

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

Von dem w. M. II. Hlasiwetz.

I. Über einige Gerbsäuren.

Die Pflanzenphysiologen haben wiederholt die Ansicht ausgesprochen, daß die Harze in den Pflanzen aus einer Umsetzung der Cellulose hervorgehen.

Das Zwischenglied dieser Umsetzung soll Gerbstoff, das Endglied derselben das Harz sein, welches dann als ein Auswurfstoff zu betrachten ist, dem im Leben des Organismus keine weitere Rolle mehr zukommt.

Karsten, Wigand und Hartig haben durch ihre mikroskopischen Beobachtungen diese Umwandlung zu verfolgen gesucht. Wiesner besonders, der sie in der letzten Zeit wieder aufgenommen, weiter ausgedehnt und bestätigt hat ¹⁾, ist sogar geneigt, diese Art der Harzbildung als die, bei weitem häufigste anzusprechen, so lange diejenige durch Oxydation sogenannter „ätherischer Öle“ nicht experimentell bewiesen ist.

In einer früheren Untersuchung über die Harze ist nun durch eine Synthese gezeigt, daß die Entstehung von Harzen aus „ätherischen Ölen“ — vorausgesetzt, daß man unter diesem vagen Ausdruck nicht bloß Kohlenwasserstoffe oder sogenannte Terpene begreift — allerdings möglich ist, und wahrscheinlich viele Harze aus diesen entstehen; allein die Ansicht der Botaniker bleibt darum doch aller Beachtung werth, und fordert nur um so mehr auf, chemischerseits auch dafür Beweise beizubringen.

Bevor man sich aber darauf einläßt, eine Bildung der Harze aus Gerbstoffen zu versuchen, wird es nöthig sein, sich über die Natur dieser Gerbstoffe selbst näher zu unterrichten, denn bekannt-

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie Bd. 51, S. 16 im Auszug. Centralblatt 1865. S. 756.

lich ist vorläufig ein „Gerbstoff“ chemisch genommen etwas eben so Unbestimmtes wie ein Harz oder ein ätherisches Öl; von den meisten derselben kennt man wenig mehr als ihre empirischen Formeln und einige Zersetzungsproducte, deren Charakter noch zu ermitteln ist.

In diesem Sinne habe ich auch eine Untersuchung der Gerbstäuren begonnen, und aus mehreren Gründen zuerst die

Kaffeegerbsäure

gewählt. Ich versuchte zunächst, ob durch das Verfahren, welches mich bei den Harzen zu einigen Aufschlüssen über ihre näheren Bestandtheile geführt hat — durch die Behandlung mit ätzenden Alkalien — nicht auch hier zu charakteristischen Zersetzungsproducten zu gelangen wäre.

Man erinnert sich, daß es besonders die Protocatechusäure ist, der man unter diesen Umständen so häufig begegnet. Ein Grund, bei der Kaffeegerbsäure ihre Entstehung zu vermuthen, lag schon in der empirischen Formel derselben ($C_{14}H_8O_7$), in ihrer grünen Eisenreaction, in der Beobachtung endlich, daß sie bei der trockenen Destillation Oxyphensäure und Carbolsäure liefert (Rochleder).

Es ist nun in der That nichts leichter, als aus Kaffeegerbsäure **Protocatechusäure** in größter Menge zu gewinnen. Man braucht sie mit Kalihydrat (1 : 3) bloß bis zur Wasserstoffentwicklung zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure abzusättigen, und mit Äther auszuschütteln.

Das Rohproduct in der, früher oft beschriebenen Weise gereinigt, lieferte fast farblose Krystalle von allen dieser Säure zukommenden Eigenschaften.

Ihre Zusammensetzung war:

0·3606 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0377 Grm. Wasser.
 0·3229 getrockneter gaben 0·6428 Grm. Kohlensäure und
 0·1165 Wasser.

	<u>$C_7H_6O_4$</u>		<u>Gefunden</u>
C —	54·5	—	54·3
H —	3·9	—	4·0
	<u>Berechnet</u>		<u>Gefunden</u>
$C_7H_6O_4$ —	—	—	—
H_2O —	10·5	—	10·5

Meine, zur Untersuchung verwandte Kaffeegerbsäure war so dargestellt, daß der erste, in einem Kaffeedecoct durch Bleizucker

entstehende, etwas mißfarbige Niederschlag abfiltrirt und entfernt, das Filtrat dann völlig mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag lange mit Wasser ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zur Extractconsistenz eingedampft wurde.

Die, durch Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhaltene Protocatechusäure ist übrigens das Endproduct einer Zersetzung, welche, angemessen geleitet, zu zwei Zwischengliedern führt, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Kaffeesäure. Erhält man eine Lösung von einem Theil Kaffeegerbsäure in etwa fünf Theilen Kalilauge von 1·25 sp. G. $\frac{3}{4}$ Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden ist, im Sieden, leert dann die Flüssigkeit schnell in eine Schale und übersättigt sie sogleich mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich während des Auskühlens und Umrührens ziemlich schnell eine reichliche Krystallisation einer Substanz aus, aus schmutzig gelben Blättchen und Prismen bestehend, die die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Man trennt die Krystalle durch ein Leinwandfilter, und gewinnt den Rest der, noch in der Flüssigkeit gelösten Substanz durch Ausschütteln mit Äther.

Zur Reinigung wird die rohe Krystallmasse mit kaltem Wasser abgespült, ausgepreßt, in siedendem Wasser gelöst, Thierkohle zugesetzt, damit etwa 10 Minuten lang gekocht, dann durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt, und die Kohle mit heißem Wasser nachgewaschen.

Die Flüssigkeit läuft schwach gelb gefärbt ab, und aus ihr scheiden sich bald wieder strohgelbe, glänzende, prismen- und blättchenförmige Krystalle aus, die, wenn sie sich nicht mehr vermehren, auf ein Filter geworfen und mit etwas kaltem Wasser abgewaschen werden.

Wiederholt man das Umkrystallisiren noch einmal, so kann man sie als rein betrachten.

Diese Substanz ist eine Säure, die ich **Kaffeesäure** nenne ¹⁾. Eine gelbliche Farbe ist ihr eigenthümlich. Ihre Formen sind die

¹⁾ Der Name ist zwar schon einmal von Mulder für eine Säure (?) des Kaffee's gebraucht worden, allein ich habe ihn doch gewählt, weil die Säure Mulder's offenbar nichts anderes ist, als Kaffeegerbsäure.

des monoklinoëdrischen Systems. Aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, krystallisirt sie in warzigen festen Drusen und Krusten.

Sie ist stark sauer, und zersetzt kohlen-saure Salze mit Leichtigkeit. Ihre wässrige, noch sehr verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

Sie reducirt Trommer'sche Kupferlösung nicht, wohl aber die des salpetersauren Silbers beim Erwärmen.

Fixe ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen; die ammoniakalische Lösung dagegen ist kaum gefärbt, und dunkelt an der Luft nicht nach. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe.

Salpetersäure oxydirt sie rasch bis zu Oxalsäure.

Bromwasser bewirkt in der Lösung der Kaffeesäure zuerst eine dunkelbraune Färbung, weiterhin einen braunen flockigen Niederschlag.

Essigsäures Bleioxyd gibt einen citrongelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag. Ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriol-lösung.

Die Analysen gaben:

0·3105	Grm. lufttr. Substanz verloren bei 100°	0·0149	Grm. Wasser,
0·2948	getr. Subst. gab.	0·6471	Grm. Kohlens. u. 0·1229
0·2608	„ „	0·5736	„ „ 0·104

Daraus ergibt sich die, durch die Zusammensetzung der Salze der Kaffeesäure bestätigte Formel $C_9H_8O_4$.

$C_9H_8O_4$					
C	60·0	—	59·9	—	60·0
H	4·4	—	4·6	—	4·4
			Berechnet		Gefunden
$C_9H_8O_4$	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}H_2O$	—	4·8	—	4·8	—

Baryumsalz. Durch Absättigen einer siedenden Lösung der Säure mit kohlen-saurem Baryt erhalten. Das lichtgelbe Filtrat wurde im Vacuo verdunstet. (An der Luft färbt es sich bald dunkel.)

Es entstanden einzelne Krystallwarzen, welche sich vergrößerten, ohne daß sich die Flüssigkeit an anderen Punkten mit Krystallen erfüllte.

Die Warzen bestanden aus concentrisch gruppirten bernstein-gelben Prismen von etwa 2—3 Millim. Länge, die zerrieben ein fahl-gelbes Pulver gaben.

0·3547 Grm. lufttr. Substanz verloren bei 115° 0·0453 Grm. Wasser,
 0·2710 getr. Subst. gab. 0·428 Grm. Kohlens. u. 0·078 Grm. Wasser.
 0·3064 „ 0·1442 „ schwefels. Baryt.

$$\text{C}_9\text{H}_7\text{Ba}\Theta_4 \text{ 1)}$$

C	—	43·6	—	43·1
H	—	2·9	—	3·2
Ba	—	27·7	—	27·7
		<u>Berechnet</u>		<u>Gefunden</u>
$\text{C}_9\text{H}_7\text{Ba}\Theta_4$	—	—	—	—
$2\text{H}_2\Theta$	—	12·7	—	12·8

Strontiumsalz. Dargestellt wie das Baryumsalz. Gelbliche Krystallkrusten.

0·3173 Grm. lufttr. Subst. verl. bei 115° 0·045 Grm. Wasser,
 0·2803 getr. gab. 0·4950 Grm. Kohlens. u. 0·089 Grm. Wass.,
 0·2603 „ 0·1060 schwefels. Strontian.

$$\text{C}_9\text{H}_7\text{Sr}\Theta_4 \text{ 2)}$$

C	—	48·4	—	48·1
H	—	3·1	—	3·2
Sr	—	19·7	—	19·5
		<u>Berechnet</u>		<u>Gefunden</u>
$\text{C}_9\text{H}_7\text{Sr}\Theta_4$	—	—	—	—
$2\text{H}_2\Theta$	—	13·9	—	14·1

Calciumsalz. Wie die vorigen Salze dargestellt. Die Lösung trocknete an den Rändern gummiartig ein. In der concentrirten Lauge entstanden allmählig drusige, schwach gefärbte Krystallgruppen.

0·3781 Grm. Subst. verloren bei 115° 0·040 Grm. Wasser
 0·3381 getrockn. Subst. gaben 0·1131 „ schwefels. Kalk.

$$\text{C}_9\text{H}_7\text{Ca}\Theta_4$$

Ca	—	10·1	—	9·84
		<u>Berechnet</u>		<u>Gefunden</u>
$\text{C}_9\text{H}_7\text{Ca}\Theta_4$	—	—	—	—
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\Theta$	—	11·9	—	10·6

1) Ba = 68·5. Der Einfachheit wegen sind bei den empirischen Formeln der Salze die sogenannten Äquivalente der Metalle gebraucht.

2) Sr = 43·8.

Basisches Baryumsalz. Entsteht in derselben Weise wie der basisch salicylsaure Baryt (Piria), wenn man zu einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes eine concentrirte klare Lösung von Ätzbaryt setzt und erhitzt. Das Salz scheidet sich sofort in der Form sattgelber glänzender Blättchen aus, und ist so schwer löslich, daß es auf einem bedeckten Filter mit kaltem Wasser abgespült werden kann.

Es verändert sich sehr rasch an der Luft, wird dunkler, mißfarbig, endlich grün, und muß darum sehr schnell zwischen Papier gepreßt und zum Trocknen unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht werden.

0·2937 Grm. im Vacuo getr. Subst. verl. bei 140° 0·0514 Grm. Wasser,
 0·2423 trock. Subst. gab. 0·249 Grm. Kohlens. u. 0·037 Grm. Wasser,
 0·2473 „ „ 0·2222 „ schwefels. Baryt.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Ba}_3\text{O}_4$				
C	—	28·3	—	28·0
H	—	1·3	—	1·7
Ba	—	53·7	—	53·0
		Berechnet		Gefunden
$\text{C}_9\text{H}_5\text{Ba}_3\text{O}_4$	—	—	—	—
$4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	17·5	—	17·5

Basisches Calciumsalz. Entsteht ganz in derselben Weise wie das vorige Baryumsalz aus einer Lösung des einbasischen Calciumsalzes und einer Lösung von Ätzkalk in Zuckerwasser. Beim Erhitzen der gelbwerdenden Mischung scheiden sich citrongelbe krystallinische Flocken aus, die außerordentlich rasch schmutzig grün werden.

Basisches Bleisalz. Ist der schön citrongelbe amorphe Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Kaffeesäure hervorbringt.

Er scheint sich beim langen Auswaschen etwas zu zersetzen. Beim Trocknen bekommt er einen Stich ins Grüne.

0·3128 Gr. bei 120° getr. Subst. gab. 0·251 Gr. Kohlens. u. 0·040 Gr. Wass.
 0·3415 „ „ „ 0·223 „ Bleioxyd.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^1)$				
C	—	21·4	—	21·9
H	—	1·4	—	1·4
Pb	—	61·3	—	60·6

1) Pb = 103.

Kaffeesaures Caffein. Eine Lösung von äquivalenten Mengen Kaffeesäure und Caffein in siedendem Wasser gibt beim Auskühlen sehr hübsche, feine, zu Sternen und Häufchen verwachsene kurze farblose Nadeln dieser Verbindung.

0.3105 Grm. lufttr. Subst. verl. bei 100° 0.0270 Grm. Wasser,
 0.2835 getr. gab. 0.571 Grm. Kohlens. u. 0.130 Grm. Wasser.

	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \\ \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 \end{array} \right\}$	
C	— 54.5	— 54.9
H	— 4.8	— 5.1
	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$	— —	— —
$2\text{H}_2\text{O}$	— 8.8	— 8.7

Für die Beurtheilung der Constitution der Kaffeesäure sind einige ihrer Zersetzungsweisen von Belang, die noch untersucht wurden.

Vor Allem war zu erwarten, daß die Protocatechusäure, die man so reichlich beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhält, auf Rechnung der Kaffeesäure zu schreiben sei.

Der directe Versuch zeigte, daß sie wirklich bei dieser Operation gänzlich in **Protocatechusäure** und **Essigsäure** zerfällt.

Bei der trockenen Destillation entsteht aus der Kaffeesäure **Brenzkatechin**. Zunächst erscheint dieses als gelbes, schnell krystallisirendes Öl, aus welchem man durch Pressen und Umdestilliren ein farbloses Präparat erhält. (Die Analyse gab C 65.0; H 5.5; statt C 65.4; H 5.5.)

In der Retorte bleibt eine ziemliche Menge eines dicken theerigen Rückstandes.

Die Angabe Rochleder's, daß bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure Brenzkatechin entsteht, der Graham, Stenhouse und Campbell widersprechen, ist also gewiß richtig 1).

Erhitzt man Kaffeesäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden lang in einem Apparat, der ein Zurückfließen der verdampfenden Flüssigkeit gestattet, so verändert sich ein Theil in eine harzige dunkle Masse, die beim Auskühlen Klumpen bildet, und aus der eine reine Verbindung nicht erhalten werden konnte. Die davon abgegossene Flüssigkeit, die viel freies Jod enthielt, wurde mit

1) Jahresbericht d. Chemie 1856. S. 815.

einem Ueberschuß von wässriger schwefliger Säure versetzt, filtrirt, und dann mit Äther ausgezogen.

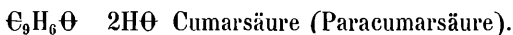
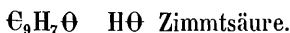
Der Äther hinterließ eine nicht krystallisirende dickliche Lauge, die die Reactionen des Brenzkatechins zeigte, und überhaupt jenem, dem Brenzkatechin isomeren Öl ähnlich war, welches H. Müller beschrieben hat ¹⁾

Es scheint, daß sich bei diesem Vorgang gleichfalls zuerst Protocatechusäure bildet, die in derselben Weise wie Gräbe von der Carbohydrochinonsäure nachgewiesen hat ²⁾ mit Jodwasserstoff zerfällt.

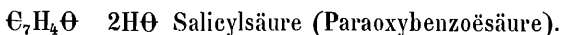
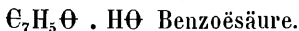
Die letztere gibt beim Erwärmen mit wässrigen Mineralsäuren Brenzkatechin.

Die Kaffeesäure ist dreiatomig.

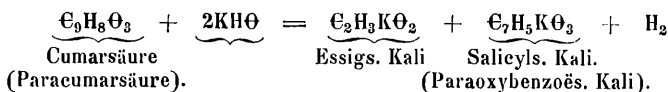
Sie ist das dritte Glied der Reihe:



Dieser parallel ist folgende:



Die Säuren der ersten Reihe verwandeln sich in die der zweiten durch Oxydation mit schmelzendem Kali, wobei gleichzeitig Essigsäure gebildet wird.



Die Kaffeesäure ist isomer mit fünf anderen bereits bekannten Säuren: mit der aus der Oxydation des Cumols durch das Zwischenglied der Xylylsäure hervorgehenden Insolinsäure, mit der bei der

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1864. S. 704.

²⁾ Annal. d. Ch. Bd. 139, S. 145.

Oxydation des Äthylxylols von Glinzer beobachteten Säure (Homoterephtalsäure?), mit der Camphrensäure Schwanert's, mit der Uvitinsäure Finkh's, und der, von mir und Barth aus dem Gummigutt dargestellten Isuvitinsäure. Ich behalte mir vor, ihre weiteren Beziehungen und Abkömmlinge zu untersuchen.

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge eine Zuckerart.

Das Verfahren, sie zu isoliren, bestand darin, daß die Flüssigkeit, aus der die Kaffeesäure auskrystallisirt war, von dem Rest derselben durch Schütteln mit Äther befreit, nach dem Verjagen des Äthers der kleine Überschuß der Schwefelsäure mit Potasche abgesättigt, das Ganze zur Trockene gebracht und die erhaltene braun gefärbte Salzmasse mit Alkohol ausgezogen wurde. Der Auszug wurde verdunstet, der braune Rest in Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuo eingedampft.

Es hinterblieb ein honiggelber Syrup, der jedoch noch viel Aschenbestandtheile enthielt.

Der größte Theil derselben ließ sich durch Vermischen mit absolutem Alkohol entfernen. Dadurch entstand eine flockige Fällung, die abfiltrirt wurde. Als das Filtrat wie vorhin verdunstet, mit dem Rückstand die Behandlung mit Alkohol wiederholt wurde, erschien der Zucker als unkrystallisirbarer Syrup von bitterlich fadem Geschmack und den bekannten Reactionen. Er enthielt inzwischen immer noch eine kleine Menge Asche, die bei der Verbrennung in Abzug gebracht wurde. Beim Trocknen im Wasserbade bräunte er sich, und verlor dabei fortwährend an Gewicht. Für die Analyse wurde daher bloß bei 60—65° getrocknet.

Substanzen von zwei Bereitungen gaben dabei folgende Zahlen:

C	—	49·5	—	50·1
H	—	7·2	—	7·5

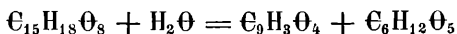
Den ersteren entspricht ziemlich die Formel $C_6H_{10}O_4$ (berechnet C 49·3; H 6·9), welche um den Minderbetrag von H_2O von der des Mannitan's verschieden wäre.

Die genaue Ermittlung der Natur der, durch Zersetzung von Verbindungen wie die Kaffeegerbsäure erhaltenen zuckerartigen Substanzen, hat, wenn diese nicht krystallisirbar sind, immer etwas

mißliches, da man nicht entscheiden kann, ob man es nicht schon mit Zersetzungsproducten, wie sie aus krystallisirten Zuckern mit Alkalien und Säuren so leicht entstehen, oder mit Gemischen von diesem und dem Zucker selbst, zu thun hat.

Indessen scheint mir für den Augenblick dieses Verhältniß von untergeordneter Bedeutung; die Hauptsache ist, daß die Kaffeegerbsäure ein Glukosid ist, und insoweit einer, in den Pflanzen äußerst verbreiteten Classe von Verbindungen zugehört.

Daß ihre Formel demgemäß geändert werden muß, ist gewiß; allein da eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Zuckers auf Schwierigkeiten stieß, die noch nicht zu beseitigen waren, läßt sich nicht verbürgen, daß die nächste die sich ergibt, wenn man annimmt, daß die constituirenden Bestandtheile zu gleichen Molekülen bei der Zersetzung austreten, auch die richtige ist. Es ist jedoch nicht zu übersehen, daß die, für die Verbindungen der Kaffeegerbsäure gefundenen Zahlen sich der Formel $C_{15}H_{18}O_8$, — deren Zerfallen durch



ausgedrückt wäre — doch so weit nähern, als bei ihrer amorphen Beschaffenheit erwartet werden kann, wie dies der nachstehende Vergleich lehrt, bei dem ich mich vornehmlich auf die schätzbaren Abhandlungen Rochleder's beziehe ¹⁾.

Wie in diesen notire ich die Formeln in der dualistischen Schreibweise, und nehme $C = 6$.

Barytverbindung.

$C_{30}H_{17}O_{15} \cdot BaO$			Gefunden	
C	— 40·0	—	46·3	
H	— 4·4	—	4·6	
BaO	— 18·5	—	18·5	

Bleioxydverbindungen.

I.	$C_{30}H_{16}O_{14} \cdot 2PbO$			Gefunden	
C	— 34·0	—	35·3		
H	— 2·9	—	—		
PbO	— 41·9	—	40·2 ²⁾		

¹⁾ Annal. d. Ch. LIX. 300; LXVI. 35;

²⁾ Bei der Analyse hatte ein Verlust an Bleioxyd stattgefunden.

II.	$\underbrace{C_{30}H_{15}O_{13} \cdot 3PbO}$		I.		II.
	C — 28·5	—	29·9	—	28·3
	H — 2·4	—	2·4	—	2·6
	PbO — 52·7	—	51·5	—	50·7 ¹⁾
III.	$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{12} + 4PbO}$		I.	II.	III.
	C — 25·3	—	23·2	—	25·0 — 24·7
	H — 2·3	—	2·2	—	2·3 — 2·4
	PbO — 58·7	—	59·7	—	55·9 — 57·4 ²⁾

Bei den Analysen der freien Kaffeegerbsäure müßte man die Annahme machen, daß sie durch das Trocknen bei 100° etwas Wasser verloren habe, und sie sich insoferne ähnlich verhält, wie die aus ihr abscheidbare Zuckerart, die, wie erwähnt, bei dieser Temperatur auch fortwährend an Gewicht abnimmt.

$C_{30}H_{18}O_{16}$ verlangt C 54·9 H 5·5.

Mit 3 ($C_{30}H_{18}O_{16}$) — H_2O_2 vergleicht sich Rechnung und Versuch folgendermaßen:

	<u>Berechnet</u>		<u>Gefunden</u>
C	— 56·2	—	56·5
H	— 5·4	—	5·5 ³⁾

Rochleder hat beobachtet, daß eine, mit Ammoniak versetzte Lösung der Kaffeegerbsäure beim Stehen an der Luft blaugrün wird (Viridinsäure); weiterhin geht diese Farbe in Braun über.

Die grüne Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Alkohol schwarze Flocken, die sich in Essigsäure mit brauner Farbe lösen.

In dieser braunen Lösung entsteht mit Bleizucker eine blaue Fällung.

Diese Erscheinungen dürften sich auf ein ähnliches Verhalten der Kaffeesäure zurückführen lassen. Versetzt man eine alkoholische Lösung dieser mit alkoholischer Kalilösung, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung eines sehr wenig haltbaren Kalisalzes, und wird gelb.

Bald darauf bekommt die, in einer Schale der Luft ausgesetzte Mischung grüne Streifen und Ränder, und nach einiger Zeit ist die

¹⁾ II war durch heiße Fällung erhalten; I scheint in der Kälte dargestellt zu sein.

²⁾ I ist das Mittel von vier Analysen. Ann. LIX. 308. I u. II ist kalte, III heiße Fällung.

³⁾ Mittel der Analysen.

Flüssigkeit dunkelgrasgrün geworden. Weiterhin wird sie wieder braun.

Weniger gut zeigt diese Erscheinung eine wässrige Lösung der Kaffeegerbsäure, die auf den Kalizusatz durch die Nuancen des Gelbroth hiedurch braun wird. Auch andere Salze der Kaffeesäure, namentlich die mehrbasischen, haben im hohen Grade die Eigenschaft sich an der Luft zu oxydiren, und grün und braun zu werden.

Diese Umwandlung der Kaffeesäure näher zu verfolgen, gebrach es mir diesmal an Material.

Mulder und Vlaanderen gaben an, sechs Säuren aus dem Kaffee isolirt zu haben.

Kaffeesäure	$C_{14}H_8O_7$	α Cörolinsäure	$C_{14}H_8O_8$
a) Kaffeensäure	$C_{14}H_8O_8$	β Cörolinsäure	$C_{14}H_7O_8$
b) Kaffeensäure	$C_{14}H_8O_8$	Kaffeelsäure	$C_{14}H_8O_{12}$

Ihre in den „Scheikundigen Verhandelingen en Onderzöckingen“ niedergelegte Untersuchung kenne ich nur aus dem Auszug des Jahresberichtes von Kopp und Will 1858, S. 261.

Diese Säuren geben weiße, gelbe, grüne und blaue Bleiniederschläge, und diese allein sind zur Aufstellung der Formeln benützt worden. Bei einer Revision dieser Untersuchung mit Berücksichtigung der oben beschriebenen Thatsachen und des, von Zwenger und Siebert nachgewiesenen Gehaltes der Kaffeebohnen an Chinasäure wird sich die Zahl dieser Verbindungen wahrscheinlich wesentlich verringern.

Versuche über die physiologische Wirkung der Kaffeesäure (und Kaffeegerbsäure) anzustellen, lag vorläufig zu weit von der Aufgabe ab, die ich mir gestellt hatte.

Allein sie wären ein wissenschaftlicher Beitrag zur Beurtheilung des Kaffee's als Getränk.

Ich habe mich überzeugt, daß man aus nicht allzu braun gebrannten Bohnen, wie sie zuletzt auch v. Liebig zur Bereitung des Kaffee's empfiehlt (Centralblatt 1866, 575) noch erhebliche Mengen Kaffeesäure (2—2.5 Grm. aus dem Pfund) gewinnen kann.

Den Herren G. Malin und Dr. Barth, die mich in dem analytischen Theil dieser Untersuchung wesentlich unterstützt haben, drücke ich hiemit meinen besten Dank aus.

II. Über die Bestandtheile des Thee's.

Die Versuche, die ich hier mittheile, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Malin ausgeführt.

Sie ergänzen die früheren Arbeiten von Peligot, Mulder und Rochleder.

Es enthält der Thee, diesen Chemikern zufolge, außer den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, dem Caffëin und dem Körper, dem er sein Arom verdankt, vornehmlich Eichengerbsäure (Mulder) und Boheasäure (Rochleder).

Das Verfahren, diese Säuren zu trennen, besteht nach Rochleder darin, einen heißen Theeauszug zuerst mit neutralem essigsaurem Blei, und dann die von dem graubraunen Niederschlag (*a*) abfiltrirte lichtgelbe Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei (oder einer ammoniakalisch gemachten Bleizuckerlösung) zu fällen.

Der letztere Niederschlag (*b*) ist gelb; er soll die Boheasäure, der erstere die Gerbsäure enthalten.

Diese so dargestellten beiden Bleiverbindungen dienen auch uns zum Ausgangspunkt der Versuche.

Beide wurden unter heißem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltenen, vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten in ganz gelinder Wärme concentrirt.

Es sei die erste mit *A*, die zweite mit *B* bezeichnet.

A war stark rothbraun gefärbt, und gab beim Stehen einen schwarzbraunen harzigen Absatz, von dem abfiltrirt wurde. Sie enthält in der That reichlich Gerbsäure, und Leimlösung bringt in ihr den bekannten Niederschlag hervor.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde so mit Leim ausgefällt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und dann die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther hinterließ beim Abdestilliren einen bald krystallisirenden Rückstand. Die Krystalle, sorgfältig gereinigt, erwiesen sich als Gallussäure.

Man findet aber auch Gallussäure, und zwar in nicht unbedeutlicher Menge, wenn man *A* ohne weiteres mit Äther ausschüttelt.

Die Krystalle derselben, die nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieben, waren durchsetzt, mit glashellen, säulenartigen Krystallen eines zweiten Körpers, die zum Theil mit der Pincette mechanisch ausgelesen werden konnten. Es war nicht schwer, sie als Oxalsäure zu erkennen. Eine genauere Trennung wurde durch Absättigung der Lösung des Krystallgemisches mit Kalkwasser vorgenommen. Nachdem die saure Reaction verschwunden war, wurden zu dem, sich bläuenden Niederschlag der dadurch entstand, einige Tropfen Essigsäure gesetzt, wodurch er sich wieder entfärbte und löste, von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt, und das Filtrat wieder mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterließ die Gallussäure, die nach dem Entfärben mit Thierkohle analysirt wurde.

0·380 Gr. luftr. Subst. verl. bei 120° 0·0369 Gr. Wasser

0·2945 getr. gab. 0·534 Gr. Kohlens. u. 0·100 Gr. Wasser.

<u>C₇H₆O₅</u>	—	<u>Gefunden</u>
C	— 49·4	— 49·4
H	— 3·5	— 3·7
	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
C ₇ H ₆ O ₅	— —	— —
H ₂ O	— 9·5	— 9·5

Kocht man die, mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit *A* mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt sie (nachdem man von einer kleinen Menge ausgeschiedener harziger Materie abfiltrirt hat), noch einmal in derselben Weise mit Äther, so erhält man neue Mengen Gallussäure und Oxalsäure, diesmal aber noch vermischt mit Spuren eines dritten Körpers, der in Wasser fast unlöslich, flockig, und gelb von Farbe ist, und dadurch getrennt werden kann.

In größerer Menge ist derselbe in dem Bleisalz *b* enthalten, und wir kommen sogleich auf ihn zurück.

Die, mit Schwefelsäure behandelte, mit Äther ausgezogene Flüssigkeit *A* enthält nun vornehmlich noch Zucker. Die Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Blei-

essig versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann verdunstet.

Es hinterblieb eine ziemliche Quantität eines honiggelben Syrups, der alle Zuckerreccionen gab, und von derselben Beschaffenheit war, wie alle diese, aus solchen Behandlungen hervorgehenden amorphen zuckerartigen Substanzen.

Der, in einem Theeabsud mit Bleizuckerlösung fallende Niederschlag verdankt also seine Entstehung im Wesentlichen der Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure.

Die, aus der Zersetzung des gelben Bleiniederschlages *b* mit Schwefelwasserstoff hervorgegangene Flüssigkeit *B* wurde nun auch zunächst mit Äther mehrmals ausgezogen.

Der Erfolg war derselbe wie bei der Flüssigkeit *A*.

Der Äther hinterließ Gallussäure, Oxalsäure und Spuren jenes vorhin erwähnten gelben flockigen Körpers. Die Menge der ersteren beiden Säuren war nur noch beträchtlicher. Im Ganzen erhielten wir nach diesem Verfahren aus 6 Pfund schwarzen Thee etwa 3 Gramm reine Gallussäure, die nicht als Gerbsäurebestandtheil, sondern frei vorhanden war.

Nach dieser vorläufigen Behandlung mit Äther wurde nun *B* mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und nach dem Auskühlen neuerdings mit Äther ausgeschüttelt.

Nunmehr hinterließ der ätherische Auszug einen gelben, syrupsösen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand.

Mit warmen Wasser zusammengebracht, schieden sich reichlich citronengelbe Flocken aus, die leicht als dieselbe Substanz zu erkennen waren, welche *A* nur in sehr kleiner Menge geliefert hatte.

Sie lösten sich in Wasser fast gar nicht, und konnten auf einem Filter ausgewaschen werden.

In der abgelaufenen Flüssigkeit fand sich wie früher etwas Gallussäure.

Der gelbe Körper seines theils ließ sich aus verdünntem Alkoholumkrystallisiren, und bestand nach dieser Reinigung aus mikroskopischen Nadelchen.

Er war nichts anderes als Quercetin.

Es genügt zu sagen, daß alle seine Reactionen sorgfältig mit denen des Quercetins verglichen wurden, und darnach an seiner Identität mit diesem kein Zweifel blieb.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab:

0·2437 Gr. Subst. gaben 0·540 Gr. Kohlens. und 0·080 Gr. Wasser.

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$		Gefunden	
C	— 60·7	—	60·4
H	— 3·4	—	3·6

Dem Quercetin verdankt die Bleifällung *b* ihre gelbe Farbe, und aus seinem Vorkommen unter den Theebestandtheilen erklärt es sich, daß, wenn man *B* zum Extract eindampft und dann mit schmelzendem Kali oxydirt, man etwas Protocatechusäure und Phloroglucin erhält.

Das Quercetin kann übrigens nur zum kleinsten Theil im Thee als solches enthalten sein, sonst hätte es sich aus *B* schon beim Ausziehen mit Äther in größerer Menge gewinnen lassen müssen.

Daß es aber dort nur spurenweise, seiner Hauptmenge nach dagegen erst erhalten wurde, nachdem *B* mit Schwefelsäure gekocht war, beweist, daß es als eine Verbindung, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist.

Aus der, mit Schwefelsäure und Äther behandelten Flüssigkeit wurde noch nach der bei *A* angegebenen Weise eine nicht unbedeutliche Menge einer amorphen zuckerartigen Substanz von derselben Beschaffenheit, wie die frühere, dargestellt.

Das Bleisalz *b* diente Rochleder zur Abscheidung seiner Boheasäure ¹⁾.

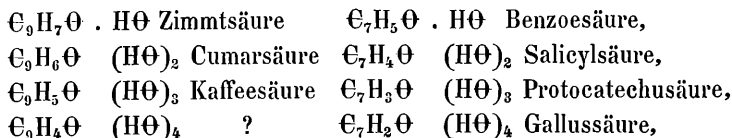
Da jedoch nach den eben dargelegten Erfahrungen dieses Bleisalz ein Gemisch ist von gallussauren, gerbsauren, oxalsauren und Quercitrinverbindungen des Blei's, so erscheint die Darstellungsart der Boheasäure für die Gewinnung einer reinen Verbindung nicht ausreichend.

Eine partielle Fällung von *B*, die vorgenommen wurde, lieferte drei Bleiniederschläge, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt Flüssigkeiten gaben, welche zu amorphen Massen eintrockneten. Jede derselben aber ließ sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und kleine Mengen der genannten krystallisirten Körper zerlegen, die durch Äther ausziehbar waren.

¹⁾ Vergl. Annalen d. Ch. LXIII. 204.

III. Über die Basicität der Gallussäure.

In den, von einander ableitbaren Reihen:

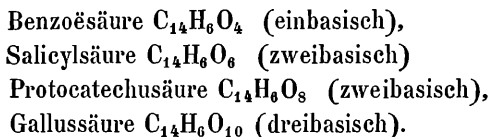


muß die Basicität der correspondirenden Glieder gleich groß sein; sie richtet sich nach der in den Formeln angenommenen Menge $\text{H}\Theta$.

Die zweite Reihe hat schon *Strecker* unter einen ähnlichen Gesichtspunkt gebracht, ohne jedoch die Folgerung zu ziehen, daß die Protocatechusäure dreibasisch, die Gallussäure vierbasisch ist.

In seiner Abhandlung „über die Spaltung der Piperinsäure durch Kalihydrat“ (*Annal.* CXVIII. 288) sagt er:

„Die Protocatechusäure läßt sich noch in einer anderen Weise „mit bekannten Säuren vergleichen, nämlich mit solchen, welche die-„selbe Anzahl von Kohlenstoff und Wasserstoffäquivalenten ent-„halten.“



„Man sieht hier deutlich, wie mit der Menge des Sauerstoffs in „der Verbindung auch die Anzahl der, durch Metalle vertretbaren „Wasserstoffäquivalente zunimmt.“ —

Die Protocatechusäure kann nun nach dem, was *Dr. Barth* in der folgenden Abhandlung darüber mittheilt, nicht länger als zweibasisch betrachtet werden, und was die Gallussäure betrifft, so läßt sich zeigen, daß man schon mehrere vierbasische Salze derselben kennt, denen ich noch eines, das vierbasische Baryumsalz hinzufügen kann.

Es entsteht, wenn man die, durch Absättigen der Säure mit kohlen-saurem Baryt erhaltene Lösung des sauren Salzes mit klarem Baryt-wasser versetzt.

Der weiße, sehr rasch dunkelblau werdende Niederschlag, ist schon von Pelouze beobachtet, aber wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht analysirt worden.

Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln läßt sich die Verbindung rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können.

Ich brachte die Lösung des vorigen Salzes in einen Ballon mit drei Tubulaturen; durch die erste seitliche Tubulatur führte ich Wasserstoffgas ein, welches die Luft verdrängte, und außerdem ging durch sie eine Röhre, welche mit einem Gefäß verbunden war, aus dem man destillirtes ausgekochtes Wasser in den Ballon fließen lassen konnte.

Durch die zweite obere Tubulatur ging ein Abzugsrohr für das Gas, und zugleich die Spitze einer Hahnbürette, die das Barytwasser enthielt.

In der dritten, der ersten entgegenstehenden Tubulatur, war ein Heberrohr befestigt, welches das Waschwasser abführte.

Alle diese Theile des Apparates waren mit Hähnen verschließbar. Nachdem nun die Luft völlig verdrängt war, wurde das Barytwasser zugelassen, und der weiße Niederschlag, der sich ziemlich gut absetzt, ausgewaschen.

Die überstehende Flüssigkeit konnte durch den Heber abgezogen werden, und als das letzte Waschwasser durch tieferes Einsenken des Hebers möglichst entfernt war, wurde der ganze Brei so schnell als möglich in einer Schale unter die bereit gehaltene Glocke der Luftpumpe gebracht, und über Schwefelsäure ausgetrocknet. Die oberste Schichte war zwar blau gefärbt, konnte aber, nachdem das Ganze trocken war, von der unteren grauweißen mechanisch abgetrennt werden. Im trockenen Zustande ist die Verbindung nicht weiter veränderlich.

Herr Malin hat sie mit folgendem Resultat analysirt:

0·358 Grm. Subst. verloren bei 150° 0·060 Grm. Wasser,
 0·299 trock. Subst. gab. 0·200 Grm. Kohlens. u. 0·023 Grm. Wasser.
 0·325 gaben 0·344 Grm. schwefels. Baryt.

$\text{C}_7\text{H}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$		Gefunden	
C	19·1	—	18·3
H	— 0·5	—	0·8
Ba	— 62·3	—	62·2

	Berechnet		Gefunden	
$\text{C}_7\text{H}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$	—	—	—	—
$5\text{H}_2\text{O}$	—	17·0	—	16·7

Von einer, dieser Baryumverbindung entsprechenden Zusammensetzung ist ein krystallisirtes vierbasisches Bleisalz, welches entsteht, wenn man wäßrige Gallussäure in überschüssige, kochende Bleizuckerlösung tropft.

v. Liebig, Büchner und Strecker haben dasselbe untersucht, und v. Liebig hat dafür die Formel $\text{C}_7\text{H}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ berechnet 1).

Ein, von Büchner dargestelltes und analysirtes Zinksalz, welches bei Gmelin 2) die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Zn}_2\text{O}_{10} + 2\text{ZnO}$, bei Kolbe 3) $\text{ZnO} \cdot \text{C}_{14}(\text{H}_2\text{Zn}_2)\text{O}_9 + 2\text{HO}$ hat, läßt sich ohne Zweifel mit demselben Recht als $\text{C}_7\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ betrachten. (Bei 100° getrocknet.) Es entsteht gleich dem Bleisalz aus Gallussäure und einer Lösung von essigsauerm Zink.

Dasselbe gilt von der, mit Zinnchlorür dargestellten Zinnverbindung von Büchner (bei Gmelin $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Sn}_2\text{O}_{10} + 2\text{SnO}$), welche man besser als $\text{C}_7\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ bezeichnen würde.

Ebenso ist dann auch die Kobaltverbindung Büchner's, die Gmelin 4) „überbasisch“ nennt, und der er die Formel $3\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Co}_3\text{O}_{10} \cdot \text{CoO} + 11\text{aq.}$ gibt, wahrscheinlich ein nicht ganz reines vierbasisches Kobaltsalz gewesen.

Endlich kann man diesen Salzen auch wohl noch die Tetracetyl-gallussäure von Nachbaur 5) $\text{C}_7\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_5$ an die Seite stellen.

Diese Verbindungen dürften genügen, um die Gallussäure in demselben Sinne eine vierbasische Säure zu nennen, wie man die Weinsäure als vierbasisch, die Citronensäure als fünfbasisch bezeichnet 6).

Allein man hat bekanntlich neuerdings den Begriff der Basicität etwas eingeschränkt, und unterscheidet je nach der verschiedenen

1) Gmelin's Handbuch VI. 321.

2) Handbuch VI. 320.

3) Lehrbuch II. 295.

4) Handbuch VI. 322.

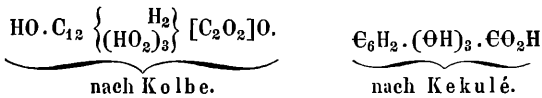
5) Sitzungsber. der Wiener Akademie 1857. Aprilheft.

6) Vergl. auch Schiff, Zeitschrift für Chemie 1863. 264,

Stellung in der man sich die Wasserstoffatome der Verbindung denkt, zwischen Basicität und „Atomicität.“

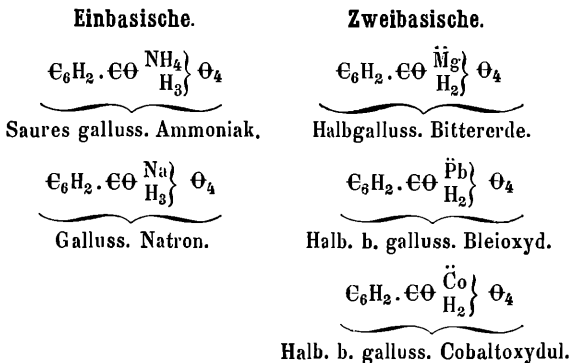
Nach dieser Unterscheidung würde die Gallussäure einbasisch und vieratomig sein, und Kolbe erklärt sie ausdrücklich für eine einbasische Säure 1).

Seine Formel, die mit der zuletzt von Kekulé, in dessen geistvollen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ 2) aufgestellten, fast ganz übereinkommt, sucht dieses Verhältniß zu veranschaulichen.



Die Basicität ist in diesen Formeln durch das Wasserstoffatom bezeichnet, welche sich Kolbe mit O, Kekulé mit ΘO_2 verbunden denkt.

Nach keiner dieser rationellen Formeln aber lassen sich die vierbasischen Verbindungen ausdrücken, wenn man den mehratomigen Metallen die Symbole beläßt, die ihrem Atomwerth entsprechen (Ba , $\overset{\text{IV}}{\text{Pb}}$, Sn), und schon aus diesem Grunde möchte es zweckmäßiger sein, die Gallussäure $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \Theta\Theta \cdot (\text{H}\Theta)_4$ zu schreiben. — Man hat dann folgende Gruppen der gallussäuren Salze 3):

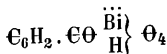


1) Lehrbuch II. 292.

2) Annal. d. Ch. CXXXVII. 149.

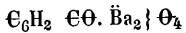
3) Nach deren Zusammenstellung bei Gmelin VI. 316. Die Namen sind die dort gebrauchten; das durch Trocknen entfernbare Wasser ist weggelassen.

Dreibasische.

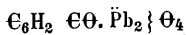


Galluss. Wismuthoxyd 1).

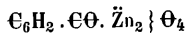
Vierbasische.



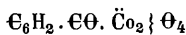
Vierbasisch galluss. Baryum.



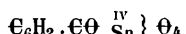
Basisch galluss. Bleioxyd.



Galluss. Zinkoxyd.



Überbasisch galls. Cobaltoxydul (?)



Galluss. Zinnoxidul.

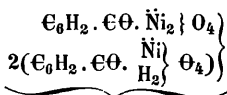
Mit den sogenannten Erdmetallen gibt die Gallussäure Salze, die man als „saure“ oder Doppelverbindungen von der allgemeinen

Formel $\left. \begin{array}{l} \epsilon_6 H_2 \cdot \epsilon \theta \left. \begin{array}{c} \ddot{M} \\ H_2 \end{array} \right\} \theta_4 \\ \epsilon_6 H_2 \cdot \epsilon \theta \cdot H_4 \theta_4 \end{array} \right\}$ auffassen kann, worin \ddot{M} ersetzt ist durch

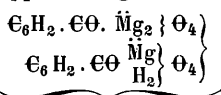
\ddot{Ba} , \ddot{Sr} , \ddot{Ca} . Eine ähnliche Verbindung ist auch das gallussaure Kali

von der Formel $\left. \begin{array}{l} 2(\epsilon_6 H_2 \cdot \epsilon \theta \left. \begin{array}{c} K \\ H_3 \end{array} \right\} \theta_4) \\ \epsilon_6 H_2 \cdot \epsilon \theta \cdot H_4 \theta_4 \end{array} \right\}$.

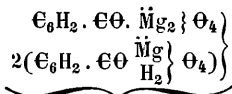
Ferner sind noch einige basische Doppelsalze gekannt, wie



Basisch galluss. Nickeloxydul,



Drittelgalluss. Bittererde,



Salz e bei Gmelin.

1) Bei Gmelin = $C_{14}H_5O_9 \cdot BiO_3 + 7Aq$. Der Formel liegt nur eine Wismuthoxydbestimmung zu Grunde (Bley fand 51.4 Pct.), welche auch $C_{14}H_3BiO_{10} + 9Aq$ zuläßt.

Man kann die, nach sehr wohlwogener Gründen getroffene Unterscheidung von Basicität und Atomicität der Säuren völlig anerkennen, doch aber einwenden, daß man häufig auf ein Moment einen zu großen Werth legt, welches man zur Beurtheilung dieses Verhältnisses zu Hilfe nimmt, indem man sagt, daß sich die, die „Basicität“ bestimmenden Wasserstoffatome mit größerer „Leichtigkeit“ durch Metalle ersetzen lassen als die anderen, welche mit dem ersteren zusammen die „Atomicität“ repräsentiren.

Gewiß ist das bei vielen Säuren der Fall, bei eben so vielen aber nicht. Für diese Leichtigkeit oder Schwierigkeit fehlt Maaß und Grenze, denn eine Menge mehrbasischer Salze einbasischer und mehratomiger Säuren bilden sich gerade so leicht als die einbasischen; die Gallussäure ist statt vieler ein Beispiel dafür.

Mit kohlen-sauren Salzen der Metalle abgesättigt, gibt sie mehrere einbasische oder saure Salze, mit essigsaurem Blei, essigsaurem Zink, mit Zinnchlorür entstehen vierbasische, durch bloßes Zusammenbringen der Lösungen.

Die Schwierigkeit ist nicht größer als etwa bei den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure, die man doch allgemein als eine dreibasische Säure betrachtet. — Aus dieser Definition ist dann die Bezeichnung der „normalen“ Salze mehratomiger Säuren hervorgegangen, die, wenn sie sagen soll, daß alle anderen Salze im Gegensatz dazu „abnorm“ sind, gewiß nicht richtig ist.

So nennt auch Kekulé ¹⁾ z. B. die einbasischen Salze der Milchsäure „normale.“ Daß er aber für die anderen nicht das Wort „abnorme“ gebraucht, sondern sie vorsichtiger als „Salze mit zwei Atomen Metall“ beschreibt, spricht nicht für die Sicherheit der zu Grunde liegenden Ansicht.

In ganz entgegengesetztem Sinne führt dagegen Rammelsberg ²⁾ die dreibasischen Salze der Phosphorsäure als „normale“ auf, und Kolbe ³⁾ von einem ähnlichen Gesichtspunkt ausgehend, unterscheidet „Metallsalze“ und „Metalloxydsalze“ der Gallussäure.

¹⁾ Lehrbuch I. 249.

²⁾ Grundriß der anorgan. Chemie. Berlin 1867, S. 93.

³⁾ Lehrbuch II. 294.

Er nennt „gallussauren Kalk“ die Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_9$ dagegen „Magnesium-gallussaure Magnesia“ das, von ihm durch $\text{MgO} \cdot \text{C}_{14}(\text{H}_4\text{Mg})\text{O}_9$ ausgedrückte Salz. Die eigentliche gallussaure Magnesia, so wie das gallussaure Zinkoxyd, Cobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w. sind nach ihm noch gar nicht dargestellt. —

Bei so abweichenden Ansichten über ein, im Grunde doch sehr einfaches Verhältniß, wäre es wünschenswerth, eine Bezeichnungsweise einzuführen, die nur die Thatsache der Vertretbarkeit des Wasserstoffes durch Metalle in solchen und ähnlichen Verbindungen wiedergibt, und die Hypothesen über die rationelle Constitution derselben ganz unberücksichtigt läßt.

Die von Rammelsberg ¹⁾ gebrauchten Ausdrücke: mono — di — tri. polyhydrische Verbindungen (Säuren, Basen, Alkohole) scheinen mir für diesen Zweck am besten gewählt zu sein.

¹⁾ L. c. S. 23.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck. 7-29](#)