

*Gerbsäure (Acidum tannicum).*Formel:  $C_{18}H_{10}O_9 + aq.$  Symb.:  $\bar{Q}t + 3aq.$ 

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Gerbsäurehydrats:

18 At. Kohlenstoff	=	1375,83
15 At. Wasserstoff	=	99,83
12 At. Sauerstoff	=	1200,00
<hr/>		
1 At. Gerbsäure	=	2675,66

*Synonyme:* Eichengerbsäure *Berz.*, Gerbestoff (*Acidum quercitannicum*, *Tanningenium*).

*Vorkommen:* Im Holze, der Wurzel, Rinde, den Blättern, und vorzüglich der Rinde aller *Quercus*-Arten und vielen andern Pflanzen. Sehr rein in den Galläpfeln.

§. 152. *Darstellung:* Man füllt einen verschließbaren Verdrängungsapparat, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle verschlossen ist, mit grobepulverten Galläpfeln an und gießt auf das Pulver wasserhaltigen Aether, so daß der ganze innere Raum dadurch ausgefüllt ist. Die obere Oeffnung des Apparates wird luftdicht verschlossen und das Ganze mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit lüftet man den Stöpsel und verschafft der in dem unteren Gefäße enthaltenen Luft und Aetherdampf einigen Ausgang, so daß die Flüssigkeit allmählig abfließen kann. In der unteren Flasche finden sich zwei Flüssigkeiten, eine schwere, syrupartige, gelblich gefärbte, welche eine höchst concentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, und eine darauf schwimmende leichtere, grünlich gefärbte, die aus einer Auflösung von Gallussäure und andern Materien in Aether besteht.

Man gießt so lange frischen Aether auf das Galläpfelpulver, als noch zwei unterscheidbare Flüssigkeiten aus der unteren Oeffnung ausfließen. (Ein gewöhnlicher Stechheber, dessen untere Oeffnung mittelst eines Korks auf eine Flasche eingepaßt und dessen obere Oeffnung auf eine ähnliche Weise verschließbar ist, ersetzen den Verdrängungsapparat vollkommen.) Der Aether muß vor der Anwendung zu dem beschriebenen Zwecke mit Wasser geschüttelt, d. h. damit völlig gesättigt werden; man kann auch das Galläpfelpulver vorher einige Augenblicke der Einwirkung von Wasserdämpfen aussetzen. Das Befeuchten mit Wasser liefert unter denselben Umständen eine sehr gefärbte Gerbsäure. Die erhaltene syrupartige Flüssigkeit wird von dem darauf schwimmenden Aether getrennt, mit frischem Aether mehrmals abgewaschen und im Wasserbade eingetrocknet. Man erhält gewöhnlich eine äusserst poröse, schwammartige, gelblich gefärbte, aufgeblähte Masse, welche eine kleine Quantität Aether hartnäckig zurückhält; um sie davon zu befreien, muß sie im Wasser gelöst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure zum zweitenmal verdunstet werden. (*Pelouze.*)

§. 153. *Eigenschaften:* Farblose oder schwach gelbliche, nicht kristallinische Masse, dem eingetrockneten Gummi ähnlich, geruchlos, an trockner Luft unveränderlich, in feuchter Luft färbt sie sich allmählig dunkler. In Wasser leicht und in großer Menge löslich, die Auflösung besitzt einen rein zusammenziehenden nicht bitteren Geschmack, die wässrige Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben, zersetzt die kohlen-

sauren Alkalien unter lebhaftem Aufbrausen, sie wird durch viele alkalische Salze so wie durch Chlorkalium und Chlornatrium coagulirt. Die Gerbsäure ist löslich in wasserhaltigem Alkohol, und in dem Zustande, wie man sie aus der wässrigen Auflösung beim Austrocknen erhält, sehr wenig löslich in Aether. Zieht man Galläpfelpulver mit wasserfreiem Aether aus, so enthält die Flüssigkeit eine reichliche Menge von Gerbsäure so wie etwas Gallussäure; wird die Auflösung mit Wasser in Berührung gelassen, so nimmt dieses alle Gerbsäure auf, während die Gallussäure in dem Aether gelöst bleibt.

Durch die Einwirkung der Luft auf die wässrige Lösung der Gerbsäure, namentlich bei erhöhter Temperatur, verwandelt sie sich in *Gallussäure* und *Ellagsäure*, hierbei wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und ein seinem Volumen gleiches Volumen Kohlensäuregas abgeschieden (*Pelouze*). In verschlossenen Gefäßen hält sich die concentrirte Auflösung unverändert. *Chlor* zersetzt diese Auflösung unter brauner Färbung und Fällung eines braunen Absatzes.

Eine mäßig concentrirte Auflösung von Gerbsäure wird durch *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Phosphorsäure*, *Arsensäure* und *Borsäure* zu einem dicken breiartigen Niederschlag gefällt, welcher in reinem Wasser wie in Alkohol leicht löslich ist. Diese Niederschläge sind Verbindungen der Gerbsäure mit diesen Säuren, deren Zusammensetzung unbekannt ist (*Berzelius*). Bei der Fällung von einer warmen Auflösung von Gerbsäure mit Schwefelsäure backt der Niederschlag zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Die schwefelsaure Gerbsäure löst sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure, leicht hingegen bei Siedhitze. Die Auflösung nimmt eine dunkle Farbe an, einige Minuten gekocht enthält sie keine Gerbsäure mehr, sondern giebt nach dem Erkalten eine reichliche Quantität kristallisirter Gallussäure. Ganz dieselbe Veränderung erleidet sie durch Erwärmen mit überschüssigen kaustischen Alkalien.

*Essigsäure*, *Oxalsäure*, *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Aepfelsäure*, *Bernsteinsäure* und *Milchsäure* fällen die wässrige Gerbsäurelösung nicht.

Die *Gerbsäure* verbindet sich mit der thierischen Haut zu einer im Wasser unlöslichen, der Fäulniß unfähigen Verbindung, *Leder*; ihrer wässrigen Lösung wird durch eingelegte thierische Haut die Gerbsäure so vollkommen entzogen, dafs keine Spur davon in der Flüssigkeit zuletzt zurückbleibt (*Pelouze*, *Davy*). Aus der Gewichtszunahme der trocknen Haut läfst sich annähernd der Gerbsäuregehalt einer Auflösung bestimmen; sie schlägt die Leimauflösung in dicken Flocken nieder, welche in der darüber stehenden Flüssigkeit bei Siedhitze löslich sind. Bei Ueberschufs von Gerbsäure vereinigt sich der gebildete Niederschlag in der Wärme zu einer elastischen, zähen Masse. Die Gerbsäure fällt die Auflösungen von Stärke und vegetabilischem und thierischem Eiweiß und Pflanzenleim, sie verbindet sich mit der Muskelfaser. Mit Braunstein oder Bleihyperoxid in der wässrigen Lösung erhitzt wird sie zersetzt ohne Bildung von Gallussäure. Durch die Einwirkung der Wärme wird sie in *Meta-* und *Pyrogallussäure* zersetzt.

### Gerbsäure und Basen.

Durch die Verbindung der Gerbsäure mit den Basen entstehen die gerbsauren Salze. Die ausgezeichnete Eigenschaft der löslichen gerbsauren Salze ist ihre Fähigkeit, Eisenoxid- und -haloidauflösungen mit tief dunkelblauschwarzer Farbe zu fällen; im neutralen Zustande lassen sie sich mit Leimauflösung ohne Veränderung mischen, setzt man dieser Mischung eine verdünnte Säure zu, so entsteht sogleich ein dicker gelatinöser Niederschlag. *Gerbsaures Aethyloxid* ist unbekannt. Die Auflösungen der meisten organischen Basen werden durch Gerbsäure oder lösliche gerb-



saure Salze zu weissen, in Wasser schwer, in Essigsäure leicht löslichen Verbindungen gefällt. Eine nicht zu verdünnte Lösung von Gerbsäure im Wasser giebt bei Neutralisation mit Kalihydrat oder kohlen-saurem Kali einen dicken breiartigen Niederschlag, welcher an der Luft zu einem grauen nicht kristallinischen Pulver austrocknet; in Ueberschufs von Kalilauge ist der Niederschlag leicht löslich, damit erhitzt verwandelt sich die Gerbsäure in Gallussäure und eine andere Materie, welche die Flüssigkeit dunkelbraun färbt. Die in der Kälte bereitete Auflösung des gerbsauren Kali's absorhirt bei überschüssigem Alkali mit grosser Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft und färbt sich braun. Ammoniak verhält sich dem Kali ähnlich; Natron bildet mit Gerbsäure ein sehr lösliches Salz; gerbsaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde sind sehr schwerlöslich.

Gerbsaure Thonerde ist unlöslich im Wasser; Thonerdehydrat enzieht einer Auflösung von Gerbsäure vollkommen die Säure, indem sie sich damit zu einer pulverigen unlöslichen Verbindung vereinigt.

Eisenoxidsalze erleiden durch eine Auflösung von Gerbsäure keine Veränderung; die Mischung an die Luft gestellt nimmt nach wenigen Stunden eine tief blauschwarze Farbe an. Eisenoxidsalze und Eisenchlorid- etc. Auflösungen färbt die Gerbsäure schwarz; der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn einer Gerbsäurelösung schwefelsaures Eisenoxid zugesetzt wird, enthält auf 1 Aeq. Eisenoxid 3 At. wasserhaltige Gerbsäure  $Qt$ , 3aq (Pelouze). Neutrale gerbsaure Alkalien schlagen aus den Eisenoxidsalzen ein schwarzes Pulver nieder.

Essigsaures Bleioxid wird von Gerbsäure in weissen dicken Flocken niedergeschlagen; der Niederschlag in der Flüssigkeit, welche überschüssiges Bleioxid enthält, eine Zeitlang im Sieden erhalten, wird in ein gelbes sandiges Pulver verwandelt, welches auf 1 At. wasserfreie Gerbsäure 3 At. Bleioxid enthält, worin 3 At. Hydratwasser ersetzt sind durch ihre Aequivalente an Bleioxid. Der Niederschlag, welcher in der Kälte durch Zusatz von Gerbsäure zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxid entsteht, enthält 34,21 p. c. Bleioxid (Berzelius).

Gerbsaures Antimonoxid,  $3Qt$ ,  $Sb_2O_3$ , erhält man durch Fällung einer Brechweinsteinlösung durch Gerbsäure, wobei man einen weissen Niederschlag erhält; die rückständige Flüssigkeit enthält Gerbsäure in einer eigenthümlichen Verbindung mit saurem weinsaurem Kali.

Das Verhalten der Gerbsäure zu Basen bedarf einer neuen und gründlicheren Untersuchung.

### Zersetzungsprodukte der Gerbsäure.

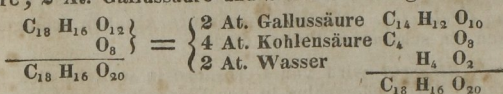
Es ist in dem Vorhergehenden erwähnt worden, dafs die Gerbsäure aus ihren wässerigen Auflösungen durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird und dafs der entstandene Niederschlag in kochender verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, keine Gerbsäure mehr enthält. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten eine reichliche Menge kristallisirter Gallussäure von dunkelbrauner Farbe. Bei dieser Metamorphose bildet sich kein gasförmiges oder flüchtiges Produkt; ausser der färbenden Substanz hat man neben der Gallussäure keine andere bekannte Verbindung wahrgenommen.

Die Produkte der trocknen Destillation der Gerbsäure, welche identisch sind mit denen der Gallussäure, so wie einige Beobachtungen von Robiquet gaben übrigens der Meinung, dafs Gallussäure in der Gerbsäure fertig gebildet vorhanden sey, einiges Gewicht. Ein wässriger Auszug von Galläpfeln mit Wasser verdünnt, einige Monate sich selbst überlassen, setzt nemlich eine reichliche Menge von kristallisirter Gallussäure ab. Hierbei sind, wie man leicht bemerkt, alle sog. chemischen Einwirkungen ausgeschlossen, und da ein wässriger Auszug von Galläpfeln nur höchst wenig Gallussäure enthält, und die Flüssigkeit nach und nach ihr

Vermögen, den Leim zu fällen, verliert, so kann kein Zweifel darüber obwalten, daß die Gallussäure auch in diesem Fall ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure ist. Es ist in diesem Augenblicke schwierig, wo nicht unmöglich, eine Meinung über den Körper auszusprechen, welcher mit Gallussäure die Gerbsäure constituirt. Nach *Braconnots* Beobachtungen gehen gepulverte mit Wasser angefeuchtete Galläpfel in geistige Gährung über, sie liefern Alkohol und Kohlensäure. Die Entstehung dieser Produkte setzt das Vorhandenseyn von Zucker voraus, den man bis jetzt in den Galläpfeln nicht gefunden hat. Drei Atome Gerbsäure enthalten die Elemente von 6 Atomen Gallussäure und 1 At. Traubenzucker.

Bemerkenswerth bleiben die Beobachtungen von *Chevreul* und *Pelletier*, von denen der letztere gefunden hat, daß Auflösungen von Gallussäure und Gummi mit einander vermischt die Fähigkeit besitzen, den Leim zu fällen, eine Eigenschaft, die jedem dieser Körper für sich allein abgeht.

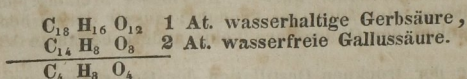
Nach den Beobachtungen von *Pelouze* wird bei der Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure durch die Einwirkung von Sauerstoff auf die wässrige Lösung derselben ein dem Volumen des Sauerstoffgases gleiches Volumen kohlenstoffsaures Gas gebildet; bei dieser Zersetzung können durch das Hinzutreten von 8 Atomen Sauerstoff zu 1 At. Gerbsäure 4 Atome Kohlensäure, 2 At. Gallussäure und 2 At. Wasser gebildet werden.



Nach *Robiquet's* Versuchen geht diese Verwandlung höchst langsam von statten, nach 8 Monaten Aussetzung an die Luft findet sich nur die Hälfte der Gerbsäure in Gallussäure verwandelt. Nach *Erdmann's* Beobachtung erzeugt sich hierbei eine große Menge der sogenannten *Ellagallussäure*. Durch Behandlung der Gerbsäure mit Bleihyperoxid oder Braunstein entsteht, wie oben erwähnt, keine Gallussäure.

Löst man den durch Schwefelsäure gebildeten Niederschlag in reinem Wasser und läßt diese Auflösung an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefäße längere Zeit stehen, so bilden sich in der Flüssigkeit große durchsichtige, wiewohl dunkel gefärbte Kristalle von Gallussäure, nach und nach verliert die Flüssigkeit vollkommen ihr Vermögen, Leimauflösung zu fällen. Die Menge des andern färbenden Produktes dieser Zersetzung ist vergleichungsweise mit der bei Siedhitze entstehenden sehr gering, und man kann wohl daraus schließen, daß sie ein secundäres Zersetzungsprodukt einer an sich farblosen Substanz ist, die hier durch die Wirkung der Schwefelsäure auf die Gerbsäure neben der Gallussäure gebildet wird. Die Schwefelsäure erhält man bei dieser Metamorphose der Gerbsäure unverändert wieder.

Wenn man von 1 At. Gerbsäure die Elemente von 2 At. wasserfreier Gallussäure abzieht, so bleibt eine Verbindung, welche Kohlenstoff und die Elemente des Wassers in den Verhältnissen wie das Essigsäurehydrat enthält.



Essigsäure läßt sich aber unter den durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Gerbsäure gebildeten Zersetzungsprodukten nicht entdecken; nimmt man die Formel  $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_4$  dreimal, so erhält man die Zusammensetzung des getrockneten Stärkezuckers; allein dieser Körper läßt sich mit Schwefelsäure von derselben Concentration zum Sieden erhitzen, ohne daß er braun wird und Zersetzung erfährt.

Durch Erwärmung mit überschüssigen Alkalien geht die Verwandlung der Gerbsäure eben so rasch von statten, wie mittelst Schwefelsäure.



Die Frage, ob die Gallussäure fertig gebildet in der Gerbsäure enthalten sey, ist für die Constitution derselben von Interesse; aus dem Angeführten läßt sich diese Praeexistenz aber nicht erschließen, denn eine Annahme dieser Art würde dahin führen, in der Meconsäure Kohlensäure oder Klee-säure, welche durch Säuren und durch wässrige Alkalien mit so grosser Leichtigkeit daraus gebildet werden kann, vorauszusetzen. Allein eine solche Voraussetzung entbehrt bis jetzt jeder weiteren Begründung.

### Gallussäure (*Acidum gallicum*).

Formel der kristallisirten Säure:  $C_7H_2O_5 + 3aq = \bar{G} + 3aq$ .

Bei 100° getrocknet:  $C_7H_2O_5 + 2aq = \bar{G} + 2aq$ .

In dem Bleisalz A:  $C_7H_2O_5 + aq = \bar{G} + aq$ .

In dem Bleisalz B:  $C_7H_2O_5 = \bar{G}$ .

Von *Scheele* entdeckt. Ist fertig gebildet in den Mangokörnern enthalten. Zersetzungsprodukt der Gerbsäure.

§. 154. *Darstellung*: Eine Auflösung von reiner Gerbsäure oder ein concentrirter Auszug von Galläpfeln mit kaltem Wasser wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepresst und in diesem Zustande in verdünnte kochende Schwefelsäure (1 Th. auf 2 Th. Wasser) getragen, so lange als er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, läßt man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltenen gefärbten Kristalle von Gallussäure von der beigemischten Schwefelsäure durch neue Kristallisationen, löst die schwarzgefärbten Kristalle in siedendem Wasser, fällt die Auflösung durch essigsäures Bleioxid und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffsäure; das gebildete Schwefelblei vertritt in diesem Fall die Kohle als Entfärbungsmittel.

Eine andere von *Scheele* zuerst angewendete Methode besteht darin, daß man gepulverte Galläpfel mit Wasser befeuchtet in offenen (*Scheele*) oder verschlossenen (*Robiquet*) Gefäßen einige Monate sich selbst überläßt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 25—30° befördert die Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure (*Bracconot*). Die Masse wird nach dieser Zeit ausgepresst und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, wodurch die Gallussäure gelöst wird. Die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle werden durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt.

§. 155. *Eigenschaften*: Die aus Flüssigkeiten, worin sie sich nach und nach bildet, sich absetzende Säure kristallisirt in grossen, dicken, zusammengehäuften Säulen; aus der siedenden Auflösung erhält man sie beim Erkalten in feinen seidenartigen Nadeln, von weißer, meistens von schwach gelblicher Farbe; sie ist geruchlos und enthält 9,25 p. c. Wasser, was sie bei 100° verliert. Sie löst sich schwer (in 100 Th. *Bracconot*) kaltem Wasser, in 3 Th. siedendem; die Auflösung schmeckt säuerlich zusammenziehend. Sie ist leicht in Alkohol, schwierig in Aether löslich. Eine Leimauflösung wird durch reine Gallussäure nicht gefällt.