

Wie im Allgemeinen das ganze Land und jedes Institut dem Beherrscher innigen Dank schuldig ist, so ist besonders dieses Institut dazu verpflichtet, sowohl weil dessen Mitglieder eine ausgezeichnete Wirksamkeit im Staate, das Wünschenswerthe was dem Unterthanen anvertraut werden kann, von dem Könige angewiesen worden ist, als auch weil ihnen durch des Königs Vorsorge die zweckmässigsten Hülfsmittel, um sich für diesen Beruf vorzubereiten, dargeboten worden sind. Besonders ist diese Anstalt dem Könige tiefen Dank schuldig, dass er die Leitung derselben dem hohen Curator und dem würdigen Direktor übertragen hat, durch deren unermüdete Thätigkeit und inniges Interesse für diese Anstalt die Mitglieder derselben jede Unterstützung erhalten, um sich für ihre künftige Laufbahn auszubilden. Von ihnen können wir mit Recht erwarten, dass sie in Erfüllung ihrer Pflichten den Vorstehern nachstreben, und dem Institute müssen wir wünschen, dass diese uns recht lange erhalten werden.

---

## Zweite Abtheilung.

Physik und Chemie.

---

### Beiträge zur chemischen Kenntniss der Rhabarberwurzel;

von

*Rudolph Brandes.*

---

Die Rhabarberwurzel gehört zu den ausgezeichnetsten Arzneiprodukten des Pflanzenreichs; sie ist deshalb auch vielfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen, und wir verdanken den Herren Trommsdorff, Schrader, Pfaff, Vaudin, Henry, Brande, Hornemann, Buchner und Herberger und Geiger mehrere wichtige Arbeiten hierüber. Ich will nur Einiges hiervon ausheben,

was für die Kenntniss der Rhabarberwurzel am interessantesten erscheint.

Trommsdorff (*Dess. Journ. III. 1. St. S. 111.*) erhielt bei Untersuchung der Rhabarberwurzel eine bedeutende Menge eines extractiven Stoffs, der in Wasser, Weingeist und Aether sich auflöste, hygroskopisch war, und trocken eine zerreibliche schwarzbraune Masse darstellte. Die Menge dieser Substanz betrug ohngefähr die Hälfte des Gewichts der Rhabarber.

Diese extractive Substanz wurde in einem noch reinem Zustande von Pfaff dargestellt (*Dess. Mat. med. III. 23.*). Er reinigte das wässrige Extract durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Alkohol, oder das spirituöse Extract durch Auflösen in Wasser und nannte den Rückstand *Rhabarberstoff*. Dieser zeigte sich in Wasser, Alkohol und Aether löslich, wurde durch Alkalien orangeroth und durch Alaunlösung, Zinnauflösung und Galläpfelinktur nicht verändert, durch Leimlösung getrübt, durch Eisensalze aber schmutzigrün gefällt.

Der verstorbene Henry in Paris hat eine ausführliche Arbeit über die Rhabarber geliefert. (*Bullet. de Pharmac. VI.; Trommsd. Journ. XXIV. 2 St. S. 83.*). Das wichtigste davon beruht in der Bestimmung einer Substanz, die man *Rhabarberin* genannt hat. Diese muss wesentlich von Pfaff's Rhabarberstoff unterschieden werden, wie folgende Eigenschaften des Rhabarbarins nach Henry zeigen. Das Rhabarbarin ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich aber in heissem Wasser, von Alkohol und Aether wird es leicht aufgenommen; in kaustischen Alkalien löst es sich mit schön rother Farbe auf, und wird durch Säuren wieder daraus niedergeschlagen; mit Blei-, Zinn- und Silbersalzen bildet es gelbe, mit schwefelsaurem Eisen dunkelgrüne und mit Leim käsige Niederschläge. In der Hitze soll sich dieser Stoff zum Theil als ein gelber Rauch verflüchtigen.

Wenn nun die Eigenschaften dieser Substanz, Leim zu fällen und Eisensalze grünlichschwarz niederzuschlagen dahin deuten, dass der gelbfärbende Stoff noch mit Gerbestoff verbunden sey, so weicht sie doch wesentlich in ihrem Verhalten gegen kaltes Wasser, worin sie unlöslich ist, von Pfaff's Rhabarberstoff ab.

Die Zusammengesetztheit des Henry'schen Rhabarbarins wurde durch Hornemann's Versuche bewiesen (*Berliner Jahrb. XXIII. Jahrg. 252.*). In absolutem Aether löste dasselbe sich wenig auf. Diese Auflösung gab nach Entfernung des Aethers einen rothgelben harzigen Rückstand, mit wenigen hellgelben Flocken untermischt, die als ein eigenthümlicher Stoff sich zeigten, den Hornemann mit dem Namen *Rheumin* belegte, und den er als eine Art fetten färbenden, den Säuren sich nähernden Stoff betrachtete. Ich werde die Eigenschaften dieses Stoffs hier nicht anführen, da wir darauf besonders zurückkommen werden. Das Harz, welches der Aether aus dem Rhabarbarin auszieht, ist röthlichbraun, von erwärmenden Rhabarbergeschmack, in Alkohol leicht-, in Aether schwer- und in Alkalien mit rothbrauner Farbe löslich.

Der in Aether ungelöste Theil tritt an Wasser-haltigem Weingeist eisengrünenden Gerbestoff ab, und ein graubraunes Pulver von sogenanntem oxydirten Gerbestoff bleibt zurück.

Den Rhabarberstoff nach Pfaff zerlegte Hornemann in Schleimzucker, Extractivstoff (oder wie Pfaff glaubt, Gerbestoff) und etwas Halbharz.

Eine andere Arbeit über die Rhabarber, die nicht die verdiente Aufmerksamkeit gefunden zu haben scheint, ist von Vaudin. Durch Einkochen von 1 Rhabarber mit 8 Salpetersäure bis zur Syrupsdicke und Verdünnen mit Wasser und Filtriren erhielt er auf dem Filter einen pommeranzengelben Stoff, den er *Rhein* nannte. Dieser zeigte sich geruchlos,

von schwach bitterm Geschmack, in Wasser löste er sich mit blassgelber Farbe, in Weingeist mit karmosinrother, in Aether mit safrangelber Farbe. Die Auflösung wurde durch Säuren gelb, durch Alkalien rosenroth. Auch giebt Vaudin an, dass Aether unmittelbar diesen Stoff aus der Wurzel ausziehe. (*Annales de Chim. et de Phys.* XXXIV).

Runge hat sich auch mit Versuchen über das Rhabarberpigment beschäftigt (*Dessen Material. zur Physiolog.* 2 Liefer. 217). Er behandelte das mit Aether erhaltene Extract der Wurzel mit Wasser, und darauf mit Alkohol; die spirituöse Auflösung zersetzte er mit Bleizucker, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Zusatz von Wasser einen Niederschlag, den er als Rhabarberbase betrachtete, und der trocken gelb, pulvrig, geruch- und geschmacklos war und dem Rheumin in seinen wesentlichen Eigenschaften sich analog zeigte.

Vor Kurzem ist die Rhabarberwurzel von Buchner und Herberger analysirt worden. (*Buchner's Repertor.* XXXVIII. 341). Durch Behandeln der Wurzel mit Aether erhielten sie von 100 Theilen 0,4 einer wachsartigen Substanz, 14 Gran einer flockigten Materie, die sich in Alkalien zwar schwer auflöste, aber sie dennoch lichtpurpurroth färbte, und Rheumin war, und 10,80 einer harzartigen Substanz. Die mit Aether erschöpfte Wurzel wurde mit Alkohol behandelt, und das von dieser Ausziehung erhaltene Extract mit Wasser, welches ein in Aether schwerlösliches Harz zurückliess. Die wässrige Auflösung wurde mit Bleioxyd behandelt, welches daraus Extractivstoff, Schleimzucker und eisenbläuenden Gerbestoff niederschlug. Die filtrirte und vom Bleiüberschuss befreiete Auflösung lieferte durch Verdunsten eine Substanz, die B. und H. *Rhabarbarin* nennen, und von der sie bemerken, dass sie als der *reine Bitterstoff* der Rhabarber zu betrachten sey, und der zu 23

p. C. in der Wurzel sich fand. Von diesem Rhabarbarin geben sie folgende Eigenschaften an: Es ist röthlich bräunlich, fast nicht hygroskopisch, in Aether unlöslich, löslich in Wasser und Alkohol, wird durch Alkalien rothbraun und durch Galläpfeltinktur etwas gefällt.

Ich habe es für nöthig gehalten, diese Versuche über die wichtigsten Substanzen der Rhabarberwurzel voranzuschicken, und lasse nun die von mir angestellten Versuche folgen. Ich bemerke zuvor, dass die dazu verwendete Rhabarber von der besten im Handel befindlichen chinesischen Rhabarber war.

---

## I. Ausziehung mit Aether.

Es wurden 4 Unzen gepülverte Rhabarberwurzel mit 16 Unzen Aether unter öfterm Umschütteln mehre Tage in Berührung gelassen. Man erhielt eine gesättigt braun gefärbte Tinktur, welche abfiltrirt und bis auf  $1\frac{1}{2}$  Unzen Rückstand abdestillirt wurde. Aus der rückständigen Flüssigkeit schieden sich nach und nach *kleine gelbe krystallinische Körnchen* aus, von welchen die braune Flüssigkeit getrennt und dann in einem Schälchen verdunstet wurde.

Die Ausziehung der Wurzel wurde noch dreimal jedesmal mit 8 Unzen Aether wiederholt. Die letzte Ausziehung war wenig gefärbt, und setzte nach Concentrirung keine gelbe Körnchen mehr ab. Die sämmtlichen körnigten Auscheidungen wurden gesammelt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet, die Flüssigkeiten aber verdunstet.

### 1) *Die gelbe krystallinische Substanz.*

Diese Substanz kann man durch Auflösen in kochendem Aether und Erkalten der Auflösung, wo sie sich als ein kör-

nigtes Pulver abscheidet, reinigen. Sie besitzt dann eine dem Rhabarberpulver ähnliche Farbe. Ich habe die Eigenschaften dieser Substanz bereits in einem früheren Aufsatze angegeben (*Annal. der Pharmac. IX. 85*). Man sieht, dass es dieselbe Substanz ist, welche Vaudin mit dem Namen *Rhein* und Hornemann mit dem Namen *Rheumin* belegte, die er aber in so geringer Menge erhielt, dass er nur wenige ihrer Eigenschaften bestimmen konnte, die aber hier erst in völlig reinem Zustande dargestellt worden ist. Hornemann hielt sie für eine den fetten Körpern analoge Substanz. Die Versuche von Buchner und Herberger haben uns einige weitere Aufklärung darüber gegeben. Geiger hat sich bei Versuchen mit der Rhabarber ebenfalls mit dieser Substanz beschäftigt, und seitdem auch in der neuesten Auflage seines trefflichen Handbuches und in den Annalen der Pharmacie (a. a. O.) darüber gehandelt.

Es ergibt sich aus unsern Versuchen, dass diese Substanz den wachs- und fettartigen Körpern *nicht* sich anschliesst, sondern dass sie vielmehr die Eigenschaften des sogenannten harzigen gelben Farbestoffs theilt, und in Bezug ihres Verhaltens gegen Alkalien und andere Basen als ein electronegativer Körper, als *Rhabarbersäure* zu betrachten ist. Sie ist der wesentliche Farbestoff der Wurzel (*Rhabarbergelb*); sie bewirkt die rothbraune Farbe, welche das Rhabarberdekot oder die Rhabarbertinctur durch Alkalizusatz erhält, und theilt auch dem Harn die Färbung mit, welche dieser nach dem Einnehmen von Rhabarber annimmt, so wie sie den Speichel beim Kauen der Wurzel färbt.

Wir wollen diese Substanz vorläufig mit dem Namen *Rhabarbersäure* oder *Rhabarbergelb* bezeichnen. Die sämmtliche Menge des aus den Aether-Auszügen sich abgesetzt habenden Rhabarbergelbs betrug nur 7 Gran.

Ich werde im Folgenden die vorzüglichsten Eigenschaften der Rhabarbersäure mittheilen.

Sie bildet kleine körnigte warzenförmig zusammengehäufte Krystalle. Getrocknet erscheint sie als ein körniges Pulver, woran man auch unter der Loupe keine bestimmte Form erkennen kann.

Sie ist schön gelb, wie Rhabarber, nur intensiver, nach andern Methoden dargestellt, als durch unmittelbare Ausziehung mit Aether, erscheint sie mehr rüthlich ins Violettrüthliche oder Pomeranzengelbe.

Sie ist geschmacklos wegen ihrer Unlöslichkeit, erst nach längerer Zeit schmeckt sie rhabarberartig, widerlich schwach bitter, nicht zusammenziehend. Sie ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, geruchlos; längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt, riecht sie aromatisch rhabarberartig.

Im Platinlöffel erhitzt, fliesst sie zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, entwickelt citronengelbe Dämpfe, denen dichte weissgefärbte folgen, mit Hinterlassung von Kohle, die bei fortgesetztem Erhitzen verzehrt wird. In einer Glasröhre erhitzt, fliesst sie zu einer orangegelben Flüssigkeit, die bald darauf rothbraun wird, wobei sich gelbe Dämpfe (unzersetzte Rhabarbersäure), aber kein Ammoniak, entwickle.

In *Wasser* ist sie sehr schwerlöslich, und erfordert über 1000 Theile davon. In der Siedhitze ist die Wirkung etwas stärker, das Wasser färbt sich intensiv gelb, obgleich es noch in 100 Theilen kaum 0,2 Gran aufgenommen hat.

*Alkohol* von 75  $\frac{3}{8}$  hat in der Kälte und Wärme nur wenig Wirkung. Von kochenden absolutem Alkohol erfordert die Rhabarbersäure 112, bei einer Temp. von 10° R. aber 480 Theile. Auch in *Aether*, obgleich er schon in der Kälte sich stark damit färbt, ist sie schwerlöslich,

Durch *Alkalien* wird die Rhabarbersäure *dunkelpurpurroth*. Die Intensität der Färbung ist ausserordentlich.  $\frac{1}{4}$  Gran färbt 2000 Gran Wasser gesättigt weinroth, und 0,01 Gran ertheilt 10000 Gran Wasser eine noch schwach ins Röthliche fallende Färbung. Die Auflösung des Farbestoffs in kohlensaurem Natron wird durch *Bleiessig*, *Bleizucker*, *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* so vollständig gefällt, dass sie farblos wird; die Niederschläge haben eine gelblichweisse, ins Röthliche sich neigende Farbe; in *schwefelsaurem Kupferoxyd* entsteht ein violetter Niederschlag, der nach einiger Zeit schön blau fast kornblau erscheint, und in *schwefelsaurem Eisen* eine hellbraune Trübung. *Kalkwasser* wirkt, den übrigen Alkalien ähnlich, in so fern es mit der Rhabarbersäure sich dunkelroth färbt, es entsteht aber eine in Wasser nicht merklich lösliche Verbindung, und über dem dunkelrothen Niederschlage erscheint die Flüssigkeit ungefärbt. Auch *Alkaloide*, Atropin, Coniin u. s. w. färben die Rhabarbersäure intensiv purpurroth. Die Rhabarbersäure gehört zu den empfindlichsten Reagentien auf Alkalien überhaupt.

In *fetten Oelen* löst sich die Rhabarbersäure in der Siedhitze auf, die Auflösung ist gesättigt gelb, *Aetheröle*, wie *Terpentinöl*, wirken in der Kälte kaum merklich darauf, in der Hitze wird eine grössere Menge aufgenommen, und die Auflösung erscheint gelbgefärbt.

Durch *concentrirte Schwefelsäure* färbt sich die Rhabarbersäure dunkelroth, ähnlich wie durch Alkalien, jedoch etwas ins Gelbliche fallend; Wasser schlägt darauf die Rhabarbersäure mit ihrer ursprünglichen Farbe wieder daraus nieder, und alle Röthung ist verschwunden. In der so gefällten Rhabarbersäure ist, nach gehörigem Auswaschen, *keine* Schwefelsäure enthalten.

Die wässrige Auflösung der Rhabarbersäure verändert das *Lackmus* nicht, möglichst concentrirte spirituöse Auflö-



sungen röthen aber, wie Geiger fand, das Lackmuspigment. In der heissbereiteten und wieder erkalteten wässrigen Lösung bringen *schwefelsaures Eisen*, *Bleizucker*, *Quecksilberchlorid* und *salpetersaures Silberoxyd* keine Veränderung hervor. In *salpetersaurem Quecksilberoxydul* aber erzeugen sich gelblichweisse Flocken und in *Bleiessig* röthliche.

Geiger hat zur Darstellung der Rhabarbersäure noch folgende Methoden angegeben. Der weingeistige kalt bereitete Auszug der Wurzeln wird mit viel kaltem Wasser behandelt, die Säure bleibt unrein zurück, und wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, wo beim Erkalten die Säure niederfällt. Diese Operation wiederholt man so lange, bis EisenoxydLösung wenig oder keinen Gerbestoff oder Gallussäure mehr anzeigt, löst die so gereinigte Säure in absolutem Alkohol, lässt die Lösung verdunsten, und zieht den Rückstand mit absolutem Aether aus und lässt die Auflösung verdunsten. Oder man löst das mit Spiritus dargestellte Rhabarberextract in so viel Wasser, bis anfängt Trübung zu entstehen, versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure, so lange ein schnell zusammenballender Niederschlag entsteht, wäscht diesen mit kaltem Wasser aus, und behandelt ihn wie oben. Oder man versetzt die trübe wässrige Lösung des Rhabarberextracts mit Ammoniak im Ueberschuss, und setzt der Auflösung so lange Alaunlösung zu, als noch ein rother Niederschlag entsteht, behandelt diesen mit verdünnter Schwefelsäure, bis alle rothe Farbe verschwunden ist, und dann die ausgeschiedene Rhabarbersäure mit Alkohol und Aether wie oben.

Die Darstellung der Rhabarbersäure ist immer sehr schwierig. Ihre Löslichkeit mittelst der übrigen in der Rha-

barber enthaltenen Bestandtheile, denn wie schwerlöslich ist sie in Weingeist und Wasser, sobald sie rein isolirt ist, und doch wird sie durch Wasser und Weingeist in den damit bereiteten Dekokten der Wurzel fast völlig entzogen, macht es schwierig, sie auf eine einfache Weise von diesen ganz rein zu trennen und auch die ganze Menge derselben zu erhalten.

Eine völlig entsprechende Methode ist noch immer wünschenswerth.

Die Rhabarbersäure ist nach Geiger's und meinen Erfahrungen als der *wirksame abführend wirkende Bestandtheil* der Rhabarberwurzel zu betrachten. In geringen Gaben bewirkt sie stark gelb gefärbte Darmausleerungen. Uebrigens erleidet sie leicht Veränderungen, besonders an feuchter Luft, wodurch sie Geruch erhält, einen bitteren widerlichen Geschmack und löslicher wird, worüber auch Geiger (am o. a. O. 94) mehre sehr zu beherzigende Erfahrungen mittheilt.

In fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt, erhält sie sich indess unverändert, denn so aufbewahrt, habe ich sie nach drei Jahren nicht verändert gefunden.

## 2) *Das durch Aether erhaltene Extract.*

Dieses Extract löste sich in Aether und Alkohol bis auf eine Spur völlig auf, auch vom kochenden Wasser wurde es aufgenommen, welches sich beim Erkalten schön gelb trübte, und einen anfangs harzigen, später pulvrigen gelben Bodensatz (unreine Rhabarbersäure) absetzte.

a) Das Extract wurde mit kaltem Alkohol behandelt. Es löste sich darin auf, bis auf einen Rückstand von 8,5 Gran, welcher durch Aether gereinigt als *Rhabarbersäure* sich zu erkennen gab. Aus den ätherischen Auszügen der Rhabarberwurzel scheidet sich nach Concentriren also nur

wenig Rhabarbergelb aus. Ohnerachtet dies im reinen Zustande ein in Aether schwerlöslicher Körper ist, muss es doch durch die andern in dem Aetherauszuge befindlichen Substanzen in einem in Alkohol und Aether leichtlöslichen Zustande sich befinden. In der That befördern manche Pflanzensäuren, wie Essigsäure, Gallussäure, auch Harze und Gerbestoff die Löslichkeit des Rhabarbergelbs. Essigsäure färbt sich damit beim Erhitzen gelb, und wenn man etwas Rhabarbergelb mit Gallustinctur verdampft, so erhält man einen in Alkohol und Aether leichtlöslichen Rückstand. Ich habe zu verschiedenen malen grössere und kleinere Mengen Rhabarber mit Aether behandelt, aber stets dasselbe Resultat erhalten, nämlich immer hatte sich aus den eingengten Auszügen nur wenig Rhabarbergelb freiwillig ausgeschieden. Wenn die Wurzel mit Aether bis zum Sieden erhitzt wurde, bekam man keine grössere Ausbeute, selbst in der Regel weniger als durch die Maceration; es schien das Rhabarbergelb noch inniger mit den andern ausgezogenen Bestandtheilen sich verbunden zu haben.

b) Die spirituöse in a) von der Rhabarbersäure getrennte Auflösung, von der eine Probe mit Eisensalz eine schmutzig grüne Trübung erlitt, wurde verdunstet und hinterliess einen dunkelbraunen Rückstand.

c) Die harzig extractive Masse aus b), auf welche kaltes Wasser nicht merklich zu wirken schien, wurde einigemal mit warmem Wasser behandelt, um einen Theil der darin löslichen Bestandtheile von den andern schwerlöslichen zu trennen. Der ungelöste Stoff war ziemlich hart geworden, und erschien als ein dunkelbrauner Klumpen.

d) Die wässrigten Auszüge aus c) gaben nach Verdampfen eine rüthlichgelbe krystallinisch körnigte Masse, die 5g Gran wog, nach Rhabarber schmeckte, wenig bitter, und etwas zusammenziehend säuerlich. Diese Masse

löste sich in kaltem Wasser auf, bis auf einen Rückstand von 5,2 Gran Gewicht.

e) Der in Wasser ungelöste Stoff aus d) war krystallinisch gelblichweiss, löste sich nur theilweise in Alkohol. Die Auflösung gab nach Verdunsten 3,2 Gran einer gelblichen harzigen Substanz, die in absolutem Alkohol leichter sich löste als in Aether, und von Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit mit dunkelrother Farbe aufgenommen wurde. Diese Substanz ist demnach *Rhabarbersäure*, welche sich aber in Alkohol und Aether leichter löslich zeigte, als in ihrem früher reinsten Zustande.

Die in Alkohol ungelöst gebliebene, von der löslichen Rhabarbersäure getrennte Substanz war weisslich, krystallinisch, nicht in reinem, wohl aber in salzsaurem Wasser löslich, und wurde aus dieser Auflösung durch Neutralisation mit Ammoniak gefällt als ein feiner pulvriger Bodensatz. Schwefelsaure Eisenauflösung färbte sich durch einige Körnchen davon *dunkelblau*; diese Reaction fand aber nicht mehr statt, als die Substanz mit Wasser einigemal ausgekocht war. Beim Erhitzen im Platinlöffel wurde sie darauf schwarz, ohne zu schmelzen, und hinterliess endlich einen ziemlichen Rückstand von kohlensaurem Kalk.

Die hier geprüfte Materie, die 2 Gran betragen musste, halte ich für *sauerkleesauren Kalk* mit einer *Spur* von *Gallussäure*. Die Gegenwart der Sauerkleesäure ist hierin zwar nicht völlig bewiesen, doch zeigt sich deutlich, dass nach Entfernung der Gallussäure mit dem Kalk noch eine organische Säure verbunden war zu einem in Wasser unlöslichen Kalksalze, und für das Vorhandenseyn des sauerkleesauren Kalks in der Rhabarber, dessen Gegenwart in dieser Wurzel schon früher nachgewiesen ist, werden wir später Beweise finden.

f) Die wässrigte Auflösung aus e), welche nur noch

53,8 Gran Materie aufgelöst enthielt, wurde verdunstet, sie gab eine durchscheinende orangegelbe Masse, die etwas säuerlich und wenig zusammenziehend, aber nicht merklich bitter, doch noch nach Rhabarber schmeckte. Beim Erhitzen im Platinlöffel wurde sie flüssig, stieß säuerlich aromatisch riechende Dämpfe aus, die aber nicht die gelbe Färbung besaßen, welche das Rhabarbergelb unter diesen Umständen zeigt. Nach starkem Aufschwellen blieb eine geringe lockere Kohle zurück, die eine weisse Asche gab, die Kalk, Schwefelsäure und Salzsäure enthielt.

In Wasser löste sich diese Substanz bis auf einige wenige Körnchen von Rhabarbergelb wieder auf. Die wässrige Lösung wurde durch salpetersaures Silberoxyd schwach getrübt, vom Bleisalze reichlich niedergeschlagen, von schwefelsaurem Kupferoxyd und Quecksilberchlorid nicht merklich verändert; salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkte darin einen starken gelblich weissen Niederschlag, der sich unter Gasentwicklung nach und nach dunkler färbte; schwefelsaures Eisen brachte darin sogleich eine schöne intensive *dunkelblaue* Färbung hervor; Platinauflösung nach einiger Zeit eine geringe Trübung; durch Alkalien wurde die Auflösung dunkelroth, und an der Luft nach und nach braun; metallisches Eisen lief darin blauschwarz an.

Mit dieser Substanz wurden noch folgende Versuche angestellt.

1) Ein Theil derselben wurde in Wasser gelöst und mit Eiweiss versetzt. Es entstand ein geringer Niederschlag. Nach Aufkochen und Gerinnen des Eiweisses und Verdunsten der Flüssigkeit hinterblieb eine gelbliche krystallinische Materie, die mit Eisensalz eine *dunkelblaue* Flüssigkeit gab, ohne Niederschlag.

2) Ein anderer Theil wurde in Wasser aufgelöst und mit Thierkohle gekocht, wornach sich indess keine merk-

liche Entfärbung zeigte. Nach Verdampfen des Wassers wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt; dieser liess eine *weisse krystallinische* Substanz zurück, die auf das Ganze 6 Gran betragen mochte. Diese war in Wasser etwas schwerlöslich. Die Auflösung reagirte schwach sauer, wurde durch oxalsaures Ammoniak getrübt, mit Eisensalz *intensiv blau*, und mit Aetzkali-Flüssigkeit vermischt, an die Luft gestellt, *schmutzigbräunlich*. Diese Substanz verhielt sich wie *saurer gallussaurer Kalk*.

Aus der von diesem Kalksalz getrennten alkoholischen Auflösung, die noch 47,8 Gran Materie aufgelöst enthalten musste, auf das Ganze berechnet, erhielt man nach Verdunsten einen wenig gelblich gefärbten Rückstand, der eine krystallinische Masse von sternförmig gruppirten Prismen bildete, und von Aether nur theilweise aufgenommen wurde. Der ungelöst gebliebene Antheil löste sich in Wasser auf, und diese Auflösung hinterliess nach Verdunsten weisslichte Krystalle, die in Chlorgoldlösung einen grünen Niederschlag bewirkten, mit Eisensalz eine dunkelblaue Farbe gaben; beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelten sie weisse Dämpfe und hinterliessen eine Spur Kohle, im obern Theile des Röhrchens hatte sich eine gelblichte Flüssigkeit verdichtet und darüber eine körnigte Krystallisation, welche durch Eisensalz sogleich *dunkelblau* wurde. Diese Krystalle waren sonach *Gallussäure*.

Die oben von der Gallussäure getrennte ätherische Lösung hinterliess nach Verdunsten eine gelbgefärbte Materie, die wenig bitter nach Rhabarber schmeckte, in Wasser, Aether und Alkohol sich löslich zeigte, und durch Alkalien dunkelroth wurde. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit in den genannten Medien unterscheidet sie sich vom Rhabarbergelb, doch deutet die Färbung durch Alkalien darauf hin, dass dieses dabei sich noch befinden musste.

### 3) *Untersuchung des nach Behandlung mit Wasser zurückgebliebenen Aether-Extractes.*

a) Der mit Wasser behandelte Theil des durch Aether erhaltenen Rhabarberextractes war, wie schon oben bemerkt, nicht unlöslich in kochendem Wasser, er war indess nur einigemal damit behandelt, um die leichter löslichen Stoffe daraus zu entfernen. Er wurde jetzt mit Alkohol gekocht, worin er sich nach und nach grösstentheils auflöste.

b) Die spirituöse Auflösung aus a) wurde mit einer Bleizuckerauflösung in Spiritus versetzt, es entstand ein Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und einstweilen bei Seite gelegt wurde.

c) Aus der Auflösung aus b) wurde der Bleigehalt durch Hydrothion entfernt, und nach Absonderung des Schwefelbleis die Flüssigkeit vom Alkohol befreit, sie gab eine körnigte Krystallisation von *dunkel orangerother Farbe*, die durch Behandeln mit Alkohol schön rhabarbergelb erschien und 12 Gran wog. Diese Substanz verhielt sich wie *Rhabarbersäure*.

Die davon getrennte Flüssigkeit gab nach Verdunsten einen dunkelbraunrothen, schwach bitter, rhabarberartig schmeckenden Stoff, welcher beim Erhitzen weich wurde, gelbliche entzündliche Dämpfe ausstieß und eine aufgeschwollene Kohle hinterliess, die bei fernerem Erhitzen völlig verzehrt wurde. Wasser zeigte auf diese Substanz keine merkliche Wirkung, in der Hitze färbte es sich damit gelblich; absoluter Alkohol nahm sie auf, Alkohol von 75 g und Aether ebenfalls, aber weniger schnell.

Die Auflösung wurde durch Eisensalz grünlich. Kaustische Kali- und Ammoniaklösung, so wie Schwefelsäure, bewirkten eine dunkelrothe Auflösung. Salpetersäure wirkte in der Kälte kaum auf diese Substanz, beim Erhitzen färbte sie sich gelb, entwickelte Salpetergas, und die Sub-

stanz wurde in eine gelbe Materie verwandelt. Salzsäure zeigte in der Kälte keine Einwirkung, in der Hitze färbte sie sich damit gelb.

Diese Substanz, die 8 Gran wog, verhielt sich also wie *Rhabarbersäure*, vermengt mit einer braunen harzigen Materie und Spuren von Gallussäure oder Tanningensäure. Die oben bemerkte grünlichte Färbung durch Eisensalze möchte ich indess eher von Gallussäure veranlasst halten, als von Tanningensäure. In den vorhergehenden Materien haben wir bereits Gallussäure angetroffen, die sich vielfach durch die intensive blaue Färbung mit Eisensalz zu erkennen gab, und auch durch ihr übriges Verhalten. Die oben bemerkte grüne Färbung durch Eisensalz scheint durch die gelbe Farbe der Auflösung vermischt mit der blauen durch gallussaures Eisen bewirkt worden zu seyn. Eine Auflösung von Rhabarbergelb nämlich wird durch Eisensalz nicht verändert, setzt man dann aber Gallustinctur hinzu, so entsteht eine grünlichte Färbung. Dieses und die oben bemerkten reinblauen Färbungen durch Eisensalz veranlassen mich zu der Annahme, dass die hier erhaltene grüne Färbung durch Eisensalz bewirkt werde durch die gelbe Farbe des Auszuges und die blaue des gallussauren Eisens.

Man sieht ferner, dass ein merklicher Theil von *Rhabarbersäure*, ohnerachtet dieser Körper in reinem Zustande in Alkohol und Aether schwerlöslich ist, mittelst der andern in dem Aetherextracte enthaltenen Bestandtheile in beiden Flüssigkeiten leichtlöslich ist, und sich nicht mehr daraus abscheidet, wenn man diese Auflösungen concentrirt; dass aber die *Rhabarbersäure* mit dem Bleioxyde eine in Spiritus leichtlösliche Verbindung bildet, und auf diese Weise noch ein beträchtlicher Theil in reinem Zustande erhalten werden kann.

d) Der in b) erhaltene Bleiniederschlag wurde jetzt



einer näheren Untersuchung unterworfen. Derselbe wurde in Alkohol verbreitet und mit Hydrothion zersetzt. Die vom Schwefelblei gesonderte Auflösung hinterliess nach Verdunsten 150 Gran einer dunkelbraun gefärbten Substanz, die zusammenziehend säuerlich schmeckte, beim Erhitzen aufschwoll, dicke gelblich gefärbte Dämpfe ausstieß, und eine voluminöse schwer einzuäschernde Kohle hinterliess. Von Aether wurde diese Materie bis auf 4 Gran eines Rückstandes aufgenommen, der sich wie *Rhabarbersäure* verhielt.

Die ätherische Auflösung wurde verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, dieses trübte sich beim Erkalten und es schied sich ein pulvrig harziger Bodensatz darin ab.

e) Der eben bemerkte Bodensatz, sammt der wässrigen durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit wurde mit Alkohol vermischt, um die noch dabei befindliche *Rhabarbersäure* zu fällen. Es entstand ein reichlicher Bodensatz, welcher ausgewaschen und auf einem Filter gesammelt wurde. Dieser löste sich in Alkohol auf. Die Auflösung hinterliess nach Verdunsten einen Rückstand, welcher 49 Gran wog. In absolutem Aether löste dieser sich nur wenig auf. Es blieben 24 Gran einer Substanz zurück, die braunroth war, in Wasser und Aether sich nicht auflöste, aber kochendes Wasser wirkte darauf, die Auflösung wurde durch salzsaures Eisenoxyd dunkelgrün. Auch wurde diese Substanz von Alkohol und Aetzkalklösung aufgenommen, von letzter mit brauner Farbe. Diese Substanz verhielt sich also wie *Halbharz* mit *Tannigensäure* (?).

Die vom Halbharze abfiltrirte ätherische Auflösung gab durch Schwefelsäure aufs Neue einen Niederschlag, über welchem der Aether schön gelb gefärbt stand. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und betrug 15 Gran. Er verhielt sich wie das vorige Halbharz, war aber etwas löslicher in

Aether und näherte sich dadurch mehr den Harzen; da er auch in der ätherischen Auflösung verblieben war, aus welcher er durch Schwefelsäure abgeschieden wurde, so betrachte ich diesen Stoff als *Harz*.

Die ätherische Auflösung wurde dem Verdunsten überlassen, der Rückstand mit Wasser abgespült und wieder in Aether gelöst und verdunstet. Es hinterblieb eine röthlichgelbe Materie, die 12 Gran wog. Diese löste sich schwieriger als zuvor in Alkohol und Aether, auch in kochendem Wasser, welches sich dadurch gelb färbte, und beim Erkalten sich trübte. Diese Auflösung wurde durch Eisensalz und Leimlösung nicht verändert. In Aetzkalkflüssigkeit löste sich diese Materie mit schön rother Farbe auf. Diese Substanz war daher der Hauptsache nach *Rhabarbersäure* im löslichen Zustande.

f) Die schwefelsaure, von dem harzigen Rhabarbergelb in e) getrennte Auflösung, welche vor der Fällung durch Schwefelsäure, wo sie noch unreine Rhabarbersäure aufgelöst enthielt, durch Eisensalz grünlich gefällt wurde, und die noch 70 Gran Substanz aufgelöst enthalten musste, gab nach Neutralisation mit Ammoniak durch salzsaures Eisenoxyd einen Niederschlag, der zuerst zwar grünlich, beim ferneren Fällen aber bald schön dunkelblau erschien. Durch Leimlösung wurde diese Flüssigkeit reichlich gefällt. Die in dieser Flüssigkeit gelöste Materie verhielt sich also wie sogenannter *eisenbläuer Gerbestoff*.

#### 4) *Fernere Untersuchung des Aetherextractes.*

g) Der in a) ungelöst zurückgebliebene Theil des Aetherextractes war eine harte dunkelschwarzbraune Masse, welche zerrieben und mit Aether öfters ausgekocht wurde. Die ätherische Auflösung setzte beim freiwilligen Verdunsten noch 5 Gran *Rhabarbersäure* ab.

h) Die vom Rhabarbergelb geschiedene Auflösung gab nach Verdunsten 20 Gran einer dunkelbraunen *harzigen Materie*, die in Aether und Alkohol löslich war.

i) Der vom Aether nicht aufgelöste Rückstand aus h) wurde mit verdünnter Aetzkalkflüssigkeit übergossen, worin er sich mit dunkelbrauner Farbe auflöste. Diese Auflösung wurde mit Salzsäure zersetzt und man erhielt einen Niederschlag, der in Alkohol leichtlöslich war und durch Verdunsten der Auflösung 46 Gran Rückstand hinterliess. Dieser war schwarzbraun, zeigte keinen merklichen Geschmack, blähte sich beim Erhitzen wenig auf und hinterliess eine schwer einzuäschernde, lange glimmende Kohle, die vollständig verzehrt wurde. Aether färbte sich mit dieser Substanz schwach gelblich, nahm aber nur wenig auf. Mit Alkohol gekocht, entstand eine dunkelbraune Auflösung, die durch viel Wasser sich nicht trübte und durch salzsaures Eisenoxyd nur fast unmerklich sich dunkler färbte. Durch Kochen mit Wasser wurde ebenfalls ein merklicher Theil gelöst. Die wässrige Auflösung wurde durch Eisensalz wenig dunkler und nach und nach setzten sich bräunliche Flocken darin ab; Leimlösung brachte nur geringe Trübung damit hervor, und Bleisalze einen starken Niederschlag.

Diese Substanz verhielt sich sonach wesentlich wie *oxydirter Gerbestoff*.

Nach dem Vorstehenden wurde aus dem Aetherauszuge erhalten:

Rhabarbersäure (7 Gran aus 1, 8,5 aus 2 a, 3,2 aus 2 e, 12 aus 5 c, 8 aus 3 c, 4 aus 3 d, 12 aus 3 e, 5 aus 4 g) . . . . .	59,7
Gerbestoff eisenbläuender (3 f) . . . . .	70,0
Gerbestoff oxydirter . . . . .	46,0
Halbharz mit Tannigensäure (?) . . . . .	24,0
Harzige Materie (3 e 15 Gran, 4 h 20 Gran)	35,0
Gallussäure mit etwas Rhabarbersäure . . . . .	47,8
gallussaurer Kalk . . . . .	6,0
sauerkleesaurer Kalk . . . . .	2,0
	<hr/> 290,5.

## II. Behandlung mit Alkohol.

a) Die mit Aether erschöpfte Rhabarberwurzel wurde jetzt mit Alkohol ausgekocht, so oft bis die Wurzel an in Alkohol löslichen Bestandtheilen erschöpft war. Nach Entfernung des Alkohols erhielt man einen dunkelbraunen Rückstand. Dieser wurde erst mit kaltem Alkohol behandelt, welcher aber einen bedeutenden Theil ungelöst liess, der als ein fester schwarzbrauner Klumpen erschien, auf welchen kochender Alkohol noch auflösend wirkte. Die geistigen Flüssigkeiten wurden von dem Ungelösten abfiltrirt und dieses einstweilen getrocknet und bei Seite gestellt.

b) Die spirituöse Auflösung aus a) wurde bis auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens abdestillirt, wobei sich nach Erkalten aus der Flüssigkeit noch 3 Gran *Rhabarbersäure* ausschieden.

c) Durch Zusatz von wenig Wasser entstand in der Auflösung aus b) keine Trübung mehr, durch viel Wasser aber wurde ein ziemlicher gelbrother Niederschlag abgeschieden, welcher auf einem Filter gesammelt wurde.

d) Die abfiltrirte Flüssigkeit aus c) hinterliess nach Verdunsten eine 204 Gran wiegende Substanz. Diese löste sich in Wasser völlig auf. Die Auflösung wurde mit Bleizucker

versetzt und der entstandene Niederschlag durch ein Filter von der Flüssigkeit geschieden.

### 1) *Der Niederschlag.*

Dieser wurde in Wasser verbreitet, durch Hydrothionsäure zersetzt und aus der vom Schwefelblei geschiedenen Flüssigkeit wurden 12,75 Gran einer gelblichbraunen, anfangs säuerlich, hinterher etwas bitter schmeckenden Substanz erhalten. Diese wurde mit absolutem Alkohol gekocht, sie löste sich darin nicht völlig, sondern hinterliess einen in Wasser nicht merklich löslichen Rückstand, der von Aetzkalklösung leicht aufgenommen, aus dieser Auflösung durch Salzsäure als ein dicklicher, gallertartiger durchscheinender Niederschlag abgeschieden wurde, und sich wie *Gallertsäure* verhielt, die  $\frac{1}{2}$  Gran betragen konnte.

Die geistige, von der Gallertsäure abfiltrirte Auflösung wurde von Aether nicht merklich aufgelöst, indess wirkte Wasser etwas darauf. Diese Auflösung wurde, wie der abgegossene Aether, durch schwefelsaures Eisen intensiv blau, durch salpetersaures Silber wurde die wässrige Auflösung schwach getrübt, durch Salzsäure verschwand die Trübung nicht völlig; Chlorbaryum, schwefelsaures Kupferoxyd, Aetzsublimat und Leimlösung brachten keine Veränderung darin hervor; Bleiessig und Bleizucker starke Trübungen und salpetersaures Quecksilber eine schwache Trübung.

Die vom Aether ungelöste Substanz verhielt sich also wie *Halbharz* mit etwas *Gallussäure* und einer Spur *Salzsäure*, zusammen 12,25 Gran.

### 2) *Die Flüssigkeit.*

Diese wurde vom Bleigehalt durch Hydrothion befreit und verdunstet; man bekam eine syrupsartige, hellgelblich weisse Substanz, die einen sehr süssen, hinterher etwas

widerlich bittern, der Manna nicht unähnlichen Geschmack besass; sie war durchscheinend, wurde in der Wärme weich, braun, verbrannte wie Zucker und hinterliess eine Spur einer kalihaltigen Asche. Aether wirkte nicht auflösend darauf, in Spiritus löste sie sich auf. Einen Theil liess man mehrere Wochen über Schwefelsäure stehen, ohne dass man Bildung von Krystallen wahrnehmen konnte.

Die wässrige Auflösung dieser Substanz wurde durch Bleizucker, durch Eisensalze und Aetzsublimat nicht verändert, wohl aber durch salpetersaures Quecksilberoxydul reichlich getrübt und ein flockiger Niederschlag erzeugt. Mit Hefen vermischt und über Quecksilber abgesperrt, entwickelte sie bald viel kohlensaures Gas. Sie verhielt sich also wie *Schleimzucker*, dessen Gewicht 191,25 Gran betragen musste.

e) Der in a) zurückgestellte, in Alkohol ungelöst gebliebene Stoff wurde mit verdünnter Aetzkalkilauge gekocht, worin er sich völlig auflöste, und durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Nach Auswaschen und Trocknen wog er 86 Gran.

Dieser Stoff war dunkelschwarzbraun, wenig glänzend und bröcklich. Alkohol zeigte in der Kälte keine Wirkung darauf, nach anhaltendem Kochen aber färbte er sich damit gelblich, und diese Auflösung nahm durch salzsaures Eisenoxyd eine dunkelbraune Farbe an, ohne dass sich ein Niederschlag bildete. Wasser zeigte in der Kälte ebenfalls keine auflösende Wirkung, in der Hitze aber färbte es sich damit braun. Die erhaltene Auflösung wurde durch salzsaures Eisenoxyd schmutzig grünlichbraun getrübt, und nach einiger Zeit setzten sich schmutzigbraune Flocken darin ab; Bleizucker und Bleiessig bewirkten braune Niederschläge darin; durch Leimlösung wurde sie ebenfalls getrübt.

Diese Substanz hat demnach wesentlich die Eigenschaf-

ten des sogenannten *oxydirten Gerbestoffs* oder *Gerbestoff-Absatzes*.

f) Die in b) aus der spirituösen Auflösung durch Wasser gefällte Materie wog 32 Gran. Sie wurde mit Aether behandelt, welcher nur einen kleinen Theil davon aufnahm. Beim Verdunsten der Auflösung schieden sich gelbe Körnchen von Rhabarbersäure ab, und endlich hinterblieb ein Rückstand, der 10 Gran wog, auf den absoluter Aether wenig wirkte, Alkohol mehr, und den Aetzkali zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auflöste, die durch Salzsäure gelbe Flocken fallen liess, die in kochendem Wasser sich auflösten, beim Erkalten aber wieder abgeschieden wurden.

Diese Substanz verhielt sich demnach wie *Rhabarbersäure*, mit noch *etwas harziger Materie* vermengt.

Der in Aether ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht, es blieb dadurch endlich ein 5 Gran betragender dunkelschwarzbrauner Stoff, der sich wie *Gerbestoff-Absatz* verhielt.

Die alkoholische Auflösung hinterliess nach Verdunsten eine braunrothe harzige Materie, die noch 17 Gran betragen musste. Diese war in Aether unlöslich, von Alkohol wurde sie leicht aufgenommen, auch von Aetzkali und Aetzammoniak wurde sie aufgelöst und durch Säuren aus diesen Auflösungen wieder abgeschieden. Salzsäure färbte sich in der Hitze damit gelb.

Diese Substanz verhält sich sonach wie *Halbharz*.

Durch Einwirkung des Alkohols wurden sonach der Rhabarber entzogen:

Rhabarbersäure . . . . .	3,60 Gran
Gallertsäure . . . . .	0,50 —
Halbharz mit etwas Gallussäure . . . . .	12,75 —
Schleimzucker . . . . .	191,25 —
oxydirter Gerbestoff . . . . .	91,00 —
Rhabarbergelb mit noch etwas har-	
ziger Materie vermengt . . . . .	10,00 —
Halbharz . . . . .	17,00 —
	<hr/> 325,50. Gran.

### III. Ausziehung mit Wasser.

Nach der Behandlung mit Alkohol wurde der Rückstand der Rhabarberwurzel mit Wasser mehrmals ausgekocht. Die Dekokte hinterliessen nach Verdampfen im Wasserbade eine bräunlichgraue zähe Substanz, die 150 Gran wog. Durch wenig Wasser wurde sie in eine dicke schleimigte trübe Masse verwandelt, aus welcher Alkohol eine grüne Masse abschied, die ein besonderes Ansehn besass. Sie bestand nämlich aus einem gleichsam fadig filzig geronnenen Gewebe. Sie wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, und in einem Schälchen getrocknet. Die spirituöse Auflösung hinterliess nach Entfernung des Spiritus 78 Gran einer schwarzbraunen Materie, für die ungelöste Masse bleiben also 72 Gran übrig.

#### 1) *Untersuchung der in Spiritus löslichen Substanz.*

Diese Substanz war schwarzbraun, schmeckte wenig zusammenziehend, wenig bitter, war fast geruchlos und zog an der Luft Feuchtigkeit an, in Aether und starkem Alkohol war sie unlöslich, in Wasser leichtlöslich. 10 Gran dieser Materie gaben durch Verbrennen 3 Gran Asche, die aus schwefelsaurem und salzsaurem Kali nebst kohlen-saurem Kali bestand und aus 0,5 Gran phosphorsaurem Kalk und



0,1 kohlensaurem Kalk. Der übrige Theil dieser Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Bleizucker behandelt, und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt.

a) Die *Flüssigkeit*.

Diese hinterliess nach Entfernung des Bleigehalts durch Hydrothion noch eine schwach salzig nicht bitter schmeckende Substanz, die beim Erhitzen sich stark aufblühte und eine alkalische Asche hinterliess. In Wasser löste sich diese Substanz leicht auf. Die Auflösung wurde durch salpetersaures Silber und Bleiessig schwach getrübt, durch Bleizucker nicht, durch schwefelsaures Eisen wurde sie etwas dunkler gefärbt, durch kauft. Alkalien ohne merkliche Farbenveränderung aufgelöst, durch Chlorwasser ihre braune Farbe zerstört und auch in Salpetersäure löste sie sich auf.

Diese Substanz erscheint sonach als eine *extractive färbende Materie*, die, wie ihr Verhalten gegen Alkalien beweist, keine Rhabarbersäure mehr enthält.

b) Der *Niederschlag*.

Dieser Niederschlag wurde in Wasser verbreitet und mit Hydrothionsäure zersetzt. Die abfiltrirte Auflösung hinterliess nach Verdunsten eine dunkelbraune hygroskopische Substanz, die sich in Wasser nicht völlig wieder auflöste, sondern 3 Gran einer schwärzlichbraunen Materie blieb zurück. Diese ungelöste Substanz gab mit Wasser eine trübe Flüssigkeit, die durch Bleizucker völlig gefällt wurde; Leimlösung und Jodtinktur aber hatten keine Wirkung darauf; in der Wärme wurde sie weich, verbrannte, ohne ammonialisch zu riechen, und hinterliess viel Kohle. Ich halte diese Substanz für *Extractivstoff-Absatz*, der sich durch Oxydation an der Luft beim Abrauchen gebildet hatte.

Die vom Extractiv-Absatz gesonderte Auflösung gab durch Chlorbarium eine Trübung, die durch Salzsäure nicht völlig

wieder verschwand, durch salpetersaures Silberoxyd wurde eine schwache Trübung bewirkt, die durch Salpetersäure nur zum Theil aufgelöst wurde. Durch Kochen der Auflösung mit Bleioxydhydrat und Filtriren der heissen Flüssigkeit setzten sich in dieser weisse Flocken von apfelsaurem Blei ab. Durch Eisensalz nahm die Flüssigkeit eine grünlichte Farbe an.

Die Säuren, welche sich auf obige Weise mit dem Bleioxyde verbunden hatten, waren sonach Apfelsäure mit etwas Tanningensäure (?), Salz- und Schwefelsäure. Man kann annehmen, dass die hier untersuchte Substanz bestand aus

färbender extractiver Materie . . .	47 Gran
Extractivstoff-Absatz . . . .	3 —
phosphorsaurem Kalk . . . .	4 —
Apfelsäure und Tanningensäure mit	
Kalk verbunden . . . .	12 —
schwefelsaurem und salzsaurem Kali	12 —
	<hr/> 78 Gran.

## 2) Untersuchung der in Spiritus unlöslichen Substanz.

Diese Substanz ist hellbräunlichgrau, trocken, etwas durchscheinend, bildet eingetrocknetem Kleister ähnliche Häutchen und Blättchen, die sich von den Wänden der Porcellanschale glatt ablösen.

Aether und Alkohol wirken nicht auflösend darauf. Wasser giebt damit eine trübe Flüssigkeit, welche durch Jod schmutzigbraun wird. Wenn man einen Tropfen Jodtinctur mit 100 — 200 Tropfen Wasser vermischt, und nun von der trüben Flüssigkeit hinzusetzt, so wird der trübende Stoff als ein schöner dunkelblauer Bodensatz gefällt. Wird die trübe wässrige Flüssigkeit mit Bleiessig vermischet, so entsteht ein starker voluminöser Niederschlag, über welchem die Flüssigkeit farblos erscheint, und durch Spiritus

wird sie zu einer dicken Gallerte gefällt. Mit wenig verdünnter Kalilauge und Wasser gekocht, bildet diese Substanz eine Auflösung, die nach dem Erkalten gallertartig ist, durch Verdünnen mit viel Wasser löst sich alles auf; in der Auflösung entsteht durch Salzsäure ein flockiger Niederschlag. Bringt man diesen wie oben in sehr verdünnte Jodauflösung, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag. In concentrirter Kalilauge und Ammoniak löst sich diese Substanz ebenfalls auf; auch durch Kochen in vielem Wasser. Die Auflösung wird nach dem Erkalten gallertartig, durch schwefelsaures Kupfer zu einem dicklichen Niederschlage, und durch Kalkwasser zu einem wie Gelee bestehenden Niederschlage gefällt.

Beim Erhitzen schwillt diese Substanz nicht merklich auf, und hinterlässt eine schwer einzuäschernde Kohle, die eine Spur Kalk enthält.

Nach den vorbemerkten Eigenschaften dürfte diese Substanz ein Gemenge von *Stärkmehl* und *Gallertsäure* seyn. Das Vorhandenseyn dieser Körper erklärt auch die dickliche Beschaffenheit, welche das Rhabarberdekokt beim Erkalten annimmt.

#### IV. Ausziehung mit Salzsäure.

Der mit Wasser erschöpfte Wurzelrückstand aus III. wurde mit 2 Unzen Salzsäure und 6 Unzen Wasser einige Zeit digerirt, die saure Flüssigkeit darauf abgesondert, und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. In den vereinigten Flüssigkeiten entstand nach Uebersättigung mit Ammoniak ein weisser Niederschlag. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit brachte kohlenensaures Natron keinen Niederschlag mehr hervor.

Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wog 46 Gran. Er wurde mit der doppelten Menge kohlen-saurem Kali digerirt, nach dem Abfiltriren hinterblieb auf dem Filter eine weisse Substanz, die sich wie kohlen-saurer Kalk verhielt. Die davon abfiltrirte alkalische Flüssigkeit sättigte man mit Salpetersäure, und es erzeugten Bleizucker und Chlorcalcium darin weisse Niederschläge. Der Bleiniederschlag wurde in Wasser verbreitet und durch Hydrothion zersezt, aus der filtrirten und eingeeengten Flüssigkeit wurde Oxalsäure in schönen weissen Krystallen erhalten. Obiger Niederschlag war also oxalsaurer Kalk.

## V. Ausziehung mit Aetzkali.

a) Nach der Behandlung in IV. wog der Wurzelrückstand noch 840 Gran. Er besass eine schmutziggrüne Farbe, war geschmacklos und wurde mit  $1\frac{1}{2}$  Unzen Aetzkali-flüssigkeit und Wasser digerirt. Durch Filtration erhielt man eine braunrothe Flüssigkeit, die durch Essigsäure einen reichlichen gallertartigen Niederschlag gab, der ausgewaschen und getrocknet 64 Gran wog. Er war dunkelbraun, geruchlos fadgeschmeckend, trocken zerbrechlich, an der Luft etwas zähe werdend. Beim Erhitzen im Platinlöffel schwoll er wenig auf, stiess Dämpfe aus, die nur gering ammonialisch brenzlicht rochen, und hinterliess eine ziemliche Kohle. Wasser zeigte in der Kälte wenig Wirkung auf diese Substanz, in Aetzammoniakflüssigkeit löste sie sich in der Wärme auf, die Auflösung wurde durch salzsauren Kalk voluminös flockig gefällt; von Aetzkali-flüssigkeit wurde sie leicht aufgenommen, und aus dieser Auflösung durch Säuren in gallertartigen Flocken abgeschieden. Sie wirkten nicht auf wässrige Jodauflösung. Diese Substanz ist wohl nur für *Gallertsäure* zu halten.

b) Die von der Gallertsäure in a) abfiltrirte Salzflüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und alsdann mit Alkohol ausgezogen. Es hinterblieb ein Rückstand, welcher 240 Gran wog. Dieser besass eine dunkelschwarzbraune Farbe, war geruchlos, fade schleimig schmeckend und zerreiblich. Im Platinlöffel erhitzt, schwoll er auf, wurde schwarz und stieß etwas ammonialisch brenzlicht riechende Dämpfe aus. Wasser, damit gekocht, gab eine dunkelbraune trübe Flüssigkeit, die durch Leimlösung nicht gefällt wurde, Jodlösung brachte darin dunkelbraune Trübung hervor. Alkohol wirkte nicht auf diese Substanz. In Aetzkalkflüssigkeit löste sie sich auf mit schmutzigbrauner Farbe, und durch Salzsäure wurde diese Farbe wieder aufgehellt, die Substanz blieb aber aufgelöst. Diese Materie ist sonach als *Gummoïn* oder *gummöser Extractivstoff* zu betrachten, der durch Einwirkung des Aetzkalis auf die Faser erst erzeugt worden ist.

c) Die vom gummösen Extractivstoff gesonderte Flüssigkeit war nur wenig gefärbt und wurde nicht weiter untersucht.

---

#### IV. Einäscherung der Faser.

a) Der jetzt noch ungelöste Rückstand der Rhabarberwurzel stellte nach dem Trocknen eine schmutziggraue, stellenweise röthlichbraune Masse dar von einem erdigen Ansehn, und war auf dem Bruch mit vielen weissen Punkten durchsetzt. Das Gewicht derselben betrug 493 Gran. Sie wurde geglühet und es hinterblieben 110,5 Gran Asche.

b) Durch Behandeln dieser Asche mit Wasser und Verdunsten der Auflösung erhielt man 12,5 Gran eines alkalisch reagirenden Salzes, welches aus viel *schwefelsaurem* und *salzsaurem Kali* und wenig *kohlensaurem Kali* bestand.

c) Der im Wasser unlösliche Theil der Asche wurde mit

salzsaurem Wasser behandelt, worin er sich bis auf  $1\frac{1}{4}$  Gran *Kieselerde* unter Aufbrausen auflöste.

d) Aus der salzsauren Auflösung aus c) wurde durch Uebersättigung mit Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der aus 3,5 Gran *phosphorsaurem Kalk* bestand, mit einer Spur *Eisenoxyd*.

e) Aus der abfiltrirten Flüssigkeit aus d) schlug oxalsaurer Ammoniak eine bedeutende Menge oxelsauren Kalk nieder, der 92,55 Gran kohlsaurer Kalk entsprechen musste. Es ist wohl mehr als wahrscheinlich, dass die Menge dieses Kalks, welchen die Einäscherung der Faser gab, noch mit einer organischen Säure verbunden seyn musste, und zwar mit einer solchen, die mit Kalk ein unlösliches Salz bildet, und daher mit Oxalsäure, die in der Rhabarber enthalten ist. Man würde demnach statt jenes kohlsauren Kalks 118 Gran *oxelsauren Kalk* in Rechnung zu bringen haben.

Werden nun die Salze von der Faser abgezogen, so würde man erhalten:

Faser . . . . .	857,25
schwefels. und salzsaures Kali . . .	12,50
oxelsauren Kalk . . . . .	118,00
phosphorsauren Kalk mit etwas Eisenoxyd .	3,50
Kieselerde . . . . .	1,75
	<hr/>
	493,00.

## VII. Bestimmung der Feuchtigkeit des Rhabarberpulvers.

Eine halbe Unze Rhabarberpulver wurde im Wasserbade getrocknet, und verlor dadurch 9 Gran an Gewicht. Auf 4 Unzen Rhabarberpulver kommen folglich 72 Gran Wasser.

# VIII. Uebersicht der in dieser Untersuchung erhaltenen Bestandtheile der Rhabarberwurzel.

Nach der vorstehenden Untersuchung haben wir in 4 Unzen der Rhabarberwurzel gefunden:

	Gran
Rhabarbersäure (theils rein, theils weniger rein (aus I. 59,7, aus II. 13) . . . . .	72,70
harzige Materie] . . . . .	35,00
halbharzige Materie, zum Theil mit Gallus- oder Tanningensäure und Rhabarbersäure verbun- den (aus I. 24, aus II. 29,75) . . . . .	53,00
Gallussäure, mit etwas Rhabarbersäure . . . . .	47,80
Gerbestoff, eisenbläuender . . . . .	70,00
Gerbestoff, oxydirter (aus I. 46, aus II. 91) . . . . .	127,00
färbende extractive Materie . . . . .	47,00
Extractivstoff - Absatz . . . . .	3,00
Schleimzucker . . . . .	191,25
Stärkmehl und Gallertsäure . . . . .	72,00
gummöser Extractivstoff, durch Aetzkali ausge- zogen . . . . .	240,00
Gallertsäure (aus II. 0,5, aus V. 64) . . . . .	64,50
saurenäpfels. und galluss. Kalk. III. . . . .	12,00
gallussauren Kalk. I. . . . .	6,00
sauerkleesauren Kalk (aus I. 2, IV. 46, VI. 118) . . . . .	166,00
schwefels. und salzs. Kali (aus III. 12, VI. 12,5) . . . . .	24,00
phosphors. Kalk mit etwas Eisenoxyd (aus III. 4, VI. 3,5) . . . . .	7,50
Kieselerde . . . . .	1,75
Faser . . . . .	375,25
Wasser . . . . .	72,00
	<hr/>
	1637,75
Verlust . . . . .	232,25
	<hr/>
	1920,00.

Die vorstehenden Gewichtsbestimmungen können nur annähernd die Zusammensetzungsverhältnisse der Bestandtheile

der Rhabarberwurzel ausdrücken, da es wegen der vielfachen Behandlungen unvermeidlich war, einem merklichen Verluste auszuweichen. Der ungleiche Grad des Austrocknens der einzelnen Stoffe trägt ebenfalls zur Ungleichheit der Gewichtsbestimmungen bei, und bei der Rhabarberwurzel auch der Umstand, dass mehrere ihrer Bestandtheile einer Veränderung unterworfen sind, während der Operation der Analyse.

---

### IX.

Ich habe die Rhabarber auf mehrer abgeänderte Weisen untersucht; man erhält alsdann nicht gleiche Resultate, die Abänderungen betreffen den Gerbestoff, aus dem sich durch öfters Auskochen unter Einwirkung der Luft mehr oder weniger Gerbestoffabsatz bildet, und auch die Rhabarbersäure, welche mit dem Halbharz und der Gallus- oder Tanningsäure mehr oder weniger sich verbindet, und damit einen löslichen Körper darstellt, aus welchem sie schwiezig sich abscheiden lässt.

a) Das ätherische Extract, welches von 500 Gran Rhabarberwurzel erhalten worden war, löste sich bis auf wenige Rhabarbersäure in Alkohol auf. Die Auflösung wurde mit in Alkohol gelöstem Bleizucker gefällt, und die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt.

b) Der Niederschlag aus a) wurde in Spiritus verbreitet, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab nach Verdunsten einen Rückstand, der sich in kaltem Wasser zum grössten Theil auflöste. Die Auflösung wurde durch Leimlösung stark getrübt, durch Eisensalz intensiv blau, und durch Kali roth gefärbt. Der in kaltem Wasser ungelöst zurückgebliebene Theil wurde von kochendem Wasser völlig aufgenommen und schied sich beim Erkalten grösstentheils ex-



tractartig wieder aus. Diese Masse löste sich in Ammoniak völlig auf, und durch Alaun fiel ein gelbgefärbter Lack in der Auflösung nieder, welcher mit Salzsäure zersetzt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde in heissem Alkohol aufgelöst, die Auflösung trübte sich beim Erkalten und setzte noch etwas Farbstoff ab, durch Eisensalz wurde die Flüssigkeit blau und durch Kali roth.

c) Die vom Bleiniederschlage in a) abfiltrirte Flüssigkeit wurde vom Bleigehalt befreiet und verdunstet; es schied sich eine ziemliche Menge Rhabarbersäure in kleinen Körnern aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, wodurch sie sich stark trübte, nach Aufkochen aber wieder klar wurde. Die Auflösung gab durch Schwefelsäure einen Niederschlag, der von Alkohol leicht aufgenommen wurde; in dieser Auflösung bewirkte Schwefelsäure keine Trübung mehr, nach Zusatz von Wasser aber entstand ein Niederschlag, welcher weniger harzig war als zuvor. Dieser Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgelöst und nach dem Verdunsten mit absolutem Aether behandelt, welcher noch einen Theil Rhabarbersäure ungelöst liess. Die davon getrennte ätherische Auflösung hinterliess nach Verdunsten eine harzartige Masse.

Bei dieser Behandlungsart hatte sich das Extract der Rhabarberwurzel durch Aether also weniger verändert. Das Extract löste sich nach Abscheidung von wenig Rhabarbersäure in Alkohol leicht auf. Nach Behandlung mit Bleizucker blieb in der Flüssigkeit eine Verbindung von Bleioxyd mit Rhabarbersäure und harzige Materie gelöst, und der Niederschlag enthielt Gerbestoff, Gallussäure und Tanningensäure (?) und halbharzige Materie mit etwas Rhabarbersäure. Es hatte sich kein oxydirter Gerbestoff gebildet, auch schien der Gehalt an harziger und halbharziger Materie geringer, da die aus dem Bleiniederschlage abge-

schiedene Materie in kochendem Wasser sich so löslich zeigte, was auf mehr Gallussäure oder Tanningensäure und Gerbestoff deutet.

---

## X.

In Bezug auf weitere Berücksichtigung dieser Verhältnisse und eine genauere Bestimmung der Gewichte der Bestandtheile der Rhabarberwurzel, wurde noch folgende Untersuchung unternommen.

### A.

a) 500 Gran scharf getrockneter gepülverter Rhabarber wurden mit absolutem Aether dreimal ausgezogen. Aus den eingeengten Tincturen setzte sich etwa 2,5 Gran Rhabarbersäure ab, nach deren Abscheidung wurden dieselben verdunstet; der trockne Rückstand wog 50 Gran. Dieser wurde mit Wasser so oft ausgekocht, als sich noch etwas auflöste. Es hinterblieb endlich kein Rückstand. Die ganze Masse des Aetherauszuges bestand also in in kochendem Wasser löslichen Theilen.

b) Diese heisse Auflösung aus a) wurde dem Erkalten überlassen, es schied sich eine theils harzige, theils pulvrige Substanz ab, welche 16 Gran wog, und sich als eine unreine oder lösliche Rhabarbersäure verhielt.

c) Die wässrige Auflösung aus b) wurde verdunstet. Der Rückstand, der 36 Gran betragen musste, löste sich in kaltem Wasser trübe auf, es setzte sich noch etwas Rhabarbersäure daraus ab. Die Auflösung schmeckte säuerlich zusammenziehend, war gelblich gefärbt, gab durch schwefelsaures Eisen eine dunkelblaue Färbung, durch salzsaures Eisenoxyd eine grünlichte, nach Ammoniakzusatz eine dunkelviolette Trübung; durch Leimlösung einen reichlichen Niederschlag, der durch salzsaures Eisenoxyd blauschwarz

wurde. Ein Theil der Auflösung, woraus der Gerbestoff durch Leim gefällt worden war, wurde durch salzsaures Eisenoxyd dunkelgrün, und durch schwefelsaures Eisen dunkelblau. In diesem Versuch war also der Aetherauszug wesentlich aus harziger Rhabarbersäure, Gerbestoff, Tanningsäure (?) und Gallussäure zusammengesetzt.

## B.

a) Der Rhabarberwurzelrückstand aus A. wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht, und die Tinkturen vom Alkohol befreit. Sie hinterliessen 120 Gran einer braunen widerlich bitter und süsslich schmeckenden Materie.

b) Das Extract aus a) wurde mit kaltem Alkohol übergossen; es löste sich darin nicht völlig auf, sondern es blieb ein Rückstand, der sich wie Rhabarbersäure verhielt, und durch Krystallisiren aus der heissbereiteten Lösung in Alkohol und Aether gereinigt wurde. Die Menge desselben betrug 10,5 Gran.

c) Die vom Rhabarbergelb gesonderte spirituöse Auflösung wurde verdunstet. Der Rückstand wog 103 Gran. Er wurde erst mit kaltem Wasser behandelt, welches damit eine trübe gelbe Auflösung bildete, die durch Kochen hell wurde. Das in kaltem Wasser ungelöste wog 12 Gran und löste sich durch Kochen in Wasser völlig auf, die Auflösung wurde beim Erkalten stark gelb getrübt. Diese Substanz verhielt sich demnach wie unreine oder lösliche Rhabarbersäure.

d) Die von der Rhabarbersäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Leimlösung reichlich gefüllt, und durch Eisensalz dunkelblauschwarz. Sie enthielt den *Gerbestoff* und *Schleimzucker* der Rhabarberwurzel, zusammen 91 Gran.

## C.

a) Die mit Alkohol in B. behandelte Rhabarberwurzel

wurde mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieb nach Verdampfen der Dekokte eine dunkelbraune Masse, die mit Spiritus aufgeweicht wurde und 30 Gran *Stärkmehl* und *Gallussäure* hinterliess.

b) Die von der Gallussäure getrennte Flüssigkeit wurde verdunstet und mit kaltem Weingeist ausgezogen; dieser hinterliess noch 5 Gran ungelöst, die sich wie *Rhabarbersäure* verhielten. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab nach Verdunsten noch 28,5 Gran einer braunen wenig bitter schmeckenden extractiven Materie.

#### D.

Der Wurzelrückstand aus C. wog noch 236 Gran. Durch Kochen mit Aetzkali und Wasser löste er sich grösstentheils auf. Aus der alkalischen Auflösung schied sich nach Neutralisation mit Essigsäure ein nicht merklich gallertartiger, sondern mehr pulvriger Niederschlag ab, der ausgewaschen graulichweiss erschien, und durch Jodauflösung schön blau wurde, sich also wesentlich wie *Stärkmehl* verhielt. Dieses wog 30 Gran. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, der nur wenig aufnahm. Es blieben 60 Gran gummigter Extractivstoff zurück.

Mit Uebergang der verschiedenen Säuren und Salze der Rhabarberwurzel wurden also von 500 Gran derselben erhalten:

Rhabarbersäure, theils rein, theils mit Gerbestoff,	
Gallussäure und Tanningensäure (?) verbunden	45,5
Gerbestoff mit Gallussäure . . . . .	34,0
Gerbestoff und Schleimzucker . . . . .	91,0
Stärkmehl und Gallertsäure . . . . .	30,0
färbende extractive Materie . . . . .	28,5
Stärkmehl . . . . .	30,0
gummigter Extractivstoff . . . . .	60,0
Faser . . . . .	120,0
Wasser . . . . .	10,0
	<hr/>
	449,0.

Bei dieser Untersuchung haben wir sonach bis auf das harzige Rhabarbergelb kein eigentliches Harz erhalten. Der ganze Aetherauszug löste sich in kochendem Wasser auf, und was nach Erkalten als eine harzige Masse daraus sich absetzte, war aufs Neue mit Wasser gekocht, darin löslich. Dieses so erhaltene Rhabarbergelb ist noch nicht rein, indem man noch Gallussäure, Tanningensäure (?) und Gerbestoff daraus absondern kann. Die Vereinigung dieser Substanzen bedingt die Löslichkeit des harzigen Rhabarbergelbs, oder es müsste dieses selbst durch die Operationen der Behandlung eine Veränderung erleiden.

---

## XI.

Um die Quantität des Gerbestoffs der Rhabarberwurzel annähernd direkt zu bestimmen, wurden 100 Gran der Wurzel mit kaltem Wasser mehrmals ausgezogen, und die Auszüge durch Hausenblasenlösung gefüllt. Es wurden 15 Gran Gerbestoffeilem erhalten, die ohngefähr 7 Gran Gerbestoff anzeigen, die also schon durch blosse Maceration ausgezogen werden, und noch nicht den Gehalt der Wurzel an Gerbestoff völlig erschöpfen.

---

## XII.

Nach den vorstehenden Untersuchungen kann man, wie ich glaube, die Zusammensetzung der Rhabarberwurzel im gepulverten Zustande bestimmen zu:

Rhabarbersäure . . . . .	2,0
unreine Rhabarbersäure, oder harziges Rhabarbergelb, Rhabarbergelb mit Gallussäure, Tanningensäure (?), Gerbestoff und (harziger Materie) verbunden . . . . .	7,5
Gallussäure . . . . .	2,5
Gerbestoff . . . . .	9,0
färbenden Extractivstoff . . . . .	3,5
Schleimzucker . . . . .	11,0
Stärkmehl und Gallertsäure . . . . .	4,0
gummösen Extractivstoff, durch Aetzkali der Faser entzogen . . . . .	14,4
Gallertsäure . . . . .	4,0
sauren apfels. und galluss. Kalk . . . . .	0,7
gallussauren Kalk . . . . .	0,4
oxalsauren Kalk . . . . .	11,0
schwefels. und salzs. Kali . . . . .	1,5
Kieselerde . . . . .	1,0
phosphors. Kalk mit Eisenoxyd . . . . .	0,5
Faser . . . . .	25,0
Wasser . . . . .	2,0
	<hr/> 100.

### XIII.

Nach der obenangeführten Analyse musste nach dem Ausziehen der Rhabarberwurzel mit Aether in dem darauf folgenden Auszuge mit Alkohol der Stoff sich befinden, welchen Buchner und Herberger Rhabarin nennen. Wir haben bei unserer Analyse keine Substanz erhalten, welche mit diesem Rhabarbarin identificirt werden konnte. Wir haben gesehen, dass der spirituöse Auszug der Rhabarberwurzel wesentlich aus Rhabarbersäure, harzigem Rhabarbergelb, Gerbestoff und etwas Halbharz besteht, mit einem Antheile Schleimzucker. Da indessen der Gang der Analyse, und die Einwirkung von Luft und Temperatur auf die Rhabarberauszüge wesentlich zu wirken scheinen,

so wurden noch besondere Versuche unternommen, um jenen Stoff nach Buchner und Herberger darzustellen, um so mehr, da er von diesen Chemikern als der reine Bitterstoff der Rhabarber angesehen wurde.

a) Es wurden zu dem Ende 300 Gran Rhabarberpulver mit Alkohol ausgezogen (fünf mal, jedesmal mit 4 Unzen). Der Alkohol wurde von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand verdunstet.

b) Das Extract aus a) gab mit Wasser eine rothgelbe Auflösung, aus der sich eine röthliche fast broncefarbene harzartige Substanz unreine Rhabarbersäure abschied. Die Auflösung wurde verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst, wobei sich wieder etwas der harzartigen Substanz absetzte. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig gefällt, wodurch fast alles niedergeschlagen wurde, und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

c) Die Flüssigkeit aus b), von Bleigehalt befreiet und verdunstet, hinterliess eine hellbräunliche syrupsartige Substanz, die süß schmeckte, hinterher wenig bitterlich nach Rhabarber. Sie verhielt sich wie Schleimzucker.

d) Der Niederschlag aus b) wurde in Wasser verbreitet und durch Hydrothionsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdunstet, wieder in Wasser aufgelöst, mit Bleioxydhydrat geschüttelt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Hydrothion zersetzt und wieder verdunstet. Es hinterblieb eine extractive, unangenehm wenig bitter schmeckende Materie, die zu 8 Gran eingenommen wurde, ohne Wirkung.

e) Der Bleiniederschlag aus d) wurde ebenfalls zersetzt und zeigte die Gegenwart von Gerbestoff und Gallussäure an.

f) Die harzartige Materie aus b) löste sich in kochendem Wasser fast vollständig auf, trübte sich beim Erkalten und der grösste Theil schied sich wieder aus. Die Flüssig-

keit wurde abgegossen und wieder verdunstet, der Rückstand in kaltem Wasser aufgelöst, es blieb aufs Neue etwas harzige Materie zurück und die Auflösung liess man wieder verdunsten. Von dem Rückstande, welchen sie hinterliess, nahm man 11 Gran ein, ohne Wirkung. Die Auflösung dieser Substanz gab mit Aetzkali eine schöne rothe Farbe und mit Eisensalz eine blaue.

g) Die ungelöste harzige Materie verhielt sich wie unreine Rhabarbersäure und harziges Rhabarbergelb.

Man sieht also, dass die spirituöse Rhabarbertinctur als wesentliche Bestandtheile enthält: harziges Rhabarbergelb, Schleimzucker, in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoff, Gerbestoff, Gallussäure und Tanningensäure (?).

---

#### XIV.

Um über die Bestandtheile des Rhabarberdekokts und dessen Verhalten nähere Aufklärung zu erhalten, die zugleich auf das wässrige Rhabarberextract sich bezieht, wurden nachfolgende Versuche unternommen.

a) Es wurden 1000 Gran zerschnittener Rhabarberwurzel mit Wasser einigemal ausgekocht, und die Dekokte heiss colirt. Beim Erkalten trübten sich die Dekokte mit gelber Farbe, die Trübung verschwindet wieder beim Aufkochen.

b) Den durch Erkalten aus den Rhabarberdekokten ausgeschiedenen gelben Stoff sammelte man auf einem Filter, wonach er als eine braune Masse erschien. Kaltes Wasser färbte sich damit gelblich; Leimlösung brachte in dieser Flüssigkeit keine Veränderung hervor, Eisensalz aber eine blaulichte Färbung.

Wurde Wasser mit dieser Substanz gekocht, so erhielt man eine trübe dunkelbraune Flüssigkeit, die heiss abfil-



trirte Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten, erschien nach Erhitzen wieder klar, wurde durch Leimlösung schwach getrübt, und gab mit schwefelsaurem Eisen einen schmutzig blaulichen Niederschlag. Alkohol löste diese Substanz grösstentheils auf, die Auflösung wurde durch das mehrfache Volumen Wasser nicht getrübt. Durch Aetzkali-Flüssigkeit entstand eine schöne rothe Färbung, und nach Zusatz von Salzsäure eine gelbliche Trübung.

Die in kaltem Wasser unlösliche, aus den Rhabarberdekokten sich abscheidende Substanz besteht wesentlich so- nach aus Rhabarbersäure, Gerbestoff und etwas Gallussäure oder Tanningensäure. Auch scheint sich dabei eine Verbindung von Gerbestoff und Stärkmehl zu befinden. Das filtrirte Rhabarberdekokt, wenn es auch klar durchläuft, trübt sich wieder an der Luft und diese Trübung dürfte durch die letztgenannte Verbindung und vielleicht auch mit von Tanningensäure herrühren.

c) Die von dem oben untersuchten Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde eingeengt und mit Bleioxydhydrat digerirt, dann ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt, wodurch ein schmutzig gelber Niederschlag entstand, grösstentheils von Gerbestoff-Bleioxyd. Ein geringer Bleirückhalt der Flüssigkeit wurde durch Hydrothion weggenommen; beim Verdunsten schieden sich Flocken von Rhabarbersäure daraus ab. Der Rückstand, welchen die Auflösung nach Verdunsten hinterliess, löste sich in absolutem Alkohol nur zum Theil; Schleimzucker und Extractivstoff blieben zurück. Die alkoholische Auflösung gab nach Verdunsten einen Rückstand, der 53 Gran wog und sich wesentlich als harziges Rhabarbergelb verhielt.

Man sieht also, dass dieser Stoff auch in den Dekokten der Rhabarber sich findet, zugleich mit den in Wass

löslichen Bestandtheilen und dass die Trübung, welche die Rhabarberdekokte durch Erkalten erleiden, von Ausscheidung eines Theils des harzigen oder unreinen Rhabarbergelb vermittelt wird, und die dickliche Beschaffenheit derselben von Gallertsäure und nebst Stärkmehl herrührt.

---

## XV. Bemerkungen über das Rhabarberin, nach Carpenter dargestellt.

a) 4 Unzen zerschnittener Rhabarber wurden mit einer Mischung von 1 Unze Schwefelsäure und 20 Unzen Wasser ausgekocht, die abcolirte Flüssigkeit mit 2 Unzen Kalkhydrat angerührt und nach kurzer Digestion der Kalkniederschlag gesammelt.

b) Der Niederschlag aus a) wurde nach dem Trocknen zerrieben und mit Alkohol ausgekocht; man erhielt eine blassrothe Flüssigkeit, die mit 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wurde und darauf gelb erschien; zugleich bildete sich ein geringer Niederschlag, der nach der Untersuchung schwefelsaurer Kalk war. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess nach Verdunsten einen Rückstand, der 3 Gran wog und sich als harziges Rhabarbergelb verhielt.

Das Carpentersche schwefelsaure Rhabarbarin ist also ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und harzigem Rhabarbergelb.

c) Die vom Kalkniederschlage in a) gesonderte Flüssigkeit liess man verdampfen, nach dem Austrocknen wurde der Rückstand zerrieben, mit Alkohol gekocht und die Auflösung abfiltrirt.

d) Das in Alkohol ungelöste aus c) löste sich zum Theil in Salzsäure, die Auflösung enthielt Kalk, und das Ungelöste bestand in Rhabarbergelb; es wurde mit Alkalien schön dunkelroth.

e) Aus der heiss abfiltrirten Flüssigkeit aus d) wurde nach Verdunsten eine braunrothe Substanz erhalten, aus welcher Aether eine geringe Menge sehr schön gelb gefärbtes Rhabarbergelb aufnahm; Alkohol wirkte ebenfalls auflösend, so auch Wasser. Die wässrige Lösung war braunroth, wurde durch Salzsäure trübe und gelblich, durch oxalsaures Ammoniak und kohlenensaures Kali stark gefällt und mit Aetzkali dunkelroth. Diese Substanz erscheint daher als harziges Rhabarbergelb mit Kalk und extractiver Materie verbunden.

---

## XVI. Resultate der vorstehenden Untersuchung.

1) Die vorstehenden Versuche sollen nicht darauf Anspruch machen, als wäre der Gegenstand derselben dadurch erschöpft, denn die Rhabarberwurzel scheint von einer sehr complicirten Beschaffenheit zu seyn, doch glaube ich, dass sie geeignet sind, eine richtigere Vorstellung über die Zusammensetzung eines so wichtigen Arzneimittels, als die Rhabarberwurzel ist, uns zu liefern, als eine solche bisher möglich war.

Fragen wir zuerst nach demjenigen Stoff, welcher der wichtigste Bestandtheil der Rhabarberwurzel in medicinischer Hinsicht seyn möchte, so bin ich, mit Geiger, der Meinung, dass dieser die *Rhabarbersäure* (das Rhabarbergelb) ist, das *Rheumin* nach Hornemann.

Dieser Stoff besitzt in seinem reinsten Zustande, trocken auf die Zunge gebracht anfangs keinen merklich bitteren Geschmack, in seinem unreinen und löslichen Zustande aber schmeckt er bitter, rhabarberartig.

Ich bezweifle nicht, dass diesem Stoff die purgirende Wirkung der Rhabarber zuzuschreiben ist; doch muss ich

bemerken, dass ein junger kräftiger Mann, der 6 Gran reinstes Rhabarbergelb einnahm, in etwas wässrigem Alkali gelöst, davon keine Wirkung auf den Stuhlgang verspürte, wohl aber ähnliche schmerzhaftige Bewegungen im Unterleibe, wie sie bei der anfangenden Wirkung eines Abführungsmittels sich einzustellen pflegen.

Drei bis vier Gran des harzigen Rhabarbergelbes wirkten bei einem weniger starken jungen Mann ähnlich wie Rhabarber selbst, nämlich widrig eckelerregend, brachten nachher schmerzhaftige Empfindungen und Kollern im Unterleibe hervor, und wenn auch kein öfterer Stuhlgang erfolgte, so war derselbe am folgenden Tage doch von mehr breiartiger Beschaffenheit. Als nun noch drei Gran Rhabarbersäure eingenommen wurden, stellten sich nach einigen Stunden noch mehre Stuhlgänge ein, wie nach dem Einnehmen von Rhabarber beschaffen.

Der Schleimzucker, Extractivstoff, das Rhabarbarin nach Buchner und Herberger wurden zu 16 Gran eingenommen, ohne dass man eine besondere Empfindung und Wirkung darnach verspürt hätte. Es bleibt daher auch aus diesem Grunde nur die Rhabarbersäure übrig, als der Stoff, welcher besonders für die Wirksamkeit der Rhabarberwurzel in Betracht kömmt.

2) In chemischer Hinsicht ist die Rhabarbersäure ein nicht minder interessanter Stoff, der sich den sogenannten aciden harzigen Farbstoffen anschliesst, wie aus den bereits mitgetheilten hervorgeht.

Die geringe Menge, welche wir davon im reinsten Zustande erhalten haben, liess eine ausführliche Untersuchung noch nicht zu, überhaupt ist eine noch bessere Methode zur Darstellung derselben auszumitteln.

Bei den vorstehenden Analysen erhielt man die Rhabarbersäure in zwei verschiedenen Zuständen, einmal in der

kleinsten Menge als rein und zweitens in der grössern Menge als harziges Rhabarbergelb. Dieses erscheint als ein Gemenge von Rhabarbersäure, harzigen Materien, mit Gallussäure, Tanningensäure (?) und Gerbestoff.

Wenn Unlöslichkeit in kaltem und heissem Wasser zum Charakter der Harze gehört, so möchte man glauben, dass in dem durch Aether erhaltenen Rhabarberextracte kein Harz enthalten sey, da dieses Extract in kochendem Wasser völlig sich auflöst. Ich habe ein solches Extract mehrmals, jedesmal mit frischen Quantitäten kochenden Wassers behandelt. Es löste sich immer völlig wieder auf in kochendem Wasser. Das aus der letzten Auskochung abgeschiedene löste sich in Alkohol leicht auf. Nach Verdunsten zur Trockne gab diese Auflösung eine auf der Oberfläche dunkelbraune, im Innern grösstentheils dunkelgelbe Masse. Aetzkalkflüssigkeit löste diese leicht mit schön rother Farbe auf; Aether wirkte in der Kälte wenig darauf, nach öfterm Behandeln blieb noch ein merklicher Theil ungelöst. Absoluter und gewöhnlicher Alkohol gaben schon in der Kälte eine fast völlige Auflösung, die sich durch das dreifache Volum Wasser nicht trübte, in dieser Auflösung bewirkten salzsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Eisen eine dunkelgrüne Färbung. In kochendem Wasser löste sich diese Substanz völlig auf, die Auflösung trübte sich beim Erkalten, schwefelsaures Eisen brachte in dieser Flüssigkeit einen schmutzig grünen, und salzsaures Eisenoxyd einen schmutzig bräunlichen Niederschlag hervor. Es dürfte sich hieraus folgern lassen, dass in dem Aetherextracte kein eigentliches Harz enthalten sey, und dass erst durch das öftere Behandeln desselben durch Einwirkung von Luft und Wärme etwas halbharzige Materie sich bilde und dass das lösliche oder harzige Rhabarbergelb wesentlich ein Gemenge sey von Rhabarbersäure mit Gallussäure, Tanningensäure (?) und Gerbestoff.

3) Die Rhabarberwurzel stellt eine sehr glückliche Mischung dar; sie vereinigt darin mit der Rhabarbersäure den Gerbestoff, den Schleimzucker, Stärkmehl und Gallussäure, purgirend, tonisch und milde wirkende Stoffe, und dieser Mischung verdankt sie wohl vorzüglich ihren so bewährten Ruf.

4) Der Rhabarberstoff nach Pfaff dürfte den Schleimzucker, den Extractivstoff, etwas harziges Rhabarbergelb und Gerbestoff enthalten.

5) Das Rhabarbarin nach Henry scheint wesentlich das harzige Rhabarbergelb zu seyn, also ein Gemenge von Rhabarbergelb, Gallussäure und Gerbestoff.

6) Das Rhabarbarin von Buchner und Herberger dürfte ein Gemenge seyn von Extractivstoff, Schleimzucker und etwas Rhabarbergelb.

7) Auch Carpenter's Rhabarbarin enthält etwas Rhabarbergelb.

8) In wie fern das Rhabarbergelb in der Medicin für sich anzuwenden ist, müssen ärztliche Erfahrungen entscheiden. Zur Darstellung eines pharmaceutischen Präparates wäre es vielleicht hinreichend, die Rhabarberwurzel mit Alkohol zu extrahiren, das geistige Extract mit Wasser auszukochen, das nach Erkalten ausgeschiedene harzige Rhabarbergelb noch einigemal so zu behandeln und dann zur Trockne zu bringen \*). Die zweckmässigste Form zur Anwendung dieses Präparates dürfte die Pillenform seyn.

9) Ich glaube schliessen zu müssen, dass in der Rhabarberwurzel zugleich Gallussäure u. Tanningensäure enthalten sind. Die mit kaltem Wasser aus dem Aetherextracte erhaltene Auflösung und was ich bei der ersten Analyse als Gallussäure auführte, war leichtlöslich in Wasser und reagirte besonders auf schwefelsaures Eisenschön dunkelblau. Tanningensäure, die ich

---

\*) Vergl. B. II. S. 324 der zweiten Reihe dieser Zeitschrif.

aus Catechu dargestellt hatte, gab mit salzsaurem Eisenoxyde und mit schwefelsaurem Eisen eine dunkelgrüne Färbung. Dagegen scheint das harzige Rhabarbergelb, welches sich nur in kochendem Wasser auflöst, und dem, nach mehrmaliger Behandlung mit heissem Wasser die Gallussäure wohl entzogen seyn dürfte, keine Gallussäure, sondern nur Tanningensäure zu enthalten. Im Ganzen aber muss das Verhalten des Gerbestoffs, der Gallussäure und der Tanningensäure in der Rhabarber noch näher festgestellt werden, da wir aus den Versuchen von Buchner und Pelouze wissen, welche Metamorphosen diese Körper erleiden.

10) Für die pharmaceutische Praxis dürfte ferner hervorgehen, dass man die Rhabarberdekotte nicht kalt kolire, damit sich der wirksame Stoff derselben zuvor nicht zum Theil abscheide. Auch ergiebt sich die Nützlichkeit des Zusatzes von Alkali zur sogenannten wässrigen Rhabarbertinctur hinreichend aus dem Verhalten der Rhabarbersäure zu den Alkalien.

---

## Ueber die Gewinnung des Morphins aus grünen inländischen Mohnköpfen;

von  
*Dr. du Ménil.*

---

Weil einige Chemiker, auch unser würdiger Buchner, die Hoffnung nicht aufgegeben hatten, Morphin in den unreifen inländischen Mohnköpfen aufzufinden, so verdampfte ich den ausgepressten Saft derselben im Wasserbade bis zur Honigdicke, erschöpfte den Rückstand, mit durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Weingeist von 90 Proc., und destillirte die dadurch gewonnene (grünliche) Auflösung bis zu einem kleinen Volum ab, entfernte hierauf den Wein-