunen Tropfen. In kochendem Wasser ist es wenig löslich; beim Erkalten setzen sich gelbe Flocken ab, die auf Zusatz von Säure sich vermehren. In Alkohol löst es sich mit orangener Farbe; die Lösung röthet nicht Lackmuspapier. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelorangener Farbe und wird durch Wasser wieder in gelben Flocken gefällt. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe auf.

Die ammoniakalische Lösung verliert beim Kochen kein Ammoniak, aber der durch Abdampfen erhaltene Rückstand enthält nur wenig Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium purpurne, mit Alaun und mit salpetersaurem Silberoxyd schmutzigothe Niederschläge. Es löst sich in Eisenchlorid mit dunkel rothbrauner Farbe auf und wird durch Säuren wieder in Flocken daraus gefällt. Leitet man Chlorgas durch eine alkalische Lösung des Harzes, so wird sie entfärbt und Säuren geben nun keinen Niederschlag mehr. Wird gebeiztes Zeug in siedendem Wasser gekocht, in welchem etwas Harz suspendirt ist, so nimmt dasselbe bei Alaunbeize eine orangene Farbe, bei Eisenbeize eine braune Farbe an. Die Färbung ist indessen so gering, daß es nicht wahrscheinlich scheint, daß dieses Harz irgend etwas bei der Krappfärberei zu dem erwünschten Effect beiträgt. Im Gegentheil äußert es einen schädlichen Einfluß, indem die ungebeizten Stellen des Zeugs, welche weiß bleiben sollten, eine unangenehme gelbe Färbung annehmen.

Betaharz. Dieses Harz wird aus der siedenden alkoholischen Lösung als hellbraunes Pulver abgesetzt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers schmilzt es kaum, sondern wird dabei weich und zusammenhängend. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und verbrennt mit Hinterlassung einer geringen rothen Asche. In siedendem Wasser löst es sich wenig mit gelber Farbe auf; die Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, aber auf Zusatz von Säure fallen einige gelbe Flocken nieder, worauf die Flüssigkeit farblos erscheint. Die alkoholische Lösung ist dunkelgelb und röthet Lackmuspapier. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelbrauner Farbe auf und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. In kaustischen und kohlen-sauren Alkalien löst es sich mit schmutzigothrer Farbe auf, die im ersteren Falle einen Stich in's Purpurne hat. Chlor zerstört diese Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und

Chlorcalcium schmutziggelbe Niederschläge. Gegen gebeiztes Zeug verhält sich dieses Harz wie das vorige.

Pektinsäure. Der Theil des durch Säuren in der Krappabkochung erzeugten dunkelbraunen Niederschlags, der in Alkohol unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist, besteht aus Pektinsäure. Ich habe denselben nicht genauer untersucht, da seine Reactionen zeigen, daß er Pektinsäure ist. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sie sich allmählig in bräunlichen Schuppen an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. In diesem Zustande hält sie etwas Farbstoff zurück, wie man aus ihrer rothgefärbten Lösung in Alkalien sieht. Beim Verbrennen hinterläßt sie beträchtlich viel Asche. Die wässrige Lösung hat eine schwach saure Reaction; sie giebt mit allen Säuren flockige, gelbe Niederschläge; durch Alkohol wird sie gallertartig gefällt; mit fast allen Alkalisalzen giebt sie flockige Niederschläge, mit Kalk- und Barytwasser gallertartige, rosenrothe Fällungen. In kaustischen und kohlen sauren Alkalien schwillt sie außerordentlich auf und wird beim Kochen gelöst.

Xanthin. Die nach früher angegebenem Verfahren dargestellte Substanz ist natürlich nicht rein, indem sie beim Verbrennen sehr viel Asche hinterläßt und wahrscheinlich Zucker enthält. Sie bildet einen dicken, gelben oder braunen Syrup, der sich nicht trocknen läßt und an der Luft noch mehr Feuchtigkeit anzieht. Beim Erhitzen schwillt sie auf und entwickelt den Geruch nach Aceton. Die Asche besteht aus kohlen saurem Kalk, Magnesia und Kali. Offenbar enthält die Substanz die essigsauren Salze dieser Basen, die sich bei der Fällung mit Bleiessig gebildet haben, während phosphorsaures Bleioxyd niederfiel. Xanthin besitzt einen widrigen Geschmack, der zugleich bitter und süß ist. Es löst sich auch in Alkohol auf, ist in Aether aber unlöslich. Kocht man es in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure einige Zeit, so entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch und die Lösung wird allmählig dunkelgrün

und setzt ein dunkelgrünes Pulver ab. Setzt man zu einer Lösung kaustisches Alkali, so wird dieselbe braun und beim Kochen entweicht wenig Ammoniak. Es giebt mit keinem Reagens Niederschläge, außer in Folge einer Zersetzung. Dampft man die wässerige Lösung desselben wiederholt bei Luftzutritt ab, so wird dieselbe braun und setzt ein braunes Pulver ab.

Gebeiztes Zeug nimmt in einer kochenden Xanthinlösung keine Färbung an; wenn aber die Lösung in Folge der Einwirkung der Luft braun geworden ist, so nehmen sowohl Thonerde als Eisenbeizen eine braune Färbung an, während die ungebeizten Stellen einen braunen Stich erhalten. Es ist daher dasselbe beim Krappfärben sehr nachtheilig und seine Entfernung ist ein Vortheil, der bei der Umwandlung von Krapp in Garancin stattfindet.

Ich habe im Vorhergehenden alle diejenigen Substanzen beschrieben, welche ich aus Krapp ausziehen und von einander trennen konnte, und ich werde nun einige Worte über den Proceß des Krappfärbens hinzufügen.

Man wird sich aus der Beschreibung der verschiedenen im Krapp enthaltenen Substanzen erinnern, daß nur eine derselben, nämlich Alizarin, im Stande ist, die Farben hervorzubringen, zu deren Erzeugung man den Krapp anwendet. Alle anderen haben entweder keine Wirkung oder eine sehr geringe, ja selbst schädliche. Es ist daher klar, daß alle Theorien und Ansichten über das Vorhandenseyn verschiedener gleichbedeutender Farbstoffe, über Krapppurpur, der die eine Wirkung, und Krapproth, das eine andere hervorbringen soll u. s. w., durchaus der Begründung entbehren. Es ist indessen nöthig, die Wirkung, welche durch Anwendung aller der Substanzen zusammen entsteht, wie sie der Krapp enthält, in Betracht zu ziehen. Jedermann, der sich mit diesem Gegenstand beschäftigt, hat die sonderbare und scheinbar unerklärliche, aber wohl constatirte Thatsache beobachtet, daß es unmöglich ist, schöne und dauernde Farben mit

Krapp hervorzubringen, wenn nicht die Wurzel eine gewisse Menge von Kalk enthält, oder man Kalk in einer oder der andern Form während des Processes zusetzt. Wenn das zum Färben benutzte Wasser kalkhaltig ist, so ist ein weiterer Zusatz von Kalk unnöthig, wie Hausmann *) schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts gefunden hat. Es läßt sich diese Thatsache leicht auf folgende Art nachweisen: Man behandelt von zwei gleichen Gewichtsmengen Krapp die eine mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, und wäscht hierauf die Säure vollständig mit kaltem Wasser aus. Die Färbekraft der so behandelten Krappmenge ist weit geringer als die der anderen. Die einzige Wirkung aber, welche Salzsäure oder Schwefelsäure aufserte, war die Auflösung von Kalk und anderen Basen der Wurzel. Versetzt man dagegen den mit Wasser ausgewaschenen Krapp mit einer geringen Menge von Kalk, in der Form von Kalkwasser oder Kalkmilch, so zeigt sich nun seine färbende Kraft nicht nur eben so groß wie früher, sondern im Falle man die richtige Menge Kalk anwandte, ist sie selbst größer geworden. Um nun aber die Ursache der günstigen Wirkung des Kalks aufzufinden, habe ich eine Reihe von Versuchen mit den einzelnen von mir getrennten Substanzen des Krapps angestellt, welche folgende Resultate gaben:

Alizarin hat die größte Wirkung beim Färben, wenn es allein angewendet wird. Ein Zusatz von Kalk, selbst in geringer Menge, vermehrt nicht die färbende Kraft, sondern hebt im Gegentheil die Wirkung desjenigen Theils auf, mit dem es sich verbunden hat. Rubiacin, Alphaharz und Betaharz im freien Zustande, gemeinschaftlich mit Alizarin angewendet, sind etwa gleich nachtheilig. Roth, Schwarz und besonders Purpur schwächen sie, während sie die weissen Theile gelblich färben. In Verbindung mit Kalk verstärken sie nicht die färbende Kraft des

*) Annales de Chimie. X. 326.

Alizarins, aber sie wirken nun nicht mehr nachtheilig auf dasselbe ein, Pektinsäure hindert die Wirkung des Alizarins fast vollständig, pektinsaurer Kalk dagegen ist ganz ohne Einfluss. Rubian hat im freien Zustande oder in Verbindung mit Kalk weder eine fördernde, noch eine nachtheilige Wirkung. Von allen Substanzen des Krapps ist beim Färben nur Alizarin nützlich, alle anderen aber im freien Zustande nachtheilig, am meisten Pektinsäure. Wenn nun Alizarin und Pektinsäure in dem Färbepfande zusammen sich befinden, so verbindet sich, wie mir ein Versuch zeigte, letztere in Folge der gröfseren Verwandtschaft zu Basen mit der Thonerde und dem Eisenoxyd und das Alizarin krystallisirt beim Erkalten des Bades heraus. Dasselbe findet ohne Zweifel statt, im Falle Rubiacin oder eines der Harze vorhanden sind. Der Nutzen des Kalks erklärt sich hiernach sehr einfach; derselbe verbindet sich mit den im freien Zustande schädlichen Substanzen, wie Pektinsäure, Rubiacin und die Harze, die mehr elektronegativer sind, so dafs Alizarin sich mit den schwächeren Basen, wie Thonerde und Eisenoxyd, verbinden kann. Setzt man einen Ueberschufs von Kalk zu, so wird sich auch das Alizarin damit vereinigen und die Thonerde und das Eisenoxyd werden farblos bleiben. Der ganze Procefs ist hiernach mit unseren früheren Beobachtungen und den Gesetzen der Verwandtschaft in Uebereinstimmung gebracht. Es ist wahrscheinlich, dafs der Kalk nicht absolut nothwendig ist, sondern auch durch Kali, Natron, Magnesia oder Baryt ersetzt werden kann, da derselbe aber am wohlfeilsten ist, so wäre es von keiner practischen Bedeutung, ein Ersatzmittel aufzufinden. Ich habe bei den vorbergehenden Bemerkungen Xanthin aufser Acht gelassen. Während des Krappfärbens wird diese Substanz ohne Zweifel oxydirt und setzt die früher erwähnte braune Substanz an alle Theile des Zeugs ab. Diese Substanz wird nebst der Pektinsäure, dem Rubiacin und den Harzen später entfernt, indem man das Zeug durch eine siedende Seifenbrühe gehen läfst.

Das Alkali der Seife löst diese Substanzen auf, während die fette Säure in Verbindung mit Alizarin, Thonerde und Eisenoxyd auf dem Zeuge bleibt. Um das Alizarin in dem gefärbten Zeug analytisch nachzuweisen, habe ich mehrere Ellen desselben, das nicht mit Seife behandelt war, mit Salzsäure behandelt, hierdurch Thonerde und Eisenoxyd entfernt, und die darauf zurückgebliebene orangefarbene Substanz mit kaustischem Kali behandelt. Die braunrothe Lösung wurde nun mit Säure gefällt und der Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle von Alizarin, vermengt mit einem Pulver, das wahrscheinlich Betaharz war und wenige glimmerartige Blättchen, die, wie es schien, Rubiacin waren. Es blieb ein in Alkohol unlöslicher brauner Rückstand, der wahrscheinlich das braune Oxydationsproduct des Xanthins war, nebst etwas Pektinsäure, die durch kochendes Wasser gelöst wurde. Aus dem mit Seife behandelten Zeug erhielt ich auf gleiche Weise Alizarin und eine weisse Masse einer fetten Säure. Es blieb dabei nur eine Spur von in Alkohol unlöslicher Substanz.

Die vorstehenden Bemerkungen haben eine grosse Wichtigkeit für die Fabrikation und Behandlung des Garancins. Garancin ist der technische Name für ein Krapppräparat, das durch Behandlung der Wurzel mit heisser Schwefelsäure, bis zur Annahme einer dunkelbraunen Farbe erhalten wird, worauf man dieselbe mit Wasser bis zur Entfernung der freien Säure auswäscht. Die Vortheile, welche das Garancin vor dem Krapp darbietet, bestehen in schönerer Färbung und darin, daß die weissen Partien des Zeugs keinen Stich in's Gelbe oder Braune annehmen, sowie auch die färbende Kraft desselben gröfser ist, als die des Krapps, woraus es bereitet wurde. Man hat angenommen, daß durch die Schwefelsäure der Gummi, Schleim, Zucker etc. zerstört werde, während der Farbstoff unangegriffen bleibe, und in Betreff der gröfseren Wirkung hat man gesagt, daß der

Farbstoff in den Zellen der Pflanze enthalten sey, so dafs er durch Wasser nicht gelöst werden kann, was aber nach Zerstörung der Zellen durch Schwefelsäure stattfindet. Diesen Annahmen mufs indessen entgegengesetzt werden, dafs die schädlichen Bestandtheile des Krapps von Schwefelsäure nicht zerstört werden, mit Ausnahme des Xanthins und in Betreff der Zerstörung der Zellen kann ich versichern, dafs man die gleiche Wirkung erhält, wenn man so verdünnte Schwefelsäure nimmt, dafs die Holzfaser nicht davon angegriffen wird. Ich glaube, dafs die vorzüglichere Wirkung des Garancins nur zwei Ursachen zugeschrieben werden kann. Ich habe früher gezeigt, dafs ein Theil des Farbstoffs in der Wurzel mit Kalk und Magnesia verbunden vorkommt, welche Verbindung unlöslich und unfähig zum Färben ist und die eine Wirkung der Säure besteht daher darin, dafs Kalk und Magnesia entfernt werden und das Alizarin freigemacht wird. Zweitens wird aber auch das schädliche Xanthin durch das Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt, da es durch Säuren nicht niedergeschlagen wird. Im Falle man heifse Säure anwendet, so wird das Xanthin, theilweise wenigstens, in die dunkelgrüne Substanz umgewandelt und daher rührt die dunkle Farbe des Garancins und nicht von zerstörter Holzfaser, wie man annahm. Nach der Behandlung mit Säuren bleiben die erwähnten Substanzen des Krapps in freiem Zustande zurück und es ist daher nothwendig, eine Base zuzusetzen. Ich glaube, dafs die Fabrikanten von Garancin gewöhnlich Soda anwenden, doch halte ich für besser, Kalkwasser zu gebrauchen.

Zum Schlusse möchte ich noch einen Vorschlag machen, der für Fabrikanten in Krappgegenden von Wichtigkeit seyn kann. Ich habe mehrmals nachgewiesen, dafs aller freie Farbstoff des Krapps sich durch kochendes Wasser ausziehen läfst und durch Zusatz einer geringen Menge freier Säure wieder gefällt wird. Es wäre daher des Versuchs werth, ob es nicht vorzuziehen sey, die Krappwurzel an dem Orte, wo sie gezogen wird, mit

siedendem Wasser auszuziehen, zur Flüssigkeit Säure zu setzen und den Niederschlag absitzen zu lassen, ihn mit kaltem Wasser auszuwaschen und zuletzt mit wenig Kalkwasser zu behandeln, worauf er endlich getrocknet und zu einem feinen Pulver verarbeitet werden kann. Dieses Pulver würde alle Vortheile des Garancins darbieten und zugleich sehr viel Transportkosten ersparen. Der Rückstand liefse sich in Garancin für die Consumption in der Nähe benutzen.

Ueber das Königswasser ; von Gay-Lussac *).

Das Königswasser, ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure in unbestimmten Verhältnissen, obgleich schon den Alchimisten bekannt und von unbestreitbarer Wichtigkeit, ist vielleicht die einzige Verbindung von so altem Datum, deren wahre Natur die Wissenschaft noch nicht kennen gelehrt hat.

Nach der Entdeckung der dephlogistisirten Salzsäure (Chlor) durch Scheele, schrieb Bergmann die Eigenschaften des Königswassers Gold aufzulösen, der durch Salpetersäure dephlogistisirten Salzsäure zu. Berthollet bildete sich fast dieselbe Ansicht von dem Königswasser, indem er aber die phlogistische Sprache in die neue chemische Sprache übersetzte, sagte er: »In dem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure vereinigt sich letztere, theilweise wenigstens, mit einem Theil der in der Salpetersäure enthaltenen Lebensluft und entweicht in der Form von dephlogistisirter Salzsäure, während das Salpetergas, das zugleich mit der dephlogistisirten Salzsäure gebildet wird, in dem Königs-

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIII. p. 203.