

# Ueber Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften.

Von

**F. Hoppe - Seyler.**

---

## I. Ueber die Bildung von Huminsubstanzen in Pflanzen.

Bei der Zersetzung abgestorbener feuchter Pflanzentheile bilden sich bekanntlich amorphe Substanzen, die dem Humus seine braune Farbe geben und als Humus- oder Huminsubstanzen gewöhnlich bezeichnet werden. Lebende Pflanzen sind in allen ihren Organen frei von diesen Stoffen, aber die Bildung derselben erfolgt ganz allgemein in jedem Theile einer Pflanze, wenn der Tod eintritt, und der absterbende Theil Wasser enthält. Fasst man die Veränderungen, welche bei dem Absterben der Blätter und anderer saftreicher Theile von Pflanzen sich zeigen, näher in's Auge, so erkennt man bald, dass übereinstimmend bei Pflanzen der verschiedensten Organisation zwei Veränderungen stets Hand in Hand gehen, nämlich eine Färbung in helleres oder dunkleres Braun und das Eintrocknen an der Luft. Mag diesen Veränderungen, wie es so häufig der Fall ist, ein Verschwinden des Chlorophylls, eine gelbliche oder rothe herbstliche Färbung vorausgehen, erst mit dem Verschwinden des *turgor vitalis* treten gleichzeitig, meist mit scharfer Abgrenzung der nekrotischen Theile, die Braunfärbung und das Eintrocknen ein. Bleiben die Theile mit Wasser benetzt, so dass das Eintrocknen verhütet wird, dann werden sie beim Absterben weich, schlaff und, wenn das Gewebe nicht sehr holzig ist, zerfließend, während zugleich die Braunfärbung in geringerem oder stärkerem Maasse eintritt. In gewissen Pflanzen ist diese Braunfärbung mehr gelblich, in andern röthlich, wieder bei andern

fast schwarz. Immergrüne Blätter nehmen beim Absterben gewöhnlich ein dunkleres Braun an, Zwiebelgewächse vielfach ein sehr helles röthliches oder blass gelbliches Braun. Ist aber auch die Färbung durchaus nicht bei allen übereinstimmend, so fehlt doch die Braunfärbung beim Tode nicht ganz, soweit die Prüfung dieses Verhaltens bei mehreren Tausenden von Exemplaren von Arten und Gattungen der verschiedensten Familien von den höchst organisirten hinab bis zu den Moosen, Flechten und Algen mir ergeben hat. Bei Sphagnum ist die Färbung nur sehr gering, bei Polytichum ziemlich dunkel. Das Holz gefällter Bäume scheint insofern eine Ausnahme zu machen, als hier eine Farbenänderung nicht bald einzutreten braucht. Viele Hölzer halten sich lange Zeit recht weiss.

Im Innern von Baumstämmen, Aesten und Wurzeln bleibt gar nicht selten weisses, leichtes, sehr zerreibliches faules Holz zurück, frei oder fast frei von Huminsubstanzen. Wenn dagegen am lebenden Baume ein Ast oder Theil vom Stamm abstirbt, so färbt das todte Holz alsbald sich braun bis zur Grenze der Nekrose. Ebenso bräunt sich Holz, Schilf, Stroh, wenn es einige Zeit im Wasser verweilt und davon ganz durchdrungen ist. Die äussern Rindenschichten bräunen sich am lebenden Holz früher oder später, jedenfalls bei der Ausbildung von Kork, Rissen (Borkenbildung). Man hat wohl ein Recht, das Leben in der Rinde als erloschen anzusehen, soweit diese braune Farbe reicht.

Durch schnelles Erhitzen in siedendem Wasser, auch durch sehr starke Temperaturerniedrigung weit unter  $0^{\circ}$  ist man im Stande, lebende Pflanzen zu erfödten, ohne dass Braunfärbung eintritt. In einem Strome trockner Luft, besonders bei erhöhter Temperatur, können Pflanzen getrocknet werden, ohne dass Bräunung erfolgt. Bei warmem sonnigen Wetter und hinreichender Luftbewegung gemähtes und häufig umgewendetes Gras trocknet und wird hierbei bis auf die reifen Samen und Pilzsporen vollständig getödtet. Es bleibt das Heu grün und behält sein Aroma. Tritt dagegen nasses Wetter ein und ist der Sonnenschein schwach, so trocknet



das Heu nicht aus, verliert die schön grüne Farbe und den angenehmen Geruch, bekommt dabei eine mehr bräunliche Farbe, die sich um so mehr ausbildet, je länger die Feuchtigkeit einwirkt. Auch gemähtes oder überständiges Getreide nimmt bei anhaltend feuchter Luft bräunliche Farbe an; schnell getrocknetes Stroh ist sehr hell gefärbt. Diese Verhältnisse sind den Landleuten wohl bekannt. Die Ausbildung der Huminsubstanzen bei nicht genügend schnellem Austrocknen ist die Ursache der Verfärbung von Heu und Stroh. Mit dieser Zersetzung geht die Aenderung des Aroma Hand in Hand. Zerquetschte Aepfel und Birnen bräunen sich bald und verlieren zugleich ihren schönen Geruch und aromatischen Geschmack ganz oder theilweise, besonders wenn sie recht reif und nicht sehr sauer sind. Zerquetscht man das Obst unter genügendem Zusatz von Weinsäure, so tritt keine Bräunung ein und das Aroma bleibt erhalten. Man kann auf diesem Wege (mit nachheriger Entfernung der Weinsäure als saures Calciumtartrat) im Obstwein die angenehmen Aether der Obstsorten erhalten, welche bei der einfachen üblichen Obstweinbereitung grossentheils zerstört werden. Die Weintrauben bilden beim Keltern im Saft sehr wenig Huminsubstanz. Ebenso bleiben auch die Aetherarten der Traube besser erhalten als im Apfel- und Birnenwein. Wie es scheint, bleiben auch im Traubenwein die Aether um so besser erhalten, je saurer der Wein ist. Die Schalen der Weinbeeren liefern, wie bekannt, nicht wenig Huminsubstanz. Absterbende Pflanzentheile verfallen, wenn sie nicht zu sauer sind, ebenso wie die Leichen der Thiere, der zersetzenden Thätigkeit der fast allgegenwärtigen Spaltpilze. Man könnte nun glauben, es sei ihr Werk, dass jene Braunfärbung bei Pflanzen so allgemein sich einstellt. Wenn man aber sieht, wie ein durchschnittener Apfel in wenigen Minuten eine Braunfärbung der Schnittfläche zeigen kann, viele andere lebenden Pflanzentheile noch schneller diese Färbung erhalten, so ist der Schluss wohl gerechtfertigt, dass in diesen Fällen die Spaltpilze unschuldig sind.

Thierische Organismen erleiden beim Tode mit dem Aufhören des *turgor vitalis* dasselbe Einschrumpfen und Aus-

trocknen an trockner Luft wie die Pflanzen, aber eine Braunfärbung in der Weise wie die in abgestorbenen Pflanzen tritt nicht ein, ihnen müssen sonach die Stoffe fehlen, welche in den Pflanzen allgemein verbreitet sind und diese Farbänderung hervorrufen, oder wenn die Thiere sie auch enthalten, können sie nur in geringer Menge in ihnen auftreten oder die Zersetzung bei dem Tode der Thiere nicht erleiden, welche in den Pflanzen die Braunfärbung bewirkt.

Obwohl dunkelgrüne Pflanzentheile gewöhnlich, vielleicht immer beim Absterben stark gebräunt werden, ist doch nachweisbar das Chlorophyll bei der Bildung der Huminsubstanz nicht selbst wesentlich betheiligt. Pflanzen, welche nur Spuren von Chlorophyll (z. B. *Neottia nidus avis*) oder gar kein Chlorophyll, wie *Orobanche*, *Lathraea*, *Monotropa*, enthalten, ebenso ganz oder fast chlorophyllfreie Wurzeln und Knollen, z. B. Kartoffeln, Rüben, ferner weisse Blütenblätter (Rosen, Camellien u. s. w.) erfahren meist sehr starke Braunfärbung, werden z. Th. fast schwarz, wie *Monotropa*, *Lathraea*, Kartoffeln, wenn sie nass zerquetscht der Luft ausgesetzt werden<sup>1)</sup>.

Die Substanzen, welche in diese braunen Farbstoffe verwandelt werden, müssen offenbar eine sehr allgemeine Verbreitung im Pflanzenreiche haben. Es liegt hier nahe, an Gerbsäuren und an Kohlehydrate zu denken; unter den Letzteren hat die Cellulose bei den Pflanzen die weiteste Verbreitung. Es giebt auch genug andere Körper, welche, wie die Blausäure, Phenole und Stickstoffverbindungen aromatischer Structur, durch moleculare Umlagerung oder durch Einwirkung von Sauerstoff unter Bildung solcher amorpher brauner sog. Huminsubstanzen verändert werden, aber über das Vorkommen derselben in Pflanzen ist nichts bekannt; sie können zum grossen Theil völlig hier ausgeschlossen werden.

Gerbsäuren finden sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Sie bilden bei ihrer Zersetzung während des Abdampfens

---

<sup>1)</sup> Diese Schwarzfärbung entsteht nur an der Luft und scheint durch Reduction wieder zu verschwinden, wenn Fäulniss bei Abwesenheit von Sauerstoff einwirkt. Diese Reducirbarkeit zeigen andere Huminsubstanzen nicht.



ihrer wässrigen Lösungen, besonders nach Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure, rothe bis dunkelbraune amorphe Körper, die «Gerbstofffrothe» genannt sind. In den Rinden und Borke der Bäume sind sehr häufig, vielleicht stets, sehr ähnliche Stoffe enthalten, die sich weder in Wasser noch in Aether, wohl aber in Alkohol lösen und von Stähelin und Hofstetter als Phlobaphene unterschieden sind. Aus abgestorbenen Blättern kann man nicht selten noch geringe Mengen von Gerbsäure extrahiren, sehr häufig erhält man aus ihnen braune amorphe Körper von den Eigenschaften der Phlobaphene.

Sind nun auch unzweifelhaft Gerbsäuren durch ihre genannten Zersetzungsproducte an der Bildung der rothen und braunen Stoffe in Rinden und vielen abgestorbenen anderen Pflanzentheilen sehr wesentlich betheilig, so ist es doch nicht möglich, die Bildung solcher Stoffe in allen abgestorbenen Pflanzen auf sie zurückzuführen, weil sie nicht selten in saftigen Blättern und Stengeln fehlen, welche bei dem Absterben diese Färbung sehr intensiv annehmen, z. B. in Stengeln und Blättern von *Lathraea squamaria* im Anfang der Blüthe, im Innern von Kartoffelknollen und andern Wurzeln. Die Versuche von Kutscher<sup>1)</sup> und von Rulf<sup>2)</sup> haben ergeben, dass in sehr verschiedenen Pflanzen, z. B. *Vicia faba*, *Helianthus tuberosus*, *Cynoglossum officinale*, sich bei dem Keimen Gerbsäuren einfinden, später in den entwickelten Organen der Pflanzen verschwinden, also bei dem natürlichen Tod der Pflanzen nicht mehr vorhanden sind.

## II. Verhalten der Cellulose und des Holzgummi.

Kohlehydrate im Allgemeinen sind wohl von allen organischen Substanzen, vielleicht die Eiweissstoffe ausgenommen, diejenigen, welche die weiteste Verbreitung haben. Die Cellulose ist allen denjenigen Pflanzen eigen, die ich hier in Betracht

<sup>1)</sup> E. Kutscher, Die Verwendung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanze. Diss. Regensburg 1883.

<sup>2)</sup> P. Rulf, Das Verhalten der Gerbsäuren bei der Keimung der Pflanze. Halle 1884.

ziehe, kein anderes Kohlehydrat theilt diese Verbreitung. Wir sind im Stande, Cellulose durch Kochen mit mässig verdünnten Säuren in Dextrine und Zucker und diese in braune Huminsubstanzen überzuführen, aber die Cellulose ist nicht die Substanz, welche in Kartoffeln, Lathraea u. s. w. die braunen Stoffe beim Absterben liefert, denn man erhält diese Bräunung nach dem Zerquetschen der Kartoffeln oder der Stengel und Blätter (Schuppen) von Lathraea in absolutem Alkohol, in einem nachher angefertigten kalten Wasserauszug der in Alkohol unlöslichen Stoffe. Der die Braunfärbung bedingende Körper ist sonach in Wasser löslich. Auch die Ligninsubstanzen können deshalb, weil sie ganz unlöslich sind, bei der Farbstoffbildung hier nicht direct betheilt sein. Andererseits ist zu beachten, dass Holz beim längern Liegen in Wasser gebräunt wird und dann Huminsubstanz enthält. In diesem Falle kann wieder kein in Wasser löslicher Körper die Braunfärbung veranlassen, sondern nur ein unlöslicher Holzbestandtheil, entweder Cellulose oder Ligninsubstanz. Holzgummi ist zwar in den Hölzern sehr verbreitet, fehlt aber, wie bereits Thomsen<sup>1)</sup> es beschreibt, dem Coniferenholze fast ganz, und dies Holz bräunt sich gleichfalls stark beim längern Liegen im Wasser.

Ich habe bereits früher<sup>2)</sup> mich bestimmt überzeugt, dass bei der Methangährung der Cellulose unter Ausschluss von Sauerstoff braune Huminsubstanzen nicht entstehen. Es blieb nun zu prüfen, ob dies vielleicht der Fall ist, wenn Sauerstoff ungehindert Zutritt hat. Manche bekannte Erscheinung könnte in dieser Weise gedeutet werden. Das Vergilben alter Leinwand, Baumwollenzeuge, Papiere scheint z. B. hierfür zu sprechen. Die folgenden Versuche zeigen, dass die Cellulose auch bei reichlichem Sauerstoffzutritt durch Gährung nicht in Huminsubstanz umgewandelt wird.

Eine Portion von 14,2925 gr. lufttrocknem, in kleine Schnitzel zertheilten Filtrirpapier, enthaltend 13,3816 gr.

1) Journ. f. pract. Chemie, N. F., Bd. 19, S. 146.

2) Diese Zeitschr., Bd. X, S. 421.



trockne reine Cellulose, wurde mit 100 cbcm. Flussschlammwasser, enthaltend 0,039 gr. organische und 0,051 gr. anorganische Stoffe, und 500 cbcm. destillirten Wasser, in einem mit Papier lose bedeckten Cylinderglase stehen gelassen, täglich das Gefäss geöffnet, der Inhalt umgeschüttelt und von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt.

Eine andere Portion von 13,006 gr. lufttrocknen Papierschnitzeln desselben Filtrirpapiers, enthaltend 12,1776 gr. reine trockne Cellulose, wurde mit der gleichen Quantität des Schlammwassers und 500 cbcm. destillirten Wasser in eine Flasche von 1,5 Liter Inhalt gebracht, dieselbe horizontal in den früher<sup>1)</sup> geschilderten Bewegungsapparat eingefügt und bei guter Lüftung und sehr warmer Sommertemperatur täglich  $\frac{1}{4}$  bis 2 Stunden in rotirender Bewegung erhalten, dabei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt.

Nach 3 Monaten wurden beide Versuche abgebrochen. Die Cellulose hatte in beiden Versuchen keine entschiedene Abnahme erlitten; jedenfalls waren keine Stoffe von den Eigenschaften der Huminsubstanzen entstanden.

Es könnte nun hier der Einwand erhoben werden, dass vielleicht eine gewisse Art von Spaltpilzen, die zufällig nicht in dem benutzten Schlammwasser enthalten waren, die Bildung von Huminsubstanzen aus Cellulose veranlassen könnten. Dieser Einwand wird aber hinfällig, weil der benutzte Schlamm ebenso wie jeder andere Fluss- und Kloakenschlamm, Garten-, Wald-, Ackererde Huminsubstanzen nachweislich enthielt und nun doch wohl angenommen werden darf, dass die betreffenden Spaltpilze noch in dem Schlamm vorhanden sein würden, die im Stande wären, Cellulose unter Bildung von Huminsubstanzen zu zerlegen, wenn überhaupt solche Spaltpilze existirten.

Künstlich können aus Cellulose ausser durch Säuren auch durch Erhitzen mit Wasser allein auf 180—200°. ferner durch Schmelzen mit Aetzkali und Einwirkung von Sauerstoff

---

<sup>1)</sup> F. Hoppe-Seyler, Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Gährungen. Festschrift. Strassburg 1881.

Huminstoffen dargestellt werden. Diese Gewinnungsweisen geben zwar an sich, keine Aufklärung über die Entstehung der Huminkörper in absterbenden Pflanzen, sind aber hier insofern in Betracht zu ziehen, als sie für die Beurtheilung der Betheiligung des Lignin und der Zersetzungsproducte der Huminstoffe wichtige Anhaltspunkte liefern.

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich über Versuche berichtet, in welchen Cellulose mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt Brenzcatechin neben Ameisensäure und braunen Zersetzungsproducten geliefert haben. Ich habe diese Angaben jetzt insofern zu vervollständigen, dass sich bei dieser Behandlung neben Brenzcatechin stets auch etwas Protocatechusäure bildet, dass aber bei dem beschriebenen Verfahren nur dadurch die Bildung von Protocatechusäure und Brenzcatechin erfolgt, dass das Glas vom Wasser angegriffen und etwas Alkali frei gemacht wird.

Auch die besten böhmischen, schwer schmelzbaren und sehr kieselsäurereichen Glasröhren verlieren mit Wasser auf 200° erhitzt in wenigen Stunden recht wohl bestimmbare Alkaliquantitäten. In einem Versuche wurden in eine unten rund zugeschmolzene Glasröhre von sehr schwer schmelzbarem Kaliglas 8 ccm. reines destillirtes Wasser gebracht, die Röhre dann oben zu einem engen Röhrchen ausgezogen, die Luft aus der Röhre mittelst der Quecksilberpumpe evacuirt, das Wasser zum Sieden erhitzt und nun zugeschmolzen. Dies gegen 30 ctm. lange, geschlossene Rohr wurde 6 Stunden lang auf 180—200° im Oelbade erhitzt, dann nach dem Erkalten geöffnet.

Die innere Oberfläche der Röhre war trübe durch einen weisslichen Ueberzug; im Wasser schwammen einige weisse kleine Flocken. Beim Oeffnen ergab sich das Vacuum im Rohr unverändert. Die Reaction des Wassers war sehr entschieden alkalisch. Das Wasser wurde in eine Platinschale entleert, das Rohr mehrmals mit reinem Wasser nachgespült,

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. IV, S. 15, 1870, und Medicin.-chem. Untersuchungen, Berlin 1866—71, S. 587.



die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure und etwas Wasser erwärmt, abermals verdampft, der Rückstand auf  $130^{\circ}$  erhitzt, dann mit etwas rauchender Salzsäure erwärmt, Wasser hinzugefügt, filtrirt und der Rückstand ausgewaschen. Das Filtrat wurde dann in einer Platinschale verdampft, der Rückstand zum Glühen erhitzt, gewogen, dann in bekannter Weise mit Platinchlorid das Kalium darin bestimmt. Das Glasrohr wurde dann noch mit Salzsäure und Wasser ausgespült und das gelöste Calcium in gewöhnlicher Weise als Oxalat gefällt und als Oxyd bestimmt. Es wurden erhalten:

K Cl + Na Cl	= 0,0203 gr.
K <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub>	= 0,0634 »
Ca O	= 0,0036 »

Durch die oben bezeichnete geringe Wasserquantität sind also in 6 Stunden bei  $180-200^{\circ}$  aus dem besten schwer schmelzbaren Glase aufgelöst:

Kalium . . . . .	0,01017 gr.
Natrium . . . . .	0,00092 »
Calcium . . . . .	0,00257 »

Es ist hieraus ersichtlich, dass unter solchen Verhältnissen bei der Prüfung des Verhaltens irgendwelcher neutraler Stoffe gegen Wasser in den angegebenen Temperaturen eine Einwirkung von Aetzkali nicht ganz zu vermeiden ist<sup>1)</sup>.

In zwei Röhren von bestem schwer schmelzbaren Glase wurden reines, im Luftbad vorher bei  $110^{\circ}$  getrocknetes Filtrirpapier und reines destillirtes Wasser eingebracht, die Röhren oben ausgezogen, mit der Quecksilberpumpe evacuirt, das Wasser in den Röhren zum Sieden erhitzt und während des Siedens die Röhren zugeschmolzen. Die so beschickten Röhren wurden 6 Stunden im Oelbade auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt und erhalten.

Nach dem Erkalten fand sich das Papier stark gebräunt, die wässrige Lösung gelb gefärbt, der Druck im Innern war

<sup>1)</sup> Alkalireiches Natronglas wird unter solchen Verhältnissen noch viel stärker zersetzt. Vergl. Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, 1875, Bd. XXVII, 3, S. 516.

geringer als der Atmosphärendruck. Die entleerte Flüssigkeit reagierte sauer und das Lakmuspapier behielt auch nach dem Trocknen die rothe Färbung. Die Flüssigkeit wurde destillirt, bis mehr als die Hälfte übergegangen war. Das saure Destillat mit Barytwasser übersättigt färbte sich gelb (enthielt etwas Furfurol). Das dargestellte Bariumsalz verhielt sich nach der Form der Krystalle und der Einwirkung von Silbersalpeter wie ameisensaures Barium. Die beim Abdestilliren im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und beim Verdunsten des Aetherauszugs ein gelblicher Rückstand erhalten, welcher in seinen Reactionen mit Brenzcatechin übereinstimmte. Bei öfterer Wiederholung dieses Versuchs auch mit 12- bis 24stündigem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  unter Anwendung des mit Salzsäure und Flusssäure gereinigten Filtrirpapiers aus der Fabrik von Schleicher und Schüll wurde stets das gleiche Resultat erhalten, zugleich wurde durch Behandlung des Aetherauszugs mit Natriumcarbonatlösung, Abtrennung dieser alkalischen Lösung, Uebersättigen derselben mit Essigsäure und abermaliges Schütteln der sauren Lösung mit Aether ein Auszug erhalten, der etwas Protocatechusäure enthielt.

War aus den Röhren vor dem Zuschmelzen die Luft nicht evacuirt, so zeigte sich beim Oeffnen der auf  $200^{\circ}$  erhitzten und dann erkalteten Röhren im Innern ein Ueberdruck gegen den äussern Atmosphärendruck.

Um nun die Einwirkung des Alkali aus der Glaswandung ganz auszuschliessen, habe ich reines aschefreies Filtrirpapier in unten geschlossene und gestielte, oben offene Platinröhren<sup>1)</sup> mit reinem Wasser eingebracht, dieselben dann in die Glasröhren eingesetzt, welche unten etwas Wasser enthielten, dann die Glasröhren oben ausgezogen, in beschriebener Weise evacuirt und zugeschmolzen, dann die senkrecht

<sup>1)</sup> Die verwendeten Platinröhren und die ganze Anordnung der Versuche sind beschrieben und abgebildet in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, 1875, a. a. O.



stehenden Röhren im Oelbade bei  $200^{\circ}$  6 bis 12 Stunden lang erhalten.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren zeigte sich kein Gasdruck im Innern. In den Platinröhren befand sich eine breiige, schwärzliche Masse — das zersetzte Papier. Dasselbe wurde in einen Kolben ausgegossen, mit Wasser nachgespült. Die Lösung röthete Lakmus bleibend, enthielt keine flüchtige Säure, nach Lieben's Reaction eine Spur Aceton. Aus dem Rückstand im Kolben nach Abdestilliren eines Theils der Lösung wurde durch Ausschütteln mit Aether kein Brenzcatechin und keine Protocatechusäure erhalten. Von der geringen Menge Substanz, welche beim Verdunsten des Aethers übrig blieb, gab eine Probe mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt rothe Färbung, die auf Zusatz von ein wenig Ammoniumcarbonat schmutzig grünschwarz wurde und langsam einen dunkeln Niederschlag absetzte. Eine andere Probe gab mit Eisenvitriol eine grüne, nicht blaue Färbung. Weitere Proben gaben Bräunung mit Natronlauge, Rothfärbung mit Silbersalpeter in neutraler Lösung und baldiger Ausscheidung von reducirtem Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Eine kleine Probe der Substanz auf einem Holzspan eingetrocknet, dann mit einem Tropfen starker Salzsäure dem Lichte ausgesetzt, gab keine charakteristische Färbung.

Es darf nach diesen Versuchen als erwiesen angesehen werden, dass die Bildung von Brenzcatechin und Protocatechusäure aus Cellulose unter Einwirkung von Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei  $200^{\circ}$  nur dadurch erfolgt, dass dem Glase etwas Alkali entzogen wird und unter Mitwirkung desselben diese aromatischen Körper entstehen, während die beiden genannten Stoffe nicht gebildet werden, wenn das Wasser für sich allein bei dieser Temperatur in Platinröhren auf die Cellulose einwirkt.

Die braunen, in Alkohol wenig, in verdünnter Natronlösung grösstentheils leicht löslichen Substanzen, welche aus dem Papier sowohl in den Platinröhren, als auch in den Glasröhren unter den geschilderten Verhältnissen entstehen,

gehören nach ihren Reactionen den Huminsubstanzen zu, und da ist es nun, wie unten näher erläutert wird, in guter Uebereinstimmung mit den verwandten Substanzen, dass bei und über  $200^{\circ}$  durch Alkali Brenzcatechin und Protocatechusäure gebildet werden. Die Flüssigkeit besass nach längerem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  stets saure Reaction. Es ist höchst wahrscheinlich, dass geringer Gehalt der Flüssigkeit an organischer Säure bei  $200^{\circ}$  auf die Cellulose eine ähnliche Wirkung wie verdünnte starke Mineralsäure langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei  $100^{\circ}$  ausübt, nämlich Humin, Huminsäure und Furfurol bildet.

Durch Einwirkung von Aetzkali auf Cellulose entstehen direct keine Huminsubstanzen. Filtrirpapier kann in Kalilauge von 1,27 spec. Gew., selbst in kalt vollkommen gesättigter Lösung bei  $15-25^{\circ}$  mehrere Tage stehen, auch bei ungehindertem Luftzutritt, ohne dass eine Bräunung eintritt. Wäscht man darauf mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure, zuletzt wieder mit reinem Wasser sorgfältig aus und trocknet, so findet man das Papier filziger, dicker als vor der Behandlung mit Aetzkali, vollkommen weiss, in Wasser nicht so leicht zerreisslich, leicht löslich in Kupferoxydammoniak.

Mit stärkster Aetzkalilösung in der Retorte im Oelbade erhitzt zeigt reines Papier unter  $200^{\circ}$  keine erkennbare Aenderung, steigert man dann die Temperatur höher auf  $220^{\circ}$ ,  $230^{\circ}$ ,  $240^{\circ}$ , so löst es sich unter Aufschäumung, ohne dass Braunfärbung eintritt, wenn die atm. Luft abgehalten bleibt.

Da es aus Gründen, die unten entwickelt werden sollen, von Wichtigkeit war, das Verhalten der Cellulose gegen Aetzkali in hoher Temperatur kennen zu lernen, wurden 50 gr. lufttrocknes, mit verdünnter Salzsäure, darauf mit sehr viel Wasser, viel Alkohol und Aether gereinigtes, ligninfreies Filtrirpapier (in Portionen von 10 gr. mit 50 gr. Aetzkali und 50 ccm. Wasser) in tubulirter Retorte im Oelbade erhitzt. Dem Hals der geräumigen Retorte war angefügt ein Liebig'scher Kühler, an diesen eine tubulirte Vorlage. Der Tubulus



der Vorlage wurde mit einem Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein doppelt gebogenes Glasrohr befestigt war. Das offene Ende dieses Glasrohrs wurde in ein mit Wasser gefülltes Gasgasometer eingeführt. Der Tubulus der Retorte war durch luftdicht eingeschlifene Glasstopfen geschlossen. Die Temperatur des Oelbades wurde durch ein Thermometer gemessen, dessen Kugel sich im Oel in ungefähr gleicher Höhe mit dem Boden der Retorte und demselben sehr nahe befand.

Die Erhitzung mit Aetzkali wurde in diesen Versuchen mit Cellulose ebenso wie in den später zu beschreibenden mit andern Substanzen nicht über  $250^{\circ}$  gesteigert. Unter diesen Verhältnissen wurde das Glas der Retorte vom geschmolzenen Aetzkali so schwach angegriffen, obwohl jeder Versuch 1 bis 3 Stunden in Anspruch nahm, dass dieselbe Retorte mehr als 50 mal für diese Procedur benutzt werden konnte; schliesslich wird sie allerdings so dünn, dass sie gelegentlich durchbricht. Bei dem allmäligen Erhitzen des Oelbades beginnt das Sieden bei  $140-160^{\circ}$ , durch den entwickelten Wasserdampf wird die atm. Luft aus der Retorte ausgetrieben; sie sammelt sich im Gasometer. Ihr Volumen wird, wenn kein weiteres Entweichen von Luft mehr stattfindet, abgelesen und dann das Gasometer wieder völlig mit Wasser gefüllt. Hierzu zieht man das Ende des Glasrohrs, welches das Gas zuleitet, aus dem Gasometer und steckt es unter Quecksilber. Beim Erhitzen bis über  $200^{\circ}$  entwickelt sich kein Gas mehr. Beginnt dann über  $200^{\circ}$  das feinblasige Aufschäumen, so wird das Gas im Gasometer aufgesammelt. Mit dem Aufhören der Gasentwicklung bei  $240^{\circ}$  ist der ganze Process zu Ende. Die Retorte wird lose verschlossen aus dem Oelbade erhoben, nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser übergossen und zugleich in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis das ganze Kali mit dieser Säure gesättigt ist. Eine vorausgehende Titrirung gewogener Aetzkaliquantität mit einer Mischung von 1 Vol. reiner Schwefelsäure mit 5 Vol. Wasser orientirt über die Menge der zuzusetzenden verdünnten Säure. Von der erhaltenen sauren Lösung der Schmelze wurden un-

gefähr 60% abdestillirt und nach dem Erkalten die rückständige Flüssigkeit in der Retorte 4 bis 6 mal mit ungefähr gleichem Vol. Aether ausgeschüttelt.

Aus der Aetherlösung wurden Oxalsäure und Protocatechusäure gewonnen, indem durch Schütteln derselben mit Sodalösung beide Säuren in die wässrige Lösung übergeführt, dann durch Zusatz von Essigsäure und Schütteln mit Aether die Protocatechusäure in diesen wieder aufgenommen, während die Oxalsäure von dem Natrium nicht abgetrennt, nach Abheben der Aetherlösung durch  $\text{CaCl}_2$  gefällt wurde.

Aus 50 gr. lufttrocknen Papier wurden im Ganzen 0,6375 gr. noch nicht völlig reine Protocatechusäure neben 1,2185 gr. Oxalsäure aus dem Aetherauszug gewonnen. Auf Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin wurde das Aetherextract vergeblich untersucht, nur ein wenig Brenzcatechin wurde gefunden. Die Reinigung der Protocatechusäure, auf sehr verschiedene Art versucht, gelang noch am besten durch gereinigte Thierkohle, aber unter starkem Verlust. Die bekannten Reactionen: Blaugrünfärbung mit Eisenchlorid, Violettfärbung bei nachherigem Zusatz von Ammon oder Natriumcarbonat, Braunfärbung mit Natronlauge, sehr charakteristische bläuliche Purpurfärbung der Lösung der Calciumverbindung mit Lösung von Eisenvitriol, Spaltung der freien Säure beim Erhitzen über  $200^\circ$  in Brenzcatechin (welches in schönen farblosen Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten wurde) und  $\text{CO}_2$  und der Gehalt des bei  $130^\circ$  getrockneten Bariumsalzes (gefunden 30,21% Ba, berechnet 30,92%) lassen keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Säure mit Protocatechusäure bestehen. Der Schmelzpunkt der trocknen Säure wurde um mehrere Grade zu niedrig gefunden wegen kleiner Verunreinigungen, die aus der geringen disponiblen Quantität der Säure nicht völlig entfernt werden konnten.

Die saure wässrige Flüssigkeit, aus welcher durch Ausschütteln mit Aether Oxalsäure und Protocatechusäure gewonnen waren, enthielt nach dieser Behandlung noch etwas Oxalsäure, wurde aber im Uebrigen nicht weiter untersucht.



Das wässrige Destillat, welches aus der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure übersättigten Kalischmelze des Papiers enthalten war, mit  $\text{BaCO}_3$  und etwas Barytwasser übersättigt, wurde nach Behandlung mit einem Strom  $\text{CO}_2$  abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat verdunstet und der krystallinische Rückstand bei  $140^\circ$  getrocknet. Das erhaltene Barytsalz betrug 13,9335 gr. Eine Portion davon, 2,534 gr., bei  $143^\circ$  getrocknet gab mit Schwefelsäure gefällt 2,3429 gr.  $\text{BaSO}_4$ . Die Salzmischung enthielt hiernach 54,38% Ba.

Eine grössere Portion des Bariums Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, filtrirt und das Filtrat destillirt. Aus dem Destillat wurde nach starker Verdünnung mit Wasser die Ameisensäure durch Silberoxyd zersetzt, das gelöste Silber mit  $\text{SH}_2$  entfernt, die freien Säuren mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisirt, auf kleines Volumen concentrirt und mit Silber salpeter fractionirt gefällt, die Niederschläge mit etwas Wasser gewaschen, ausgepresst, bei  $105^\circ$  getrocknet. Von der ersten Fällung gaben 0,5573 gr. Silbersalz 0,3446 gr. oder 61,83% Ag, von der zweiten Fraction 0,8452 gr. Silbersalz 0,5235 gr. oder 62,28% Ag. Essigsaures Silber enthält nach Berechnung 64,66% und propionsaures Silber 59,65% Silber.

Die Krystallformen der Barium- und der Silbersalze, die starke Reduction von Silberoxyd und die Gehalte an Barium und der Fractionen der Silbersalze an Silber lassen keinem Zweifel Raum, dass die flüchtigen Säuren, welche aus der Cellulose durch Schmelzen mit Aetzkali gebildet werden, hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure sind. Neben ihnen findet sich noch eine geringe Quantität einer oder mehrerer flüchtiger Säuren von höherem Moleculargewicht.

Das beim Schmelzen der Cellulose mit Aetzkali entwickelte Gas wurde in 3 Versuchen untersucht. Wie oben bereits gesagt, tritt die Gasentwicklung erst über  $200^\circ$  ein mit dem Beginn der Lösung des Papiers.

Im ersten Versuche wurden aus 10 gr. lufttrocknem reinem Papier mit 50 gr. Aetzkali und ebenso viel Wasser

erhitzt 3600 cbcm. Gas erhalten und hierin 3191 cbcm.  $H_2$ . Die Analyse des Gasgemisches hat die Werthe<sup>1)</sup> ergeben:

$H_2$	=	86,77 Vol.-%
$CH_4$	=	0,94 » »
$N_2 + O_2$	=	12,29 » »

Im zweiten Versuch wurden aus 5 gr. lufttrocknem Papier mit 25 gr. Aetzkali erhitzt bis  $245^\circ$  erhalten 1739 cbcm.  $H_2$  von 760 m. Druck und  $15^\circ$  Temperatur. Die Zusammensetzung des Gases war<sup>2)</sup>:

$H_2$	=	60,80 Vol.-%
$CH_4$	=	0,94 » »
$N_2 + O_2$	=	38,25 » »

Im dritten Versuche mit 10 gr. Papier wurde Gas erhalten von der Zusammensetzung<sup>3)</sup>:

$H_2$	=	86,66 Vol.-%
$CH_4$	=	0,23 » »
$N_2 + O_2$	=	13,11 » »

Die in diesen Gasmischungen gefundenen Quantitäten  $N_2 + O_2$  sind als die Reste von atm. Luft anzusehen, welche

1) Es wurden gefunden:

	Gasvolumen:	Temperatur:	Druck in Millim. Hg:	Gasvolumen $0^\circ$ 1 m. Dr.:
Gasportion . . . . .	70,90	$11,2^\circ$	299,48	20,40
Nach $O_2$ -Zuleiten . . .	110,58	$11,3^\circ$	437,61	46,45
Nach Explosion . . . .	69,17	$11,3^\circ$	294,01	19,52
Nach Behandlung mit Natronlauge . . . . .	61,92	$11,0^\circ$	324,80	19,33

2)

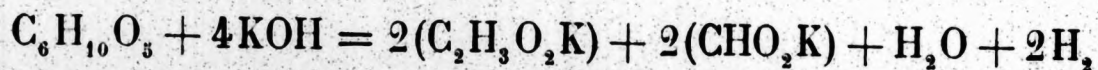
	Gasvolumen:	Temperatur:	Druck in Millim. Hg:	Gasvolumen $0^\circ$ 1 m. Dr.:
Luft feucht . . . . .	101,26	$11,0^\circ$	399,91	38,93
Nach Gaszuleiten . . .	123,26	$11,0^\circ$	491,31	58,21
Nach $O_2$ -Einleiten . . .	136,90	$11,6^\circ$	536,81	70,50
Nach Explosion . . . .	117,19	$11,0^\circ$	466,41	52,54
Nach Behandlung mit Natronlauge . . . . .	111,17	$11,4^\circ$	488,92	52,36

3)

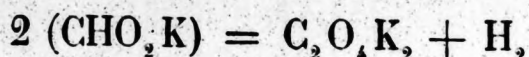
	Gasvolumen:	Temperatur:	Druck in Millim. Hg:	Gasvolumen $0^\circ$ 1 m. Dr.:
Gasportion . . . . .	73,48	$7,8^\circ$	293,89	20,99
Nach Zuleiten von $O_2$	110,31	$7,8^\circ$	424,19	45,49
Nach Explosion . . . .	67,74	$8,15^\circ$	276,70	18,20
Nach Behandlung mit Natronlauge . . . . .	63,21	$8,15^\circ$	295,71	18,15



aus der Retorte, Kühlerrohr und Vorlage durch den Wasserdampf nicht ausgetrieben waren, als die Wasserstoffentwicklung begann. Die in den 3 Versuchen gefundenen Quantitäten Methan sind so gering, dass sie als zweifelhaft angesehen werden müssen. Nach den angeführten Bestimmungen geben 100 gr. Papier beim Schmelzen mit Aetzkali 32 bis 30 Liter (bei 0° und 760 Millim. Druck) oder 2,9 bis 2,7 gr. Wasserstoffgas. Wird die Cellulose bei dieser Behandlung entsprechend der Gleichung:



umgewandelt zu Acetat und Formiat, so werden 100 gr. Cellulose 2,47 gr.  $\text{H}_2$  entwickeln müssen. Die Bildung flüchtiger Säuren von höherem Moleculargewicht wird die Wasserstoffentwicklung vermindern, die Umwandlung eines Theils der Ameisensäure zu Oxalsäure, welche nachgewiesen wurde, muss dagegen eine weitere Wasserstoffentwicklung, entsprechend der Gleichung:



veranlassen. Dieser Vorgang findet bei weiterer Steigerung der Temperatur über 240° mehr und mehr statt, geht aber langsam vor sich.

In die Modalitäten der nachgewiesenen Bildung von Protocatechusäure bei dem Schmelzen von Papier mit Aetzkali ist ein Einblick noch nicht zu gewinnen. Sie tritt unter den beschriebenen Verhältnissen constant ein, bleibt aber doch gering und es erscheint deshalb ihre Bildung als eine nebensächliche. Es verhält sich hier mit der Protocatechusäure ebenso wie mit ihrer Entstehung neben Brenzcatechin bei der Einwirkung von Aetzalkalien in wässriger Lösung auf solche Zuckerarten, die bei mässiger Erwärmung bereits Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Oxydul reduciren, wie Dextrose, Levulose, Galactose.

### Gährung von Holzgummi.

In einem bereits seit 2 Jahren fortgeführten, noch immer nicht beendeten Versuche, ebenso in einigen kürzeren Proben

ist die Gährung des nach Th. Thomsen's Vorschriften<sup>1)</sup> aus Buchenholz dargestellten Holzgummi untersucht, welche sich einstellt, wenn Flussschlamm in geschlossener Flasche auf diesen Körper in der erforderlichen Quantität von Wasser zertheilt bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Die gährende Mischung befindet sich von Anfang an in einer über dem Kautschukstopfen mit Quecksilber gegen die Atmosphère abgeschlossenen Flasche<sup>2)</sup>. Die Gährung stellte sich alsbald ein. Kohlensäure und wenig Methan wurden entwickelt, aber nach ein paar Monaten hörte die Gasentwicklung ganz auf. Die ersten drei aufgenommenen Gasportionen enthielten in je 100 Vol.:

	I.	II.	III.
CO <sub>2</sub>	42,884	64,70	53,87
CH <sub>4</sub>	8,834	22,43	26,05
N <sub>2</sub>	48,282	12,87	20,08

Da anzunehmen war, dass die Bildung freier Säure das Aufhören der Gährung veranlasst, die Spaltpilze aber nicht getödtet hätte, wurde 8,900 gr. CaCO<sub>3</sub> unmittelbar vorher auf 170<sup>o</sup> erhitzt, bei schnellem Oeffnen und wieder Schliessen der Flasche, Aufgiessen von Quecksilber eingebracht. Es entwickelte sich, wie eine angestellte Probe ergab, zunächst nur CO<sub>2</sub>. Seit dieser Zeit ist die Gährung jetzt über 1 Jahr im Gange und noch nicht beendet. Sechs Gasportionen sind seitdem aufgefangen und analysirt. Die letzten Portionen haben folgende Zusammensetzung gezeigt:

	IV.	V.	VI.	VII.
CO <sub>2</sub>	40,98	39,48	41,07	44,72
CH <sub>4</sub>	55,50	60,52	58,93	55,28
N <sub>2</sub>	3,52	—	—	—

Diese Gährung steigert und verlangsamt sich mit Erhebung und Erniedrigung der Temperatur, wie alle andern bis jetzt untersuchten Gährungen bei Abwesenheit von Sauerstoff. Sie schliesst sich in Hinsicht der gebildeten Producte

1) Journ. f. pract. Chem., N. F., Bd. 19. S. 146.

2) Vergl. die Anordnung derselben, diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 561, 1887.



denen der Essigsäure und der Cellulose auf das Nächste an. Dunkelgefärbte Producte werden dabei aus dem weissen Holzgummi nicht gebildet. Den Verlauf dieser Gährung bei Luftzutritt habe ich noch nicht untersucht. Die gummireichen Hölzer, z. B. Buchenholz, färben sich beim Liegen im Boden oder im Wasser dunkler als die gummiarmen Coniferenhölzer, mögen sie lange der Erweichung widerstehen, wie das Eichenholz, oder, wie das Buchenholz, schnell faulen. Aus dem geringeren oder höheren Gehalt an Gerbstoffen und deren Phlobaphenen lässt sich diese dunklere Färbung nicht erklären. Das durch Aetzalkalilauge dem Holze entzogene Gummi ist in Wasser nicht ganz unlöslich, während man doch nicht im Stande ist, dem Holze direct durch Wasser Gummi zu entziehen. Man könnte diesen Unterschied als Beweis ansehen, dass die Extraction des Holzgummi mittelst Alkalilauge als ein Verseifungsprocess aufzufassen sei. Jedenfalls habe ich mich überzeugt, dass Holzgummi aus Eichenholz noch extrahirt werden kann, welches Jahrhunderte oder Jahrtausende im Wasser und zwar dem Sauerstoff nicht unzugänglich verweilt hat<sup>1)</sup>.

Aus Fragmenten eines Pfahls aus Eichenholz, welcher Jahrhunderte lang im Wasser gestanden hatte, habe ich nach dem Verfahren von Th. Thomsen erhalten: Holzgummi 0,5770 gr. neben reiner Cellulose 2,8495 gr. und Ligninsäuren 1,0972 gr. Dies alte Holz enthielt also noch 12,76% von der Substanz, welche als Holzgummi extrahirt wurde. Das Lignin ist anzusehen als Aether, wahrscheinlich der Cellulose und der Ligninsäuren. Diese Ligninsäure-Celluloseäther sind ausserordentlich haltbar, können aber nahezu quantitativ gespalten werden. Herr Dr. G. Lange ist mit der Untersuchung derselben beschäftigt. Nach den bis jetzt erhaltenen Resultaten ist es nicht zweifelhaft, dass die abgespaltenen Ligninsäuren zur Bildung von Huminsäuren im Humus, Torf und Braunkohle sehr wesentlich beitragen.

1) Vergl. diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 403.

### III. Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Huminstoffe.

#### A. Gerbstoffrothe und Phlobaphene.

Werden wässrige Pflanzenauszüge, welche Gerbsäuren enthalten, auf kleines Volumen oder zum Syrup eingeeengt und dieser eingedickten Flüssigkeit viel Wasser zugesetzt, so trübt sich die Mischung und giebt einen röthlichbraunen Niederschlag. Nicht selten tritt derselbe schon beim Eindampfen der Flüssigkeit ein und dies geschieht wohl stets, wenn der wässrigen Lösung etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt war. Diese rothbraunen Niederschläge, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol theilweise oder ganz gelöst werden, ebenso in verdünnter Alkalilauge ganz oder grossentheils gelöst werden, haben den Namen «Gerbstoffrothe» erhalten.

Durch Extraction der Rinden von Bäumen, Sträuchern und ihren Wurzeln mit Alkohol werden braune gleichfalls in Wasser unlösliche, in Aetzkalkali lösliche Substanzen erhalten, welche von den Gerbstoffrothen sich nicht scharf unterscheiden lassen. Diese amorphen Körper sind von Stähelin und Hofstetter<sup>1)</sup> «Phlobaphene» genannt. Gerbstoffrothe oder Phlobaphene sind in geringerer oder grösserer Quantität fast in allen officinellen oder sonst verwendeten Pflanzenextracten enthalten und bewirken Trübung oder flockigen rothen bis braunen Niederschlag bei ihrer Lösung in Wasser.

Nach einigen vorausgegangenen Arbeiten, unter denen die von Stähelin und Hofstetter und eine solche von Hlasiwetz<sup>2)</sup> besondere Beachtung verdienen, wurde das Roth der Rinde von *Aesculus Hippocast.* im Vergleich mit der Gerbsäure derselben von Rochleder<sup>3)</sup> einer eingehenden analytischen Untersuchung unterworfen. Nach 9 Analysen der bei 100—118° getrockneten Substanz hat diese Gerbsäure

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 51, S. 63, 1844.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 79, S. 140.

3) Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wiss., November 1866; Chem. Centralblatt, 1867, S. 513.



die Zusammensetzung im Mittel: C 59,06, H 4,64, O 36,30%. Der rothe Körper, welcher durch Einwirkung von Salzsäure bei Siedetemperatur aus den wässrigen Gerbsäurelösungen erhalten wurde, zeigte verschiedene Zusammensetzung. Es wurden Körper erhalten, welche folgende Gruppen bildeten nach den analytischen Werthen, zu denen ihre Untersuchung führte.

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| 1. C 60,27—60,37% | 3. C 61,13—61,38% |
| H 4,60—4,69 »     | H 4,44—4,74 »     |
| O 35,13—34,94 »   | O 33,88—34,40 »   |
| 2. C 60,51—60,65% | 4. C 62,15—62,40% |
| H 4,27—4,74 »     | H 4,27—4,63 »     |
| O 34,68—35,16 »   | O 33,12—33,56 »   |
| 5. C 62,57—62,85% |                   |
| H 4,17—4,40 »     |                   |
| O 33,26—32,75 »   |                   |

Wenn hiernach die Zusammensetzung der Gerbsäure nach der Annahme von Rochleder ausgedrückt wird durch die Formel  $C_{26}H_{24}O_{12}$ , so sind die durch Erhitzen mit Salzsäure erhaltenen Körper:

- |   |   |
|---|---|
| 1. $C_{52}H_{46}O_{23}$                         | 2. $3(C_{26}H_{22}O_{11}) + C_{26}H_{24}O_{12}$ |
| 3. $C_{26}H_{22}O_{11}$                         | 4. $C_{26}H_{22}O_{11} + C_{26}H_{20}O_{10}$    |
| 5. $C_{26}H_{22}O_{11} + 3(C_{26}H_{20}O_{10})$ |   |

Die der Formel  $C_{26}H_{20}O_{10}$  entsprechenden Procentgehalte C 63,41, H 4,065 wurden bei keinem der dargestellten Stoffe gefunden. Mit Recht wurde aber das Trocknen der Substanzen bei höherer Temperatur als  $118^{\circ}$  vermieden.

Die Einwirkung der Salzsäure und somit die Entstehung dieser Gerbstoffrothe ist nicht auf eine Spaltung, sondern allein auf Wasserentziehung, wie schon Rochleder hervorhebt, zurückzuführen.

Seit dieser Zeit sind besonders von Hlasiwetz und seinen Schülern Pfaundler, Grabowski, Rembold und Malin diese Untersuchungen fortgesetzt und von denselben folgende procentische Zusammensetzungen gefunden, wobei jedoch zu beachten ist, dass das Trocknen der zur Analyse vorbereiteten Substanzen zum nicht geringen Theil bei zu

hoher Temperatur vorgenommen ist. Einige Analysen des Eichengerbstoffrothes und des Eichenphlobaphen, von Herrn Dr. G. Lange auf meinen Wunsch und zum Theil von mir ausgeführt, sind im folgenden Verzeichniss miteingereiht.

Gerbstoffderivat.	Trocken-temperatur.	Procentgehalt.		
		C	H	O
Eichenphlobaphen <sup>1)</sup> . . . . .	120 <sup>o</sup>	55,30	4,40	40,30
» » . . . . .	120 <sup>o</sup>	55,40	4,30	40,30
Eichenroth <sup>2)</sup> . . . . .	105 <sup>o</sup>	56,42	4,22	39,36
» » . . . . .	105 <sup>o</sup>	56,47	4,17	39,36
» » . . . . .	105 <sup>o</sup>	56,54	4,01	39,45
Eichenroth <sup>1)</sup> . . . . .	120 <sup>o</sup>	57,20	4,20 (4,5)	38,60 (38,30)
Chinaroth <sup>3)</sup> . . . . .	130—135 <sup>o</sup>	57,40	3,90	38,70
» » . . . . .	130—135 <sup>o</sup>	57,60	3,90	38,50
Eichenphlobaphen <sup>2)</sup> . . . . .	105 <sup>o</sup>	58,47	4,61	36,92
» » . . . . .	105 <sup>o</sup>	58,87	4,85	36,28
» » . . . . .	105 <sup>o</sup>	58,99	4,84	36,17
Eichenroth <sup>1)</sup> . . . . .	120 <sup>o</sup>	59,00	4,50 (4,20)	36,50 (36,80)
Chinaphlobaphen <sup>4)</sup> . . . . .	?	59,10	4,30	36,60
Maclurin (Moringersäure) <sup>5)</sup> . . . . .	130—140 <sup>o</sup>	59,36	4,13	36,51
» » . . . . .	130—140 <sup>o</sup>	59,25	4,18	36,57
Phlobaphen d. Rinde von Betula alba <sup>4)</sup> . . . . .	?	59,87	4,67	35,46
Phlobaphen d. Rinde von Pinus sylvestris <sup>4)</sup> . . . . .	?	59,98	4,44	35,58
Eichenphlobaphen <sup>6)</sup> . . . . .	108 <sup>o</sup>	59,86	4,47	35,67
» » . . . . .	108 <sup>o</sup>	59,93	4,12	35,95
Eichenroth <sup>6)</sup> . . . . .	108 <sup>o</sup>	59,79	4,40	35,81
» » . . . . .	108 <sup>o</sup>	60,08	3,94	35,98
» » . . . . .	108 <sup>o</sup>	60,19	4,22	35,59
Filixroth <sup>7)</sup> . . . . .	130 <sup>o</sup>	60,30	3,80	35,90

1) Grabowski, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 145, S. 1.

2) G. Lange u. F. Hoppe-Seyler, Analysen noch nicht publicirt.

3) Rembold, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 143, S. 272.

4) Stähelin u. Hofstetter, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 51, S. 63, 1844.

5) Hlasiwetz u. Pfaundler, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 127, S. 356.

6) Böttinger, Liebig's Ann., Bd. 202, S. 276.

7) Malin, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 143, S. 276.



Gerbstoffderivat.	Trocken-temperatur.	Procentgehalt.		
		C	H	O
Tormentillgerbstoff <sup>1)</sup> . . . . .	125°	60,70	4,70	34,60
» . . . . .	125°	60,80	4,60	34,60
Ratanhiaroth <sup>2)</sup> . . . . .	130°	60,80	4,20	35,00
Tormentillroth <sup>1)</sup> . . . . .	125°	61,20	4,30	34,50
Chinovaroth <sup>3)</sup> . . . . .	100°	61,01	5,08	33,91
» . . . . .	100°	61,10	5,08	33,82
» . . . . .	100°	61,32	5,26	33,42
Lignoin <sup>4)</sup> . . . . .	100°	61,85	5,17	32,98
Ratanhiaroth <sup>5)</sup> . . . . .	?	62,18	4,66	33,16
Phlobaphen von Betula alba <sup>6)</sup> . . . . .	?	62,37	4,35	33,28
Eichenphlobaphen <sup>6)</sup> . . . . .	?	62,47	4,31	33,22
» . . . . .	?	63,13	4,27	33,60
» . . . . .	?	63,00	4,39	32,61

Die sämtlichen in dieser Tabelle in Vergleich gestellten Gerbstoffderivate sind nicht krystallisierbar, nicht flüchtig, verlieren beim Trocknen über 120° neben Wasser Ameisensäure und CO<sub>2</sub>. Sie gehen Verbindungen ein mit Metallen, die durch CO<sub>2</sub> nicht zerlegt werden, aber diese Verbindungen haben wenig charakteristische Eigenschaften. Durch ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid erweisen diese Säuren, soweit sie darauf untersucht sind, dass sie Hydroxylgruppen enthalten, die in Essigäther umgewandelt werden können<sup>7)</sup>. Dass die von Stähelin und Hofstetter eingeführte Unterscheidung der Phlobaphene von den Gerbstoffrothen keine sichere Abgrenzung zulässt, ist wohl von allen Chemikern, die sich mit den Gerbstoffen nach ihnen beschäftigt haben, anerkannt.

1) Rembold, ebendas., Bd. 145, S. 5.

2) Grabowski, ebendas., Bd. 143, S. 274.

3) Hlasiwetz, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 79, S. 140.

4) O. Hesse, ebendas., Bd. 109, S. 341.

5) A. Raabe, Russische Zeitschr. f. Pharm., 1880, S. 577.

6) Stähelin u. Hofstetter, Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 51, S. 63, 1844.

7) Böttinger, a. a. O.

Auch die in verdünnten Aetzalkalilösungen nicht löslichen Gerbstoffrothe nehmen Alkali auf, halten es beim Auswaschen mit Wasser beharrlich fest und quellen dabei hoch auf. In Alkohol ist ein Theil der Gerbstoffrothe löslich, ein anderer nicht.

Den ersten Einblick in die chemische Structur dieser complicirten und leicht veränderlichen Verbindungen schien die Beobachtung von Rochleder, Hlasiwetz und seinen Schülern zu geben, dass beim Schmelzen mit dem 3- bis 5fachen Gewicht Aetzkali und etwas Wasser Protocatechusäure entweder allein oder neben Phloroglucin und andern Körpern erhalten wird.

Die Bildung von Phloroglucin bei dieser Behandlung ist bei manchen Gerbstoffrothen und Phlobaphenen, die diesen Körper zu liefern schienen, sehr zweifelhaft geworden. Grabowski giebt an, es aus Eichenroth erhalten zu haben, Böttinger konnte es nicht mit Sicherheit nachweisen; ich erhielt aus 50 gr. Eichenroth oder Phlobaphen beim Schmelzen mit Aetzkali kein Phloroglucin, aber ebenso wie Grabowski und Böttinger reichlich Protocatechusäure. Das übliche Schmelzen im Silbertiegel gestattet weder eine genaue Regulirung der Temperatur, noch quantitative Gewinnung der Producte, hierfür eignet sich allein das Schmelzen in der Glasretorte im Oelbade bei 240—250°, wie es oben bezüglich der Cellulose bereits beschrieben ist.

Aus 50 gr. Eichenrindephlobaphen wurden erhalten:

Protocatechusäure . . . . .	4,8847 gr.
Brenzcatechin etc. (durch $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung der Aetherlösung nicht entzogen). . . . .	1,1942 »
Essigsäures Barium . . . . .	4,8002 »

Dieses Acetat enthielt etwas Formiat, gab bei der Bestimmung des Bariumgehaltes 53,97% Ba statt des berechneten Gehaltes 53,725% Ba und reducirte Silbersalpeter beim Erhitzen alsbald. Oxalsäure wurde aus dem Aetherauszuge in grossen Krystallen erhalten, durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung der Aetherlösung entzogen, durch Zusatz von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und Ausschütteln mit Aether die Proto-



catechusäure ausgezogen, während das unzersetzte Natriumoxalat in der wässrigen Lösung blieb.

Neben den genannten Zersetzungsproducten wurde eine reichliche Quantität einer dunkelbraunen, in Wasser sehr wenig, in verdünnter Alkalilauge sehr leicht löslichen Säure erhalten, welche durch Salzsäure oder Schwefelsäure in voluminösen Flocken aus der alkalischen wässrigen Lösung gefällt wird und nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser in Alkohol, auch wenn er sehr wasserhaltig ist, leicht sich löst. Destillirt man den Alkohol auf dem Wasserbade ab, so bildet sich, wenn die Concentration bereits genügenden Grad erreicht hat, an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut und beim Erkalten der Lösung erstarrt dieselbe zu einer weichen Gallerte. Beim weitem Eindampfen wird die Haut sehr runzelig, platzt hier und da und die Masse trocknet langsam zu einer spröden, glänzenden, gut pulverisirbaren, aber recht hygroskopischen schwarzbraunen amorphen Substanz. Dieselbe wird als feines Pulver mehrmals mit Wasser und, nachdem sie wieder getrocknet ist, mit mehreren grösseren Portionen Aether stehen gelassen, oft umgeschüttelt, dann abfiltrirt. Der Aether färbt sich dabei röthlich gelb und hinterlässt beim Verdampfen eine leicht schmelzbare, krystallinische, in Alkohol oder Aether leicht lösliche Säure.

Die durch Waschen mit Wasser, dann mit Aether gut gereinigte schwarzbraune Substanz bei 105 bis 110° getrocknet ergab bei der einen Darstellung die Zusammensetzung:

- I. 0,1982 gr. Substanz gab 0,4744 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0766 gr. H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2186 » » » 0,5239 » » » 0,0850 » »

Von einer andern Darstellung ergaben:

- III. 0,1593 gr. Substanz 0,3790 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0578 gr. H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,1758 » » » 0,4167 » » » 0,0664 » »

Hieraus ergeben sich die Werthe:

	I.	II.	III.	IV.
C	65,30 %	65,41 %	64,88 %	64,64 %
H	4,29 »	4,32 »	4,08 »	4,19 »

Das zu dieser Aetzkalkschmelze benutzte Phlobaphenpräparat aus Eichenrinde, welches die Werthe I und II ergeben

hat, zeigte bei 105° getrocknet vor dem Schmelzen die Zusammensetzung:

V. 0,2249 gr. Substanz gab 0,4864 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0980 gr. H<sub>2</sub>O.

VI. 0,2256 » » » 0,4834 » » » 0,0936 » » »

VII. 0,2329 » » » 0,5028 » » » 0,1018 » » »

	V.	VI.	VII.
C	58,99%	58,47%	58,87%
H	4,84 »	4,61 »	4,85 »

Wird die beim Schmelzen mit Aetzkali erhaltene, durch Säure gefällte und in obiger Weise gereinigte amorphe braune Substanz nochmals mit Aetzkali geschmolzen, so erleidet sie eine Verminderung ihres Gewichts, es wird wieder Protocatechusäure, Ameisen-Essigsäure, Oxalsäure und die in Aether lösliche Säure gewonnen, aber der grösste Theil wird mit den unveränderten Eigenschaften wieder erhalten.

Nimmt man mit Rochleder und Grabowski an, dass in diesen Gerbstoff und Gerbstoffrothen Stoffe zu finden seien mit 26 Atomen Kohlenstoff im Molecul, so besitzt das Eichengerbstoffroth nach obigen Analysen V—VII die Zusammensetzung C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub> übereinstimmend mit dem Gerbstoff der Kastanienrinde, den Rochleder untersuchte, und dem Eichenroth von Grabowski. Die von Böttinger gefundenen Werthe zeigen 1% höhern Kohlenstoff- und geringern Wasserstoff-Gehalt.

	Kastaniengerbsäure Rochleder:	Eichenroth Grabowski:	Obige Analyse V-VII im Mittel:	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub> erfordert:
C	59,06%	59,0%	58,78%	59,09%
H	4,64 »	4,5 »	4,77 »	4,55 »

Die braune, durch Schmelzen des Eichenphlobaphen erhaltene amorphe Säure hat nach den obigen Analysen I und II Werthe ergeben, welche mit der empirischen Formel C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> ziemlich gut zusammenstimmen:

	Gefunden:	Berechnet:		
	Mittel von I u. II	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>
C	65,355%	65,55%	64,414%	65,82%
H	4,305 »	4,20 »	4,065 »	3,80 »

Diese braunen, amorphen, in Alkohol leicht löslichen, in Wasser quellenden aber darin nur wenig, in Aether gar nicht



löslichen Säuren, welche beim Schmelzen der Gerbstoffrothe und Phlobaphene, sowie der im Folgenden zu schildernden Huminsubstanzen mit Aetzkali neben Protocatechusäure etc. erhalten werden, will ich vorläufig, um öftere lange Auseinandersetzungen und Missverständnisse zu vermeiden, Hy-matomelansäuren nennen. Es wird sich weiter unten zeigen, in wie weit diese Säuren durch ihre Eigenschaften zu einer solchen Zusammenordnung in eine Gruppe berechtigen.

## B. Darstellung und Eigenschaften der Ulmin- und Huminsubstanzen.

### 1. Aus Kohlehydraten.

Wässrige Lösungen von Dextrose, Levulose, Milchzucker, Glycuronsäure färben sich braun beim Erhitzen und Abdampfen, wenn ihnen Säuren oder Aetzkalkalien zugesetzt sind. Die Bräunung mit Aetzkalkalien tritt nur ein, wenn Sauerstoff Zutritt hat, durch Säuren findet sie statt auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, selbst nach Zusatz reducirender Stoffe, wie Zinnchlorür. Die von Mulder<sup>1)</sup> ausgesprochene Meinung, dass der Sauerstoff bei der Einwirkung der Säuren auf diese Zuckerarten eine weitere Umsetzung, die Ueberführung seiner Ulminkörper in Huminsubstanzen, veranlasse, habe ich nicht bestätigt gefunden, wohl aber in Uebereinstimmung mit Mulder gefunden, dass bei dem Erhitzen der Zuckerarten mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure stets mindestens zwei braune Körper entstehen, von denen der eine in verdünnter Alkalilauge löslich ist, der andere nicht. Die in Alkalilauge löslichen Stoffe sind ausgesprochene Säuren, deren Metallverbindungen durch  $\text{CO}_2$  nicht zerlegt werden, die in Alkalilauge nicht löslichen Körper halten Alkali nach der Behandlung damit beim Auswaschen mit Wasser beharrlich fest und quellen damit zu einer schlüpfrigen Masse auf. Ob man die Säuren als Ulminsäure oder Huminsäure, die nicht gelösten braunen Körper als Ulmin oder Humin bezeichnen will, ist bedeutungslos. Mulder findet für das Ulmin

<sup>1)</sup> G. J. Mulder, Journ. f. pract. Chem., Bd. 21, S. 203 u. 321.

die Zusammensetzung  $C_{40}H_{32}O_{14}$ , für das Humin  $C_{40}H_{30}O_{15}$ , für die Ulminsäure  $C_{40}H_{28}O_{12}$  und für die Huminsäure  $C_{40}H_{24}O_{12}$  und sagt, dass durch Kochen mit starker Säure bei Luftzutritt Ulmin in Humin und Ulminsäure in Huminsäure übergeführt würden und bei dieser Umwandlung die Farbe der Verbindungen in ein dunkleres Braun übergehe.

Conrad und Gutzeit<sup>1)</sup> haben vor Kurzem eine Anzahl solcher Huminsubstanzen analysirt, welche sie bei dem Erhitzen von Rohrzucker mit 5- bis 10procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten hatten. Sie fanden wechselnde Zusammensetzung, C 62,3 bis 66,5%, H 3,7 bis 4,6%. Eine Trennung der in Alkali löslichen Säuren von den Huminkörpern geben sie nicht an. Nach den obigen Formeln von Mulder würde das Ulmin C 68,57 und H 4,00%, die Ulminsäure C 65,2 und H 4,35%, das Humin C 68,96, H 3,45% und die Huminsäure C 64,00 und H 4,00% enthalten müssen. Diese Werthe stimmen mit Conrad und Gutzeit's Analysen nicht überein, aber Mulder hat das Trocknen der für seine Analysen vorbereiteten Stoffe bei zu hoher Temperatur vorgenommen; während Conrad und Gutzeit nur wenige Grade über 100° als Trockentemperatur verwendete. Bei Temperaturen über 118° verlieren diese Stoffe nicht allein Wasser, sondern auch CO<sub>2</sub> und Ameisensäure.

Nach einigen Vorversuchen habe ich theils auf dem Wasserbade, theils über freiem Feuer bis zum Sieden erhitzt Rohrzucker behandelt in Lösungen mit 5, andere mit 10 und in einer grössern Portion 1 Kilo Rohrzucker mit 4 Liter Salzsäure mit 22,5% ClH. Diese letzte Portion wurde 24 Stunden mit Rückflussrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Abkühlung wurde filtrirt, der Niederschlag mit viel Wasser gewaschen. Die braunen Filtrate wurden vereinigt bis auf  $\frac{1}{3}$  Vol. abdestillirt, der hierbei gebildete Niederschlag gut ausgewaschen und mit obigem Niederschlage der Huminsubstanzen vereinigt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit nahm Aether beim

<sup>1)</sup> Conrad u. Gutzeit, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XIX, S. 2844.



Zusammenschütteln eine reichliche Quantität Lävulinsäure auf. Aus dem Destillate wurde durch nochmalige Destillation mit Bariumcarbonat Furfurol, und aus dem Rückstande nach Ausfällen des Barium mit Schwefelsäure und Destillation u. s. w. die freien fetten Säuren gewonnen.

Der Niederschlag der Huminsubstanzen mit verdünnter Natronlauge behandelt und mit Wasser anhaltend gewaschen gab einen schleimig gequollenen ungelösten Theil, der nach Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser und gutem Auswaschen mit Wasser getrocknet ein in Alkohol, sowie in Aether unlösliches, braunes, staubendes Pulver darstellte, welches auf Platinblech erhitzt mit lebhaftem Leuchten ohne sich zu blähen oder zu schmelzen verglimmte.

Die bei obiger Darstellung von dem nicht gelösten Humin abfiltrirte braune Lösung in verdünnter Natronlauge wurde mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gebracht. Er schien sich zunächst im Alkohol zu lösen, schied aber bald harzige Tropfen oder weiche Massen aus, welche die Filterporen bald vollständig verstopften. Es wurde deshalb auf die Filtration verzichtet und die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand getrocknet, pulverisirt, noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen, dann mit Aetherportionen stehen gelassen, filtrirt und gewaschen. Diese soweit gereinigte Substanz löste sich in verdünnter Natronlauge nicht wieder vollkommen auf, sondern liess ein Humin in nicht geringer Quantität ungelöst zurück. Es ist nicht ersichtlich, ob dies Humin beim Abdampfen der Lösung der Huminsäure erst gebildet, oder bereits früher vorhanden war, aber in der Alkalilösung fein suspendirt das Filter durchwandert hatte. Aus 1 Kilo Rohrzucker wurden nach dem beschriebenen Verfahren erhalten:

Humin . . . . .	170,0 gr.
Huminsäure . . . . .	63,325 gr.

Beide waren lufttrocken, sonach ohne Zweifel noch ziemlich wasserhaltig. Die Analysen ergaben die folgende Zusammensetzung der bei 105° getrockneten Substanzen:

## 1. Humin.

VIII. 0,1314 gr. Substanz gab 0,3072 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0546 gr. H<sub>2</sub>O.  
 IX. 0,1300 » » » 0,3053 » » » 0,0542 » » »

## 2. Huminsäure.

X. 0,1469 gr. Substanz gab 0,3462 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0616 gr. H<sub>2</sub>O.  
 XI. 0,1570 » » » 0,3715 » » » 0,0680 » » »

Diese Werthe ergeben die Zusammensetzung:

	VIII.	IX.	Mittel:
für Humin:	C 63,75%	64,01%	C 63,88%
	H 4,64 »	4,63 »	H 4,64 »
	X.	XI.	Mittel:
für Huminsäure:	C 64,26%	64,52%	C 64,39%
	H 4,68 »	4,77 »	H 4,73 »

Von diesem Humin wurden 60 gr. mit 300 gr. Aetzkali und ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser in der Retorte im Oelbade erhitzt und nach Abdestilliren des Wassers allmählig bis 245° gesteigert. Die ganze Behandlung war die gleiche, wie sie oben bereits bezüglich der Cellulose und des Eichenphlobaphen beschrieben ist. 24,7 gr. des Humin wurden ungelöst wieder erhalten, daneben 23,855 gr. einer selbst in sehr verdünntem Alkohol leicht löslichen Hymatomelansäure, 0,801 gr. braun gefärbter Protocatechusäure, 0,1173 gr. Brenzcatechin und 3,4655 gr. Bariumsalz fetter Säuren. Die fetten Säuren waren bei Weitem nicht vollständig abdestillirt. Ausserdem fand sich im Aetherextract eine nicht bestimmte Quantität Oxalsäure.

In einem andern Versuche mit Humin aus Rohrzucker, durch Einwirkung von 10procentiger Salzsäure auf siedendem Wasserbade gewonnen, wurden durch Schmelzen mit Aetzkali in der beschriebenen Weise erhalten aus 29,490 gr. Humin (von dem 7,925 gr. unverändert wieder gewonnen sind) 0,2402 gr. Protocatechusäure neben 0,0494 gr. Brenzcatechin und 2,2774 gr. Bariumsalz fetter flüchtiger Säure. Dies Bariumsalz gab mit Silbersalpeter reducirtes Silber; 0,5104 gr. des bei 140° getrockneten Bariumsalzes gab 0,4720 gr. BaSO<sub>4</sub>, enthielt sonach 54,38% Barium, entsprechend einer Mischung von Acetat mit wenig Formiat. Die aus dem Aetherextract schön auskrystallisirte Oxalsäure wurde nicht bestimmt.



Die aus dem Rohrzucker nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Huminsäure wurde gleichfalls mit dem fünffachen Gewicht Aetzkali in der oben geschilderten Weise geschmolzen, bis bei 240—245° kein Gas mehr entwich. Nach dem Erkalten in Wasser unter Ansäuern mit Schwefelsäure gelöst wurde ein brauner Niederschlag erhalten, welcher nur theilweise in verdünnter Natronlauge sich löste. Die zurückbleibende Huminsubstanz zeigte vom Humin keine Verschiedenheit. Aus der alkalischen Lösung wurde dann Hymatomelansäure erhalten, die sich leicht in Alkohol löste und in allen Reactionen mit der aus Humin gewonnenen Hymatomelansäure übereinstimmte. Durch Behandlung mit zahlreichen Portionen Aether wurde die fein pulverisirte Säure ebenso wie die Hymatomelansäure des Eichenphlobaphens und des Rohrzuckerhumin von einer krystallisirbaren, in Aether leicht löslichen Säure befreit, welche sehr wenig gefärbt oder im reinen Zustand farblos sein wird, aber noch nicht näher untersucht ist. Die Zusammensetzung der Hymatomelansäure wurde durch folgende 3 Analysen untersucht:

XII. 0,1620 gr. bei 105° getrocknete Substanz gab 0,3891 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0684 gr. H<sub>2</sub>O.

XIII. 0,1510 gr. bei 105° trockne Substanz gab 0,3635 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0640 gr. H<sub>2</sub>O.

Aus Huminsäure:

XIV. 0,2143 gr. bei 105° trockne Substanz lieferte 0,5138 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0815 gr. H<sub>2</sub>O.

	Aus Humin:		Aus Huminsäure:
	XII.	XIII.	XIV.
C	65,45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	65,65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	65,37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H	4,69 >	4,70 >	4,22 >

Neben den erwähnten Säuren wurden auf 50 gr. lufttrockner Huminsäure (aus Rohrzucker) erhalten 0,3948 gr. noch ziemlich unreine Protocatechusäure und 0,8106 gr. bei 140° trockner essigsaurer Baryt, zugleich eine nicht näher bestimmte Quantität Oxalsäure.

Aus Glyceuronsäure war von Herrn Dr. Thierfelder durch mässig verdünnte Salzsäure auf dem Wasserbade, z. Th. auch auf freiem Feuer Huminsubstanz erhalten,

die ungefähr zur Hälfte in sehr verdünnter Kalilauge gelöst wurde, während der nicht gelöste Rest nur aufquoll und reichlich Kalium zurückhielt, auch bei sehr anhaltendem Waschen mit Wasser.

Die gelöste Huminsäure wurde durch starkes Ansäuern mit Salzsäure gefällt, gut mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, filtrirt. Die Alkohollösung wurde verdunstet, der Rückstand fein pulverisirt und erst mit Wasser, dann nach dem Trocknen mit Aether oftmals ausgezogen.

Das Humin wurde gleichfalls mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgelaugt, dann getrocknet.

1,2237 gr. lufttrockne Huminsäure aus Glycuronsäure erhalten verlor im trocknen Luftstrome im Wasserbad bei  $100^{\circ}$  0,0785 gr. Wasser. Beim weitem Trocknen über  $115^{\circ}$  hinaus zeigte sich kein weiterer Gewichtsverlust, dagegen wurde beim Erhitzen bis  $125^{\circ}$  im trocknen Luftstrome neben Wasser auch  $\text{CO}_2$  ausgetrieben. 1,1452 gr. bei  $105^{\circ}$  trockne Huminsäure verlor bis  $125^{\circ}$  erhitzt 0,0068 gr. und Barytwasser wurde durch die fortgeführte  $\text{CO}_2$  getrübt. Bei den Analysen wurden folgende Werthe erhalten:

- XV. 0,2306 gr. bei  $112^{\circ}$  trockne Huminsäure gab 0,5160 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0911 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 XVI. 0,2591 gr. bei  $116^{\circ}$  trockne Huminsäure gab 0,5748 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0936 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 XVII. 0,2670 gr. bei  $118^{\circ}$  trockne Huminsäure gab 0,5913 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0955 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 XVIII. 0,1381 gr. bei  $110^{\circ}$  trocknes Humin gab 0,3071 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0510 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Humin:	Huminsäure:			
	XVIII.	XV.	XVI.	XVII.	Mittel:
C	60,64%	61,03%	60,50%	60,40%	60,64%
H	4,10 »	4,39 »	4,01 »	3,98 »	4,13 »

Es wurden 6,5859 gr. lufttrockne Huminsäure aus Glycuronsäure mit der 10fachen Menge Aetzkali geschmolzen bis  $240^{\circ}$  erhitzt im Oelbade. Nach der früher beschriebenen Behandlung der erkalteten Schmelze wurden erhalten Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und 0,036 gr. mit Thierkohle gereinigte Protocatechusäure.



Nach dem Ausschütteln mit wässriger Sodalösung gab die Aetherlösung beim Verdunsten einen in kaltem Wasser schwer, in Alkohol viel leichter löslichen Rückstand in feinen goldgelben Nadeln. Die wässrige Lösung derselben wurde durch Natronlauge gebräunt, gab mit Silbersalpeter schnell reducirtes Silber, mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung, die mit 1 Tropfen Natriumcarbonatlösung purpurroth wurde, mit Eisenvitriol blaugrüne Färbung. Die goldgelben Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisirt, eine Probe davon im trocknen Probirrohr erhitzt schmolz und es sublimirten goldgelbe Nadeln, die mit schwefeliger Säure kein Chinhydron gaben. Auch der Schmelzpunkt war viel höher als der des Chinon. Die Quantität der Krystalle reichte zu weiteren Untersuchungen nicht hin.

Die erhaltene Hymatomelansäure (lufttrocken 5,5 gr.) wurde nochmals mit dem 5fachen Gewicht Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen. Ueber  $220^{\circ}$  entwickelte sich fast kein Gas. Aus der angesäuerten Lösung der Schmelze wurde eine geringe Quantität von Essigsäure und Ameisensäure erhalten und durch Ausschütteln mit Aether ein Gemisch von mehreren Stoffen, unter denen sich etwas Protocatechusäure fand neben einer Säure, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung annahm, mit Eisenvitriol sich blau färbte. Nach Entfernung dieser Säuren aus der Aetherlösung durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung wurde beim Verdunsten des Aethers eine Substanz in geringer Menge gefunden, welche in Wasser gelöst mit Eisenchlorid purpurrothe Färbung gab, die durch Natriumcarbonat in ein schmutziges Braun umgewandelt wurde.

Auch das Humin der Glycuronsäure wurde mit der 5fachen Quantität Aetzkali geschmolzen und die Schmelze in der beschriebenen Weise behandelt. Aus 13,444 gr. lufttrocknem Humin sind erhalten noch ungereinigte Protocatechusäure 0,3860 gr., aus welcher nach einmaliger Reinigung ein Barytsalz gewonnen wurde, von dem 0,3984 gr. bei  $120^{\circ}$  getrocknetes Salz 0,2064 gr.  $\text{BaSO}_4$  entsprechend einem Gehalte von  $30,47\%$  Ba gab (berechnet  $30,92\%$  Ba). Aus dem Destil-

late wurde ein Bariumsalz dargestellt, 0,5342 gr. im Gewicht, welches fast ganz aus Bariumacetat bestand. Oxalsäure fand sich im Aetherextract. Aus der Aetherlösung wurde nach Abtrennung der Protocatechusäure und der Oxalsäure mittelst wässriger Natriumcarbonatlösung, beim Abdestilliren des Aethers und Verdunstung des Rückstandes derselbe Körper in gelblichen Krystallnadeln erhalten, der auch aus der Schmelze der Huminsäure der Glycuronsäure, wie oben geschildert, gewonnen war. Die Krystalle wurden mit etwas Wasser gereinigt. Die wässrige abfiltrirte Flüssigkeit enthielt etwas Brenzcatechin.

Die aus der Huminsäure und dem Humin der Glycuronsäure gewonnenen Hymatomelansäuren gaben folgende analytische Werthe:

1. Aus Humin gewonnen:

XIX. 0,1865 gr. Substanz bei 105° trocken giebt 0,4437 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0733 gr. H<sub>2</sub>O.

2. Aus Huminsäure gewonnen:

XX. 0,1672 gr. Substanz bei 105° trocken giebt 0,3600 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0563 gr. H<sub>2</sub>O.

XXI. 0,1494 gr. Substanz bei 105° trocken giebt 0,3225 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0476 gr. H<sub>2</sub>O.

	Aus Humin:	Aus Huminsäure:	
	XIX.	XX.	XXI.
C	64,87%	58,76%	58,83%
H	4,34 »	3,73 »	3,54 »

## 2. Darstellung und Eigenschaften der Huminsubstanzen aus Phenolen.

Zahlreiche Benzolderivate haben bekanntlich die Eigenschaft, an der Luft sich allmählig zu bräunen und sich in amorphe braune, in Aetzkalilauge lösliche Körper zu verwandeln. Die meisten, die sich so verhalten, sind Hydroxylverbindungen, andere werden alsbald verändert zu Huminstoffen, wenn sie einer Oxydation verfallen und dabei zunächst wohl auch in Hydroxylverbindungen verwandelt werden. Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung dieser stets unter Sauerstoffaufnahme gebildeten amorphen Körper ist nichts



Näheres bekannt, obwohl die Bildung derselben sehr vielfach beobachtet ist. Ich habe zunächst nur die Körper untersucht, welche aus Pyrogallol und aus Protocatechusäure bei Gegenwart von Ammoniak und atm. Luft sich bilden.

20 gr. Protocatechusäure mit Aetzammoniak stark alkalisch gemacht in wässriger Lösung stand im lose mit Papier bedecktem Glasgefäss unter häufigem Umschütteln vom 11. Juni 1887 bis 2. Januar 1888, also fast 7 Monate, an der Luft. Die Flüssigkeit wurde dann mit ClH übersättigt und filtrirt. Die abfiltrirte braunrothe Flüssigkeit enthielt 5,6902 gr. unveränderte, bei 100° getrocknete Protocatechusäure und 6,292 gr. eines krystallinischen, in Wasser schwer löslichen farblosen Umwandlungsproductes, das vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Der auf dem Filter gesammelte braune Niederschlag, welcher durch Uebersättigen mit ClH gebildet war, wurde mit Wasser gewaschen, dann mit etwas Natronlauge und Wasser wieder gelöst, mit ClH abermals gefällt und sorgfältig mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaction verschwunden war. Dieser Niederschlag sollte in schwachem Alkohol gelöst werden, da er sich aber in demselben nur theilweise löste, so wurde er mit einigen Tropfen Natronlauge und Wasser zur Lösung gebracht, filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der 4,009 gr. betragende Rückstand mit 20 gr. Aetzkali und ein wenig Wasser bis 240° in der Retorte im Oelbade geschmolzen und die Schmelze in der oben mehrfach beschriebenen Weise behandelt. Die während des Schmelzens mit Aetzkali in die Vorlage übergegangene stark alkalische Flüssigkeit wurde nochmals destillirt und die im Destillate enthaltenen Basen mit Platinchlorid gefällt. 0,4538 gr. des trocknen Platindoppelsalzes gab 0,195 gr. Pt oder 43,10%. Dies Doppelsalz bestand sonach fast ganz aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ .

Die aus der Kalischmelze durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Hymatomelansäure wurde nach Waschen mit Wasser in sehr verdünnter Natronlauge wieder gelöst, mit ClH darauf abgeschieden, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, dann in verdünntem Alkohol gelöst (sie löste

sich leicht), der Alkohol abdestillirt, der Rückstand auf dem Wasserbade getrocknet, gepulvert, zuerst noch mit Wasser, darauf mit Aether gut gewaschen und dann getrocknet. Die erhaltene Säure wog nur 0,6752 gr. Durch die Unvollständigkeit der Ausfällungen und geringe Löslichkeit in Wasser war durch die angegebene Behandlung sehr viel Substanz verloren gegangen. Für die bei 105° getrocknete Substanz wurden folgende analytische Werthe erhalten:

XXIII. 0,1076 gr. Substanz gab 0,2258 gr. CO<sub>2</sub>. Die Wasserbestimmung ging verloren.

XXIV. 0,1434 gr. Substanz gab 0,2992 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0408 gr. H<sub>2</sub>O.

XXV. 0,1445 » » » 0,3042 » » » 0,0413 » » »

Hieraus ergeben sich die procentischen Werthe:

	XXIII.	XXIV.	XXV.	Mittel:
C	57,24%	57,41%	56,97%	57,20%
H	— »	3,15 »	3,17 »	3,16 »

Bei der Behandlung der sauren wässrigen Lösung der Kalischmelze (nach Abscheidung der Hymatomelansäure) durch Ausschütteln mit Aether ging in denselben ausser einer in Wasser unlöslichen harzigen braunen Substanz relativ viel regenerirte Protocatechusäure in Lösung über, deren Identität durch die vortrefflich gelingenden Reactionen, die Krystallisation und die Spaltung in der Hitze in CO<sub>2</sub> und Brenzcatechin festgestellt wurde. Im sauren wässrigen Destillate wurde durch Barytwasser etwas flüchtige Säure gebunden, die nach Krystallisation, Verhalten gegen AgNO<sub>3</sub> u. s. w. Essigsäure und Ameisensäure war. Die Quantität war gering.

In einem Versuche wurde auch 3,546 gr. lufttrockner, entsprechend 3,175 gr. bei 110° trockner, Protocatechusäure mit 2,9530 gr. CaCO<sub>3</sub> in 150 cbcm. Wasser gebracht und in Erlenmeyer'scher Flasche lose bedeckt unter öfterem Umschütteln 5 Monate stehen gelassen. Die Flüssigkeit und der Niederschlag der überschüssigen Kreide färbten sich bald braun. Als dann der braune kalkreiche Niederschlag abfiltrirt war, wurde aus dem angesäuerten Filtrat 2,4224 gr. Protocatechusäure, bei 110° trocken, durch Ausschütteln mit Aether unverändert wieder gewonnen. 0,7 gr. Protocatechusäure



wurde vermisst und 0,1 gr. Huminsäure wurde gefunden. Beim Schmelzen dieser geringen Huminsäurequantität mit Aetzkali wurde Protocatechusäure nicht nachweisbar erhalten. Der in üblicher Weise erhaltene Aetherauszug nach Ansäuern enthielt eine Substanz, die sich mit Natronlauge roth färbte und auch mit Eisenchlorid rothe Färbung gab.

50 gr. Pyrogallol wurden in Wasser gelöst und mit 50 cbcm. concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit in eine Flasche mit weiter Mündung gebracht, mit Wasser die Mischung auf 500 cbcm. gebracht und lose mit Papier bedeckt, öfter umgeschüttelt, bei warmer Sommertemperatur über 1 Monat stehen gelassen, dann mit ClH angesäuert, der braune reichliche Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gut anhaltend ausgewaschen. Durch Behandlung mit Alkohol wurde von dem Niederschlag nur wenig gelöst. Der nicht gelöste Theil wurde mit Hülfe von etwas Natronlauge in Wasser wieder gelöst, abermals mit ClH gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr hellgelb, sondern schwarzbraun gefärbt war. Diese letzten Filtrate gaben ebenso wie Lösungen der Huminsäuren aus Rohrzucker, Glycuronsäure, Phlobaphenen u. s. w. auf Zusatz von ClH oder ClNa flockige braune Niederschläge, während die Lösung nur eine hellgelbe Färbung behielt. Der ganze Niederschlag wurde dann feucht vom Filter genommen, in einer Schale auf dem Wasserbade getrocknet, fein zerrieben, mehrmals wieder mit Wasser und nach abermaligem Trocknen mit mehreren grossen Portionen Aether extrahirt und gewaschen. Die so vorbereitete Huminsäure, 14,85 gr., wurde mit dem 5fachen Gewicht Aetzkali und ebenso viel Wasser geschmolzen und dabei bis  $245^{\circ}$  erhitzt einige Zeit erhalten. In derselben Weise wurde der in Alkohol lösliche Theil der Huminsäure aus Pyrogallol und  $\text{NH}_3$ , im Ganzen 4,546 gr. an Gewicht, behandelt. Bei diesem Schmelzen destillirte mit dem Wasser eine sehr reichliche Quantität Ammoniak über.

Aus der angesäuerten Lösung wurde nach dem Abfiltriren der Hymatomelansäure durch Destillation eine geringe Menge

flüchtiger fetter Säure und durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether in demselben Oxalsäure in geringer Menge, etwas Pyrogallol und Protocatechusäure aufgenommen. Es wurde im Ganzen 0,5242 gr. bei 123° trocknes Bariumsalz der Protocatechusäure gewonnen, aber dasselbe war noch mit einer andern Säure verunreinigt, die nicht davon abgetrennt werden konnte. Es wurden nach mehreren Versuchen zur Reinigung statt 30,92% Ba gefunden 34,1% und selbst noch mehr.

Die Hymatomelansäure sah sehr dunkelbraun, fast schwarz aus und löste sich nicht sehr bereitwillig in Alkohol, durch die Löslichkeit in Wasser ging bei der Darstellung und Reinigung nicht wenig von ihr durch Auswaschen verloren. Die gut mit Wasser und Aether nach dem Trocknen gewaschene Hymatomelansäure ergab die folgenden analytischen Resultate:

XXVI. 0,1440 gr. Substanz bei 105° trocken gab 0,3012 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0485 gr. H<sub>2</sub>O.

XXVII. 0,1972 gr. Substanz bei 105° trocken gab 0,4148 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0623 gr. H<sub>2</sub>O.

	XXVI.	XXVII.
C	57,04%	57,44%
H	3,74 »	3,50 »

### 3. Darstellung und Eigenschaften von Huminsubstanzen aus abgestorbenen Pflanzentheilen.

#### 1. Aus *Corypha australis*.

Wedel von *Corypha australis*, die erst vor Kurzem abgestorben waren, wurden nach Abtrennung der harten Stiele zerschnitten und erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit sehr verdünnter Aetznatronlösung ausgezogen. Der Wasserauszug enthielt eisengrünenden Gerbstoff, der beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether nicht in diesen überging, also nicht Protocatechusäure sein konnte. Beim Verdunsten des Wasserauszugs blieb ein Phlobaphen zurück von hellrother Farbe, das sich in Alkohol gut löste, auch der Alkoholauszug enthielt ein solches, besonders reichlich aber das alkalische Extract. Bei dem Schmelzen der braunen oder rothen Phlobaphene mit Aetzkali wurde relativ sehr reichlich



Protocatechusäure neben Pyrogallol und etwas von fetten flüchtigen Säuren gebildet, und zwar wurde Ameisensäure und Essigsäure nachgewiesen.

## 2. Aus Nadeln von *Pinus Strobus excelsa*.

In gleicher Weise wurden aus abgestorbenen, vom Baume sich gerade ablösenden Nadeln der Weymuthskiefer Phlobaphen oder Huminsäure durch verdünnte Aetznatronlösung aufgelöst, mit  $\text{ClH}$  gefällt, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol gelöst, filtrirt, verdunstet und der Rückstand nach Waschen mit Wasser und Aether mit Aetzkali geschmolzen; die Behandlung der Schmelze, wie oben angegeben, ergab reichliche Hymatomelansäure, in Alkohol leicht löslich, die braune abfiltrirte Lösung bis auf die Hälfte abdestillirt lieferte im Destillat fette flüchtige Säuren, deren Bariumverbindung dargestellt wurde, und 0,3121 gr. noch etwas brauner Protocatechusäure (alle Reactionen gaben unzweifelhafte Resultate) aus 2,323 gr. lufttrockner Huminsäure.

Es wurden noch von Farnen und von mehreren Dicotylen die frisch abgestorbenen braunen Wedel und Blätter in der gleichen Weise untersucht und stets mit dem gleichen Resultate. Sehr reichlich und leicht krystallinisch darstellbar wurden Protocatechusäure und Brenzcatechin aus Huminsäure von abgestorbenen Blättern von *Ficus elastica* erhalten neben Hymatomelansäure von den beschriebenen Eigenschaften.

## 4. Huminsubstanzen aus Furfurol.

Gesättigte wässrige Lösung von Furfurol, ebenso verdünntere Lösungen, mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt, geben bald Abscheidung fast schwarzer Niederschläge als feines Pulver und Häutchen an der Oberfläche. Die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft scheint bei der Bildung dieser schwarzen Abscheidungen mitzuwirken. Dieser schwarze Niederschlag gut mit Wasser, dann mit Aether gereinigt, löst sich in verdünnter Natronlauge unter Aufquellen nur zum geringern Theil. Die Lösung abfiltrirt giebt ein braunes Filtrat, welches mit Salzsäure gefällt einen Nieder-

schlag giebt, der mit Wasser gut gewaschen sich in Alkohol leicht löst. Der nicht gelöste Körper erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet bildet ein schwarzbraunes staubendes Pulver, welches sich schwer mit Wasser benetzt. Bei dem Schmelzen von 9,3 gr. der lufttrocknen Substanz mit 50 gr. Aetzkali und etwas Wasser (Erhitzung längere Zeit zwischen 240—250°) ging nur ein Theil der Substanz in eine Hymatomelansäure über, daneben wurde eine aus der angesäuerten Lösung der Schmelze in Aether beim Ausschütteln übergehende Säure beim Abdestilliren des Aethers in schönen Krystallen, aber weder Protocatechusäure noch Brenzcatechin und nur Spuren von Oxalsäure erhalten. Die Säure kann erst nach Gewinnung reichlicheren Materials untersucht werden. Eine vorläufige Bariumbestimmung im Barytsalze derselben gab den Gehalt des brenzschleimsauren Barium.

#### 5. Verhalten der Azulmsäure.

Azulmsäure geruchlos aber frisch gebildet aus starker Blausäure, wurde mit sehr verdünnter Natronlauge zusammengerieben und filtrirt, der ungelöst gebliebene Rückstand mit Wasser oftmals gewaschen. Es hatte sich ein bedeutender Theil zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst, dieselbe wurde durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gefällt, der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen. Er besitzt braune Farbe und bildet voluminöse Massen, die langsam trocknen, den Huminsäuren aus Zucker u. s. w. sehr ähnlich, nur sehr wenig in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, etwas löslich in Wasser sind. Die getrocknete Substanz wurde ebenso wie der in Aetzkali nicht lösliche Theil der Azulmsäure mit der 5fachen Quantität Aetzkali und etwas Wasser auf 240—250° erhitzt im Oelbade, bis die Gasentwicklung nahezu beendet war. Als die erkaltete Schmelze mit Wasser und Schwefelsäure im geringen Ueberschuss versetzt war, fiel der intensive Blausäuregeruch auf. Die von dem voluminösen braunen Niederschlag abfiltrirte gelbe Flüssigkeit gab mit Ferrosulfat, Natronlauge und Salzsäure nicht wenig Berlinerblau. Es war also beim Schmelzen der Azulm-



huminsäure und ebenso des Humin Cyankalium entstanden, obwohl zugleich sehr reichlich Ammoniak in die Vorlage überging. Das nach dem Lösen und Ansäuern der erkalteten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure bei der Filtration erhaltene zunächst gelbe Filtrat verdunkelte sich allmählig und wurde in wenigen Stunden fast schwarz, es schieden sich zugleich blaue Flocken aus, die abfiltrirt das Filter blau färbten, sich nicht aus dem Filter wieder herauswaschen liessen und mit Aetzkalilauge behandelt ihre blaue Farbe nicht änderten. Die Quantität dieses blauen Farbstoffs war zu gering zu einer eingehendern Untersuchung. Durch Ausschütteln mit mehreren Portionen Aether wurde keine Protocatechusäure erhalten, auch kein Brenzcatechin. Bei der Destillation des wässrigen Filtrats war etwas Essigsäure und Ameisensäure erhalten, deren Barytsalz untersucht wurde. Die Hymatomelansäuren waren in Alkohol unlöslich.

Die Azulmsäure ist sonach nicht als eine Huminsubstanz in der Weise anzusehen, wie die aus Gerbstoffen, Kohlehydraten, Protocatechusäure, Pyrogallol u. s. w. erhaltenen braunen Körper.

#### 6. Huminsubstanzen aus Torf und Braunkohle.

Die Huminsubstanzen im Humus der Acker-, Wald-, Wiesen- und Gartenböden, sowie im Torf und in der Braunkohle stehen mehr oder weniger in Verbindung mit Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan, Ammoniak; vielleicht nehmen auch Kalium und Natrium in geringem Maasse hier und da an diesen Verbindungen Theil, doch, wenn überhaupt, nur als sehr saure Salze, wie es auch mit dem Ammoniak der Fall ist. Um Humin und Huminsubstanzen aus ihnen zu erhalten, ist es zweckmässig, die fein gepulverten Substanzen zunächst mit 2- bis höchstens 5procentiger Salzsäure einige Zeit, ohne zu erwärmen, stehen zu lassen, dann abzufiltriren und oftmals mit Wasser auszuwaschen, ehe durch verdünnte Natronlauge die Huminsäure gelöst wird. Sowie bei den Huminstoffen der Gerbstoffe und der Kohlehydrate, ist auch hier das schleimige Aufquellen des Humin für die Trennung der Huminsäure recht hinderlich, indem hierdurch

das Auswaschen erschwert und die Filtrationen sehr verlangsamt werden.

Guter schwerer Torf und gute Braunkohle bestehen aus Humin und Huminsäure zum sehr grossen Theil. Braunkohlen enthalten oft sehr reichlich einen feinen Thonschlamm, der die Filtration sehr erschwert.

In die alkalische Lösung der Huminsäure geht auch etwas Humin über, vielleicht nur in sehr feiner Zertheilung und schleimig gequellt die Filterporen durchwandernd. Fällt man dann die filtrirte Lösung durch Salzsäure, wäscht aus, trocknet und löst wieder in verdünnter Lauge, so bleibt etwas Humin ungelöst. Nach genügend lange fortgesetztem Auswaschen der mit Salzsäure gefällten Huminsäure mit Wasser löst sich die feuchte gallertige Huminsäure in Alkohol stets zum grösseren oder geringeren Theil. Sie enthält wohl immer etwas Stickstoff und ist nach dem Trocknen anhaltend mit Aether zu waschen, da derselbe eine nicht geringe Quantität einer krystallisirbaren, in wässriger Alkalilauge löslichen farblosen oder hellgelben Substanz entfernt.

Die möglichst gereinigten Huminsäuren von Torf (von Hergatz im Allgäu und aus der Gegend von Bremen), ebenso die Huminsäure aus Braunkohle (von Nietleben bei Halle a. S.) wurden in der oben beschriebenen Weise mit dem 5fachen Gewicht Aetzkali geschmolzen bis  $245^{\circ}$  erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten unter Ansäuern gelöst, die Hymatomelansäure abgeschieden und gereinigt, in dem Filtrat auf fette flüchtige Säuren, Oxalsäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin u. s. w. untersucht. Die Hymatomelansäure war stets frei von Stickstoff; der ganze Stickstoffgehalt ging als  $\text{NH}_3$  beim Schmelzen mit Aetzkali in das Destillat über, dagegen erwies die Hymatomelansäure der Braunkohle sich noch als schwefelhaltig, selbst nach wiederholtem Schmelzen mit Aetzkali, wenn auch der Gehalt an Schwefel ein sehr geringer war, so dass er auf den procentischen Gehalt an C, H, O keinen bemerkbaren Einfluss üben konnte. In ihrem Verhalten gegen Lösungs- und Fällungsmittel, auch im übrigen Verhalten zeigte sie keine Verschiedenheit von den aus den



Huminkörpern des Rohrzuckers gewonnenen Hymatomelan-säuren.

Die aus der Braunkohle dargestellte Huminsäure ist ebenso wie die Präparate anderer Herkunft sehr hygroskopisch.

0,9120 gr. lufttrockne Huminsäure verlor im Luftbade beim Erhitzen bis  $140^{\circ}$  0,1733 gr. oder 19,00% ihres Gewichtes.

0,8068 gr. lufttrockne Huminsäure im Liebig'schen Trockenrohr im Oelbade erhitzt verlor durch trocknen Luftstrom bei  $100^{\circ}$  0,1496 gr.  $H_2O$ , dann bis  $120^{\circ}$  erhitzt 0,0037 gr. und dann bis  $140^{\circ}$  erhitzt noch 0,0035 gr. an Gewicht. Der gesammte Gewichtsverlust 0,1568 gr. entspricht 19,435%. An der freien Luft nimmt die so getrocknete Huminsäure sehr bald wieder an Gewicht zu.

0,4680 gr. bei  $140^{\circ}$  getrocknete Huminsäure gab 0,0072 gr. oder 1,54 gr. Asche. Dieselbe besteht aus Thon, der offenbar in sehr feiner Zertheilung bei allen Filtrationen in geringer Menge die Filterporen durchwandert.

XXVIII. 0,2043 gr. aschefrei berechnete Huminsäure gab 0,4787 gr.  $CO_2$  und 0,0836 gr.  $H_2$ .

XXIX. 0,2208 gr. aschefrei berechnete Huminsäure gab 0,5142 gr.  $CO_2$  und 0,0867 gr.  $H_2O$ .

XXX. 0,2092 gr. aschefrei berechnete Huminsäure gab 0,4872 gr.  $CO_2$  und 0,0825 gr.  $H_2O$ .

XXXI. 0,2984 gr. aschefrei berechnete Huminsäure gab 0,6838 gr.  $CO_2$  und 0,1065 gr.  $H_2O$ .

XXXII. 0,2615 gr. aschefrei berechnete Huminsäure gab 0,6080 gr.  $CO_2$  und 0,1005 gr.  $H_2O$ .

XXXIII. 0,3157 gr. aschefrei berechnete Huminsäure gab 0,0150 gr. Pt (Bestimmung nach Will-Varrentrapp).

Hiernach enthält diese Huminsäure aus Braunkohle gewonnen und bei  $115^{\circ}$  getrocknet in 100 Gewichtstheilen aschefrei berechnet:

							Mittel:
C	63,90	63,51	63,51	62,50	63,11	—	63,31
H	4,55	4,36	4,38	4,21	4,27	—	4,35
N	—	—	—	—	—	0,68	0,68

Es wurden mehrere Portionen eines Barytsalzes durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Huminsäure mit Bariumchlorid unter Ausschluss von  $CO_2$  dargestellt.

Von der ersten Portion gab:

0,4664 gr. bei 117° trocknes Bariumsalsz 0,1649 gr. BaSO<sub>4</sub> oder 20,79% Ba.

Von der zweiten Portion gab:

0,5409 gr. bei 117° getrocknetes Salz 0,1714 gr. BaSO<sub>4</sub> oder 20,92% Ba.

Von der dritten Portion gab:

0,5059 gr. bei 111° trocknes Salz 0,1879 gr. BaSO<sub>4</sub> oder 21,84% Ba und

0,5118 gr. Salz bei 113° trocken gab 0,1604 gr. BaSO<sub>4</sub> oder 21,74% Ba.

XXXIV. Von der ersten Portion gab mit chromsaurem Blei im Schiffchen verbrannt 0,2350 gr. aschefrei berechnete Substanz 0,4213 gr. CO<sub>2</sub>, 0,0713 gr. H<sub>2</sub>O und 0,0842 gr. BaSO<sub>4</sub>.

Hiernach enthielt dies Salz in 100 Gewichtstheilen:

	Gefunden:	Berechnet: C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> Ba	Berechnet: C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> Ba
C	48,89	48,22	49,17
H	3,37	3,40	3,34
Ba	21,02	21,17	20,79

Die freie Säure müsste hiernach die Zusammensetzung haben:

C	26	60,93%
H	24	4,69 »
O	11	— »

Die gefundenen Werthe für die freie Säure sprechen dafür, dass sie als Anhydrid anzusehen ist:

	Berechnet:	Mittel gefunden:
C	26	63,15%
H	22	4,44 »
O	10	— »

Es wurden 51 gr. dieser Huminsäure in Portionen von 6—7 gr. mit dem 5fachen Gewicht Aetzkali geschmolzen und dabei bis 245° erhitzt, die Schmelze in oben geschilderter Weise behandelt gab neben relativ reichlicher Oxalsäure 0,1997 gr. schon ziemlich gereinigte Protocatechusäure, deren Bariumsalsz 31,36% Ba ergab, während die Rechnung für (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba 30,92% Ba fordert (0,0934 gr. Salz bei 120° trocken gab 0,0498 gr. BaSO<sub>4</sub>). Als die dargestellten 41,34 gr. Hymatomelansäure nochmals mit Aetzkali geschmolzen wurden, bildete sich von Neuem Protocatechusäure 0,1034 gr. Aus



dem Destillat nach Auflösung und Ansäuern der Schmelze waren nach dem ersten Schmelzen 1,9374 gr. bei 144° trocknes Barytsalz der flüchtigen Säuren erhalten, nach dem zweiten Schmelzen 1,1673 gr. Barytsalz derselben. Von der ersten Portion gab 0,7050 gr. bei 150° trocknes Salz 0,6519 gr. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 54,37% Ba, von der zweiten Portion gab 0,5481 gr. Salz bei 150° trocken 0,5054 gr. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 54,23% Ba. Als von dem übrigen Salz die Ameisensäure durch Silberoxyd zersetzt, das gelöste Silber mit SH<sub>2</sub> entfernt, die filtrirte Lösung mit CaCO<sub>3</sub> gesättigt, abgedampft und mit Silbersalpeter gefällt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet war, gab 0,1730 gr. Silbersalz 0,1122 gr. Ag oder 64,86% Ag, während die Rechnung für C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ag 64,66% Ag verlangt. Auch hier wie bei den künstlich gewonnenen Huminsäuren waren es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protocatechusäure, die neben der Hymatomelansäure durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten wurden. Aus 51 gr. lufttrockner Huminsäure wurden beim Schmelzen mit Aetzkali das erste Mal 41,34 gr., nach dem zweiten Schmelzen nur 34,000 gr. Hymatomelansäure lufttrocken gewonnen. Die Hymatomelansäuren des Torfes und der Braunkohlen zeigen im Verhalten keine Verschiedenheiten gegenüber denen der Phlobaphene und der Huminstoffe des Rohrzuckers.

### Vergleichung der Resultate.

Sowohl von den Gerbstoffrothen als von den Huminstoffen müssen drei Gruppen unterschieden werden je nach ihrer Löslichkeit in Alkalilauge und Alkohol. Die erste Gruppe umfasst die Stoffe, welche weder in Alkohol noch in Alkalilauge löslich sind, sich mit Alkali zu verbinden vermögen zu schleimigen schwierig auszuwaschenden Massen, dabei beharrlich Alkali festhalten und beim Schmelzen mit Aetzkali in Körper der beiden andern Gruppen übergeführt werden. Diese Gruppe fasst in sich die Humine und Ulmine nach Mulder u. A.

Der zweiten Gruppe gehören die Körper zu, welche in Aetzalkalilaugen selbst bei grosser Verdünnung vollkommen

löslich sind, durch Säure aus dieser Lösung ausgefällt als voluminös-gallertige wasserreiche Niederschläge in Alkohol sich nicht auflösen. Ein Theil der Gerbstoffrothe und der Humin- und Ulminsäuren sind hierher zu stellen.

Die dritte Gruppe zeigt gegen Aetzalkalilaugen dasselbe Verhalten wie die zweite Gruppe, aber die wasserreichen voluminösen Niederschläge, welche durch Salzsäure aus ihrer Alkalilösung erhalten werden, lösen sich nach völligem Auswaschen mit viel Wasser leicht und vollständig in Alkohol auf, bilden beim Abdestilliren des Alkohols aus diesen Lösungen bei genügender Concentration eine sich runzelnde Haut an der Oberfläche, erstarren dann nach dem Erkalten zu gallertigen brüchigen Massen, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder schmelzen, nach dem Trocknen in Alkohol gar nicht oder sehr unvollkommen löslich sind. In diese Gruppe gehören die Phlobaphene der Rinden und Extracte, ein Theil der Humin- und Ulminsäuren und die braunen Säuren, denen ich zur vorläufigen Untersuchung den Namen Hymatomelansäuren gegeben habe, in welche alle Substanzen der ersten und zweiten Gruppe durch Schmelzen mit Aetzkali übergeführt werden.

Soweit diese Stoffe der 3 Gruppen zusammengemischt auftreten, ist ihre Trennung dadurch sehr erschwert, dass die schleimigen in Alkalilauge nicht gelöst und nur gequollenen Körper die Filter verstopfen und leicht theilweise die Filterporen durchwandern. Dies ist bei den Gerbstoffrothen, den Huminstoffen des Rohrzuckers und der Glycuronsäure der Fall, ebenso bei den Huminstoffen des Torfes und der Braunkohle.

Eine Vergleichung der Zusammensetzung der untersuchten Huminsubstanzen ergibt für 100 Gewichtstheile:

	Im Mittel:			
	C	H	O	N
Aus Rohrzucker durch Salzsäure dargestellt:				
Humin . . . . .	63,88	4,64	31,48	—
Huminsäure . . . . .	64,39	4,73	30,88	—
Aus Glycuronsäure durch Salzsäure erhalten:				
Humin . . . . .	60,64	4,10	35,26	—
Huminsäure . . . . .	60,64	4,13	35,23	—
Aus Braunkohle erhalten Huminsäure . . . . .	63,31	4,35	31,66	0,68



Die Procente Kohlenstoff und Wasserstoff sind bei den Huminen und Huminsäuren derselben Herkunft nicht wesentlich verschieden; dagegen sind C- und H-Gehalt der Humin-substanzen der Glycuronsäure beide viel geringer, also der Sauerstoffgehalt viel höher, als in den übrigen Huminkörpern, die hier untersucht sind. Es schliessen sich diese Derivate der Glycuronsäure den Gerbstoffrothen der Kastanienrinde in der zweiten oder dritten Rochleder'schen Gruppe an, für welche ungefähr die Formel  $C_{26}H_{22}O_{11}$  einen Ausdruck giebt. Man ist wohl berechtigt, anzunehmen in Bezug auf diese analytischen Ergebnisse, dass ebenso, wie es sich für die Gerbstoffrothe und Phlobaphene ergeben hat, auch die Humin-substanzen verschiedene Zusammensetzung erhalten, 1. je nach den Stoffen, aus denen sie gebildet werden, 2. je nach der Concentration der Lösung und der Stärke der einwirkenden Säure, 3. der Temperatur. Eine Wasserabspaltung scheint stets ihre Entstehung aus den Kohlehydraten, sowie aus den Gerbstoffen zu veranlassen.

Viele natürlich vorkommende, sowie auch künstlich dargestellte Huminsubstanzen haben grösseren oder geringeren Stickstoffgehalt. Die Untersuchungen von v. Udránszky<sup>1)</sup> haben zuerst erwiesen, dass bei Einwirkung von mässig starker Säure auf Rohrzucker bei Anwesenheit von Harnstoff sich stickstoffhaltige Huminsubstanzen bilden. Die Erscheinung ist ja allerdings nicht besonders auffallend, dass bei der Wasserentziehung eine Anfügung von Harnstoff oder eines Restes von Harnstoff erfolgt, aber der Udránszky'sche Versuch zeigt recht deutlich, dass man sich hüten muss anzunehmen, dass die Elemente, speciell der Stickstoff mit C und H bereits in der Verbindung enthalten gewesen seien, in welcher wir sie bei der Abscheidung mit Säure aus den Kohlehydraten antreffen. Die oben geschilderten Versuche mit Protocatechusäure und mit Pyrogallol und Ammoniak unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft haben ergeben, dass die Anfügung von Ammoniak in feste, nicht salzartige

<sup>1)</sup> L. v. Udránszky, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. XII, S. 42.

Verbindung auch hierbei erfolgt. Die unter diesen Verhältnissen gebildeten Huminsäuren wurden mit Salzsäure abgeschieden, gut ausgewaschen, wieder in Alkalilauge gelöst, abermals durch Salzsäure abgeschieden und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Als diese Huminsäuren dann mit Aetzkali geschmolzen wurden, gingen reichliche Quantitäten Ammoniak in die Vorlage über und die in der Retorte zurückbleibende Schmelze war stickstofffrei.

Die Entwicklung von Ammoniak beim Schmelzen mit Aetzkali hat sich bei allen untersuchten Huminstoffen eingestellt, die stickstoffhaltig waren, also auch bei denen des Torfes und der Braunkohle. Die untersuchten Platindoppelsalze des gereinigten Destillates gaben einen Plattingehalt, der nahezu stets dem  $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$  entsprach. Wenn der Stickstoffgehalt sehr bedeutend ist, kann ein wiederholtes Schmelzen mit Aetzkali erforderlich werden, um den Stickstoff ganz zu entfernen.

Bei dem Schmelzen mit dem fünffachen Gewicht Aetzkali, Erhitzen der Schmelze bis  $240-245^\circ$  im Oelbade und Erhalten bei dieser Temperatur, bis das feinblasige Aufschäumen nachgelassen hat, werden die sämtlichen untersuchten Gerbstoffrothe, Phlobaphene, Humine und Huminsäuren übergeführt in braungefärbte Säuren, die in gefälltem feuchten Zustand mit Alkohol übergossen sich bereitwillig in demselben lösen, in Wasser wenig und in Aether gar nicht löslich sind.

Diese durch Schmelzen mit Aetzkali dargestellten Huminsäuren, denen ich zum Unterschiede von den ursprünglichen Substanzen, aus denen sie erhalten sind, den vorläufigen Namen Hymatomelansäuren gegeben habe, sind in ihrer procentischen Zusammensetzung nicht übereinstimmend gefunden. 100 Gewichtstheile bei  $105-117^\circ$  getrockneter Hymatomelansäure haben geordnet nach ihrer Herkunft folgende Gewichte Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben:

Aus Eichenphobaphen:						Im Mittel:
C	65,30	65,41	64,88	64,64		65,06
H	4,29	4,32	4,08	4,19		4,22



Aus Rohrzucker:					Im Mittel:
Vom Humin:	C	65,45	65,65	—	65,55
	H	4,69	4,70	—	4,70
Von der Huminsäure:	C	65,37	—	—	65,37
	H	4,22	—	—	4,22
Aus Glycuronsäure:					
Vom Humin:	C	64,87	—	—	64,87
	H	4,34	—	—	4,34
Von der Huminsäure:	C	58,76	58,83	—	58,80
	H	3,73	3,54	—	3,64
Aus Protocatechusäure, NH <sub>3</sub> und O <sub>2</sub> :					
	C	57,24	57,41	56,97	57,20
	H	—	3,15	3,17	3,16
Aus Pyrogallol, NH <sub>3</sub> und O <sub>2</sub> :					
	C	57,04	57,44	—	57,24
	H	3,74	3,50	—	3,62

Es stimmt nach dieser Vergleichung überein die Hymatomelansäure aus Eichenphlobaphen mit derjenigen aus Huminsäure dargestellt aus Rohrzucker. Die aus dem Humin des Rohrzuckers und der Glycuronsäure erhaltenen Hymatomelansäuren sind wenig von jenen in der Zusammensetzung verschieden, die erstere ist reicher an Wasserstoff, die letztere ärmer an Kohlenstoff, doch ist zu beachten, dass einige Analysen der aus Eichenphlobaphen gewonnenen Säure nahezu mit letzterer übereinstimmen.

Die Zusammensetzung der Hymatomelansäure aus der Huminsäure, welche aus Glycuronsäure gewonnen war, erscheint um so weniger erklärlich, als Humin und Huminsäure aus der Glycuronsäure vor dem Schmelzen mit Aetzkali gar keine Verschiedenheit im Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben hatten. Ich bin deshalb geneigt anzunehmen, dass durch eine Oxydation aus unbekannter Ursache die Hymatomelansäure dieser Huminsäure verändert ist.

Die aus Protocatechusäure und aus Pyrogallol unter Einwirkung von NH<sub>3</sub> und Sauerstoff erhaltenen Huminsäuren wurden nicht analysirt, weil sie durch hohen Stickstoffgehalt eine abweichende Zusammensetzung unzweifelhaft ergeben mussten. Die durch Schmelzen mit Aetzkali aus ihnen erhal-

tenen Hymatomelansäuren zeigen sehr niedrigen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, dementsprechend besonders hohen Sauerstoffgehalt, nämlich 39,64% in der aus der Protocatechusäure und 39,14% in der aus Pyrogallol erhaltenen Säure. Es entstehen die Huminsäuren in alkalischer Lösung aus Protocatechusäure und aus Pyrogallol durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Es ist erwiesen, dass hierbei kräftige Oxydation stattfindet; mag nun dieselbe gleich bei der Aufnahme des Sauerstoffs der Luft die Huminsubstanz treffen oder erst Nitrit aus dem Ammoniak gebildet werden und dies dann zur Wirkung gelangen, jedenfalls ist die Bildung dieser Huminsäuren aus Protocatechusäure, Pyrogallol und wohl ebenso aus Chinon, Brenzcatechin, Indoxyl und zahllosen andern aromatischen Körpern ein Vorgang, der sich von einer energischen Oxydation nicht ohne Weiteres trennen lässt und insofern durchaus verschieden ist von der Bildung der Huminstoffe aus Gerbstoffen und Kohlehydraten durch Einwirkung von Säuren, welche bei der Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff in gleicher Weise verläuft. Aus dem Pyrogallol wurden neben der Huminsäure bei Einwirkung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  reichlich Purpurogallin gebildet und aus der Protocatechusäure eine Substanz krystallisiert in nicht geringer Menge gebildet, welche der Gallussäure ganz ähnlich sich verhält und wohl damit identisch sein wird (ihre Untersuchung wurde verschoben). Es wird voraussichtlich gelingen, diese Hymatomelansäuren aus denen der Kohlehydratderivate durch Oxydation darzustellen.

Neben den Hymatomelansäuren wurden beim Schmelzen mit Aetzkali aus den Huminsubstanzen des Rohrzuckers, der Glycuronsäure, des Torfes, der Braunkohlen, der abgestorbenen Blätter und Wedel der verschiedensten Pflanzen, der Protocatechusäure und des Pyrogallol erhalten: Ameisensäure, Essigsäure (zuweilen auch geringe Mengen anderer fetter Säuren von höherem  $\text{CH}_2$ -Gehalt), Oxalsäure, Protocatechusäure, häufig auch etwas Brenzcatechin. Dieselben Körper entstehen auch aus Cellulose beim Schmelzen mit Aetzkali, aber ohne gleichzeitige Bildung von Hymatomelansäure. Rochleder



und Hlasiwetz und seine Schüler haben bereits nachgewiesen, dass die Gerbsäuren, Gerbstoffrothe und Phlobaphene beim Schmelzen mit Aetzkali constant Protocatechusäure liefern. Aus Eichenroth und Eichenphlobaphen erhielt ich bei dieser Behandlung reichlich Protocatechusäure, daneben Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure und Hymatomelansäure, wie oben beschrieben ist. Die junge Eichenrinde, sowie das ganz junge Eichenlaub ist reich an Protocatechusäure; in der Rinde findet sich daneben Gallussäure, auch etwas Ellagsäure wurde gewonnen. Die aus Furfurol mit Säure oder mit Alkalilauge gewonnenen Huminsubstanzen gaben mit Aetzkali geschmolzen keine Protocatechusäure, sind aber noch weiter zu untersuchen.

Die Azulmsäure zeigt beim Schmelzen mit Aetzkali ein wesentlich anderes Verhalten. Protocatechusäure tritt nicht auf, die aus der Schmelze abgetrennten Huminsubstanzen waren noch stickstoffhaltig und im chemischen Verhalten den Hymatomelansäuren verschiedener Herkunft nur in der Löslichkeit in Alkalilauge und der Farbe ähnlich.

Herr v. Udránszky<sup>1)</sup> hat Farbstoffe des Pferdeharns, des Hundeharns nach Verabreichung von Brenzcatechin und die Huminstoffe, welche der Harn beim Kochen mit Salzsäure liefert, untersucht und gleichfalls Hymatomelansäuren neben Protocatechusäure etc. aus ihnen beim Schmelzen mit Aetzkali erhalten, wenn auch die procentische Zusammensetzung derselben etwas abweichende Resultate ergeben hat.

Im Anschluss an die Arbeiten von Rochleder und Hlasiwetz werden für die in obiger Weise dargestellten Hymatomelansäuren der Phlobaphene und der Kohlehydrate vorläufig die empirischen Formeln  $C_{26}H_{22}O_9$  und  $C_{26}H_{20}O_9$  angewendet werden können.

	Für $C_{26}H_{20}O_9$ :	Für $C_{26}H_{22}O_9$ :
C	65,55%	65,27%
H	4,20 »	4,60 »

Es würden dies Anhydride sein, deren Säuren (frei wahrscheinlich kaum darstellbar) in den Salzen zu  $C_{26}H_{22}O_{10}$  und

<sup>1)</sup> L. v. Udránszky, diese Zeitschr., Bd. XII, S. 53—63.

$C_{26}H_{24}O_{10}$  anzunehmen sind. Die Bariumverbindung der aus dem Rohrzuckerhumins dargestellten Hymatomelansäure (durch Fällung der Ammoniaklösung der Säure in  $CO_2$ -freier Atmosphäre durch  $BaCl_2$ ) hat den Bariumgehalt 23,93, 23,46, 23,34% Ba ergeben. Diese Werthe sind unzweifelhaft zu hoch. Weitere Bestimmungen sind erforderlich.

Ich behalte mir vor, über die Versuche zu berichten, die ich angestellt habe, um aus den Hymatomelansäuren chemisch besser definirbare Substanzen zu erhalten, da dieselben noch nicht beendet sind. Auch über die normalen und pathologischen Farbstoffe des Thierkörpers bezüglich ihrer Zugehörigkeit zu den Huminsubstanzen und der Gefahren ihrer Verunreinigung durch letztere hoffe ich bald Mittheilungen machen zu können. Hämatin wird bei dem Schmelzen mit der 5fachen Quantität Aetzkali und etwas Wasser, Erhitzen damit bis  $250^\circ$  und stundenlangem Erhalten der Schmelze auf der Temperatur  $240-250^\circ$  im Oelbade nicht verändert. Löst man die Schmelze dann in Wasser unter Ansäuern mit Schwefelsäure und filtrirt, so erhält man ein farbloses Filtrat und in demselben keine Zersetzungsprodukte des Hämatins. Das Hämatoporphyrin bleibt bei dieser Behandlung nicht ungeändert, giebt aber keine in Wasser löslichen Producte. Oxyhämoglobin liefert beim Schmelzen mit Aetzkali kein Hämatin, sondern eine Reihe interessanter Körper, von denen der eine sich an der Luft alsbald in einen dem Urobilin sehr ähnlichen Körper verwandelt, den ich früher durch Reduction aus Hämatin erhalten und beschrieben habe. Er ist leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether, zeigt im durchfallenden Lichte röthliche Farbe, im auffallenden Lichte grüngelben Metallglanz. Seine Lösungen zeigen den Absorptionsstreifen im Spectrum zwischen den Linien b und F sehr scharf. Protocatechusäure und Brenzcatechin entstehen nicht.

Während der Hauptbestandtheil des festen Gerüsts der Pflanzen, die Cellulose, ein Körper von grosser Festigkeit und Beständigkeit in der Luft, im feuchten Boden und im Wasser durch Einwirkung von Spaltpilzen allmählig vollständig zu Gasen umgewandelt wird und verschwindet, bildet sich beim par-



tiellen oder allgemeinen Tod der Pflanzen eine Reihe von Stoffen aus sehr veränderlichen Bestandtheilen der Zellen, Saftgefäße und ihrer Verdickungsschichten, die, wenn auch nach der einen oder andern Richtung leicht Verbindungen und Veränderungen eingehend, doch dabei eine so ausserordentliche Beständigkeit zeigen, dass man ein Recht hat, sie unter den an der Erdoberfläche und und im Boden und Schlamm obwaltenden Verhältnissen als unzerstörbar anzusehen. Sie sind den beständigsten Mineralien an die Seite zu stellen. Durch ihre Fähigkeit, in ihre Poren und in lockere Verbindung eine recht bedeutende Menge Wasser aufzunehmen und nur langsam wieder abzugeben, mit Ammoniak und Alkalimetalle in Salzverbindungen einzutreten, die schon durch schwache Säuren, aber nicht durch Kohlensäure gelöst werden, bieten sie in ihrer Substanz den Wurzeln der Pflanzen Magazine für ihre Nahrung und in ihrer weichen, elastischen Krume Wege und Haftpunkte für ihr Wachsthum und ihren Halt. Sie gewähren einer grossen Zahl der verschiedensten Thiere, auch vielfach Spaltpilzen, andern Pilzen, Algen, Wohnung und Substrat, aber keine Pflanze und kein Thier ist im Stande, sie zu verdauen und als Nahrung zu verwenden, und kein Spaltpilz ruft in ihnen eine Zersetzung hervor. Fallen sie nicht schliesslich einem Brande oder einer von aussen her, durch andere Stoffe veranlassten, Oxydation anheim, so scheinen sie ewig im Wesentlichen ungeändert zu bleiben. Im Torf und in der Braunkohle sehen wir sie viele Jahrtausende überdauern, indem sie auf die anliegenden Gesteinsschichten auch nicht die geringste Einwirkung ausüben. Die Huminsubstanzen sind sogar, besonders in ihren Verbindungen (Dopplerit) mit Calcium, mit Eisen und mit Magnesium, im Stande, nicht allein in ihre Ablagerungen hineingerathene Stücke von Holz und andern an sich weniger haltbaren Stoffen, auch die zartesten Zellenmembranen vor der Zersetzung viele Jahrhunderte und Jahrtausende zu bewahren<sup>1)</sup>, indem sie in

<sup>1)</sup> Der vorzügliche Kenner des Torfes, J. Früh in Trogen, sagt in seinen Kritischen Beiträgen zur Kenntniss des Torfes, Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1885, Bd. 35, Heft 4, S. 723, dass die Bacterien bei der

ihre Poren und Fugen imprägnirt der Thätigkeit der Spaltpilze die Wege verlegen. Hierdurch wird es erklärlich, dass in den Resten der Pfahlbauten die Bestandtheile des Holzes und selbst in der Braunkohle noch Cellulose in Holzstücken zu finden ist. Wie sehr die Imprägnirung mit einer wenig veränderlichen Substanz die leicht zersetzlichen Stoffe schützen kann, beweist u. A. die Erhaltung der leimgebenden Substanz im lohgahren Leder und im Zahnbein in fossilen Zähnen. So werden auch die im Bernstein eingeschlossenen Insecten noch unverändertes Chitin enthalten, vielleicht auch noch leichter zersetzliche animale Stoffe. Die fetten Säuren von höherem Moleculargewicht, hauptsächlich Palmitinsäure und Stearinsäure, sind unfähig, durch Gährung zu zerfallen, ebenso wie die Huminkörper. Es ist kürzlich von C. Engler die Ansicht ausgesprochen<sup>1)</sup> und durch Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, dass diese fetten Säuren (das Leichenwachs) untergegangener Thiere die Bildung des Erdöls veranlassten, indem sie unter Druck einer nicht sehr hohen Erhitzung ausgesetzt waren. Von Chemikern und Geologen ist in neuerer Zeit diese Hypothese mehr und mehr begründet und es steht ihr keine andere gegenüber, welche Beachtung beanspruchen kann, nur darf man sich nicht auf Versuche mit den Fetten (d. h. den Glycerinverbindungen), auch nicht mit den freien fetten Säuren, sondern mit den Calcium-, Magnesium-Verbindungen stützen, wenn

Verdorfung wahrscheinlich keine bedeutende Rolle spielen, hierfür spreche die gute Erhaltung der zarten Algenformen. Die Zellenmembran ulmificire von aussen nach innen, so dass häufig nach Entfernung des Ulmins mit Kalilauge eine helle Membran zum Vorschein komme, welche sehr oft noch die Cellulosereaction zeigt. Er fand in Versuchen mit Sacculums im feuchten Zustand unter einer Glasglocke in offener Schale 2 Jahre lang erhalten wohl Mycelien von einem Schimmelpilz, aber keine Bacterien, und die Ulminkügelchen waren ganz unverändert geblieben. Früh citirt auch eine Mittheilung von Lesquereux in Columbus (Ohio U. St.), nach welcher das braune Wasser des Mississippi, welcher aus Torfmooren von Minesota entspringt, diese Farbe bis St. Louis, wo der Missouri einfließt, beibehält, offenbar wegen diesem Gehalt an Huminsäure der Verderbniss nicht ausgesetzt ist und deshalb von den Schiffen für lange Seereisen mitgenommen wird.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XXI, S. 1816, 1888.



man durch das Experiment die Erdölbildung nachahmen will, da nur solche Salzverbindungen von Dauer sein können.

Werden die Huminsubstanzen vorher bei  $110^{\circ}$  getrocknet allmählich höher erhitzt, so stellt sich Gasentwicklung ein ohne wesentliche Wasserverdampfung und ohne dass die Huminsubstanz sich bläht oder sonst ihre Form verändert. Erst viel später, bei höher und höher gesteigerter Temperatur, erscheinen auch empyreumatische Stoffe in nicht erheblicher Quantität als Destillat. Aus 2,3124 gr. bei  $110^{\circ}$  getrockneter Hymatomelansäure (aus Rohrzuckerhuminsäure dargestellt) wurden beim Erhitzen im Sandbad bis gegen  $400^{\circ}$  erhalten 0,9260 gr. Gase und Destillat; der Rückstand besitzt das Aussehen von Steinkohlen. Das entwickelte Gas enthielt 62,15 Vol.-% Kohlensäure, daneben Methan und kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe. Auch huminsaurer Baryt aus Braunkohle dargestellt, bei  $111^{\circ}$  getrocknet, im Glasrohr erhitzt unter Einleiten des Gases in ein kleines Quecksilbergasometer gab reichlich Gas, mit  $\text{CO}_2$  49,56 Vol.-%,  $\text{CH}_4$  31,18 Vol.-%, im Uebrigen 19,26 Vol.-%  $\text{N}_2$  und ein wenig  $\text{O}_2$ ; beide letztere Gase sind Reste der miteingeschlossenen atm. Luft. Man hat wohl insofern ein Recht anzunehmen, dass die Steinkohlen aus den Huminstoffen durch Erhitzung entstehen, weil kaum eine andere Möglichkeit übrig bleibt. Backende Kohle kann nur dann aus ihnen entstehen, wenn noch andere Einschlüsse in den Torf- oder Braunkohlenlagern enthalten sind. Kohlensäure und Methan sind die so häufig in den Steinkohlen eingeschlossenen und stark comprimierten Gase. Wie es aber geschehen kann, dass in den Bläsern der einen Steinkohlenflötze fast reines Methan, in andern ein Gemisch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , in wieder andern fast allein  $\text{CO}_2$  auftritt, dürfte sich aus den bisher gemachten Erfahrungen noch nicht genügend erklären lassen.

Am Schlusse einer Zusammenstellung der von ihm und seinen Schülern über die mannigfaltigen Gerbsäuren, ihre Gerbstoffrothe und Phlobaphene gemachten Untersuchungen und deren Resultaten sagt Hlasiwetz<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 143, S. 310, 1867.

«So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so grösser ist sie im Leben der Pflanzen.»

«Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äusseren Bedeckungen und bedingt mit durch sie den Charakter ihrer Erscheinung.»

Ohne Zweifel mit vollem Recht hebt Hlasiwetz die hohe Bedeutung der Phlobaphene für das Leben der Pflanzen hervor, aber die lebende Pflanze verwendet sie eigentlich nicht in den lebenden Theilen, sondern die absterbenden Theile in der Rinde füllen sich damit und gewähren der lebenden Pflanze eine vortreffliche schützende Decke — die nicht verwest und den Spaltpilzen keine Nahrung giebt.

Der Uebergang der Phlobaphene in die Huminsubstanzen geschieht ohne definirbare Abgrenzung und die Spaltungsproducte beider sind, wie oben nachgewiesen ist, die gleichen. Im Humus, Torf und in der Braunkohle sind diesen Huminsubstanzen in grösserer oder geringerer Menge Stoffe beigemengt, wie die Stoffe des Lignin, des Wachsüberzugs der Pflanzen und der fetten Säuren aus den Fetten der Pflanzen und der Thiere, auch Harze. Nicht alle diese Beimengungen sind durch Aether oder Chloroform zu entfernen und widerstehen der Fäulniss vollständig.

Die chemisch noch meist uninteressanten, z. Thl. recht ermüdenden, langwierigen, aber practisch, wie ich glaube, nicht unwichtigen Arbeiten, welche die beschriebenen Untersuchungen über die Huminsubstanzen erfordert haben, sind sehr wesentlich gefördert worden durch die vielfache vortreffliche Unterstützung, welche Herr Dr. G. Lange, Assistent am physiologisch-chemischen Institut, bei ihrer Ausführung mir hat zu Theil werden lassen.