

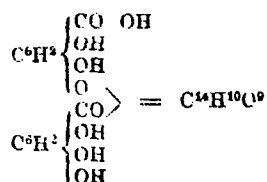
Ueber die Natur und Constitution der Gerbsäure :

von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen den 14. October 1874.)

II. Zusammensetzung der Gerbsäure-Salze.

Die früher mitgetheilten Untersuchungen über die Gerbsäure (diese Annalen **170**, 43) haben ergeben, daß diese Säure nach der Formel



als ein ätherisches Anhydrid der Gallussäure betrachtet werden muß. Die Digallussäure ist also sechswerthig und einbasisch, und es konnten in der That fünf Acetylene in dieselbe eingeführt werden, während andererseits ein wasserfreies Salz erhalten wurde, in welchem *sechs* Wasserstoffatome der Säure durch *drei* Atome Blei ($\text{Pb} = 207$) ersetzt waren. Es liegt mir noch die Verpflichtung ob, zu zeigen, ob und in wie weit die von mir vorgeschlagene Gerbsäureformel sich der Zusammensetzung anderer Tannate, zumal den bereits früher analysirten, anpaßt.

Für nur sehr wenige organische Verbindungen haben die im Laufe eines halben Jahrhunderts von so vielen Analytikern erzielten und nahezu übereinstimmenden Resultate zu so verschiedenen empirischen Formeln geführt, wie gerade für die Gerbsäure, und für mehrere dieser Formeln hat man nachzuweisen versucht, daß damit die Zusammensetzung der meisten Salze einen mehr oder weniger genügenden Ausdruck finden könne. Allerdings war man bei diesen Versuchen häufig ge-

nöthigt, Salze welche sich den Formeln nicht in einfacher Weise fügen wollten, als Gemenge von verschiedenen Salzen zu betrachten; oder Oxydmengen, welche als überschüssig erschienen, einem oder mehreren Moleculen des als normal betrachteten Salzes als überbasische Zugabe anzuhängen. Solche Formulirungen waren übrigens damals gestattet oder vielmehr sie widersprachen keinen theoretischen Anschauungen, wohl nur deshalb, weil man zu jener Zeit überhaupt noch keine bestimmten theoretischen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur der sog. überbasischen Salze gewonnen hatte. Auch ist bei den früher aufgestellten Formeln von Gerbsäuresalzen ein rationeller Zusammenhang zwischen den verschiedenen Salzen desselben Metalls nicht zu erkennen; ein solcher Zusammenhang konnte übrigens erst dann erkannt und gefordert werden, als die Lehre von der Polyvalenz der Metalle zu allgemeinerer Aufnahme gelangt war und bei der Formulirung namentlich der basischen Salze besondere Beachtung fand. Wer Heute aufs Neue den Versuch wagt, Formeln für die Tannate aufzustellen, hat außerdem zu beachten, daß die zuletzt für die Gerbsäure vorgeschlagene Formel einer bestimmten theoretischen Auffassung entspricht, und er muß also zeigen, wie unter Benutzung der vorhandenen Analysen die oben erwähnten Ansprüche mit der Formel der Säure in genügende Uebereinstimmung gebracht werden können. Die Aufgabe ist also heute in so fern schwieriger, als man einer größeren Anzahl von Forderungen zu genügen hat, aber sie wird doch andererseits dadurch erleichtert, daß gerade die jenen Forderungen entsprechenden theoretischen Grundlagen bei der Aufstellung und bei der Beurtheilung der Zulässigkeit der Formeln einen Führer an die Hand geben. Daß übrigens eine annehmbare Uebereinstimmung erzielt werden kann, beabsichtige ich in nachfolgendem Versuch darzuthun.

Es muß nun hier zunächst wiederholt erwähnt werden, daß Mulder bereits vor 26 Jahren die Formel $C^{14}H^{10}O^9$ als empirischen Ausdruck für die Gerbsäure gegeben und zur Formulirung mehrerer Salze benutzt hat. Er hat jene Formel später allerdings mit der anderen $C^{14}H^{12}O^9$ vertauscht, zum Theil um Uebereinstimmung mit anderen Gerbsäuren zu erzielen, zum Theil um die Gallussäure $C^{14}H^{12}O^{10}$ als directes Oxydationsproduct der Gerbsäure betrachten zu können; aber diese Aenderung ist von geringem Einfluß auf die von ihm gegebenen Salzformeln, auf welche wir heute wieder zurückkommen müssen. Und wir müssen Mulder heute um so mehr Gerechtigkeit wiederfahren lassen, als man seiner Zeit seinen Bemühungen so wenig Aufmerksamkeit zu Theil werden liefs. Die betreffende Arbeit ist aus den Scheikond. Onderzoekingen kaum in eine andere Zeitschrift übergegangen (vgl. Liebig und Kopp, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1847 u. 1848, 523) und selbst der so vorurtheilsfrei sammelnde L. Gmelin hat die Mulder'schen Formeln, gegenüber den von Strecker aufgestellten, mit nur zwei Linien in Petitschrift abfertigen zu dürfen geglaubt (vgl. Gmelin, 7, 892 unten). Ohne Zweifel hatte man damals die Annahme einer funfbasischen Säure bereits als eine zu weit gehende Ausschreitung der Theorie mehrbasischer Säuren betrachtet, besonders da von mehr als dreibasischen Säuren *) andere Beispiele als die kurz vorher von Mulder analysirten und als vielbasisch betrachteten Quell- und Huminsäuren nicht vor-

*) Und als solche mit der Formel $C^9H^8O^6$ hatte Liebig die Gerbsäure bereits im Jahre 1838 (diese Annalen 26, 128) betrachtet, aber die dagegen ankämpfende Autorität von Berzelius, sowie der Mangel einer genügenden Anzahl anderer Salzanalysen, hatten dieser Ansicht damals nicht erlaubt durchzudringen. Es scheint sogar, daß die Giefsener Schule diese Ansicht später ganz aufgegeben hat, denn bekanntlich wird in der Strecker'schen Gerbsäureformel eine Säure mit C^{27} als dreibasisch betrachtet.

lagen. Gerade der Anklang an jene wenig gut charakterisirten Verbindungen, sowie die noch frische Erinnerung an die Discussion der Proteinformeln, mag bei der Entscheidung der Frage, ob man eine solche Neuerung als zulässig erachten könne, nicht ohne einen bestimmenden Einfluss gewesen sein.

Im Allgemeinen zeigt es sich, dass die Gerbsäure, ihrer Basicität entsprechend, nur ein Wasserstoffatom leicht gegen Metall auswechselt; es werden zwei Wasserstoffatome meist nur in denjenigen Fällen ersetzt, wo es sich um Verkettung von mehreren Metallatomen handelt. Zur klareren Uebersicht benutze ich für beide Vorkommen die Reste $C^{14}H^9O^9$ (einwerthig) und $C^{14}H^8O^9$ (zweiwerthig), ohne weiter auf die rationelle Formel zurückzugehen. Das Metall führe ich dann im Sinne der Wasserstoffsäurentheorie als solches ein und bringe es daher auch bei den Berechnungen meist als Metall (nicht als Oxyd) in Rechnung. Im Uebrigen umgehe ich alle Angaben über Darstellung und Verhalten. Ich verweise in dieser Beziehung auf Gmelin 7, 889—895, woraus ich, in Ermangelung der Originalliteratur, die meisten Angaben entnommen habe.

Ein *Ammoniaksalz* $C^{14}H^6(NH^4)^4O^9$ ist als sehr unbeständige Verbindung von Mulder mittelst Ammoniakgas erhalten worden. Auch das von Büchner analysirte und von Strecker als Amidverbindung angesprochene Salz hatte bereits etwas Ammoniak verloren und enthielt wohl eine kleine Menge Wasser.

| | $C^{14}H^6(NH^4)^4O^9$ | Büchner |
|-------------|------------------------|---------|
| Kohlenstoff | 50,0 | 51,0 |
| Wasserstoff | 3,9 | 4,7 |
| Stickstoff | 4,1 | 3,3. |

Für das *Kaliumsalz* hatte bereits Mulder die Formel $C^{14}H^8KO^9$ vorgeschlagen.

| | $C^{14}H^9KO^9$ | Büchner |
|-------------|-----------------|---------|
| Kohlenstoff | 46,6 | 45,1 |
| Wasserstoff | 2,5 | 3,0 |
| Kalium | 10,9 | 11,0. |

Dem *Natriumsalz* kann ebenfalls nur die Formel $C^{14}H^9NaO^9$ als nächste Annäherung ertheilt werden.

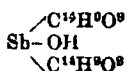
| | $C^{14}H^9NaO^9$ | Büchner |
|-------------|------------------|---------|
| Kohlenstoff | 48,8 | 46,9 |
| Wasserstoff | 2,6 | 3,3 |
| Natrium | 6,7 | 7,8. |

Zwei *Baryumsalze* sind ebenfalls von Büchner analysirt worden.

| | $Ba \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ C^{14}H^9O^9 \end{smallmatrix}$ | | $Ba \begin{smallmatrix} \diagup \\ C^{14}H^9O^9 \\ \diagdown \\ C^{14}H^9O^9 \end{smallmatrix}$ | |
|-------------|---|----------|---|----------|
| | berechnet | gefunden | berechnet | gefunden |
| Kohlenstoff | 35,3 | 33,8 | 43,1 | 39,7 |
| Wasserstoff | 2,1 | 2,3 | 2,3 | 2,8 |
| Baryum | 28,8 | 28,9 | 17,6 | 19,5. |

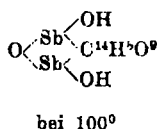
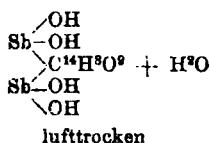
Das zweisäuerige Baryumsalz hielt wohl noch etwas von dem einsäuerigen beigemengt. Bezüglich der übrigen Alkalisalze ist zu bemerken, daß dieselben mit Anwendung von Weingeist unter Verhältnissen dargestellt wurden, unter welchen Alkaliglycosate mit niederfallen mußten. Letztere enthalten nun viel mehr Metall und Wasserstoff, dagegen weit weniger Kohlenstoff als die entsprechenden Tannate, und man bemerkt, daß die gefundenen Werthe gerade in diesem Sinne von den berechneten abweichen. Es ist dabei in Anschlag zu bringen, daß die alkalischen Tannate bei ihrer leichten Veränderlichkeit schwierig rein darzustellen sind.

Das mittelst Brechweinstein ausgefällte *Antimonsalz* wurde von Gerland (Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1863, 713) mit einem 15,6 pC. betragenden Antimongehalt zur Gerbstoffbestimmung in Vorschlag gebracht. Die Formel



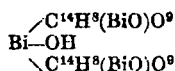
erfordert genau 15,6 pC. Metall.

Für ein anderes Antimonsalz, welches von überschüssiger Gerbsäure aus einer neutralen concentrirten Lösung von Antimonchlorür gefällt wird, giebt Tamm (Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1871, 940) Formeln, welche der Zusammensetzung :

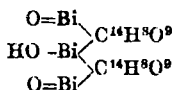


genau entsprechen.

Das *Wismuthsalz* enthält nach Cap 47,6 pC. Metall. Es entspricht dieß der Formel :



für welche sich 47,76 pC. Wismuth berechnet (Bi = 210). Die Formel kann auch in kettenförmiger Aneinanderlagerung als :



aufgefaßt werden. Beide Formeln sind identisch.

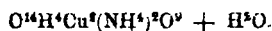
Der Niederschlag, welchen Gerbsäure in einer Lösung von Kupferacetat hervorbringt, enthält

auf 1 Th. Kupfer nach Fleck 1,76 Th. Gerbsäure

" Wolff 1,67 " "
also im Mittel 1,715 Th. Gerbsäure.

Hiernach hat das *Kupfertannat* die Zusammensetzung $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{Cu}^3\text{O}^9$, welche für 1 Th. Kupfer gerade 1,70 Th. Gerbsäure verlangt. Wendet man Tanninlösungen von bekanntem Gehalt an, so ist die zur Ausfällung nöthige Kupfermenge je nach der Reinheit des Tannins verschieden. So haben Pavesi und Rotondi auf 1 Th. Kupfer 1,792 und 1,833 Th. Tannin

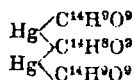
verbraucht. Als Pavesi und Rotondi die Kupferacetatlösung mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniumcarbonat versetzten, aufkochten und filtrirten, so wurde 1 Th. Kupfer nur durch im Mittel 2,81 Th. des obigen Tannins ausgefällt. Der Niederschlag war in diesem Falle ein Salz von der Formel :



| | Berechnet | Gefunden |
|----------|-----------|---------------|
| Kupfer | 25,48 | 25,99 |
| Ammoniak | 6,84 | 5,32 bis 6,17 |
| Wasser | 3,52 | 4,35. |

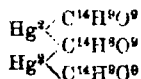
Nach letzterer Analyse enthielt das angewandte Tannin etwa 91 pC. Digallussäure.

Ein *Quecksilberoxydsalz* ist von Harff analysirt worden, welcher darin 29,75 pC. Quecksilber fand. Die Formel



verlangt 29,4 pC. Metall.

Die von Harff als *Quecksilberoxydsalz* analysirte Verbindung, in welcher er 43,2 pC. Quecksilber fand, ist nach den vorliegenden Angaben wohl durch eine geringe Menge des an Quecksilber ärmeren Oxydsalzes verunreinigt; denn für das dem Oxydsalz entsprechende reine Oxydsalz

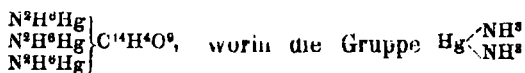


berechnet sich der Quecksilbergehalt etwas höher, nämlich zu 45,4 pC.

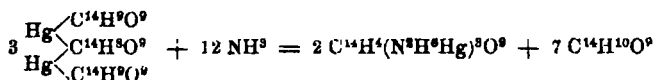
Die Umwandlung in Quecksilberoxydsalz ist von J. Macagno zur Bestimmung der Gerbsäure und zu ihrer Trennung von anderen Pflanzensäuren vorgeschlagen worden. Aus einem Gemenge der Salze soll nur dasjenige der Gerbsäure, nicht aber diejenigen der Weinsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure u. s. w. durch eine Weinsäurelösung aufgenommen wer-

den. Von dem aus dieser Lösung gefällten Calomel soll dann ein Theil 8,1 Theilen Gerbsäure entsprechen. Die Angabe bezüglich der Trennung beruht indessen auf einem Irrthum, sofern auch die anderen Quecksilberoxydulsalze in der Weinsäure nicht unlöslich sind. Auch das gegebene Verhältniß zwischen Calomel und Gerbsäure kann nicht richtig sein, da das entsprechende Salz etwa $12 \text{ C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$ auf Hg^2 enthalten müßte.

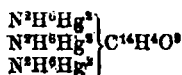
Durch directe Einwirkung von Aetzammoniak auf das Quecksilberoxydsalz hat Harff ein Mercuraminsalz erhalten, in welchem er 59,8 pC. Hg fand. Es ist a priori anzunehmen, daß das Ammoniak dem Quecksilbersalz Säure entziehen und ein gesättigtes Salz bilden wird, welches dann durch überschüssiges Ammoniak in Aminsalt übergeht. Hat diesem Vorgang entsprechend das Mercuraminsalz die Formel



als H^2 vertretend angenommen wird, so berechnet sich dafür ein Quecksilbergehalt von 59 pC.; also mit der Analyse sehr nahe übereinstimmend. Das Salz würde sich aus dem Oxydsalz nach der Gleichung:



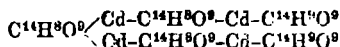
bilden und ein ganz analoger Vorgang wäre für das Oxydulsalz anzunehmen. Das aus letzterem sich bildende ammoniakalische Oxydulsalz



müßte 74,1 pC. Metall enthalten. Das von Harff dargestellte Salz enthielt in der That 73,8 pC. Quecksilber. Wir sehen also, daß die Quecksilbersalze sowohl unter sich als auch mit ihren Ammoniakderivaten und den Bildungsformeln dieser

letzteren eine recht befriedigende Uebereinstimmung zeigen. In Ermangelung von Stickstoffbestimmungen können aber die Formeln der Ammoniakderivate doch nur als sehr wahrscheinliche und nicht als ganz sichere Ausdrücke betrachtet werden. Man sieht ohne Weiteres ein, daß der Quecksilbergehalt unverändert bliebe, wenn die Verbindung Wasser und dagegen eine gleiche Anzahl von Ammoniakmoleculen weniger enthielte.

Im *Cadmiumsalz* hatte ich im Jahre 1857 21,4 pC. Cd (nicht CdO wie irrthümlich im Gmelin angegeben ist) gefunden. Es entspricht dies einer ähnlichen Verkettung wie das unten zu erwähnende Bleisalz. Die Formel



verlangt 21,8 pC. Cd. Enthielt etwa das Salz, wie das Bleisalz, noch $2\text{H}^2\text{O} = 1,7$ pC., welche erst bei höherer Temperatur entweichen, so stellt sich der Cadmiumgehalt auf 21,5 pC. Eine Angabe von J. Loewe, daß Cadmiumsalze nicht durch Gerbsäure gefällt würden, bezieht sich entweder auf sehr verdünnte Lösungen, oder auf Gegenwart eines großen Ueberschusses an Säure. Bei Wiederholung der Reaction habe ich nämlich gefunden, daß unter diesen Verhältnissen der Niederschlag etwas in der Säure löslich ist. Versetzt man die Gerbsäurelösung mit einer sehr geringen Menge von Ammoniak, so tritt aber auch da der Niederschlag sogleich ein.

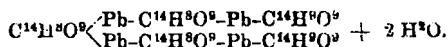
Bei den Blei- und Eisensalzen werde ich, da mehrere Salze jeden Metalls vorliegen, die gefundenen und berechneten Mengen von *Oxyd* anführen, zum Theil um die Vergleichung mit den auf *Oxyd* sich beziehenden Angaben im Gmelin zu erleichtern, zum Theil um die Differenzen zwischen Berechnung und Analyse deutlicher hervortreten zu lassen.

Was die Zusammensetzung der Bleisalze nach Mulder betrifft, so findet sich im Jahresbericht und im Gmelin nur die Angabe, daß er fünf verschiedene Salze annehme, welche

auf ein Atom wasserfreier Säure $C^{28}H^{10}O^{17}$ (alte Formel) $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 und 5 Atome Bleioxyd ($Pb = 103.5$) enthielten. Auf unsere heutigen Atomgewichte reducirt führt diese Angabe zu den Formeln :

1. $Pb \begin{smallmatrix} C^{14}H^8O^9-Pb-C^{14}H^8O^9 \\ C^{14}H^8O^9-Pb-C^{14}H^8O^9 \end{smallmatrix} + H^2O.$
2. $Pb. C^{14}H^8O^9 + \frac{1}{2} H^2O.$
3. $Pb^2(C^{14}H^8O^9)^2 + 2 H^2O.$
4. $Pb^3. C^{14}H^8O^9 + 1\frac{1}{2} H^2O.$
5. $Pb^5(C^{14}H^8O^9)^2 + 4 H^2O.$

Vergleichen wir nun diese Formeln mit denjenigen der von Berzelius, Pelouze, Liebig, Strecker und von mir analysirten Salze, so finden wir, was das atomistische Verhältniß zwischen Base und Säure betrifft, eine befriedigende Uebereinstimmung. Beginnen wir mit dem niedrigsten Gehalt an Oxyd, so haben wir zunächst eine dem Cadmiumsalz entsprechende Verbindung :

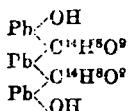


| | Berechnet | Strecker | Berzelius | Pelouze |
|-------------|-----------|----------|-----------|---------|
| Kohlenstoff | 34,0 | 33,8 | 33,7 | 32,9 |
| Wasserstoff | 1,9 | 1,9 | 2,5 | 2,8 |
| Bleioxyd | 36,2 | 36,2 | 84,2 | 34,0 |

Die Zusammensetzung des Mulder'schen Salzes Nr. 1, welche 34,8 pC. Oxyd verlangt, nähert sich den älteren Analysen von Pelouze und Berzelius. Letzterer hat später zugegeben (Berzelius Jahresber. 19, 383), daß sein Bleisalz (aus welchem auch zuerst die Zusammensetzung der Gerbsäure berechnet worden) wohl noch etwas Wasser möchte enthalten haben *).

*) „Meine Analysen waren zwar so gut gemacht, als sie 1813 gemacht werden konnten, aber wir hatten damals keine scharfe Trocknungsmethode und sie konnten also im Wassergehalt leicht fehlerhaft sein.“ Die ersten Analysen der Gerbsäure sind also nicht vor 50 Jahren ausgeführt, wie ich im Anfang der ersten

Das Salz Nr. 3 von Mulder kann nach der Formel

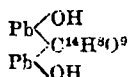


zusammengesetzt betrachtet werden. Es entspricht demselben eine Analyse von Strecker.

| | Berechnet | Strecker |
|-------------|-----------|----------|
| Kohlenstoff | 25,9 | 24,85 |
| Wasserstoff | 1,4 | 1,4 |
| Bleioxyd | 51,7 | 52,8 |

Die Art, wie ich hier und bei den folgenden Salzen die Wassermolecule vertheile, ist ein Ausdruck dafür, daß ein Theil des Wassers erst bei höherer Temperatur entweicht.

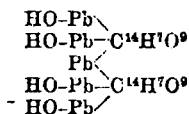
Ein von mir analysirtes Salz



entspricht dem Mulder'schen Salze Nr. 4.

| | Berechnet | Schiff |
|----------|-----------|--------|
| Bleioxyd | 58,1 | 57,7 |
| Wasser | 5,0 | 4,8. |

Das Salz Nr. 5 von Mulder ist identisch mit einem von Liebig und Strecker analysirten :



Abhandlung angab, sondern vor mehr als 60 Jahren. Bedenken wir die damals zu überwindenden Schwierigkeiten, so können wir die seiner Zeit von Berzelius erzielten Resultate kaum genug bewundern. Die Verbrennungen waren mit Kaliumchlorat ausgeführt und Berzelius selbst giebt an (Berzelius Jahresber. 4, 185),] daß er auf die Analyse und die Atomgewichtsbestimmung von 13 organischen Säuren acht Monate Zeit verwandt habe.

| | Berechnet | Liebig | Strecker |
|-------------|-----------|--------|----------|
| Kohlenstoff | 19,3 | 20,24 | 18,5 |
| Wasserstoff | 1,1 | 1,11 | 1,0 |
| Bleioxyd | 64,0 | 63-64 | 64,7. |

Endlich haben wir das von mir beschriebene, mit reiner Digallussäure erhaltene gesättigte Salz $C^{14}H^4Pb^2O^8$ (ber. 71,5, gef. 71,7 pC. Oxyd) sowie das zweite Mulder'sche Salz $C^{14}H^8PbO^9 + \frac{1}{2}H^2O$.

Eine Reihe von unter verschiedenen Verhältnissen dargestellten Eisenoxydsalzen ist von Wittstein analysirt worden. Man kann diese Salze in zwei Reihen ordnen. Es kann entweder in einem Molecul Säure der Wasserstoff allmähig durch die einwerthig angenommene Gruppe (FeO) ersetzt werden, oder es können im Eisenoxydhydrat $Fe^2(OH)^6$ oder in Anhydriden desselben allmähig mehrere Molecule Säure an die Stelle der Hydroxyle eingeführt werden.

$C^{14}H^2(FeO)O^9$ berechnet 20,3 Oxyd, gefunden 20,15.

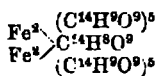
| | | | |
|-----------------------|------|---|---|
| $C^{14}H^7(FeO)^8O^9$ | 44,8 | " | } verschiedene Salze mit 42,8 bis 56,3 pC. Oxyd, von Wittstein. |
| $C^{14}H^6(FeO)^4O^9$ | 52,8 | " | |
| $C^{14}H^4(FeO)^6O^9$ | 57,0 | " | |

$Fe(C^{14}H^2O^9)^3$
|
 $Fe(C^{14}H^2O^9)^3$ *) " gefunden 8,4 Wittstein

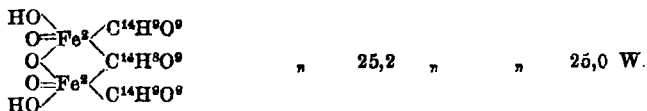
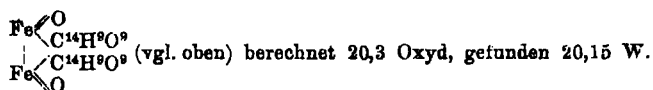
$Fe \begin{matrix} \diagup C^{14}H^2O^9 \\ \diagdown C^{14}H^2O^9 \end{matrix}$ " 11,5 " " 12,0 Pelouze
 $Fe \begin{matrix} \diagup C^{14}H^2O^9 \\ \diagdown C^{14}H^2O^9 \end{matrix}$

$Fe \begin{matrix} \diagup C^{14}H^2O^9 \\ \diagdown C^{14}H^2O^9 \end{matrix}$ " 14,9 " " 13,4-14,9-15,4 W.
 $Fe \begin{matrix} \diagup C^{14}H^2O^9 \\ \diagdown C^{14}H^2O^9 \end{matrix}$

*) Besser entspricht die Formel



welche 8,5 pC. Oxyd verlangt.



Es kann in Frage gestellt werden, ob die als gelatinöse Niederschläge erhaltenen Eisensalze sämmtlich wohl charakterisirten Verbindungen entsprechen, oder ob nicht in einzelnen Fällen gemengte Substanzen vorgelegen haben; denn Wittstein hat zum Theil selbst einen geringen Gehalt an Eisenoxydulsalz constatirt. Es ist aber jedenfalls beachtenswerth, dass die vorliegenden Analysen gerade den von der Theorie geforderten Salzreihen so nahe entsprechen.

Vorstehende Zusammenstellung enthält *sämmtliche* mir bekannte Analysen von Gerbsäuresalzen. Man bemerkt, daß sie sich insgesamt der Formel $C^{14}H^{10}O^9$ fügen, und es ist nur zu verwundern, daß bei Anwendung unreiner Gerbsäure noch relativ so gut stimmende Analysen erzielt werden konnten. Da, wo wässerige Lösungen angewandt wurden, erklärt sich dies dadurch, daß die Glycosate größtentheils in Lösung blieben, und es giebt dies zugleich eine genügende Erklärung für die größere Abweichung bei den unter Anwendung von Weingeist dargestellten Alkalisalzen. Ich erinnere hier daran, daß eine allmälige Herabdrückung des Zuckergehalts der Gerbsäure von Rochleder und Kawalier gerade durch fractionirte Fällung mittelst Bleiacetal erzielt wurde, offenbar wegen der Löslichkeit des Bleiglycosats in Wasser. Da wo mehrere Salze desselben Metalls vorliegen, zeigen solche unter sich einen genügenden rationellen Zusammenhang, und ich glaube auch, daß die Formeln im Allgemeinen den heute bei der Formulirung der Salze zu stellenden theoretischen For-

derungen besser Genüge leisten, als eine der früher für die Gerbsäure aufgestellten Formeln.

Die hier gegebene Zusammenstellung muß also dazu beitragen, um der durch die Synthese erschlossenen Formel der Gerbsäure durch die Analyse ihrer Salze eine weitere Stütze zu gewähren.

Ueber das Verhalten des Neurins gegen Eiweißkörper; von *Julius Mauthner* *).

Bei einem Fäulnißversuche, den ich mit Neurin in der Weise anstellte, daß ich einerseits faulendes Blut, welches mit Neurin versetzt worden war, andererseits als Parallelversuch faulendes Blut allein einer Destillation unterwarf**), zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß beim Erhitzen der ersteren Flüssigkeit keine Ausscheidung von geronnenem Eiweiß eintrat, während dieselbe in der anderen Flüssigkeit nicht ausblieb. Diefs veranlaßte mich, auf das Verhalten des Neurins gegenüber den Eiweißkörpern etwas näher einzugehen und ich bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Fibrin, mit einer wenn auch sehr verdünnten (1 bis 2 procentigen) Neurinlösung gekocht oder stehen gelassen, quillt sehr stark auf und löst sich endlich vollständig. Diese Lösung

*) Separatabdruck aus den med. Jahrbüchern, III. Heft 1874 vom Verfasser eingesendet.

**), Beiträge zur Kenntniß des Neurins, med. Jahrb. 1873, 128; diese Annalen 188, 202.