

UNIVERSITY OF TORONTO



3 1761 00847191 4











300

95

537

*W. Tr...*

# DIE ROHSTOFFE DES PFLANZENREICHES

VERSUCH EINER TECHNISCHEN  
ROHSTOFFLEHRE DES PFLANZENREICHES

UNTER MITWIRKUNG  
VON

PROF. DR. MAX BAMBERGER IN WIEN; DR. WILH. FIGDOR IN WIEN; PROF.  
DR. F. R. v. HÖHNEL IN WIEN; PROF. DR. T. F. HANAUSEK IN WIEN; DR.  
F. KRASSER IN WIEN; PROF. DR. F. LAFAR IN WIEN; PROF. DR. K. MIKOSCH  
IN BRÜNN; PROF. DR. H. MOLISCH IN PRAG; HOFRAT PROF. DR. A. E. v. VOGL  
IN WIEN; PROF. DR. K. WILHELM IN WIEN UND PROF. DR. S. ZEISEL IN WIEN

VON

**DR. JULIUS WIESNER**

O. Ö. PROF. DER ANATOMIE UND PHYSIOLOGIE DER PFLANZEN UND DIRECTOR DES PFLANZENPHYSIOL. INSTITUTES  
AN DER UNIVERSITÄT WIEN, WIRKL. MITGL. DER KAISERL. AKAD. DER WISS. IN WIEN, CORR. MITGL. DER  
KGL. PREUSS. AKAD. DER WISS. IN BERLIN, ORDENTL. MITGL. DER KGL. GES. DER WISS. IN UPSALA, ETC.

ZWEITE  
GÄNZLICH UMGEARBEITETE UND ERWEITERTE AUFLAGE

**ERSTER BAND**  
MIT 153 TEXTFIGUREN

**LIBRARY**

**UNIVERSITY OF TORONT**

LEIPZIG  
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN  
1900.

*1075-17*  
*23/11/11*

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung, sind vorbehalten.

SB

107

W54

1900

Bd. 1

## Vorwort.

---

Vor beiläufig einem Vierteljahrhundert erschien die erste Auflage dieses Werkes, in welcher ich den Versuch unternahm, eine technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches zu begründen, nämlich die technisch verwendeten Rohstoffe des Gewächsreiches einer systematischen, dem vorgeschrittenen Zustande der Naturwissenschaft angemessenen Bearbeitung zu unterziehen, unter steter Rücksichtnahme auf die technische Bedeutung des vorgetragenen Stoffes.

Eine Neubearbeitung dieser Materie ist längst zu einem fühlbaren Bedürfniss geworden und seit Jahren wurde ich von berufener wissenschaftlicher und technischer Seite — ohne Uebertreibung darf ich sagen: vielfach — aufgefordert, in einer neuen Auflage den inzwischen eingetretenen Fortschritten auf dem Gebiete der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches Rechnung zu tragen. Aber die infolge des riesig anwachsenden Materials sich immer schwieriger gestaltende Lösung einer solchen Aufgabe hat mich lange abgehalten, eine neue Auflage in Angriff zu nehmen, zumal auch persönliche Verhältnisse ein solches Unternehmen hinderten. Gerade bei Abschluss der ersten Auflage der »Rohstoffe« änderte sich nämlich mein lehramtlicher Wirkungskreis und andere wissenschaftliche Aufgaben traten näher an mich heran.

So liess ich die Sache auf sich beruhen, bis der Herr Verleger die dringend nothwendig gewordene Neubearbeitung der »Rohstoffe« mir nahe legte und mir für den Zweck einer Neugestaltung des Buches den weitgehendsten Spielraum gönnte.

Nach langer und reiflicher Ueberlegung und nach Verwerfung mancher anderer Pläne fasste ich den Entschluss, mich bei der Bearbeitung des stark angewachsenen Stoffes mit berufenen Kräften in die Arbeit zu theilen. Ich behielt mir bloss vor, die Einleitung zu verfassen und im Uebrigen nur jene Abschnitte neu zu bearbeiten, welche mich neben meinen physiologischen Arbeiten doch fortwährend noch beschäftigten, auch nach der technischen Seite hin, nämlich: Gummi, Harze, Stärke und Fasern. Und auch rücksichtlich dieser Partien des Werkes trat ich den rein chemischen Theil an berufenere Fachmänner ab. Alle übrigen Abschnitte sind, in mehr oder weniger starker Anlehnung an die Capitel der ersten Auflage, aber unter Rücksichtnahme auf wissenschaftliche und technische Fortschritte, von anderen Fachmännern neu bearbeitet worden. Völlig neu im vorliegenden ersten Bande ist der von Professor Molisch bearbeitete Abschnitt »Indigo«; und auch der von Professor Lafar besorgte Abschnitt »Hefe« ist infolge der grossen Fortschritte auf dem Gebiete der Gährungsorganismen und der Gährungsphysiologie, obgleich in der ersten Auflage bereits abgehandelt, als völlig neu zu bezeichnen.

Schon der im Vergleiche zur ersten Auflage auf das Doppelte gestiegene Umfang des vorliegenden Werkes lehrt, welche Bereicherung dasselbe — namentlich dank der Beisteuer der Mitarbeiter — erfahren hat.

Die Aufgabe, welche ich mir im Verein mit meinen Mitarbeitern bei der Durchführung dieses Werkes stellte und welche im Princip schon in der ersten Auflage zur Geltung gelangte, ist in der »Einleitung« auseinandergesetzt, weshalb ich hier auf diesen Gegenstand nicht näher einzugehen habe.

Nur folgende Bemerkungen dürften an dieser Stelle nicht überflüssig sein. So wie wir bestrebt waren, alle angeführten Daten auf die Quelle zurückzuführen, so fügten wir in den Text entweder nur eigene Originalzeichnungen ein oder Illustrationen, deren Provenienz in der Figurenerklärung ersichtlich gemacht wurde, ein Verfahren, welches von anderer Seite leider nicht immer eingehalten wird. Mancher Leser wird unter den Textfiguren nicht wenigen alten Bekannten begegnen, nämlich Figuren, welche aus der ersten Auflage in zahl-

reiche Werke übergegangen sind, ohne dass die Quelle angegeben worden wäre, aus welcher die Verfasser schöpften. —

Wenn seit Erscheinen der ersten Auflage der »Rohstoffe« das Interesse am Studium der technisch verwendeten Rohstoffe des Pflanzenreiches zugenommen und diese Materie als »technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches« oder unter verwandten Titeln Lehrgegenstand an den technischen Hochschulen Oesterreichs und später Deutschlands und auch noch an anderen Instituten<sup>1)</sup> geworden ist, so hat das alte Werk in Verbindung mit meiner im Jahre 1867 herausgegebenen »Einleitung in die technische Mikroskopie« wohl einigen Antheil an diesem Fortschritt.

Hoffentlich wird die vorliegende neue Auflage in demselben Geiste wirken und neue Impulse zur Pflege eines technischen Wissensgebietes geben, welches, eine Schwester der altherwürdigen, aber sich stets verjüngenden Pharmakognosie, als neuer junger Zweig aus dem mächtigen Stamme der Naturwissenschaften hervorgewachsen ist.

---

1) Herr Professor Dr. Sadebeck in Hamburg machte mich nach Ausgabe der ersten Hefte der neuen Auflage der »Rohstoffe« darauf aufmerksam, dass seit Jahren auch am Botan. Museum zu Hamburg derartige, hauptsächlich tropische Rohstoffe des Pflanzenreiches betreffende Vorlesungen gehalten werden, was ich im Anschluss an die Anmerkung auf p. 47 (Einleitung) hier nachtrage.

Wien, im Juli 1900.

**Julius Wiesner.**



# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung. Von J. Wiesner . . . . .	4
Erster Abschnitt. Gummiarten. Von J. Wiesner und S. Zeisel. . . . .	48
I. Physikalische und naturhistorische Charakteristik . . . . .	49
II. Chemische Charakteristik und Constitution der Gummiarten . . . . .	60
III. Entstehung des Gummi in der Pflanze . . . . .	69
IV. Vorkommen des Gummi. . . . .	73
Uebersicht der gummiliefernden Pflanzen . . . . .	73
V. Specielle Betrachtung der Gummiarten.	
1) Acaciengummi . . . . .	82
a) Arabisches Gummi (Nilgummi). . . . .	85
b) Senegalgummi . . . . .	89
c) Deutsch-afrikanische Gummiarten . . . . .	95
d) Ostindisches Gummi . . . . .	97
e) Australisches Gummi. . . . .	99
f) Andere Acaciengummiarten . . . . .	100
2) Feroniagummi . . . . .	104
3) Anacardiumgummi . . . . .	105
4) Mesquitegummi . . . . .	106
5) Prunoideengummi . . . . .	107
6) Traganth . . . . .	110
7) Cocosgummi . . . . .	120
8) Chagualgummi . . . . .	124
9) Gummi von <i>Cochlospermum Gossypium</i> . . . . .	126
10) Gummi von <i>Moringa pterygosperma</i> . . . . .	127
Zweiter Abschnitt. Harze. Von J. Wiesner und M. Bamberger . . . . .	130
I. Physikalische und naturhistorische Charakteristik . . . . .	132
II. Chemische Charakteristik der Harze . . . . .	148
III. Vorkommen der Harze und Balsame . . . . .	169
IV. Uebersicht der harzliefernden Gewächse . . . . .	170
V. Specielle Betrachtung der technisch verwendeten Harze und Balsame . . . . .	185
1) Gummigutt. . . . .	185
2) Asa foetida . . . . .	192
3) Galbanum . . . . .	198
4) Ammoniakgummi . . . . .	202
5) Terpentin . . . . .	206

	Seite
6) Gemeines Harz . . . . .	220
7) Mekkabalsam . . . . .	229
8) Copaivabalsam . . . . .	231
9) Gurjunbalsam . . . . .	236
10) Die Harze der Elemigruppe . . . . .	237
11) Mastix . . . . .	242
12) Sandarak . . . . .	249
13) Dammar . . . . .	253
14) Copale . . . . .	264
Anhang: Japanischer Lack . . . . .	294
15) Guajakharz . . . . .	300
16) Gummilack . . . . .	304
17) Perubalsam . . . . .	311
18) Tolubalsam . . . . .	317
19) Storax . . . . .	321
20) Benzoë . . . . .	329
21) Drachenblut . . . . .	338
22) Xanthorrhöharze . . . . .	346
Dritter Abschnitt. Die Kautschukgruppe. Von K. Mikosch . . . . .	356
Uebersicht der Gewächse, welche Körper der Kautschukgruppe liefern . . . . .	357
Die kautschukhaltigen Milchsäfte . . . . .	366
Specielle Betrachtung der Körper der Kautschukgruppe.	
1) Kautschuk . . . . .	370
2) Guttapercha . . . . .	389
3) Balata . . . . .	395
Vierter Abschnitt. Opium. Von A. E. v. Vogl . . . . .	399
Fünfter Abschnitt. Aloë. Von A. E. v. Vogl . . . . .	413
Sechster Abschnitt. Indigo. Von H. Molisch . . . . .	423
I. Uebersicht der indigoliefernden Pflanzen . . . . .	424
II. Gewinnung des Indigo . . . . .	429
III. Physikalisch-mikroskopisch-chemische Charakteristik des Indigo . . . . .	434
IV. Der Indigo als Handelswaare und seine Verwendung . . . . .	444
V. Geschichte des Indigo . . . . .	444
Siebenter Abschnitt. Die Catechugruppe. Von K. Mikosch . . . . .	447
1) Catechu . . . . .	447
2) Gambir . . . . .	451
3) Kino . . . . .	454
a) Pterocarpuskino . . . . .	457
b) Eucalyptuskino . . . . .	458
c) Buteakino . . . . .	460
Achter Abschnitt. Pflanzenfette. Von K. Mikosch . . . . .	464
Uebersicht der fettliefernden Gewächse . . . . .	467
Specielle Betrachtung der Pflanzenfette . . . . .	484
I. Feste Fette.	
1) Palmfett . . . . .	485
2) Fett von <i>Astrocaryum vulgare</i> . . . . .	488
3) Cocosnussfett . . . . .	489
4) Cacaobutter . . . . .	491
5) Myristicafette . . . . .	492

	Seite
6) Chinesischer Talg . . . . .	493
7) Vateriafett . . . . .	496
8) Bassiafette . . . . .	497
9) Dikafett . . . . .	500
10) Carapafett . . . . .	504
II. Flüssige Fette.	
A. Nicht trocknende Oele (schwach trocknende Oele).	
1) Olivenöl . . . . .	503
2) Mandelöl . . . . .	507
3) Rüböle . . . . .	508
4) Senföl. . . . .	540
5) Sesamöl . . . . .	541
6) Arachisöl . . . . .	542
7) Bucheckerkernöl . . . . .	544
8) Baumwollsamensöl. . . . .	544
9) Crotonöl. . . . .	545
10) Ricinusöl . . . . .	546
11) Kürbiskernöl . . . . .	547
12) Nigeröl . . . . .	547
B. Trocknende Oele.	
1) Leinöl. . . . .	548
2) Mohnöl . . . . .	549
3) Hanföl . . . . .	520
4) Nussöl . . . . .	520
5) Sonnenblumenöl . . . . .	524
Neunter Abschnitt. Vegetabilisches Wachs. Von K. Mikosch. . . . .	522
I. Uebersicht der wachsliefernden Pflanzen . . . . .	523
II. Natürliches Vorkommen und Entstehung des vegetabilischen Wachses . . . . .	523
III. Chemische Zusammensetzung des vegetabilischen Wachses . . . . .	527
IV. Physikalische Charakteristik . . . . .	528
V. Mikroskopische Charakteristik . . . . .	529
VI. Die Arten des vegetabilischen Wachses . . . . .	530
1) Carnaubawachs. . . . .	530
2) Palmwachs. . . . .	533
3) Myricawachs . . . . .	534
4) Japanesisches Wachs . . . . .	538
5) Vegetabilisches Wachs von <i>Ficus ceriflua</i> . . . . .	540
6) Kuhbaumwachs . . . . .	544
7) Ocubawachs . . . . .	542
8) Balanophorenwachs . . . . .	542
Zehnter Abschnitt. Campher. Von A. E. v. Vogl . . . . .	544
Elfter Abschnitt. Stärke. Von J. Wiesner und S. Zeisel . . . . .	550
I. Stärkekörner . . . . .	554
II. Das Vorkommen der Stärke . . . . .	560
III. Die Gewinnung der Stärke . . . . .	574
IV. Eigenschaften und Verwendung der Stärke . . . . .	576
V. Chemische Charakteristik und Constitution der Stärke . . . . .	580
A. Zusammensetzung der Stärke . . . . .	580
B. Chemische Eigenschaften der Stärke . . . . .	583

	Seite
VI. Specielle Betrachtung der Stärkesorten des Handels . . . . .	584
1) Weizenstärke . . . . .	584
2) Reisstärke . . . . .	589
3) Maisstärke . . . . .	590
4) Sago . . . . .	604
5) Stärke von <i>Arum esculentum</i> . . . . .	605
6) Stärke der Kaiserkrone . . . . .	605
7) Taccastärkemehl . . . . .	606
8) Dioscoreenstärke . . . . .	607
9) Bananenstärke . . . . .	609
10) Westindisches Arrow-root . . . . .	614
11) Ostindisches Arrow-root . . . . .	612
12) Cannastärke . . . . .	613
13) Kastanienstärke . . . . .	614
14) Stärke des Brodfruchtbaumes ( <i>Artocarpus incisa</i> ) . . . . .	615
15) Buchweizenstärke . . . . .	616
16) Stärke von <i>Castanospermum australe</i> . . . . .	617
17) Tapioca . . . . .	618
18) Rosskastanienstärke . . . . .	624
19) Stärke der Batate . . . . .	622
20) Kartoffelstärke . . . . .	624
21) Port Natal-Arrow-root . . . . .	626
Geschichtliches . . . . .	626
Zwölfter Abschnitt. Hefe. Von F. Lafar . . . . .	630
Dreizehnter Abschnitt. Algen. Von F. Krasser . . . . .	643
1) Agar-Agar . . . . .	643
2) Carrageen . . . . .	647
3) <i>Laminaria hyperborca</i> . . . . .	649
4) Tangschleim . . . . .	651
5) Varek und Kelp . . . . .	651
Vierzehnter Abschnitt. Flechten. Von F. Krasser . . . . .	654
Farbflechten . . . . .	654
Isländische Flechte . . . . .	668
Renthierflechte . . . . .	674
Essbare Flechten . . . . .	672
Fünftehnter Abschnitt. Gallen. Von W. Figdor . . . . .	674
I. Entstehung der Gallen . . . . .	674
II. Naturhistorische Charakteristik der Gallen . . . . .	676
III. Chemische Charakteristik der Gallen . . . . .	678
IV. Uebersicht der wichtigsten technisch verwendeten Gallen . . . . .	684
A. Gallen, welche von <i>Quercus</i> -Arten abstammen . . . . .	684
B. Auf <i>Pistacia</i> -Arten vorkommende Gallen . . . . .	694
C. Gallen, welche auf <i>Rhus</i> -Arten entstehen . . . . .	695
D. Auf <i>Tamarix</i> -Arten vorkommende Gallen . . . . .	698
Sechzehnter Abschnitt. Rinden. Von F. v. Höhnel . . . . .	700
I. Aeussere Kennzeichen der Rinden . . . . .	700
II. Innerer Bau der Rinden . . . . .	704
III. Zusammenstellung jener Gewächse, deren Rinden technisch verwendet werden . . . . .	707

	Seite
IV. Specielle Betrachtung der wichtigeren technisch verwendeten Rinden . .	725
1) Flaschenkork . . . . .	725
2) Quercitronrinde . . . . .	730
3) Fichtenrinde . . . . .	734
4) Hemlockrinde . . . . .	737
5) Weniger wichtige Nadelholzrinden . . . . .	738
6) Birkenrinde . . . . .	739
7) Erlenrinden . . . . .	740
8) Die mitteleuropäischen Eichenrinden . . . . .	742
9) Die südeuropäischen Eichenrinden . . . . .	750
10) Die amerikanischen Eichenrinden . . . . .	752
11) Weidenrinden . . . . .	753
12) Persearinde . . . . .	756
13) Wattle oder Mimosarinde . . . . .	757
14) Minder wichtige Gerbrinden . . . . .	760
15) Quilljarinde . . . . .	765
16) Zimtcassia . . . . .	766
17) Ceylonzimmt . . . . .	772
18) Weisser Zimmt . . . . .	775
19) Massoirinde . . . . .	777
20) Cascarillarinde . . . . .	779
21) Chinarinden . . . . .	780

---



# Einleitung<sup>1)</sup>.

---

Wissen allein ist nicht Zweck des Menschen auf der Erde . . . . . Das Wissen muss sich im Leben auch bethätigen.

Helmholtz.

Die Zahl der mineralischen und organischen Rohstoffe, welche in der chemischen und mechanischen Industrie Verwendung finden, ist eine ausserordentlich grosse geworden. Eine möglichst genaue Kenntniss dieser höchst mannigfaltigen Körper bildet das Fundament einer wissenschaftlich begründeten Technologie.

Das vorliegende Werk ist ausschliesslich den technisch verwendeten Rohstoffen des Pflanzenreiches gewidmet, welche an Mannigfaltigkeit, vielleicht auch an Masse, gewiss aber in Bezug auf Verschiedenartigkeit der Verwendung die industriell verwertheten Erzeugnisse des Thier- und Mineralreiches weit überragen.

Nur verhältnissmässig wenige Rohstoffe des Pflanzenreiches werden gleich im frischen, lebenden Zustande gewerblich verarbeitet, wie die Runkelrübe und das Zuckerrohr in der Zuckerfabrication, die Kartoffel und andere stärkeführende Knollen in der Stärkefabrication, die Olive und die Früchte der Oelpalme in der Oel- und Fetterzeugung, u. s. w. Einige wenige Rohstoffe, wie z. B. die käuflichen Alkoholhefen, bestehen

---

1) Diese Einleitung stützt sich vornehmlich auf folgende Schriften: Wiesner, Einleitung in die technische Mikroskopie. Wien 1867. Derselbe, Ueber die Bedeutung der technischen Rohstofflehre (technische Waarenkunde) als selbständige Disciplin und über deren Behandlung als Lehrgegenstand an technischen Hochschulen; in Dingler's Polytechnischem Journal, Bd. 237 (1880), p. 349 ff. Flückiger und Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie. Einleitung in das Studium der Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. Berlin 1885. Wiesner, Die Beziehung der Pflanzenphysiologie zu den anderen Wissenschaften, Rede, gehalten beim Antritte des Rectorates an der Wiener Universität am 24. October 1898. Es ist auch die in der ersten Auflage des vorliegenden Werkes enthaltene Einleitung (p. 4—33) zu vergleichen.

aus unverletzten lebenden Organismen, ja es beruht gerade ihre Verwendung auf Vorgängen, welche ihr Leben begleiten; ihre technische Benutzung ist also darin begründet, dass sie lebende Organismen sind.

Die überwiegende Mehrzahl der Rohstoffe des Pflanzenreiches, welche die Industrie verarbeitet, sind gewöhnlich unwesentlich veränderte abgestorbene Pflanzentheile, wie Wurzeln, Rhizome, Knollen (Stamm- und Wurzelknollen), Holz, Rinde, Blätter, Blüten, Früchte, Samen u. s. w., die für die Zwecke leichterer Aufbewahrung und Versendung getrocknet und, wenn es die Verwendung zulässt, zerkleinert werden. Der Wassergehalt solcher Rohstoffe ist stets geringer, als dem Lebendgewicht der betreffenden Pflanzentheile entspricht, und gewöhnlich nur von der Hygroskopicität der betreffenden organischen Substanzen abhängig.

Man zählt zu den Rohstoffen aber auch bestimmte Hervorbringungen des Pflanzenreiches, welche nicht als wesentliche Theile der Pflanzen (Organe, Gewebe, Zellen, Zellinhaltsstoffe) angesehen werden können, wie z. B. die aus den Stämmen vieler Holzpflanzen herausickernden, flüssig oder halbflüssig verbleibenden (Balsame) oder zu Gummi, Harzen, Gummiharzen u. s. w. erstarrenden Substanzen, welche durch einfache Aufsammlungen schon in jenen Zustand kommen, in welchem sie im Handel erscheinen und deshalb mit Recht als Sammelproducte angesprochen werden.

Ohne allen Zwang kann man auch jene Erzeugnisse des Pflanzenreiches den Rohstoffen beizählen, welche durch mechanische Verletzungen von Pflanzen oder Pflanzentheilen gewonnen werden, wie der Kautschuk, welcher aus einem, freiwillig nur in kleinen, durch Anschnitt der betreffenden Pflanzentheile in grossen Mengen austretenden Milchsaft durch Eintrocknung entsteht. In dieselbe Kategorie von Rohstoffen gehören die meisten Balsame, viele Harze (z. B. das durch künstliche »Harzung« erzeugte Harz der Fichten, Föhren und anderer Coniferen), viele Gummiharze (z. B. Gummigutt, *Asa foetida* u. s. w.) u. v. a.

Es ist auch ein wohl zu rechtfertigender Gebrauch, manche durch etwas complicirtere, im Ganzen aber doch immer noch rohe Gewinnungsmethoden erhaltene Pflanzenstoffe als Rohwaaren aufzufassen, wie z. B. das Catechu, das durch Auskochen des Holzes der *Acacia Catechu* und Eindampfen des so erhaltenen Extractes gewonnen wird, den Gambir, welcher nach einem analogen Verfahren aus den Blättern und jungen Zweigen der *Nauclea Gambir* erzeugt wird; desgleichen die durch einfaches Auspressen oder Ausschmelzen aus Samen und Früchten erhaltenen vegetabilischen Fette, das durch Ausschmelzen sehr verschiedener Pflanzentheile erhaltene vegetabilische Wachs u. s. w. Auch den durch Eintrocknen aus Milchsaft und spätere Räucherung gewonnenen schwarzen Kautschuk des Handels zieht man, wie ich glaube, ganz passend noch zu den Rohstoffen.

Wenn man bei der Begriffsbestimmung des »Rohstoffes« die Grenze selbst so enge zieht, als es in den vorangegangenen Zeilen geschehen ist, so stösst man doch schon auf eine nicht geringe Schwierigkeit, indem man nicht nur Sammelproducte, sondern auch nach mehr oder minder complicirten Erzeugungsarten dargestellte Stoffe in die gleiche Kategorie bringt. Was ist, so darf man fragen, noch Rohstoff und was ist bereits Fabricat? Wenn ich Catechu, Gambir, Aloë u. dgl., wie es ja allgemein geschieht, als Rohstoff betrachte, so habe ich ja doch auch den Indigo in dieselbe Kategorie zu stellen, wenngleich die Methoden zu seiner Darstellung vielfach durch neue rationell verfeinerte ersetzt worden sind. Und die Guttapercha bliebe nach üblicher Auffassung Rohstoff, wenn auch ein fabrikmässig durchgeführtes Extractionsverfahren an die Stelle der alten rohen Gewinnungsart getreten wäre. Freilich wird in diesen Fällen das Interesse der Technologen an dem Prozesse der Darstellung dieser beiden Körper wachgerufen sein, und beide Stoffe gehören dann sowohl vor das Forum der Rohstofflehre als vor das der Technologie.

Nicht mindere Schwierigkeiten bei einer Formulirung des Begriffes »Rohstoff« würden sich ergeben, wenn man unter »Rohstoff«, ohne Rücksicht auf die Gewinnungsweise, alle jene Körper verstehen wollte, welche der Industrie und den Gewerben dienen, sei es als Hilfsstoffe, sei es als Rohmateriale, welche aber nicht directe Gebrauchskörper sind, wie etwa der Holzstoff der Papierfabrication, unversponnene Pflanzenfasern u. v. a.

Es häufen sich also die Schwierigkeiten, wenn man zu einer genauen Begriffsbestimmung dessen, was als »Rohstoff« aufzufassen ist, gelangen will. Nun kann es aber nicht so sehr darauf ankommen, eine scharf ausgearbeitete, stets zutreffende Definition des »Rohstoffes« zu construiren, als vielmehr all' dasjenige, was die Praxis als Rohstoff zusammenfasst, nach technischer Richtung zweckentsprechend und in wissenschaftlicher Weise zu bearbeiten, ohne in Doctrinarismus zu verfallen. Indem man diesen Standpunkt wählt, thut man gut, sich darüber klar zu werden, dass Rohstoff ein wandelbarer, ein conventioneller Begriff ist, dass zum Nutzen der technischen Wissenschaften die Grenzen der Rohstofflehre nur bestimmt werden dürfen nach praktischem Bedürfniss, ferner nach der ihr naturgemäss innewohnenden Betrachtungsweise des Stoffes und endlich nach den Untersuchungsmethoden, welche speciell in ihren Bereich gehören.

Die nachfolgenden Erörterungen werden über diese einzelnen Punkte nähere Aufklärungen bringen, und es sei hier nur kurz hervorgehoben, dass in der Rohstofflehre vor allem die naturhistorischen Untersuchungsmethoden und überhaupt die naturhistorische Betrachtungsweise in den Vordergrund tritt. Aber auch diese Untersuchungsmethode und

diese Betrachtungsweise soll keine Scheidewand zwischen der Rohstofflehre und der Technologie im engeren Sinne bilden; im Gegentheile: wo die naturhistorische Methode die Unterscheidungsmerkmale für technisch erzeugte Gebrauchsobjecte darbietet, wie z. B. bei den Fasern der Gespinnte und Gewebe und in zahlreichen anderen Fällen, wird es für den Fortschritt der technischen Wissenschaften nur von Vortheil sein, wenn die Rohstofflehre in das Gebiet der Technologie hinübergreift.

Die technischen Disciplinen bilden wie die reinen Wissenschaften, ja mit diesen ein lebendiges Ganze; eine scharfe Abgrenzung der Wissenszweige wäre ihrer Weiterentwicklung durchaus nicht förderlich. Denn die Fortschritte der Wissenschaften und der Technik bringen die einzelnen theoretischen und praktischen Disciplinen einander näher und führen zu gegenseitiger Stärkung und Neubelebung. Und so soll auch die technische Rohstofflehre, einer der jüngsten der angewandten Wissenszweige, den Contact mit anderen Disciplinen, namentlich mit der Technologie, eher suchen als vermeiden. Bietet sie ja doch selbst, wie ihre ältere Schwester, die Pharmakognosie, das Bild einer harmonischen, auf ein praktisches Ziel gerichteten Vereinigung sehr heterogener Kenntnisse und Erkenntnisse dar.

---

Nachdem ich in Kurzem, so gut dies überhaupt möglich ist, eine Orientirung über das, was als vegetabilischer Rohstoff anzusehen ist, gegeben habe, will ich versuchen, die Aufgabe darzulegen, welche einer wissenschaftlich begründeten Lehre von den technisch verwendeten Rohstoffen des Pflanzenreiches zufällt.

Die Rohstofflehre kann sich begreiflicher Weise keine andere Aufgabe stellen, als die, praktischen Erfahrungen oder theoretischen Erwägungen zufolge nutzbaren Rohstoffe möglichst genau unterscheiden zu lehren, ihre Herkunft zu ermitteln und ihre Eigenschaften mit thunlichster Rücksichtnahme auf ihre Verwendung darzulegen. Die Rohstofflehre bildet, so aufgefasst, nicht etwa bloss eine dem Kaufmanne zur Belehrung dienende »allgemeine Waarenkunde«, vielmehr gestaltet sie sich zu einem Zweige der Technologie im weiteren Sinne des Wortes.

Bei der ausserordentlichen Menge von nutzbaren Pflanzenstoffen, die man bereits kennt, ist es gewiss gerathener, sich mit diesen zu beschäftigen, als, vielleicht geleitet durch theoretische Gesichtspunkte, nach neuen zu suchen. Man darf nämlich nicht vergessen, dass die Auffindung dieser Körper das Resultat einer mehrtausendjährigen Erfahrung ist, an welcher alle Völker der Erde Antheil haben, und dass gerade durch den Spürsinn uncivilisirter Völker die bedeutungsvollsten Entdeckungen in Bezug auf die Auffindung von Rohstoffen zu Tage gefördert wurden. Es ist — des Thier- und Mineralreiches nicht zu gedenken — das Gewächsreich in

einer so tiefgehenden Weise auf seine Nutzbarkeit durchgeprüft, dass der Forschung zur Auffindung neuer nutzbarer Rohstoffe nur wenig Spielraum gegönnt ist. Ich glaube also, dass sich die Wissenschaft den Gewerben durch genaue Prüfung der vorhandenen Rohstoffe viel mehr nützlich machen kann, als durch Auffindung neuer.

Die Mittel zur Lösung der eben geschilderten Aufgabe der Rohstofflehre des Pflanzenreiches sind keine geringen. Vor allem ist es nothwendig, die Abstammung des Rohstoffes zu erforschen, also in Betreff der vegetabilischen Rohstoffe die Pflanze zu ermitteln, welche diesen oder jenen Rohstoff liefert. Um Irrungen vorzubeugen, ist diese Kenntniss zum mindesten für den Forscher, also für denjenigen nöthig, welcher eine exacte Charakteristik eines Rohstoffes entwerfen will. Um nämlich mit Genauigkeit die unterscheidenden Merkmale der oft stark zerkleinerten oder anderweitig veränderten Rohstoffe feststellen zu können, ist es häufig nothwendig, auf die Stammpflanze zurückzugreifen. Durch das Studium der Morphologie der wohlerhaltenen Stammpflanze wird es ermöglicht, den Pflanzentheil, das Organ, welches einen bestimmten Rohstoff liefert, zu ermitteln, und die Bestandtheile der Organe oder Gewebe, welche an der Zusammensetzung desselben Antheil nehmen, mit grösserer Sicherheit und Vollständigkeit festzustellen, als dies am Rohstoff selbst möglich ist. Aber es wird wohl auch zugegeben werden, dass die Fixirung eines bestimmten Rohstoffes durch die Zurückführung auf die Stammpflanze die Sicherheit der Charakteristik nur vergrössert, indem durch den Nachweis der völligen Identität eines bestimmten Rohstoffes mit einem bestimmten Organ, Organtheil, Gewebe, u. s. w. der Stammpflanze die genaueste Ausmittelung der wahren Natur eines fraglichen Rohstoffes erfolgt. Es wäre z. B. der Beweis zu liefern, ob eine bestimmte Faser Sunn ist oder nicht. Wäre nun eine Charakteristik dieser Spinnfaser noch nicht vorhanden, oder zöge man die Sicherheit der etwa hierüber bekannt gewordenen Unterscheidungsmerkmale in Zweifel, so bliebe wohl nichts anderes übrig, als einen Vergleich der zu prüfenden Pflanzenfaser mit dem Baste der lange bekannten Stammpflanze des Sunns, *Crotalaria juncea*, vorzunehmen. Ergäbe sich nun eine völlige Gleichheit in der morphologischen Zusammensetzung und im mikrochemischen Verhalten beider Objecte, so wäre hiermit wohl auch der denkbar sicherste Nachweis, dass die betreffende Faser wirklich Sunn ist, geliefert.

Aber nicht nur die Kenntniss der botanischen, sondern auch der geographischen Herkunft der vegetabilischen Rohstoffe ist zu berücksichtigen, da es für den Technologen doch von Wichtigkeit sein muss, die Bezugsquellen jener Materialien, welche er verarbeitet, zu kennen. Die floristische und pflanzengeographische Literatur bietet insofern die der Rohstofflehre dienlichen Daten, als sie sehr umfassende

Beobachtungen über die Verbreitung der Nutzpflanzen enthält. Aber damit ist nicht alles gethan. Denn die Rohstoffe werden nicht überall dort gewonnen, wo dies möglich wäre; auch eignen sich die Nutzpflanzen nicht überall zur Ausbeutung. Wie ausserordentlich ist zum Beispiel die Kokospalme in den Tropenländern verbreitet und dennoch liefern nur einzelne Gebiete Indiens und einige der umliegenden Inseln eine wirklich brauchbare Sorte von *Coir* (Kokosnussfaser). Freilich darf nicht übersehen werden, dass *Cocos nucifera* in zahlreiche Varietäten zerfällt, von denen eben nur die Früchte einzelner sich zur Darstellung dieser Faser eignen. Wie bekannt kommt die Leinsaat der meisten flachsbauenden Länder der Erde aus den russischen Ostseeprovinzen, da die Erfahrung lehrte, dass die dort geernteten Leinsamen, auch wenn sie in warmen Gegenden gebaut werden, sehr bastreiche Flachspflanzen liefern, und dass ein durch Jahre hindurch in warmen Gegenden cultivirter Flachs auf Kosten der Bastmenge grosse Samenerträge abwirft. Die besten zur Oelgewinnung dienenden Leinsamen bringen hingegen jene Länder hervor, wo der Flachs gar nicht als Gespinnstpflanze, sondern eben nur der ölreichen Samen halber cultivirt wird, so z. B. Ostindien. Diese wenigen Beispiele werden genügen, um zu veranschaulichen, dass die Rohstofflehre die auf die geographische Herkunft der Rohstoffe bezüglichen Daten nicht ohne weiteres den floristischen und pflanzengeographischen Werken und Abhandlungen entnehmen kann; dass sie vielmehr hierin ihre spezifischen Gesichtspunkte hat, von denen aus sie selbständig auf die Erwerbung der nöthigen Daten Bedacht nehmen muss.

Hierbei wird es sich nicht bloss um die natürliche Verbreitung der technisch verwendeten Gewächse, sondern auch um ihre Verbreitungsfähigkeit und um ihre Cultur handeln. Viele Rohstoffe werden von wildwachsenden Pflanzen gewonnen, aber mit den Fortschritten der allgemeinen, namentlich der tropischen Agricultur<sup>1)</sup> nimmt die Zahl dieser Gewächse ab, indem man bestrebt ist, alle nutzbringenden Pflanzen in möglichst rationelle Cultur zu nehmen, so z. B. die Sagopalme, die Chinarinden-, Kautschuk-, Guttaperchabäume, die ostafrikanischen Gummibäume u. s. w. Bevor Perlsago ein in Europa begehrtter Handelsgegenstand war, genügte es, dieses Product aus wildwachsenden Palmen zu gewinnen. Nunmehr nimmt die Cultur der Sagopalmen im tropischen Gebiete zu. Dies hat nicht nur zur starken Hebung dieser Colonialwaare geführt, sondern ist für die Ausnutzung des tropischen Culturbodens von Bedeutung geworden, indem die wichtigsten Sagogewächse nur auf Sumpfboden vorkommen und dieser durch Bepflanzung mit Sagopalmen erst Culturboden

---

1) S. hierüber das inhaltreiche, weiter unten näher ins Auge gefasste Werk H. Semler's, *Tropische Agricultur*, 4 Bände, Wismar 1886—93.

geworden ist. Viele sumpfige Thalgründe Celebes', welche ertraglos dalagen, sind durch die genannte Anpflanzung nutzbar gemacht worden<sup>1)</sup>.

Zahlreiche Faserpflanzen und andere technische Nutzpflanzgewächse, welche früher im wildwachsenden Zustande Verwendung fanden, sind zu Culturpflanzen geworden, wie die folgenden Capitel vielfach lehren werden.

Die Chinarinde ist, seit das Chinin aus derselben fabrikmässig dargestellt wird, in die Reihe der technisch verwendeten Rohstoffe eingetreten. Es ist bekannt, dass die in Indien, auf Ceylon, Java u. s. w. erhaltenen Cultur-Chinarinden die wilden Rinden aus den Wäldern der Cordilleren lange überflügelt haben.

Obschon alle Gegenden der Erde, welche eine Vegetation hervorbringen, dem Menschen nützliche Stoffe liefern, so ist doch die Masse und der innere Werth dieser Körper, je nach den klimatischen Verhältnissen ein höchst ungleicher. Die ausserordentlich üppige Vegetation der warmen Länder bringt auch die grösste Menge von pflanzlichen Rohstoffen für unsere Gewerbe hervor. Mit dem Fortschritte der Cultur werden diese reichsten Quellen des Rohstoffes der Industrie immer mehr und mehr nutzbar gemacht. Die Acclimatisation jener so eminent nützlichen Gewächse der tropischen und subtropischen Zone in unsern Gegenden hat der Industrie fast gar keinen Nutzen gebracht<sup>2)</sup>, da es wohl gelingt, viele dieser Pflanzen bei uns fortzubringen, aber durch die Uebertragung in ein ihnen wenig zusagendes Klima verlieren sie ihren üppigen Wuchs und jene Stoffe, welche uns Nutzen gewähren, um derenthalben wir sie unserer Landwirthschaft unterwürfig machen möchten, werden nur in geringen, der praktischen Ausnützung nicht werthen Mengen geliefert. Die in unseren Gegenden cultivirte Batate enthält nur sehr wenig Stärke, die in wärmeren Gegenden Europa's aufgebrauchten Indigopflanzen lieferten fast keinen Indigo, die vielfach angeregte Cultur der Ramie- und Jutepflanzen verspricht gar keinen Erfolg und selbst die europäischen Baumwollenpflanzungen, mit Ausnahme der türkischen, weisen fast gar kein praktisches Resultat auf.

Von der Acclimatisation, worunter der Versuch zu verstehen ist, eine Pflanze oder ein Thier unter für diese Organismen neuen klimatischen Verhältnissen zu gedeihlicher Entwicklung zu bringen, ist wohl zu unterscheiden die Einbürgerung, d. i. die Uebertragung einer Pflanze oder eines Thieres in neue, von der Heimat oft weit entfernte Gebiete, wo diese Organismen aber diejenigen klimatischen Verhältnisse vorfinden, an die sie gewöhnt sind. In allen Zonen der Erde hat

1) Semler, l. c. Bd. I, p. 633.

2) Vgl. A. Engler in Hehn's Culturpflanzen und Hausthiere. 6. Aufl. Berlin 1894. p. IX der Vorrede.

die Einbürgerung neuer Culturpflanzen zu grossen praktischen Resultaten geführt. Die Einbürgerung neuer Culturpflanzen ist ja nichts anderes als die Nachahmung dessen, was wir in der Natur unter unseren Augen vor sich gehen sehen: Pflanzen, welche sich von selbst verbreiten, suchen doch immer nur solche Gebiete auf, deren klimatische Verhältnisse mit jenen übereinstimmen, welche in den Heimathländern der Einwanderer herrschen<sup>1)</sup>.

Die namentlich in früherer Zeit oft versuchte Acclimatisation von Nutzpflanzen der warmen, ja sogar der heissen Länder in unseren Gegenden lässt man nunmehr gänzlich fallen, und thut nur das Richtige, wenn man diese so nutzbaren Pflanzen in Gegenden überträgt, wo sie die natürlichen Bedingungen des Gedeihens finden und deshalb sich daselbst leicht einbürgern lassen. Zu den hervortretendsten Erscheinungen der modernen Colonialbestrebungen gehört die Einführung von Nutzpflanzen in neue, insbesondere tropische Gebiete. England hat in Indien, wirksam unterstützt durch seine Kew Gardens, Holland hat auf Java und in anderen seiner Colonien unter Mitwirkung des grossartigen botanischen Gartens in Buitenzorg ('s Lands plantentuin) in neuester Zeit hervorragende Leistungen auf dem Gebiete der Einführung neuer Culturpflanzen, von denen viele technisch verwendete Rohstoffe liefern, aufzuweisen und Deutschland unternimmt dieselbe wichtige Arbeit in seinen ostafrikanischen Colonien<sup>2)</sup>.

Also nicht die Acclimatisation dieser Gewächse bei uns, sondern deren Einbürgerung in anderen Gegenden, wo sie unter gleichen oder angenähert gewohnten Bedingungen gedeihen, ferner die Fortschritte im Handel und Verkehr, welche die Naturschätze der entlegensten Gegenden uns zuführen, machen die Reichthümer der tropischen Pflanzenwelt der Industrie dienstbar. Schon jetzt führen jene fernen Länder unsern Fabriken eine solche Unmasse von vegetabilischen Rohstoffen zu, dass unsere Industrie ins Stocken gerieth, wenn diese so segensreiche

1) Unter unseren Culturpflanzen befinden sich allerdings manche, darunter auch einige wenige von technischer Bedeutung, welche sich in Folge einer — ich möchte sagen — *seculären* Anpassung ein grosses Terrain erobert haben und fern von der Heimath, unter ganz geänderten klimatischen Verhältnissen gedeihen, freilich aufgelöst in neue klimatische Spielarten. Hierher gehört als wichtigste technische Nutzpflanze der Flachs. Dass der in Mitteleuropa gebaute Flachs nicht von jener Flachsart abstammt, welche zur Steinzeit daselbst gebaut wurde (*Linum angustifolium*), ist ebenso sichergestellt, wie die Thatsache, dass unser Flachs von derselben Species (*Linum usitatissimum*) herrührt, welche vor Jahrtausenden in Aegypten cultivirt wurde und aus dem subtropischen Gebiete nach und nach als Culturpflanze bis ins kältere Europa vorgedrungen ist.

2) S. hierüber Engler: Die Pflanzenwelt Ostafrikas. B. Die Nutzpflanzen Ostafrikas. Berlin 1895.

Zufuhr plötzlich unterbliebe. Der Indigo Ostindiens und anderer Tropenländer hat die in verflossenen Jahrhunderten in Deutschland so blühende Waidindustrie fast vernichtet, die Baumwolle der warmen Länder ist nicht nur zum wichtigsten Gespinnstoff aller Culturländer, sondern zur wichtigsten Handelswaare geworden; und so liessen sich noch zahlreiche Beispiele zur Erhärtung der wichtigen Thatsache beibringen: dass, wie sich die Industrie in den Ländern der gemässigten Zone immer weiter ausbreitet und vervollkommnet, die an organischen Hervorbringungen ungleich gesegneten warmen Länder der Erde mit den Fortschritten der Cultur und Civilisation immer mehr und mehr dazu beitragen, die Industrie mit den wichtigsten Rohstoffen zu versorgen<sup>1)</sup>.

Die Gewinnungsweise der Rohstoffe darf in der Lehre von diesen Körpern nicht übergangen werden, nicht etwa bloss des grossen Interesses wegen, welches sich an diesen Gegenstand an und für sich knüpft, sondern weil sich aus der Art der Abscheidung der Rohstoffe oft manche ihrer Eigenschaften erklären lassen, und hiedurch die Schaffung einer Charakteristik und Physiographie der rohen Pflanzenstoffe ermöglicht oder doch wenigstens erleichtert wird. Es findet sich z. B. der Kautschuk im Handel nicht nur als weisser, sondern als verschieden gefärbter, meist braunschwarzer Körper vor. Es wäre gewiss mit Schwierigkeiten verbunden, die Färbung des schwarzen Kautschuks zu deuten, wenn man nicht wüsste, dass selbe durch künstliche Räucherung hervorgerufen wird. Die grosse Veränderlichkeit im Terpentingehalt der käuflichen Terpentine würde sich angesichts der Thatsache, dass alle aus der Pflanze frisch heraussickernden Terpentine stets sehr reich an flüchtigem Oel sind, nicht begreifen lassen, wenn man nicht wüsste, dass in einigen Gegenden höchst unvollkommene Terpentingewinnungsmethoden gehandhabt werden, bei deren Anwendung das Terpentinöl in verschwenderischer Weise preisgegeben wird, und dass manche Terpentine des Handels künstlich eines Theils ihres flüchtigen Oels beraubt werden. Die Eichenspiegelrinden des Handels sind nicht selten bei gleicher ursprünglicher Güte entweder sehr wohl erhalten, oder aber an vielen Stellen verletzt. Solche Rinden werden nicht mit Unrecht für gering gehalten, da sie erfahrungsgemäss minder gut die Häute gerben. Ein Einblick in die Gewinnung der Eichenspiegelrinde lehrt aber, dass, entweder wegen unpassender Wahl der Entrindungszeit oder weil die gefällten Eichenstämmchen zu lange liegen blieben, bis die Abschälung vorgenommen wurde, die Ablösung der Rinde nur schwer

1) Weitere Ausführungen hierüber s. Wiesner: Die Jute, in: Ausland. 1869. Nr. 35.

vorzunehmen ist und ohne Beklopfen mit Hämmern, Beilen u. s. w. gar nicht gelingt. Die so entstehenden Klopfwunden gefährden aber die Güte der Rinde, indem bei der mechanischen Verletzung auch lebende Gewebe zerrissen werden, deren Zellinhalte sich entweder spontan, oder durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes, oder durch Eindringen von Pilzen zersetzen<sup>4)</sup>.

Dass eine sehr genaue Vertrautheit mit den morphologischen Verhältnissen der Pflanze die allerwichtigste Bedingung für die wissenschaftliche Begründung der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches bildet, braucht wohl nicht erst bewiesen zu werden. Es leuchtet wohl von selbst ein, dass man Blätter, Blüten, Samen, Früchte u. s. w. nicht anders als botanisch, also mit den Hilfsmitteln der Botanik und vorzugsweise nach den Methoden der Morphologie der Pflanzen charakterisiren und beschreiben könne. Und ebenso dürfte es Jedem verständlich sein, dass die auf histologischer Grundlage fussende mikroskopische Untersuchung den geradezu wichtigsten Behelf für die Unterscheidung der Rohstoffe bildet. Denn nicht nur, dass als technische Rohwaaren auftretende Pflanzen und Pflanzentheile in einem oft sehr zerkleinerten oder, allgemeiner gesagt, veränderten Zustande auftreten, in welchem sie sich der botanisch-systematischen Untersuchung völlig entziehen und nur durch ihre Gewebe, Zellen oder Zellinhaltsstoffe genügend charakterisirt werden können; es existiren zahlreiche, sehr wichtige rohe Pflanzenstoffe, welche ihrer Natur zufolge kaum eine andere als eine histologische Charakteristik zulassen. Man denke nur an die in ihren Eigenschaften so verschiedenen Stärkesorten und Pflanzenfasern. Alle Versuche, diese Körper durch chemische Reactionen zu unterscheiden, scheiterten an ihrer fast völligen chemischen Gleichheit. Die Unterschiede der Stärke- und Fasersorten sind beinahe nur in ihren morphologischen Verhältnissen begründet, bei der Stärke in der Form, Grösse und im Baue der Körnchen, bei den Fasern in ihrer histologischen Zusammensetzung; es giebt also hier und bei vielen anderen Rohstoffgruppen — so weit wir diese Verhältnisse nach unserer derzeitigen Einsicht überblicken können — gar keinen anderen Weg, der mit Sicherheit zur Unterscheidung dieser äusserlich so gleichartigen Körper führen würde, als den der histologischen Charakterisirung.

Die morphologisch-botanische Untersuchungsmethode kann aber nicht auf alle vegetabilischen Rohstoffe angewendet werden. Wenn sie für die organisirten, d. i. structurbesitzenden Pflanzenstoffe auch die

4) Ueber Einsammlung und Zubereitung von Medicinaldroguen, von denen einige auch technisches Interesse beanspruchen, s. Flückiger und Tschirch, l. c. p. 44—43.

einzigste oder doch wichtigste ist, so erstreckt sich ihre Anwendbarkeit über die Körper dieser Kategorie kaum hinaus. Die Charakteristik der structurlosen Pflanzenstoffe, wie Gummiarten, Harze, Balsame, Kautschuk, Guttapercha und viele andere, hat von dieser Methode nur wenig zu erwarten. Indess ohne alle Bedeutung ist sie selbst für diese grosse Rohstoffgruppe nicht. Die meisten der genannten Körper sind nicht so gänzlich frei von aller organischen Structur, oder frei von organisirten Pflanzentheilen, als dass nicht auch an ihnen sich der Werth der Histologie für die Unterscheidung der Pflanzenstoffe erproben könnte. Die neuere Forschung hat gelehrt, dass manche Gummiarten, z. B. der Traganth, oder in noch ausgezeichneter Weise das Moringagummi, nicht, wie man früher vermuthete, blosser Ausschwitzungen der Pflanzenorgane sind, sondern dass sie durch chemische Metamorphose ganzer Gewebe entstehen. So kommt es, dass die beiden genannten Gummiarten, und noch viele andere ähnliche vegetabilische Rohstoffe, Gewebsstructur besitzen, entweder klar ausgeprägt, oder nur eben erkennbar. Freilich hat diese Structur physiologisch keine Bedeutung, indem diese Bildungen nur Pseudomorphosen nach Geweben darstellen; aber für die Charakteristik dieser Stoffe sind diese Bildungen von grossem Werthe. Sehr viele structurlose Pflanzenstoffe, wie Gummiarten, Harze u. s. w., enthalten Gewebsreste und Zellinhaltsstoffe aus den Stammpflanzen, deren morphologische Eigenthümlichkeiten in sehr zahlreichen Fällen nicht nur für die Charakteristik dieser Körper verwendbar sind, sondern häufig auch auf die wahre Abstammung derselben geführt haben.

Einige concrete Beispiele mögen die Bedeutung der morphologisch-botanischen und speciell auch der histologischen Untersuchungsweise für die Rohstofflehre des Pflanzenreiches veranschaulichen. — Die Abstammung der für die Industrie so wichtigen (gegrabenen) ostindischen Copale war lange Zeit in völliges Dunkel gehüllt. Gewisse Aehnlichkeiten zwischen dem gegrabenen Harze und gewissen, von lebenden Stämmen ausgeschiedenen Harzen führten zur Aufstellung von Hypothesen über die botanische Provenienz dieser Copale. Da gelang es dem englischen Botaniker Kirk, in den gegrabenen Copalen Blätter und Stengel, ja sogar Blüthen von *Trachylobium mossambicense* aufzufinden und so den Beweis zu liefern, dass die genannten fossilen Harze, wie man schon vorher vermuthete, thatsächlich von diesem Baume abstammen. — Die aus Stroh dargestellten Papierhalb- und Ganzzzeuge bestehen wohl der Hauptmasse nach aus Bastfasern, welche sich von anderen Bastfasern nur schwer, in manchen Fällen gar nicht unterscheiden lassen. In dieser Papiermasse fehlen aber niemals die höchst charakteristisch geformten Oberhautzellen der Strohhalme. Diese Zellen haften der eigentlichen

»Faser« so innig an, dass sie im Gange der Darstellung aus der Papiermasse gar nicht zu entfernen sind und thatsächlich auch in die Stroh-papiere übergehen. Diese charakteristisch geformten Oberhautzellen leiten nicht nur sicher, sondern auch rasch darauf, dass die fraglichen Papiere oder Papierzeuge aus Stroh verfertigt wurden; aus der Grösse, Form und Structur dieser Oberhautzellen lässt sich nun weiter ermitteln, welche Art von Stroh (Roggen-, Mais-, Reisstroh etc.) zur Herstellung dieses Papiers oder dieser Papiermasse diene.

Dass man sich in der Unterscheidung sowohl der structurlosen als auch der structurbesitzenden Pflanzenstoffe oft mit grossem Vortheile mikrochemischer Reactionen bedienen kann, wird der specielle Theil dieses Buches genügend darlegen. Es sei darüber hier nur soviel erwähnt, dass man bei einem gründlichen Studium der Rohstoffe wohl immer bestrebt sein wird, alle sich im Mikroskope als optisch unterscheidbar darstellenden Theile eines Objectes möglichst genau zu deuten, also in erster Linie über ihren stofflichen Charakter in's Klare zu kommen, was doch begrifflicher Weise nicht anders als auf mikrochemischem Wege geschehen kann.

Die als structurlos angesehenen Rohstoffe des Pflanzenreiches haben meist ein so ausgesprochenes chemisches und physikalisches Gepräge, dass man einige ihrer Reactionen, ihre Dichte, ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und anderen Flüssigkeiten, die Fällbarkeit ihrer Lösungen durch bestimmte Reagentien, ihr Molekulardrehungsvermögen in der Charakteristik sehr gut verwerthen kann. Dennoch reichen die auf diese Weise ermittelten Eigenthümlichkeiten nicht immer zur genauen Unterscheidung aus. Zur Vervollständigung der Charakteristik solcher Körper kann man sich der folgenden Mittel bedienen.

Viele Rohstoffe haben einen eigenthümlichen, oder mit dem Geruche und Geschmacke anderer, bekannter Körper vergleichbaren Geruch und Geschmack. Der Geschmack ist im Allgemeinen etwas sicherer als Merkmal als der Geruch, da geruchlose Substanzen häufig leicht Gerüche annehmen und so zu Täuschungen Veranlassung gegeben werden kann.

Farbe, Färbung, Durchsichtigkeit sind für unsere Zwecke nicht ganz zu unterschätzende Merkmale.

Die Prüfung, ob ein Körper einfach oder doppeltlichtbrechend ist, oder doch, wie die meisten in Wasser löslichen Gummiarten, wie Kautschuk und einige andere Körper, in Folge von Spannungsunterschieden Doppelbrechung im Polarisationsmikroskope erkennen lassen, ist in der Charakteristik vieler Rohstoffe, wie die Folge zeigen wird, häufig von hohem Werthe; desgleichen die Prüfung, ob ein Körper, in bestimmten Flüssigkeiten vertheilt, schwache oder starke Molekularbewegung zeigt.

Auch das Lichtbrechungsvermögen flüssiger Körper, durch das Mikroskop leicht zu ermitteln<sup>1)</sup>, oder fester Substanzen, durch Einlegen in Flüssigkeiten bestimmter Lichtbrechung, häufig sehr rasch festzustellen, bieten sehr gute Anhaltspunkte für die Charakteristik dar.

Feste structurlose Pflanzenstoffe können vielfach nach dem Vorbilde der Mineralbeschreibung charakterisirt werden, indem man nicht nur ihre Farbe und Dichte, sondern auch ihre Härte, ihren Strich (Farbe des Strichpulvers), ihre Tenacität und die Art ihres Bruches berücksichtigt. Ich habe eine solche Charakteristik bei zahlreichen Gummi- und Harzarten mit Vortheil durchgeführt<sup>2)</sup>.

Einer besonderen Aufmerksamkeit werth ist das mikroskopische Verhalten sogenannter structurloser Pflanzenstoffe. Fast immer erscheinen diese Körper dem freien Auge völlig gleichartig, und dennoch birgt sich unter diesem scheinbar homogenen Aussehen eine Mannigfaltigkeit von Gestaltsverhältnissen, die ein mit derartigen Untersuchungen nicht Vertrauter kaum ahnen möchte. Es ist schon oben erwähnt worden, dass viele Gummiarten, Harze und andere ähnliche pflanzliche Rohstoffe Structurverhältnisse darbieten, welche mit ihrer Entstehung im Zusammenhange stehen, oder organisirte Einschlüsse führen, welche sie den Organen jener Pflanzen, von denen sie abstammen, zu danken haben. Aber selbst abgesehen hiervon sind diese Körper nicht völlig gleichartig gebaut. Viele bergen eine grössere oder geringere Menge bestimmt geformter mikroskopischer Krystalle, manche darunter sind fast nur aus kleinen Kryställchen gebaut, die dem freien Auge und selbst der Betrachtung mit der Lupe entgehen. Eine Zusammensetzung aus mikroskopisch wahrnehmbaren, verschiedenartigen Körperchen gehört bei dieser Kategorie von Rohstoffen nicht zu den Seltenheiten. So besteht z. B. das Gummigutt aus einer homogenen gummiartigen Grundmasse und überaus kleinen, in ungemein grosser Menge darin eingestreuten Harzkügelchen.

Die Oberfläche mancher Harze zeigt bei Betrachtung mit freiem Auge eine charakteristische Structur. Andere lassen bei mikroskopischer Untersuchung eine eigenthümliche Structur ihrer natürlichen Oberfläche erkennen, die stets verschieden ist von jener Structur, welche die Bruchfläche derselben Harze darbietet. Diese Oberflächenbeschaffenheit mancher sonst gänzlich structurlosen Pflanzenstoffe kann, wie wir sehen werden, mit Vortheil zur Charakteristik dieser Körper herangezogen werden.

Die Asche vieler Rohstoffe des Pflanzenreiches, namentlich einiger

---

1) S. Wiesner, Technische Mikroskopie. Wien 1867, p. 189 ff.

2) In dem weiter unten citirten Werke über Gummi und Harze.

Rinden, Hölzer und Fasern führt morphologisch bestimmte Einschlüsse, welche für die Charakterisirung dieser Körper oft von entscheidender Wichtigkeit sind. So lässt sich die gleich der Jutefaser stark verholzte, auch sonst mit dieser vielfach sehr übereinstimmende *Abelmoschus*-Faser durch die Asche unterscheiden: die Asche der ersteren ist krystallfrei, die der letzteren führt charakteristische, in der unverbrannten Faser als oxalsaure Kalk, in der Asche als Kalk oder kohlen-saurer Kalk auftretende Krystalle, welche bei der Veraschung ihre Gestalt im Wesentlichen beibehalten haben. Wegen der kleinen Menge der in der Faser vorkommenden Krystalle ist der directe Nachweis mit Zeitverlust verbunden, während in der zu Asche reducirten Masse die Auffindung der Krystalle rasch erfolgen kann.

Manche in der Charakteristik der Rohstoffe verwerthbare physikalische, chemische und auf mikroskopischem Wege zu ermittelnde Einzelheiten werden in den speciellen Theilen dieses Buches lehren, wie sich auch die verschiedenen naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden zur Unterscheidung dieser Körper fruchtbringend verwerthen lassen. Aber schon die oben angeführten Beispiele und die bis jetzt erörterten Gesichtspunkte lehren deutlich, dass die botanische Forschungsmethode allerdings für eine wissenschaftliche Begründung der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreichs unerlässlich nothwendig ist; dass dieselbe aber zur möglichst genauen Unterscheidung und Darlegung der Eigenschaften der pflanzlichen Rohstoffe nicht ausreicht, sondern auch die Handhabung anderer naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden hierzu erforderlich ist.

Auch werden schon die bis jetzt angestellten Betrachtungen die Vorstellung erwecken, dass es völlig unrichtig sei, wenn man, wie dies oft geschah, annähme, eine Rohstofflehre des Pflanzenreiches hätte keine Existenzberechtigung, oder läge doch in der Botanik selbst, so dass blosse botanische Kenntnisse das Studium einer vegetabilischen Rohstofflehre überflüssig machen würden. Weit entfernt zu behaupten, dass die Rohstofflehre des Pflanzenreiches selbst eine besondere Wissenschaft bilde oder zu bilden berufen sei, fasse ich sie dennoch als eine selbständige, praktischen Zwecken gewidmete Lehre auf, gleich der Technologie im engern Sinne (Lehre von der mechanischen und chemischen Verarbeitung der Rohstoffe), der praktischen Geometrie, der Landwirthschaftslehre u. s. w., als eine Lehre, welche ihre eigenen Ziele, nämlich eine möglichst genaue und allseitige Kenntniss der vegetabilischen Rohstoffe anstrebt, wenn sie dieselbe auch nicht nach selbständigen, sondern nach anderen, vornehmlich den Naturwissenschaften entlehnten Methoden zu erreichen strebt.

Dass eine technische Rohstofflehre über das Gebiet der Naturwissen-

schaften hinausreichen muss, liegt ja schon im Namen dieser Disciplin: sie muss nothwendiger Weise in vielfacher Beziehung zu den technischen Wissenschaften stehen, ist sie ja doch selbst eine technische Disciplin. Ihrem Hauptcharakter nach ist sie geradezu die Vermittlerin zwischen der organischen Naturgeschichte und der Technik, wie etwa die chemische Technologie die Vermittlerin zwischen der Chemie und den chemischen Gewerben ist. Bezüglich jener Fabricate, welche sie zu beschreiben hat — ich nenne als charakteristische Beispiele: Indigo und Holzschliff —, muss sie wissen, durch welche Procedures diese Körper dargestellt wurden, und in jedem Falle muss die Rohstofflehre anzugeben wissen, zu welchem technischen Zwecke ihre Objecte dienen, denn vornehmlich hieraus lässt sich ihre Bedeutung ableiten.

Zu demselben Zwecke muss auch die Statistik und müssen die Hauptmomente der Handelsverhältnisse der Rohstoffe in der Lehre von den Rohwaaren Berücksichtigung finden.

Endlich wird wohl auch die Geschichte der Rohstoffe nicht unbeachtet bleiben dürfen. Was ein bestimmter Rohstoff ist rücksichtlich seiner Verwendung, seiner Bedeutung als Industrieobject oder als Handelsgegenstand, das ist er im Laufe der Zeit geworden. Die Linie seiner Bedeutung kann eine aufsteigende oder eine absteigende sein. Schon die Perspective über seine zukünftige Bedeutung erfordert die Kenntniss dieser Linie. Die Geschichte der in das Leben der Völker eingreifenden Rohstoffe bildet einen wichtigen Bestandtheil der Culturgeschichte. Bruchstücke einer Geschichte der Rohstoffe liegen bereits vor, namentlich aus neuerer Zeit<sup>1)</sup>. Aber das meiste blieb doch der Zukunft vorbehalten, was um so weniger Wunder nehmen kann, als ja selbst die Geschichte der Medicinaldroguen noch sehr unvollkommen erforscht ist, wie der beste Kenner der gesammten pharmakognostischen Literatur, Flückiger<sup>2)</sup>, der ja selbst wichtige Beiträge zu diesem Gegenstand geliefert hat, hervorhebt. Und doch ist das historische Interesse an den Heilstoffen älteren Datums als das, welches sich an die gewerblich benutzten Rohstoffe knüpft; auch sind die Medicinaldroguen überhaupt seit viel älterer Zeit Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung, als jene Materialien, welche

---

4) Werthvolle Beiträge zu einer Geschichte der Rohstoffe des Pflanzenreiches wird man u. A. in Unger's Botanischen Streifzügen auf dem Gebiete der Culturgeschichte (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. XXIII, 1857) finden, ferner in dem bekannten Werke Hehn's: Culturpflanzen und Haus-thiere in ihrem Uebergange aus Asien nach Griechenland und Italien. 6. Auflage. Neu herausgegeben von O. Schrader. Berlin 1894. In dieser neuen Auflage haben die Studien Hehn's durch A. Engler, vom botanischen Standpunkte aus, manche Berichtigung und Ergänzung gefunden.

2) l. c. p. 15.

in den Gewerben und der Industrie Verwendung finden. Was die Geschichte der Pharmakognosie geleistet, kommt zum Theil auch der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches zu gute, nämlich die historischen Daten über solche Körper, welche Heilstoffe sind oder waren und namentlich zu industriell verwertheten Rohproducten gehören, wie z. B. über Mastix, Drachenblut, Indigo, Blauholz u. v. a. Soweit verlässliche historische Daten vorliegen, sollen dieselben, namentlich bei Abhandlung wichtiger Rohstoffe, in den folgenden Capiteln in Kürze vorgeführt werden.

Die hier versuchte Darlegung der in der technischen Rohstofflehre zu lösenden Aufgaben leitete zu jenen Wissenszweigen, welche unserer Disciplin zu Grunde liegen. Indem man das Ineinandergreifen dieser Wissenszweige zum Zwecke einer gründlichen Kenntniss des von der Pflanzenwelt den technischen Industrien dargebotenen Rohmaterials betrachtet, erhält man ein Bild, welches unter allen anderen Wissensgebieten mit jenem Bilde, welches die Pharmakognosie des Pflanzenreiches darbietet, die grösste Aehnlichkeit hat. In der That hat sich auch die technische Rohstofflehre vielfach nach dem Vorbilde der Pharmakognosie ausgebildet<sup>1)</sup>. Die Bearbeitung des Stoffes ist in beiden Disciplinen die gleiche, nur die Materie ist verschieden: hier die medicinisch, dort die technisch verwendeten Rohstoffe<sup>2)</sup>. Immer mehr gewinnt der industriell verwerthete gegenüber dem medicinisch benutzten an Bedeutung und es werden zudem die letzteren durch industrielle Auswerthung der in ihnen enthaltenen wirksamen chemischen Individuen — man erinnere sich beispielsweise an die fabrikmässige Darstellung des Chinins aus den Chinarinden, der Opiumalkaloide aus dem Opium — vielfach in technisch wichtige umgewandelt. Schon jetzt kann man das riesige Emporblühen der technischen Rohstofflehre gegenüber ihrer älteren Schwester, der Pharmakognosie, erkennen oder doch voraussehen.

---

Ich gehe nun daran, einige einleitende Bemerkungen über die Pflanzen und Pflanzentheile, welche uns Rohstoffe für die Gewerbe liefern, dem speciellen Theile dieses Buches vorzuschicken. Man erwarte an dieser Stelle keine systematische Uebersicht über das Gewächsreich, über die

---

1) S. hierüber Flückiger und Tschirch, l. c. p. 6.

2) Sehr anziehend hat Flückiger (l. c. p. 7) das Verhältniss der Pharmakognosie zu ihren Hilfswissenschaften ausgedrückt, indem er sagt: »Die Pharmakognosie ist keineswegs ein scharf begrenzter Wissenszweig, sondern darin liegt eben das Wesen und wohl auch der besondere Reiz des Faches, dass es die Hilfsmittel verschiedener Disciplinen zu dem einen Zweck gründlicher Kenntniss der Rohstoffe des Arzneischatzes oder sonst vom Standpunkte der Pharmacie aus wichtiger Pflanzentheile oder Producte verwerthet.«

geographische Verbreitung und über die morphologischen Verhältnisse der Pflanzen. Die Elemente der Systematik, Pflanzengeographie und Morphologie der Pflanzen müssen wohl bei dem Leser dieses Werkes vorausgesetzt werden. Sollte er indess diese Kenntnisse nicht besitzen, so wird er sich wohl durch die vorhandenen literarischen Hilfsmittel der Botanik in den Stand setzen können, solche zu erwerben. Die hier folgenden Mittheilungen haben bloss den Zweck, einige allgemeine Gesichtspunkte über die Verbreitung der technischen Nutzpflanzen, über die natürlichen Pflanzenfamilien, denen letztere angehören<sup>1)</sup>, und über die in der Natur der Pflanze und ihrer Theile (Organe, Gewebe, Zellen und Zellinhaltsstoffe<sup>2)</sup>) gelegene Verwendung für unsere Bedürfnisse zu gewähren. Genauere Orientirungen hierüber werde ich in jedem der folgenden Kapitel den Abhandlungen über die Rohstoffe voranschicken.

Der Verallgemeinerung werth erscheint zunächst die lange Reihe von Wahrnehmungen über den Zusammenhang zwischen der Hervorbringung bestimmter Rohstoffe und dem botanischen Charakter der dieselben liefernden Stammpflanzen. Bekannt ist es, dass nur bestimmten Pflanzenfamilien baumartige Gewächse angehören und mithin nur Pflanzen dieser Familien Holz liefern. Ebenso bekannt ist es, dass die Harz liefernden Gewächse nur wenigen natürlichen Familien angehören, von denen die *Papilionaceen*, *Amyrideen*, *Euphorbiaceen*, *Dipterocarpeen*, *Umbelliferen* und *Coniferen* die wichtigsten sind. Derselbe Nachweis lässt sich fast für alle Rohstoffgruppen führen und findet theils in einer gewissen Uebereinstimmung im chemischen Charakter, theils in der anatomischen Aehnlichkeit botanisch ähnlicher Pflanzenformen ihre genügende Erklärung. Wir sehen, wie der Kautschuk, die Guttapercha, die bassorinreichen, cerasinreichen, arabinreichen Gummiarten und viele andere Rohstoffe sich nur auf verhältnissmässig wenige, im grossen Ganzen betrachtet, entweder systematisch sich ziemlich nahestehende oder nur wenigen botanischen Typen angehörige Stammpflanzen zurück-

1) In Bezug auf diese Gegenstände verweise ich namentlich auf das grosse, von Engler und Prantl in's Leben gerufene, noch nicht abgeschlossene Werk: »Die natürlichen Pflanzenfamilien.« Leipzig, Engelmann. Begonnen 1887. Auch Luerssen's »Handbuch der systematischen Botanik.« Leipzig. Bd. I (1879), Bd. II (1882), viel kürzer als die »Pflanzenfamilien« gefasst, leistet noch gute Dienste. Doch wird man bei eingehenden Studien vielfach auf Originalabhandlungen zurückgreifen müssen.

2) Ueber die organographischen Verhältnisse s. die beiden eben genannten Werke; speciell über die anatomischen Verhältnisse s.: de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane. Leipzig 1877. van Tieghem, Traité de botanique. Paris 1884. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. Bd. I. Wien 1889. G. Haberlandt, Physiologische Pflanzenanatomie. 2. Aufl. Leipzig 1896. Strasburger, Das botanische Practicum. 3. Aufl. Jena 1897. Wiesner, Anatomie und Physiologie der Pflanzen. 4. Aufl. Wien 1898.

führen lassen, und selbst die Gespinnstpflanzen, welche im grossen Maassstabe brauchbare Fasern liefern, sich eigentlich auf verhältnissmässig wenige Familien vertheilen. Gewisse Pflanzenstoffe weisen allerdings eine ausserordentlich grosse Verbreitung im Pflanzenreiche auf, wie die Stärke, die Fette; und die Möglichkeit, selbe aus den zahlreichen und höchst verschiedenen Pflanzen darzustellen, ist allerdings vorhanden; nichts desto weniger hat die Erfahrung doch gelehrt, dass sich nur verhältnissmässig wenige darunter zur praktischen Ausnutzung eignen, und wieder zeigt sich die Erscheinung, dass es die Pflanzen bestimmter Familien sind, denen diese Eignung zukommt.

Wenn wir einen Blick auf die anatomische Zusammensetzung der Pflanzen werfen und von den so überaus einfach gebauten Pilzen, Flechten und Algen absehen, so tritt uns bekanntlich die Thatsache entgegen, dass alle Organe dieser Pflanzen eine grosse Uebereinstimmung im histologischen Baue erkennen lassen. Wir sehen, dass jedes ihrer Organe ein Hautgewebe besitzt, welches die Blätter stets, die Stengel und Wurzeln nur so lange, als sie in die Länge wachsen, als Oberhaut umgibt, in späteren Entwicklungsstadien aber als Periderm (Korkgewebe, Borke u. s. w.) ausgebildet ist; dass ferner ein meist parenchymatisches Grundgewebe vorhanden ist, in welchem die vorwiegend aus fibrosen Elementen zusammengesetzten Gefässbündel (Fibrovasalstränge) eingebettet sind.

Ogleich sich die Oberhaut, welches Gewebe gewöhnlich nur aus einer einschichtigen Zellenlage besteht, von vielen Pflanzentheilen gut ablösen lässt, so hat sie fast keinerlei Benutzung gefunden. Die geringe Festigkeit in Folge ihrer oft ausserordentlichen Dünnhheit ist wohl die Ursache, dass sie nicht zu gewissen mechanischen Zwecken benutzt werden kann, und die Geringfügigkeit ihrer Masse bringt es mit sich, dass man nicht versuchte, ihre Substanz auszunutzen, wozu indess ihr sehr einförmiger chemischer Charakter auch wenig Gelegenheit gegeben hätte. Die Verwendung der Oberhaut beschränkt sich fast nur darauf, dass manche Stengel oder Blätter mit sehr scharfer, kieselsäurereicher Oberhaut zum Poliren und zum Scheuern verschiedener Metallgeräthe Verwendung finden, so bei uns die Stengel von *Equisetum arvense* L. und *E. hiemale* L. (»Polierheu«, »Scheuerkraut«), auf Ceylon die Blätter von *Delima sarmentosa* L., in Japan die Blätter von *Deutzia scabra* Thunb. und *Prunus aspera* Thunb., in Cochinchina die Blätter von *Ficus politoria* Lour. Dass gleich dem Parenchym mancher zum Färben benutzter Blumenblätter häufig auch deren Oberhaut Farbstoffe führt und so Material für die Farbstoffgewinnung abgibt, ist kaum der Erwähnung werth. Von anderen Hautgeweben wäre nur anzuführen, dass das Periderm von einigen wenigen baumartigen Gewächsen in seiner Ausbildung als

Kork technisch verwendet wird. Auch jene zumeist complicirt gebauten Formen des Periderms, die man im gewöhnlichen Leben als Borke bezeichnet, finden keine nennenswerthe praktische Verwendung. Vielen Rinden, welche medicinisch oder technisch verwendet werden, z. B. der Eichenspiegelrinde, haftet allerdings aussen Periderm an; allein es bildet nur ein werthloses Adhäsionsprodukt, welches an den anderen Rindenbestandtheilen haften blieb, weil es sich eben nicht leicht entfernen liess, und seine Anwesenheit die Verwendbarkeit der Rinde nicht herabsetzt.

Das Grundgewebe der Pflanzen wird nur in seltenen Fällen zu mechanischen Arbeiten verwendet, wenn es nämlich ganz und gar einen sklerenchymatischen Charakter an sich trägt oder überhaupt aus dickwandigen Zellen besteht und zudem eine voluminöse dichte Masse bildet. So verwendet man das dichte Sameneiweiss von *Phytelephas (Elephantia) macrocarpa Ruiz et Pav.* als vegetabilisches Elfenbein, das Sameneiweiss mehrerer Palmen unter den verschiedensten Namen zu Dreharbeiten aller Art. Auch die vorwiegend aus sklerenchymatischem Grundgewebe bestehenden Steinschalen vieler Früchte und Samen finden eine ähnliche Verwendung. Parenchymatisches Grundgewebe findet nur in seltenen Fällen eine Benutzung, z. B. das Mark einiger Agaven als Ersatzmittel für Kork. Das Grundgewebe der Pflanzenorgane ist aber durch einen sehr mannigfaltigen chemischen Charakter ausgezeichnet, und fast alle die zahlreichen Pflanzenstoffe, welche uns die Chemie kennen lehrte, haben dort ihren Sitz. Hier finden sich die vegetabilischen Fette, die ätherischen Oele, Stärke, Zucker, die meisten Farbstoffe u. s. w. aufgespeichert. Das Grundgewebe der Pflanzenorgane, also das Mark der Stämme, das Fleisch der Früchte und Wurzeln, das markige oder saftige Gewebe der Blätter, das Parenchymgewebe der Samen u. s. w. wird vorwiegend chemisch ausgenutzt. Gerade umgekehrt verhält sich das Gefässbündelgewebe, welches nur in seltenen Fällen chemisch benutzbar ist und in der Regel nur zu mechanischen Zwecken dient. Wohl haben die Farbstoffe der Farbhölzer vorwiegend in der Wand der Holzzellen und der histologischen Elemente des Holzkörpers überhaupt ihren Sitz, es dient hier also das Holz zur Gewinnung von Farbstoffen. Es sind dies aber nur Ausnahmen, denen sich nur wenige ähnliche Fälle anreihen lassen; denn die Farbstoffe, Gerbstoffe und andere Substanzen, die wir aus Rinden und selbst aus deren Gefässbündelantheilen (Phloëm) darstellen, kommen hier nicht in Betracht, indem alle diese nutzbaren Stoffe in der Regel nicht in den Zellhäuten, sondern im Zellinhalte der parenchymatischen Antheile dieser Gewebe und Gewebsgruppen auftreten. Der Basttheil vieler dicotyler Gewächse dient theils als solcher als Flecht- und Bindematerial oder zur Herstellung von Matten, theils durch Zerlegung in mehr oder minder feine Fasern als Gespinnstoff. Der Holztheil

dicotyler Bäume und Sträucher liefert das Holz, welches ja bekanntlich vorwiegend zu mechanischen Zwecken, in neuester Zeit im grossartigsten Maassstabe in der Papierfabrication (entweder als »Holzschliff« oder als »Holzcellulose«) verwendet wird. Das ganze Gefässbündel der Blätter oder Stengel vieler monocotyler Pflanzen liefert ebenfalls mannigfaltig benutzte Fasern, die sich aber im Allgemeinen mehr zu Seilerarbeiten als zur Herstellung von Gespinnsten und Geweben eignen. Sehr bemerkenswerth bleibt es, dass unter den zahlreichen, häufig in grosser Menge und genügender Länge zu erhaltenden Pflanzenhaaren, welche vom histologischen Standpunkte aus betrachtet der Oberhaut zuzuzählen sind, nur ein einziges Rohmaterial existirt, welches allen jenen Anforderungen entspricht, die man an eine Gespinnstfaser stellt, nämlich die Baumwolle, welche bekanntlich an Wichtigkeit alle anderen Spinnstoffe, die uns das Pflanzen- und Thierreich liefert, übertrifft. Die Samenhaare mancher Asclepiadeen und Apocyneen haben als »Fasern« allerdings einige Bedeutung erlangt; es gebriecht ihnen aber an der nöthigen Festigkeit, um gleich der Baumwolle als genügend brauchbarer Gespinnstoff benutzt werden zu können. Die zahlreichen Samenhaare anderer Pflanzen haben sich als fast gänzlich werthlos für die Industrie erwiesen. Dass das Eine histologische Moment, der faserige Bau, noch nicht ausreicht, damit ein Gewebe oder Gewebsantheil als »Faser« verwendet werden kann, obgleich dies eben eine wesentliche Bedingung hiefür ist, und mithin nicht alle Pflanzenhaare und alle Baste dicotyler, alle Gefässbündel monocotyler Gewächse zur Fasergewinnung verwendet werden können, sondern dass hiefür noch eine Reihe anderer Bedingungen erfüllt werden muss, wird in dem den Pflanzenfasern gewidmeten Capitel eingehend dargelegt werden.

Die Ausnutzung des Parenchyms behufs Gewinnung der darin enthaltenen Stoffe erfolgt in eben so mannigfaltiger Weise, als die Substanzen, welche darin vorkommen, verschiedenartig sind. Die roheste Art der Ausnutzung ist die, dass man die parenchymreichen, bestimmte chemische Individuen enthaltenden Pflanzenorgane direct verwendet, wie die Gerberinden und zum Theil auch die Quercitronrinde. Doch bereitet man auch schon aus ersteren Extracte (z. B. Knoppenextract), in denen der wirksame Bestandtheil, hier der Gerbstoff, in einem weit concentrirteren Zustande als im Rohstoff selbst vorkommt. Die Quercitronrinde wird jetzt schon sehr häufig extrahirt, und erst das so erhaltene Fabricat kommt zum Färben in Anwendung. — Viele Rohstoffe des Pflanzenreichs werden, obschon die benutzten Bestandtheile bereits fertig gebildet in ihnen vorkommen, ausnahmslos extrahirt, um die in ihnen enthaltenen Stoffe gewerblich verwenden zu können, so die Blätter des Gambirstrauchs, das Holz der *Acacia Catechu* u. s. w. Die meisten der im Parenchym aufgespeicherten

nutzbaren Pflanzenstoffe lassen sich durch Extrahiren mittelst Wasser gewinnen. Die Natur der Harze, welche in Geweben eingeschlossen sind, und die Natur und das Vorkommen der Fette in den Pflanzenzellen bringen es mit sich, dass das Ausziehen mit Wasser hier nicht zum Ziele führt. Von ersteren wird z. B. das Birkenharz durch Extrahiren mittelst Weingeistes gewonnen. Letztere werden in der Regel nur durch Auspressen oder durch Ausschmelzen mit Zuhilfenahme von heissem Wasser zu erhalten sein. Da die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette (Oele) nur im Zellinhalte vorkommen und hier entweder eine die Zelle erfüllende, zusammenhängende Flüssigkeitsmasse bilden (öhlartige Samen) oder im wässerigen Zellsafte in Form von Tropfen vertheilt sind (Olive), welche Zellinhaltsmassen durch die Zellwände nicht hindurchgetrieben werden können, so ist leicht einzusehen, dass die Gewinnung von Oelen aus Pflanzentheilen eine desto ergiebigere sein wird, je vollständiger die Zertrümmerung der Gewebe, sei es durch vorhergegangene mechanische Zerkleinerung, sei es durch späteres Pressen erfolgt. Die ältere Methode der Zerkleinerung fetthaltiger Pflanzentheile behufs Oelgewinnung durch Stampfen (Stampf- oder Schlagwerk) ist in neuerer Zeit durch die Anwendung von Quetschwalzen (auf Walzwerken) verdrängt worden. Auf dem Walzwerk werden die Oelsamen, wie der *terminus technicus* sehr bezeichnend lautet, »geöffnet«. Das Walzwerk zertrümmert nicht nur viel vollständiger als die Stampfe die Oelsamen, es gestattet auch, sehr kleine Samen, welche durch das alte Schlagwerk nur sehr unvollständig bezwungen werden konnten, zu »öffnen«. Talgartige Pflanzenfette können nur dann durch Pressung erhalten werden, wenn dieser Process bei einer Temperatur vorgenommen wird, bei welcher dieselben flüssig sind<sup>1)</sup>. Dass man die Fette auch durch Extraction mittelst ihrer Lösungsmittel gewinnen kann, leuchtet wohl sehr ein, und es wird von dieser Gewinnungsmethode immer mehr und mehr Gebrauch gemacht. Wie zur Ausziehung von Pflanzenfetten wird auch für die fabrikmässige Gewinnung der Pflanzenfette durch Extraction vorzugsweise Schwefelkohlenstoff, in neuester Zeit auch Aether (mit einem Verlust von bloss 1 Proc. bei der Rückgewinnung des Lösungsmittels) benutzt. — Die Eigenschaften der ätherischen Oele und ihr Vorkommen in den

---

1) Wenn es sich nicht um Herstellung feinerer Oele, z. B. Speiseöle, sondern um Gewinnung von Brenn- oder Maschinenölen handelt, so wird zur Erzielung grosser Ausbeuten auch bei Samen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oele enthalten, eine warme Pressung vorgenommen. Mit der grösseren Ausbeute ist aber eine geringere Qualität des Oels verbunden, da dasselbe bei erhöhter Temperatur verschiedene Substanzen auflöst, welche das Oel trüben, ihm einen unangenehm kratzenden Geschmack verleihen und ein solches Product als Speiseöl ungeeignet erscheinen lassen. S. hierüber die einschlägigen technologischen Werke, z. B. C. Schaedler, Die Technologie der Fette, Berlin 1883.

Gewebe der Pflanzen erlauben eine grössere Mannigfaltigkeit der Gewinnungsweisen. Wenn sie reichlich in sehr wasserreichen Geweben, wie z. B. in manchen saftigen Früchten vorkommen, so können sie durch mechanische Absonderung erhalten werden. In allen Fällen führt die Extraction mittelst passender Lösungsmittel oder die Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit oder ohne Zuhilfenahme von Wasser zum Ziele. — Von allen im Parenchym der Pflanzen vorkommenden nutzbaren Stoffen ist es bloss die Stärke, welche sich durch einfaches Ausschwemmen aus den möglichst zerkleinerten Pflanzentheilen gewinnen lässt. Die relativ grosse Dichte der Stärkekörnchen gegenüber den andern in den Parenchymzellen der stärkereichen Pflanzentheile gleichzeitig vorkommenden festen Bestandtheile macht es möglich, diesen Körper durch Ausschwemmen und Absetzenlassen beziehungsweise durch Centrifugiren von den übrigen Gewebstheilen in wünschenswerther Weise zu trennen. Bei der Darstellung der Stärke aus Knollen (Kartoffeln, Manihotknollen, Bataten u. s. w.), Früchten (Bananen), aus dem Marke der Stämme (Sagopalme) erhält man auf diese höchst einfache Weise ein sehr reines Product; nicht so aus stärkereichen Samen, welche im Parenchymgewebe neben Stärke noch viel Kleber führen, dessen Dichte von jener der Stärke nicht sehr beträchtlich abweicht. Die Mittel, welche angewendet werden müssen, um die Stärke kleberfrei zu erhalten, bestehen theils in einer Zerstörung des Klebers, theils in einer eigenthümlichen Darstellungsweise, die es mit sich bringt, dass bloss die Stärke in die ausschwemmend wirkende Flüssigkeit hineingerathen kann. In dem der Stärke gewidmeten Capitel wird hierüber eingehend abgehandelt werden.

Die gummi- und harzhaltigen Flüssigkeiten und die Milchsäfte treten ausnahmslos freiwillig aus den Stammpflanzen hervor; häufig aber nur in sehr kleinen Mengen, so dass die Sammlung der so entstehenden Rohstoffe nicht rentiren würde. Durch Anschnitt der betreffenden Pflanzentheile treten alle diese Flüssigkeiten in reichlicherer Menge hervor. Der Anschnitt muss in die, jene Flüssigkeiten producirenden Gewebe hineinreichen, entweder in die äussere oder innere Rinde, manchmal sogar bis in den Holzkörper; aber auch die Schnittrichtung ist nicht gleichgültig. Immer ist es am rationellsten, die betreffenden Gewebe senkrecht zu durchschneiden; in welcher Richtung nun der betreffende Pflanzenteil zu durchschneiden ist, ist von vornherein nicht stets klar, hängt vielmehr von der Anordnung der Harz, Milchsaft u. s. w. führenden Gewebe ab. So liefert z. B. die junge Mohnkapsel die grösste Menge von Milchsaft, also auch von Opium, wenn sie durch Querschnitte verletzt wird.

Manche chemische Individuen sind in den Geweben der Pflanzen so ausserordentlich verbreitet, dass man sie in den sogenannten struc-

turlosen Pflanzenstoffen nicht selten, in den structurbesitzenden fast immer findet. Es dürfte nicht überflüssig sein, diese Körper hier aufzuzählen. Der Zellstoff (Cellulose) setzt, allerdings nicht ausschliesslich, auch nicht gerade immer vorwiegend die Membran der Zelle zusammen, fehlt aber in den Geweben der Phanerogamen nie und ist, allerdings in verschiedenen Modificationen, der wesentliche Bestandtheil jeder vegetabilischen Zellmembran, selbst jener der Pilzzellen. Nicht nur im Holze — wo er mit der noch so räthselhaften Holzsubstanz gemengt vorkommt — und in den Fasern, auch in Blättern, Blüten, Früchten, Samen, Wurzeln, Rhizomen, und zwar in allen ihren Geweben lässt sich stets die Gegenwart von Cellulose erweisen, freilich tritt sie manchmal nur in geringer Menge auf. Aber selbst in Gummiarten und Harzen, namentlich in solchen, welche durch chemische Metamorphose aus ganzen Geweben hervorgegangen sind, lässt sich nicht selten die Gegenwart dieses Körpers constatiren. Der Holzstoff (Holzsubstanz, Lignin) hat eine ausserordentliche Verbreitung im Pflanzenreiche. Ich habe durch Anwendung von schwefelsaurem Anilin, durch welches Reagens verholzte, d. i. Holzsubstanz enthaltende Pflanzengewebe gelb gefärbt werden, seine Gegenwart auch in vielen Bastzellen (z. B. in der Jutefaser), sehr häufig im Parenchym, in manchen Haaren (z. B. in der vegetabilischen Seide), zuerst nachgewiesen und später in der Anwendung von Phloroglucin + Salzsäure, welche die verholzte Zellmembran violett färben, ein noch viel verlässlicheres Mittel zur Nachweisung der »Verholzung« der vegetabilischen Zellhaut gefunden, welches heute in der Pflanzenanatomie und in der Papieruntersuchung in allgemeiner Anwendung steht<sup>1)</sup>. Für die Charakterisirung der Pflanzenfasern und zahlreicher vegetabilischer Rohstoffe ist der Nachweis der Verholzung oder die Constatirung des nichtverholzten Zustandes der pflanzlichen Zellhäute von grosser Wichtigkeit. Eingehende Beobachtungen haben mir die Ueberzeugung verschafft, dass die Holzsubstanz zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen gehört und von manchen Wassergewächsen abgesehen in den Gefässbündeln und übrigens auch in anderen Gewebsbestandtheilen aller Gefässpflanzen vorkommt<sup>2)</sup>.

1) Die von mir in die Pflanzenanatomie eingeführten, zur Nachweisung der Verholzung dienenden oben genannten Reagentien lieferten die ersten positiven Reactionen auf die Verholzung. Vorher hat man die Verholzung nur negativ und nur sehr unvollkommen durch Ausbleiben der Cellulosereaction nach Anwendung von Chlorzinkjod und Eintreten derselben nach Vorbehandlung mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure nachgewiesen.

2) Den Pilzen, Algen und Flechten, also allen Thallophyten fehlt die Holzsubstanz. Es ist aber in meinem Laboratorium von Gjokič (Oesterr. bot. Zeitung, 1895) auch gezeigt worden, dass die Holzsubstanz den Moosen fehlt. In den Gefässbündeln der Gefässkryptogamen (Pteridophyten) scheint sie aber regelmässig vorzukommen.

Wie bekannt ist die Stärke ebenfalls ausserordentlich im Pflanzenreiche verbreitet, und fast jede grüne Pflanze enthält in dem einen oder dem andern ihrer Theile, stets oder zu gewissen Zeiten Amylum. Die grosse Constanz, welche sich in der Morphologie der Stärkekörnchen bestimmter Pflanzen und Pflanzentheile zeigt, kann, wie der specielle Theil dieses Buches lehren wird, sehr häufig in der Charakteristik von Pflanzentheilen, z. B. von Rinden, ja selbst Fasern u. s. w. benutzt werden. In jugendlichen Geweben fehlen Zucker und Dextrin nie. In den Rohstoffen des Pflanzenreiches kommen sie ausserordentlich häufig, wenn auch manchmal nur in kleiner Menge vor; und zwar nicht nur in Rohstoffen mit zelligem Bau, auch in structurlosen Pflanzenstoffen, z. B. in manchen natürlichen Gummiarten. — Eine fast nicht minder grosse Verbreitung im Pflanzenreiche weisen die Gerbstoffe auf, und nicht nur in jugendlichen, sondern auch in alternden Geweben hat man ihre Gegenwart nachgewiesen. Die Gerbstoffe bilden allerdings keine einheitliche chemische Gruppe, wie etwa die Fette, welche sich durchaus als Glyceride zu erkennen geben. Gerbstoff ist vielmehr ein empirischer, aber praktisch werthvoller Begriff, indem man alle jene Substanzen, welche die Haut in Leder verwandeln, oder durch Leimlösung gefällt werden, als Gerbstoffe vereinigt. Diese Körper haben ferner die Eigenschaft, durch Eisenchlorid blau (eisenbläuender) oder grün (eisengrünender Gerbstoff) gefärbt zu werden. Es scheint, als würden sich hinter dem, was man bei histochemischen Nachweisen als eisengrünenden oder als eisenbläuenden Gerbstoff bezeichnet, und was man in allen Arten von Geweben, in Oberhaut, Parenchym, Sklerenchym, Cambium, selbst im Periderm- und Holzgewebe u. s. w. aufgefunden hat, — häufig Quercetin, Quercitrin, Quercetinsäure und noch andere Körper verbergen. Die ausserordentliche Verbreitung der Gerbstoffe im Pflanzenreiche erklärt uns nicht nur die grosse Zahl von Gerbmaterialeien, sondern auch die grosse morphologische Verschiedenartigkeit derselben. Denn nicht nur Blätter, Rinden, Gallen und Wurzeln, sogar Holz und manche Früchte können zum Gerben verwendet werden; ja selbst gewisse Blüten (Gewürznelken) hat man in früherer Zeit ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen zum Schwarzfärben verwendet.

Die ungemein grosse Verbreitung des Chlorophylls (Chlorophyllfarbstoff) im Pflanzenreiche soll hier nicht unerwähnt bleiben. Viele Rohstoffe, welche junge Stengel oder Blätter repräsentiren, enthalten Chlorophyll. Aber auch in manche abgeleitete Rohstoffe geht dasselbe über, z. B. in manche Oele. Die grünen Olivenöle gehören zu den besten Sorten dieses Productes. Sie enthalten Chlorophyll, welches sich darin durch die rothe Fluorescenz und spektroskopisch nachweisen lässt. Diese grüne Farbe wird manchmal geringen Olivenölen durch chemische Proce-

düren verliehen, um ihnen das Aussehen echter, werthvoller, grüner Olivenöle zu verleihen, eine Verfälschung, welche sich durch das Ausbleiben der Fluorescenzprobe und durch die Abwesenheit des specifischen Chlorophyllspectrums nachweisen lässt.

Zu den allerverbreitetsten chemischen Individuen, welche im Pflanzenkörper vorkommen, gehören die Eiweissstoffe. Jede Pflanzenzelle führt Eiweiss zum mindesten in ihrem Protoplasma, und Protoplasma-reste finden sich selbst in abgestorbenen Pflanzenzellen ausserordentlich häufig vor. Aber auch in den Zellsäften sind Eiweisskörper häufig aufgelöst enthalten. Als Aleuron findet sich das Eiweiss in Form von Körnchen bestimmter Grösse und Gestalt (Aleuronkörner, Proteinkörner) in allen Samen, reichlich in allen fetthaltigen Samen vor. Manche Eiweisskörper (z. B. das Vitellin) treten in manchen Pflanzengeweben, häufig in Aleuronkörnern, in Form von Krystallen auf. Alle Eiweisskörper geben bestimmte Reactionen, durch die man ihre Gegenwart auch mikrochemisch nachweisen kann<sup>1)</sup>. — Auch die den Eiweisskörpern nahe stehenden ungeformten Fermente (Enzyme) finden sich in manchen Rohstoffen vor, vor allem in Samen, aber auch in manchen anderen, in welchen man diese Substanzen nicht vermuthen würde, z. B. ein diastatisches Ferment in allen Gummiarten.

Zu weitverbreiteten Pflanzenstoffen zählen ferner Fette, ätherische Öele, Harze und Farbstoffe. In jenen Rohstoffen, aus welchen diese Körper im Grossen dargestellt werden, treten diese Substanzen massenhaft auf, aber sie finden sich ausserordentlich häufig auch in solchen Rohstoffen, welche ganz anderen Zwecken dienen, entweder als für die technischen Eigenschaften des betreffenden Rohstoffes ganz indifferente Begleitstoffe, oder als Körper, welche bestimmte technische Eigenschaften des Rohstoffes bedingen. So sind, um nur ein bezeichnendes Beispiel zu erwähnen, die Zellhäute des Korkes mit einem talgartigen Fett durch und durch imprägnirt, wodurch sich die Undurchdringlichkeit dieses Körpers für Flüssigkeiten erklärt. In manchen Fällen lassen sich diese Begleitstoffe in der Charakteristik der betreffenden Rohstoffe mit Vortheil verwenden.

Endlich sei noch des oxalsauren Kalkes als häufigen Pflanzenbestandtheils hier gedacht. Derselbe tritt nicht nur ungemein häufig in den Pflanzengeweben und in den vegetabilischen Rohstoffen auf; er nimmt in den verschiedenen Pflanzenarten und deren Geweben häufig eine bestimmte Krystallgestalt an, so dass diese Substanz dann für die Charakteristik der betreffenden Rohmaterialien (Rinden, Holzarten, Fasern, etc. vergl. oben p. 14) einen diagnostischen Werth besitzt.

1) Ueber die Eiweissreactionen und deren Verlässlichkeit s. Wiesner, Anatomie und Physiologie der Pflanzen. 4. Aufl. Wien, Hölder, 1898. p. 21 und 337.

Unsere heutigen Kenntnisse über die Chemie der Pflanzengewebe deuten darauf hin, dass die chemische Zusammensetzung der letzteren weit complicirter ist, als aus den gewöhnlichen Massenanalysen der Pflanzentheile hervorzugehen scheint. Die vegetabilischen Rohstoffe, besonders die structurbesitzenden, dürften deshalb von einer grossen Zahl chemischer Individuen zusammengesetzt sein, wie auch alle sorgfältigen chemischen Untersuchungen von Pflanzenstoffen vermuthen lassen, welche scheinbar nur aus wenig Gemengtheilen bestehen. So enthält jedes kleinste Fragment einer verholzten Zellmembran neben Cellulose noch Vanillin, Coniferin, das in jüngster Zeit entdeckte Hadromal<sup>1)</sup>, zwei oder mehr Gummiarten, ferner einen bisher noch nicht näher definirten Körper, welcher sich durch Salzsäure gelb färbt, stickstoffhaltige Substanzen, darunter auch Eiweiss, und nach den Eigenschaften jenes Stoffcomplexes, den man als »Lignin« zusammenfasst, gewiss noch andere organische Körper, endlich Mineralbestandtheile, darunter, wie die Analysen des Holzes lehren, stets Sulfate, Phosphate, Chloride von Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen.

---

Es sollen nun die im Buche befolgte Anordnung des Stoffes und die Beweggründe, welche mich bei der Abgrenzung des abgehandelten Materials leiteten, im Kurzen dargelegt werden.

Für die Anordnung des Stoffes standen mir, wollte ich denselben in übersichtliche Gruppen zusammenstellen, und nicht eine rein künstliche, etwa alphabetische Uebersicht derselben geben, von vornherein zwei Wege offen; ich hatte nämlich die Wahl zwischen dem technologischen und naturhistorischen Eintheilungsprincipe. Nach dem ersteren Principe wären die Rohstoffe gleicher Verwendung, nach dem letzteren die ihren naturgeschichtlichen Eigenschaften nach gleichen oder verwandten Körper in besondere Gruppen zusammenzufassen. Der erstere Weg hätte gewiss mancherlei Vortheile dargeboten, und wäre es dem Technologen vielleicht recht erwünscht gewesen, alle Farbwaaren oder Gerbmaterien, welche uns das Pflanzenreich liefert, im Zusammenhange abgehandelt zu sehen; allein abgesehen von den vielen Unzukömmlichkeiten, welche bei Befolgung dieses Principis dadurch entstanden wären, dass sehr zahlreiche Rohstoffe mehreren Gruppen einzuverleiben gewesen wären, schien mir die Anordnung des Stoffes nach dessen natürlichen Merkmalen aus mehrfachen wichtigen Gründen den Vorzug zu verdienen. Es konnten auf diese Weise Rohstoffgruppen gestaltet werden, deren

---

1) S. hierüber Czapek, Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 27 (1899).

Bestandtheile nicht nur eine grosse Zahl von natürlichen Eigenschaften gemeinschaftlich besitzen, sondern sich auch nach gleichartigen Methoden charakterisiren lassen. Durch die Wahl dieses Weges war es möglich, jeder dieser natürlichen Gruppen eine Einleitung voranzustellen, in welcher auf das Gemeinsame der chemischen, physikalischen und botanischen Eigenthümlichkeiten ihrer Bestandtheile, auf deren Abstammung und Entstehung hingewiesen werden konnte. Es wurden so eine Reihe von Gesichtspunkten eröffnet, welche nicht nur der Uebersichtlichkeit der abgehandelten Rohstoffe, sondern auch der Verständlichkeit des Ganzen gewiss nur zu gute kommen.

Ich habe in diesem Buche zuerst die structurlosen Pflanzenstoffe, Gummi, Harze, Fette u. s. w., und dann die structurbesitzenden abgehandelt. Bei letzteren versuchte ich, soweit es anging, ohne der Anordnung zu grossen Zwang anzuthun, mit den Rohstoffen, welchen der einfachste organische Bau zukommt, zu beginnen, und zu immer complicirteren Formen vorwärts zu schreiten. Aus praktischen Gründen habe ich die Fasern den Rinden und dem Holze folgen lassen, weil zum Verständniss der Fasern der Bau der Rinden und mit Rücksicht auf den »Holzstoff« der Papierfabrication der Bau des Holzes eine nothwendige Voraussetzung bildet. So erscheint also das Eintheilungsprincip nicht mit voller Consequenz durchgeführt. Ich betrachte dies aber als einen geringen Mangel, denn die Zweckmässigkeit der Anordnung wird doch mehr in der Bildung als in der Reihenfolge der natürlichen Gruppen gelegen sein.

Wie ich schon an einer andern Stelle dieses Buches auseinandersetzte, so stellte ich mir in demselben im Vereine mit den Mitarbeitern nicht die Aufgabe, den gesammten, in aller Welt zu gewerblichen Zwecken benutzten Rohstoff des Pflanzenreichs abzuhandeln, sondern beschied mich, den in der europäischen Industrie verwendeten möglichst vollständig zu bearbeiten, auf solche Rohstoffe, welche in der Folge voraussichtlich auch bei uns eine Rolle spielen dürften, je nach dem Einzelfall mit grösserer oder geringerer Ausführlichkeit hinzuweisen, und von den übrigbleibenden nur Typen auszuwählen und diese etwas eingehender abzuhandeln. Im übrigen begnügten wir uns, die uns sonst bekannt gewordenen pflanzlichen, in den Gewerben benutzten Rohstoffe systematisch aufzuzählen, ihre botanische und geographische Provenienz und ihre Verwendung mit Angabe der über sie abhandelnden Literatur kurz zu skizziren. Jene Rohstoffe, welche nach kürzerem oder längerem Gebrauche aus dem Verkehre verschwunden sind, habe ich, mit wenigen Ausnahmen, welche zu berühren mir aus mehrfachen Gründen passend schien, weggelassen. Die Mehrzahl dieser, indess gegenwärtig meist gänzlich interesselosen Körper ergibt sich durch einen Vergleich dieses Buches mit Böhmer's

weiter unten zu nennendem, für seine Zeit höchst vollständigem Werke von selbst.

Entwicklung der technischen Rohstofflehre. Die ersten Anfänge von auf gewerblich benützte Rohstoffe bezugnehmenden Kenntnissen liegen begreiflicherweise weit zurück, lassen sich aber bei dem noch vielfach unvollkommenen Stande der Culturgeschichte noch nicht genügend erkennen. Aber so viel ist gewiss, dass alle Völker der Erde, nachdem sie die primitivsten Stadien ihrer Entwicklung hinter sich hatten, bestrebt waren, verschiedene Producte des Mineral-, Pflanzen- und Thierreiches, wie Steine, Holzarten, Pflanzen- und Thierfasern, Harze, Fette und andere von der Natur dargebotene Erzeugnisse des täglichen Gebrauches näher kennen und von anderen ähnlichen Objecten unterscheiden zu lernen. Rohe empirische Kenntnisse eigener und später auch fremder Gebrauchsgegenstände zeigen sich schon im Aufkeimen der Cultur jedes Volkes.

Die erste Entwicklung der Kenntnisse von den Rohstoffen zu verfolgen ist eine wenig verlockende Aufgabe, da es sich nur darum handeln könnte, aus unserem sehr mangelhaften Wissen über die Geschichte der Rohstoffe dasjenige herauszulesen, was auf die Unterscheidung der Rohmaterialien Bezug hat.

Unser Interesse an der Entwicklung der Rohstofflehre hebt erst dort an, wo das Bestreben sich kundgibt, die Rohstoffe nach wissenschaftlichen Grundsätzen zu betrachten und eine zusammenfassende Darstellung dieser Producte anzustreben.

Eine solche wissenschaftliche Bearbeitung und zusammenfassende Darstellung haben zuerst die medicinisch benützten Rohproducte der Naturreiche gefunden, sodass die Rohstofflehre des Pflanzenreiches mit einer Lehre von den Arzneistoffen des Pflanzenreiches beginnt.

Der erste Anfang einer Pharmakognosie des Pflanzenreiches fällt in das erste Drittel des sechzehnten Jahrhunderts. Den Anstoss zu einer Organisirung dieser Disciplin gab Venedig, welches im Mittelalter den Drogenmarkt beherrschte. Von Venedig ging der Gedanke aus, einen pharmakognostischen Lehrstuhl, »Lectura Simplicium« zu schaffen, also eine Lehrstelle, welche den Zweck hatte, in das Studium der medicinisch benützten Rohstoffe der Naturreiche, namentlich des Pflanzenreiches einzuführen. Die Republik Venedig bestimmte im Jahre 1533, dass dieser Lehrstuhl auf ihrer Universität in Padua errichtet werde, und berief auf denselben den Arzt Francesco Buonafede<sup>1)</sup>.

1) Flückiger und Tschirch, l. c. p. 34. Buonafede, »primus Simplicium explicator«, war nicht nur der erste Lehrer der Pharmakognosie oder, wenn man will, der Rohstofflehre; er errichtete auch den ersten botanischen Garten,

Die Pharmakognosie entwickelte sich weiter, blieb aber lange innerhalb ihrer natürlichen Grenzen und gab erst am Ende des achtzehnten Jahrhunderts den Anstoss zu einer allgemeinen Waarenkunde, welche nicht nur die medicinisch, sondern auch die gewerblich benutzten Handelsproducte — vornehmlich Rohstoffe — in ihren Bereich zog.

Aus dieser allgemeinen Waarenkunde, in welcher die Pharmakognosie befruchtend auf die Lehre von den gewerblich benutzten Waaren einwirkte, hat sich nach und nach die technische Rohstofflehre als selbstständige Disciplin abgegliedert, wie, mit Bezug auf die technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches, in den beiden folgenden Paragraphen näher auseinandergesetzt werden soll.

Entwicklung der Rohstofflehre des Pflanzenreiches vom Ende des vorigen Jahrhunderts an bis zum Anfang der Siebziger Jahre dieses Jahrhunderts. Als das Bedürfniss, die Rohstoffe vom wissenschaftlichen Standpunkte aus und selbstverständlich mit Rücksicht auf ihre praktische Anwendung näher kennen, oder doch wenigstens genauer unterscheiden zu lernen, erwachte, genügte es, dass einzelne, mit naturgeschichtlichen Kenntnissen ausgerüstete Männer die gesammte Bearbeitung aller praktisch verwertheten Rohstoffe, mochten sie dem Thier-, Pflanzen- oder Mineralreiche entstammt sein, in die Hand nahmen. Durch die Bemühungen dieser Gelehrten, deren Verdienst nicht verkannt werden sollte, wenn uns auch der Standpunkt, den sie einnahmen, heute gänzlich veraltet erscheinen muss, entstand die Naturgeschichte der Rohstoffe (*histoire naturelle des drogues*) oder, wie sie der deutsche Begründer dieses Gebietes nannte, die Waarenkunde.

Dieses Bedürfniss erwachte aber erst, als der Handel sich ausbreitete und Producte der verschiedensten Art, aus den verschiedensten Ländern dem Gewerbe und überhaupt dem Gebrauche im grösseren Maassstabe zuführte. Als jene grosse Zahl von Waaren, die man auch heute noch mit dem Ausdrücke der Colonialproducte belegt, in den Handel eintraten, sammelte man die verschiedenen Nachrichten über die Herkunft dieser Körper, die Erfahrungen über ihre Benutzung, die Namen, welche sie in den verschiedenen Ländern führten u. s. w.; und so entstand, indem man diese Daten mit den analogen, an bei uns längst benützten Stoffen gesammelten Erfahrungen verschmolz, die Waarenkunde.

Am genauesten lernte man mit dem Fortschreiten auf diesem Gebiete, wie schon im vorhergegangenen Paragraphen näher auseinander gesetzt wurde, in allen diesen Beziehungen jene Handelskörper kennen, welche zu medicinischen Zwecken benutzt wurden; nicht so sehr des-

---

welcher auf seinen Antrag im Jahre 1545 auf Beschluss des venezianischen Senates ins Leben gerufen wurde.

halb, weil eine ungenügende Kenntniss derselben Verwechslungen zur Folge haben konnte, welche Leben und Gesundheit der Menschen hätten gefährden können, sondern vielmehr, weil sich mit diesen Stoffen Aerzte beschäftigten, welche damals gewiss viel genauere naturwissenschaftliche Kenntnisse besaßen, als die Gewerbetreibenden, denen doch zum mindesten die empirische Ermittlung der Kennzeichen und Eigenschaften der technisch verwendeten Rohstoffe zufiel. Dieses Missverhältniss im naturwissenschaftlichen Bildungsgrade jener Personen, welche naturgemäss die ersten praktischen Kenntnisse der Rohstoffe zu schaffen berufen waren, erklärt uns die jedenfalls sehr merkwürdige Erscheinung, dass die übrigens, wie wir bereits gesehen haben, auf weit zurückreichende Studien basirte pharmaceutische Waarenkunde sich rasch entwickelte und alsbald als Pharmakognosie eine tiefe wissenschaftliche Begründung erfuhr, während der sich mit den gewerblichen Rohstoffen beschäftigende Theil der Waarenkunde, obgleich ausgedehnter und eine entschiedenen wichtigere Materie beherrschend, in unvergleichlicher Weise zurückblieb.

Den ersten Versuch, auch das Gebiet der gewerblichen Waaren gründlicher zu bearbeiten und durch Anwendung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden zum mindesten auf jene Höhe zu bringen, welche damals schon die pharmaceutische Waarenkunde einnahm, unternahm Beckmann<sup>1)</sup>, welcher ausgezeichnete Technologe zweifellos als der Begründer der gewerblichen Waarenkunde anzusehen ist. Alle von ihm herrührenden Abhandlungen über gewerblich benutzte Waaren sind mit einer Gründlichkeit, mit einer so genauen Kenntniss der zu berücksichtigenden Literatur abgefasst, dass sie auch heute noch zu dem Besten zählen, was die technische Waarenkunde aufzuweisen hat. Vor allem verdient hervorgehoben zu werden, dass Beckmann alle jene, nicht gerade auf eigenen Beobachtungen aufgebauten, in seinen Arbeiten enthaltenen Angaben auf Quellen zurückführte, was leider seine Nachfolger unterliessen. Durch Vernachlässigung der Literaturangaben verliert aber jede, ganz oder zum Theile auf fremden Beobachtungen und Erfahrungen beruhende Arbeit ihren Werth, weil die Angaben nicht controlirbar gemacht sind. Die Seichtheit der späteren waarenkundlichen Literatur hat hauptsächlich in dieser Compilationsweise ihren Grund. Beckmann's Werk über Waarenkunde enthält eine Reihe lose zusammenhängender Abhandlungen über technische Waaren des Thier-, Pflanzen-

---

1) Vorbereitung zur Waarenkunde, oder zur Kenntniss der vornehmsten ausländischen Waaren von J. Beckmann, Hofrath und Professor der ökonomischen Wissenschaften zu Göttingen. Göttingen 1793. J. Beckmann wurde geboren 1739 und starb 1814.

und Mineralreiches. Nach seiner eigenen Aussage bearbeitete er die einzelnen Materien je nach der sich ihm anbietenden Gelegenheit; und wenn auch keines der von ihm beschriebenen Objecte für Handel und Industrie bedeutungslos gewesen ist, so sollte das Werk doch kein systematisch durchgearbeitetes, alle wichtigeren Waaren zur Sprache bringendes Ganze bilden. So wenig vollständig nun Beckmann's Werk über Waarenkunde selbst für die damalige Zeit auch war, so enthält es doch, ich möchte sagen in unsichtbaren Linien die Grundzüge der Waarenkunde; denn wenn man die in seinem Werke enthaltenen Abhandlungen genauer durchnimmt, so erkennt man, dass die Auswahl der abgehandelten Waaren so getroffen wurde, dass fast alle Typen darin ihre Vertretung fanden.

Wenn man die Werke über Waarenkunde zur Hand nimmt und kritisch durchgeht, welche nach Beckmann's bahnbrechender Arbeit bis etwa zur Mitte der Siebziger Jahre dieses Jahrhunderts geschrieben wurden, so muss man erstaunt sein über die geringen Fortschritte, welche dieses Gebiet in einem so langen Zeitraume, in welchem die Methoden naturwissenschaftlicher Forschung eine so ausserordentliche Vervollkommnung erfuhren, machten. Die Zahl der Rohwaaren und Fabrikate, welche in diesen Werken zur Sprache kommen, ist zwar enorm herangewachsen. Man gehe nur die bekannten Schriften von Schedel, Hauke u. s. w. durch und beachte die grosse Reihe von Waaren, welche darin beschrieben werden, vergleiche aber ihren Inhalt mit Beckmann's Werk und wird gewiss bald zur Einsicht kommen, dass durch die neueren Schriften wohl der Umfang des Gebietes ausserordentlich gewonnen hat, nicht aber die Schärfe der Charakteristik und die Genauigkeit der Herleitung der Waaren. Viele Angaben der genannten Werke lassen sich mit aller Bestimmtheit auf Beckmann's Arbeiten zurückführen. Doch lässt sich mit Leichtigkeit nachweisen, dass nicht alle Schriftsteller über Waarenkunde sich die Mühe nahmen, auf Beckmann's klassische Arbeit zurückzugehen, vielmehr schrieb jeder seinem unmittelbaren Vorgänger nach und fügte noch mancherlei, was er eben zufällig in naturgeschichtlichen, chemischen oder technologischen Werken und in Journalen fand, und das im näheren oder entfernteren Zusammenhange mit der abzuhandelnden Materie stand, meist ohne Kritik, manchmal ohne näheres Verständniss, stets ohne Quellenangabe hinzu. Wichtige Angaben über Abstammung von Waaren, seit Decennien in den Floren der Tropenländer enthalten, vermisst man selbst in den am Ende der hier ins Auge gefassten Periode erschienenen Werken über Waarenkunde und begegnet immer und immer wieder den alten Irrthümern. Die in der Waarenkunde so fruchtbringende mikroskopische Untersuchungsmethode wurde in den meisten dieser Werke

gänzlich vernachlässigt; einzelne Werke nehmen bei Stärke, Fasern, Holz allerdings einige mikroskopische Kennzeichen auf, aber der Werth dieser Daten ist wohl nicht hoch anzuschlagen, da diese Charaktere durchweg ohne wissenschaftliche Deutung vorgetragen werden und nicht selten fehlerhaft sind. Ein grosser Theil dessen, was diese Bücher über Waarenkunde enthalten, hatte gar keinen specifischen Werth, gehört nämlich gar nicht in diese Werke hinein. Ich meine die Beschreibung jener Pflanzen, welche Waaren liefern. Die Waarenkunde hat beispielsweise nicht die Aufgabe, die Baumwollenpflanze, sondern die Baumwolle kennen zu lehren. Jeder, der sich für die technischen oder sonstigen Nutzpflanzen interessirt, wird in der so reichen botanischen und landwirthschaftlichen Literatur hierüber genügende Aufschlüsse erlangen.

Ich glaube nicht den Vorwurf zu verdienen, die Literatur über Waarenkunde, wie sich dieselbe in dem genannten Zeitraume ausgebildet hat, ungerecht verurtheilt zu haben, wenn ich ihr die wissenschaftliche Begründung, und mithin auch den Werth für die Förderung der Rohstofflehre und der Technologie abspreche. Für den Kaufmann mag sie viel Belehrendes über Naturgeschichte und Technologie enthalten haben; ihm mögen die flüchtigen Beschreibungen der Waaren auch genügt haben, und die Angaben der Verwendungsarten willkommen gewesen sein; einen wahren Nutzen für den wissenschaftlich gebildeten Techniker habe ich darin nicht erblicken können.

Die technologischen Werke und Abhandlungen aus der ins Auge gefassten Periode stützen sich in dem, die technisch verwendeten Rohwaaren betreffenden Theile freilich häufig auf die sehr oberflächlichen Daten der Waarenkunde; es ist aber nicht zu verkennen, dass die chemische Seite dieses Gegenstandes häufig sehr sachgemäss durchgeführt, auch der mikroskopischen Charakteristik ein grösseres Feld eröffnet wurde<sup>1)</sup>. Manche Rohstoffe, welche nicht Handelsproducte sind, und die deshalb die Waarenkunde nicht abhandelt, wie Runkelrübe, Zuckerrohr u. v. a. sind, weil die Nöthigung vorlag, sie von Grund auf zu beschreiben, häufig correct und dem heutigen Standpunkte der Naturwissenschaften ziemlich angepasst, bearbeitet. Aber so reich die gesammte Technologie an genauen wissenschaftlichen Begründungen von Fabricationsprocessen ist, und wie sehr auch der maschinelle Theil einzelner Fabricationszweige sich vervollkommnet hat; die Lehre vom Rohstoff bildete keineswegs die starke Seite der Technologie. Obwohl ich glaube, dass mir alle wichtigeren innerhalb des bezeichneten Zeitraumes erschienenen Werke über Technologie bekannt geworden sind,

1) S. z. B. Payen, Précis de Chimie industrielle. Cap. Stärke. Muspratt's Chemie. Cap. Fasern u. s. w.

so habe ich darunter doch kein einziges gefunden, in welchem z. B. die für die textilen Gewerbe doch so wichtigen Pflanzenfasern auch nur in einer halbwegs genügenden Weise abgehandelt wären.

Ich gehe nun über zur Betrachtung der pharmakognostischen Literatur, um zu zeigen, welche Bereicherung aus ihr der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches erwuchs.

Wie sonderbar es auf den ersten Blick auch erscheinen mag, so kann ich es doch nicht unterlassen, dem Gedanken Ausdruck zu geben, dass die Pharmakognosie, oder wie man die Lehre von den medicinisch benutzten Rohstoffen auch nannte, die pharmaceutische Waarenkunde, für die Kenntniss der technisch verwendeten Pflanzenstoffe mehr geleistet hat, als die gewerbliche Waarenkunde und die Technologie, und zwar aus zweierlei Gründen: erstens, weil viele der medicinisch benutzten Rohstoffe auch eine technische Verwendung finden, wie arabisches Gummi, Terpentin, Elemi, Mastix, Copaivabalsam, Catechu, Gambir, mehrere Stärkesorten, Eichenrinde u. s. w., und die gründliche Bearbeitung, welche diese Körper durch die Forschungen der Pharmakognosten erfahren haben, auch der Lehre von den technischen Rohstoffen zu gute kam, zweitens, weil die sorgfältige wissenschaftliche Bearbeitung, insbesondere die Charakterisirung der medicinisch benutzten Drogen auch für die methodische Bearbeitung der technischen Rohstoffe ein wahrhaft nachahmenswerthes Vorbild darbot. Die Beschreibung und Charakterisirung der Chinarinden, wie sie von Weddel, Howard, H. Karsten, A. Vogl durchgeführt wurde, mag den Botaniker, welcher technisch verwendete Rinden bearbeiten will, lehren, wie man Rinden zu beschreiben habe, die von Schleiden, Berg und Anderen durchgeführten Beschreibungen officineller Wurzeln und Rhizome sind auch für die technische Rohstofflehre mustergiltig. Flückiger's Pharmakognosie des Pflanzenreiches, eine Zierde der Literatur der angewandten Naturwissenschaften, mag jeder, der das Verhältniss zwischen dem Geist der Pharmakognosie und dem der allgemeinen Waarenkunde in dem genannten Zeitraume kennen zu lernen wünscht, zur Hand nehmen und mit dem verhältnissmässig besten Werke über letztere vergleichen; ich halte mich fest überzeugt, dass er dem abfälligen Urtheile, welches ich über die Behandlung gewerblicher Waaren abgeben musste, nur zustimmen wird. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, dass die Pharmakognosten häufig auch Substanzen beschrieben haben, die, wie Quillajarinde, Kork, Kautschuk und andere, streng genommen mehr in das technische als in das medicinische Gebiet gehören. Durch die Beschreibungen dieser Körper hat die technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches eine unerwartete Bereicherung erfahren, die umsomehr Beachtung verdient, als all' die genannten Waaren in den Werken über allgemeine

oder gewerbliche Waarenkunde und Technologie minder gründlich abgehandelt wurden. Es versteht sich von selbst, dass die Bearbeitung jener medicinisch benutzten Drogen, welche, wie etwa die Chinarinde, nunmehr auch, allerdings wieder für therapeutische Zwecke, fabrikmässig verarbeitet werden und somit auch wichtige Gegenstände der technischen Rohstofflehre geworden sind, schon ohne Weiteres der letzteren zu gute kommt. Ohne dass weitere Untersuchungen über diese Körper angestellt zu werden brauchen, kann der Schriftsteller über technische Rohstofflehre die Resultate der pharmaceutischen Forschung in seine Arbeiten aufnehmen und braucht aus dem reichen Materiale nur dasjenige auszuwählen, was für den Techniker wissenswerth ist

Ich wende mich nun der botanischen Literatur zu, um zu zeigen, welche Ausbeute dieses grosse Gebiet der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches in dem hier zu behandelnden Zeitabschnitte dargeboten hat.

Es ist wohl kaum nöthig, genauer zu erörtern, dass die pflanzliche Rohstofflehre von den Fortschritten der Botanik fast gänzlich abhängig ist, indem sie ja auf dieser Wissenschaft fusst. Es wurde schon oben erörtert, wie wichtig die Kenntniss jener Pflanzen, welche Materialien für unsere Gewerbe liefern, für die Rohstofflehre ist. Will man Pflanzentheile beschreiben, so müssen doch vorerst die Pflanzen selbst beschrieben sein. Die botanische Kenntniss der Nutzpflanzen ist als Hilfsmittel für die Rohstofflehre um so wichtiger, als die Antwort auf die Frage: was für ein vegetabilischer Rohstoff ist dieser oder jener fragliche Körper, sich nicht präciser, als durch Angabe der Pflanze und des Pflanzentheiles, von welchem er abstammt, geben lässt. Unsere ganze Kenntniss von diesen Rohstoffen hinge in der Luft und wäre nimmer zu einer exacten Lehre zu gestalten, wenn die Stammpflanzen systematisch nicht fixirt wären. Mit den Nutzpflanzen als solchen hat aber die Rohstofflehre nichts zu schaffen. Für letztere genügt es völlig, wenn die Pflanze, welcher ein Rohstoff entstammt, ausgemittelt ist. Sollte dennoch zur Lösung mancher Frage die Beschreibung einer Stammpflanze erwünscht sein, dann hat man sich hierin an die beschreibende Botanik zu wenden, welche hierüber gewiss die bestmöglichen Auskünfte geben wird. Die Beschreibung von Nutzpflanzen ist in Werken über Waarenkunde und technische Rohstoffe, wie schon oben erwähnt wurde, gar nicht am Platze, und es wäre nur zu wünschen, dass die Lehr- und Handbücher über Waarenkunde, welche mit Beschreibungen dieser Gewächse überladen sind, sich dieser höchst überflüssigen Zuthat entäussern möchten.

Welche Wichtigkeit die durch die neueren Forschungen so ausgebildete Morphologie der Organe, Gewebe, Zellen und Zellinhaltsstoffe

der Pflanzen, also die Anatomie und Histologie der Pflanzen, für die Charakterisirung und Beschreibung der structurbesitzenden, zum Theil auch der für structurlos gehaltenen rohen Pflanzenstoffe besitzt, ist schon oben genügend erörtert worden. Nach dieser Richtung hat die Botanik der vegetabilischen Rohstofflehre ausserordentlich vorgearbeitet, so dass man sich wahrhaft wundern muss, in welch' geringem Umfange man, abgesehen von der neuesten Zeit, von diesen Theilen der Botanik in der Lehré von den pflanzlichen Rohstoffen Gebrauch macht.

Die Botanik nützt der Rohstofflehre nicht nur indirect durch ihre Systematik und durch ihre Methode; sie bringt ihr auch einen Schatz von positiven Kenntnissen entgegen, nämlich Beobachtungen über Abstammung von Rohstoffen. Beinahe alles, was wir über die botanische Herleitung dieser Körper wissen, haben wir den Bemühungen der Botaniker zu danken. Freilich kann unmöglich verkannt werden, dass die Stammpflanzen der Medicinaldroguen bis jetzt genauer ausgemittelt wurden, als jene Gewächse, welche die Gewerbe mit Rohmaterialien versorgen. Es liegt dies aber in den persönlichen Verhältnissen der Autoren. Die in fremden Ländern reisenden Botaniker waren zumeist Aerzte, oder doch Personen, deren Studiengang sie mehr mit den Bedürfnissen der Medicin als der Technik bekannt machte. Viele Florenwerke über jené gesegneten Länder, welche der europäischen Industrie wichtige Pflanzenstoffe zuführen, sind reich an Beobachtungen über die Abstammung der letzteren. Manche Autoren dieser Werke mit weitem, über die einfache Beschreibung der Pflanzen hinausgehendem Blick haben durch ihre Beobachtung auch die Pflanzengeographie und andere Zweige der Botanik gefördert; und gerade bei diesen Autoren, denen auch die Culturgeschichte vielfache Bereicherung verdankt, findet man sehr werthvolle Aufzeichnungen über die Abstammung von technisch verwendeten Pflanzenstoffen. Bekannt dürfte es sein, dass die berühmten Reisewerke Humboldt's und Bonpland's manche Aufklärung in dieser Richtung enthalten. Von älteren floristischen Arbeiten, welche reich an Angaben über technische Nutzpflanzen sind, hebe ich nur die wichtigsten Werke Loureiro's, Thunberg's, Aublet's, Rumphius', Pallas', von späteren und neueren die Werke und Abhandlungen von Roxburgh, Martius, Royle, Miquel, Junghuhn, Schweinfurth hervor, zahlreicher anderer hier nicht zu gedenken, über deren Leistungen für die botanische Herleitung der Rohstoffe der specielle Theil dieses Buches genügend berichten wird. Alle jene Floristen, welche Aufklärungen über diesen wichtigen Gegenstand gegeben haben, bereicherten die Kenntniss der Rohstoffe mit Angaben über die Gewinnungsweise derselben. Wenn man die in den berührten Werken enthaltenen Daten über Abstammung und Gewinnung der technischen Rohstoffe des Pflanzenreichs mit dem

vergleicht, was die Schriftsteller über allgemeine Waarenkunde in den, den gewerblichen Waaren gewidmeten Theilen hierüber vorgebracht haben, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass sich unter ihnen kein einziger fand, der sich die Mühe gegeben hätte, die botanische Literatur für die Waarenkunde nutzbar zu machen.

Ich möchte an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, dass zahlreiche floristische Werke und Abhandlungen aus der in Rede stehenden Periode über Länder, welche der Industrie viele und wichtige Rohstoffe liefern, existiren, welche in Bezug auf Abstammung und Gewinnung dieser Körper leider nichts enthalten.

Eine grosse Bereicherung erfuhr unsere Lehre durch die ausgedehnten und häufig sehr gründlichen, freilich noch lange nicht auf alle Rohstoffe des Pflanzenreichs ausgedehnten Untersuchungen der Chemiker, durch welche wir nicht nur mit der beiläufigen chemischen Zusammensetzung vieler rohen Pflanzenstoffe bekannt wurden, sondern auch sehr viele, wichtige Aufschlüsse über den chemischen Charakter und über die Constitution der chemischen Individuen erhielten, welche integrirende Bestandtheile jener Rohstoffe bilden, oder um derenhalben wir letztere in der Industrie benutzen.

Ich will nun die Aufmerksamkeit auf jene Botaniker lenken, welche das ganze Gebiet der pflanzlichen Rohstofflehre systematisch zu bearbeiten strebten. Wenn ich von kleinen populären Schriften einzelner Botaniker absehe,\* welche Beschreibungen und Zusammenstellungen von technischen Pflanzenstoffen geben, die sich über die gewöhnliche Literatur der Waarenkunde nicht erheben, so habe ich rücksichtlich jener Periode, welche ich hier im Auge habe, meines Wissens in dieser Richtung bloß drei Männer zu nennen, nämlich Gleditsch, Böhmer und Duchesne. Gleditsch, bekanntlich ein ausgezeichnete Botaniker des vorigen Jahrhunderts, hat nebst mehreren Arbeiten über gewerbliche Benutzung von Pflanzen auch eine für die damalige Zeit sehr vollständige Zusammenstellung aller gewerblich und medicinisch benutzten Gewächse gegeben. Eine viel ausgedehntere Arbeit über die technischen Rohstoffe des Pflanzenreiches verdanken wir einem jüngeren Zeitgenossen Gleditsch's, dem ebenfalls bekannten und geschätzten Botaniker Georg Rudolph Böhmer, welcher in seiner technischen Geschichte der Pflanzen<sup>1)</sup> ein die damalige botanische und technische Literatur vollständig beherrschendes, für die Waarenkunde 'gleich epochemachendes Werk lieferte, wie Beckmann's oben genannte Reihe von Abhandlungen. Böhmer ist der einzige Botaniker, welcher den Forderungen der Technologie durch Bearbeitung des gesammten vegetabilischen in den Gewerben be-

---

1) Leipzig 1794. 2 Bde.

nutzten Rohstoffes vollkommen gerecht wurde. Das bezeichnete Werk wird in der Rohstofflehre des Pflanzenreiches immer in erster Linie genannt werden müssen, als bleibendes Denkmal dafür, dass schon frühzeitig ein Botaniker die Wichtigkeit einer selbständigen Bearbeitung dieser Materie erkannte und in einer dem damaligen Standpunkte der Pflanzenkunde vollständig entsprechenden Weise durchführte. Während ich die Literatur der Waarenkunde für meine Arbeiten nicht nutzbar zu machen vermochte, hat mir Böhmer's meisterhafte und sorgfältige, gänzlich in Vergessenheit gerathene Arbeit bei der Abfassung der ersten Auflage dieses Werkes reichen Nutzen gewährt, und wenn auch im Verlaufe der Jahre die der Industrie zugeführten Rohstoffe des Pflanzenreiches sich sehr vermehrten und sich auch die Methode der morphologischen Untersuchung in einer Weise vervollkommnete, wie sie Böhmer kaum ahnen konnte, so gab mir doch das Studium seines Werkes viele Anhaltspunkte zu weiteren Nachforschungen, sowohl was die Abstammung als Charakteristik und Physiographie der Rohstoffe betrifft. Böhmer führt beispielsweise mehr als fünfzig verschiedene Pflanzenfasern auf, darunter mehrere, welche in neuerer Zeit für die europäische Industrie von grosser Bedeutung geworden sind und dennoch in den meisten Büchern über Waarenkunde entweder ganz unberücksichtigt gelassen oder kaum flüchtig berührt wurden. Abstammung und Gewinnung sind sehr gründlich abgehandelt, die Beschreibungen dieser Fasern hingegen sind nur mangelhaft, woran aber nicht Böhmer, sondern der damalige noch sehr niedere Stand der histologischen und mikroskopischen Forschung die Schuld trägt. — Duchesne hat in seinem schätzenswerthen Werke: *Repertoire des plantes utiles et des plantes véneuses du globe*<sup>1)</sup> die für die damalige Zeit vollständigste Uebersicht der nützlichen und, was ich besonders hervorheben muss, auch der technisch wichtigen Gewächse gegeben. Gewöhnlich begnügt sich dieser Autor mit Nennung des französischen und wissenschaftlichen Namens der Nutzpflanzen, mit der Aufführung der wichtigsten Synonyme, der Heimath, der Pflanzentheile, welche eine Benutzung finden, und welcher Art letztere ist. Sehr bedauerlich ist es, dass Duchesne's grosse und mühevollte Arbeit keine Literaturangaben enthält, wodurch der Werth des Buches wesentlich verringert wurde.

Da durch den Feldbau und den Forstbetrieb der Industrie viele Rohstoffe zugeführt werden, so leuchtet ein, dass die land- und forstwirtschaftliche Literatur manche werthvolle Daten auch für die

1) Nouvelle édit. Bruxelles 1846. Diesem Werke steht im Plane und in der Ausführung sehr nahe Rosenthal's *Synopsis plantarum diaphoricarum*. Erlangen 1862.

technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches in der genannten Periode geliefert hat.

Nachdem ich nun eine kurze Uebersicht über alle jene Wissensgebiete gegeben habe, welche Material für eine zu schaffende Lehre von den technisch verwendeten rohen Pflanzenstoffen in dem bezeichneten Zeitabschnitte gegeben haben, und in wenigen Strichen versuchte, die Leistungen dieser Wissenszweige hierfür darzulegen, wende ich mich nun der Besprechung der die vegetabilische Rohstofflehre betreffenden monographischen Arbeiten der genannten Periode zu. Ich sehe hier von jenen Monographien ab, welche vom Standpunkte des Pharmakognosten aus geschrieben wurden, wie z. B. die grossen Arbeiten über Chinarinde, wenn selbe nunmehr durch den Umschwung der Industrie auch für den Techniker Bedeutung gewonnen haben.

Je reicher die Literatur eines wissenschaftlichen Gebietes an monographischen Arbeiten ist, als desto höher stehend kann es wohl im Allgemeinen angesehen werden. Denn wenn die Monographien auch nicht Zweck der einzelnen Wissenschaften sind, so sind sie doch die besten Mittel zu ihrer Begründung und Vertiefung. Es wäre wohl überflüssig des näheren auseinander zu setzen, wie sehr die Erforschung eines bestimmten Gegenstandes oder einer Gruppe nahverwandter Objecte gewinnt, wenn sich alle geistigen Kräfte eines Mannes auf dieselben concentriren, und man im Sammeln, Beobachten oder Experimentiren hierüber bis an die äussersten Grenzen gekommen ist, wie dies ja bei monographischen Arbeiten geschieht. Bei der geringen Kenntniss, die wir nach obiger Darlegung über die Rohstoffe des Pflanzenreichs, namentlich in Bezug auf ihre Kennzeichen und Eigenschaften damals besaßen, wird der Leser an dieser Stelle wohl kaum die Aufzählung vieler und gediegener Monographien über unsern Gegenstand erwarten. Und so verhält es sich in der That. Einige kleinere monographische Studien von geringer Wichtigkeit abgerechnet, deren im speciellen Theile dieses Buches indess Erwähnung gethan werden soll, habe ich nur wenige einschlägige Monographien, und zwar über Fasern, Farbstoffe, Harze und Holz in der Literatur bezüglich der genannten Periode aufgefunden.

Eine höchst wichtige Arbeit über die indischen Pflanzenfasern verdanken wir dem ausgezeichneten Botaniker Royle. Welcher reiche Schatz von Beobachtungen über Abstammung, Gewinnung und Eigenschaften indischer Faserstoffe darin enthalten ist, wird eines der Capitel des vorliegenden Werkes zur Genüge darthun. Leider ist Royle in dieser seiner grossen verdienstlichen Arbeit auf die doch so wichtige Charakteristik der Pflanzenfasern nicht eingegangen. Auch Squier's in diesem Buche mehrfach genannte Schrift über die tropischen Fasern ist ebenfalls als eine Bereicherung unserer Literatur anzusehen, wenn

sie auch gegen Royle's Buch, sowohl was Umfang als Gründlichkeit der Bearbeitung anlangt, zurücksteht. Schacht's bekanntes Buch über die Erkennung von Gespinnstfasern<sup>1)</sup> ist ein sprechender Beweis für den Wunsch der Techniker nach derartigen wissenschaftlichen Hilfsmitteln, wie der reichen Benützung dieser Schrift seitens der Technologen zu entnehmen ist. Es ist auch die erste Wirkung des eindringlichen Mahnrufes Schleiden's gewesen, welcher in seinen berühmten »Grundzügen der wissenschaftlichen Botanik« gegen die zeitgenössischen Botaniker den Vorwurf der gänzlichen Vernachlässigung der technischen Seite ihres Faches erhob. Schon in diesem Bezuge, als erster Versuch, die inzwischen mächtig herangewachsene histologische Untersuchungsmethode und damit das Mikroskop im Dienste der technischen Wissenschaften zu gebrauchen, ist Schacht's Buch von Bedeutung. Es beschränkte sich aber leider fast nur auf die allergemeinsten europäischen Spinnstoffe und verfiel bezüglich der neueren tropischen Faserstoffe trotz spärlicher Daten in mancherlei Irrthümer<sup>2)</sup>.

Später habe ich einzelne Partien des Capitels über die Pflanzenfasern mit monographischer Ausführlichkeit zu bearbeiten versucht<sup>3)</sup>.

Ueber Pflanzenfarbstoffe existiren zahlreiche ältere monographische Arbeiten<sup>4)</sup>; sie wurden jedoch alle von Bancroft's in der Geschichte der Färberei epochemachendem Werke<sup>5)</sup> in einer Weise überholt, dass sie einen Vergleich mit dieser umfangreichen und gründlichen Bearbeitung der in der Färberei benutzten Rohstoffe nicht auszuhalten vermögen. Bancroft's Werk bespricht nicht nur jene Farbmaterialien, deren Einführung in die Färberei dem Autor selbst zu danken ist, wie z. B. die für die Industrie so bedeutungsvoll gewordene Quercitronrinde, sondern alle andern bis dahin bekannt gewordenen Rohstoffe für die Färberei; und es darf einen um so höheren Werth beanspruchen, als es mit sehr gewissenhafter Benützung der vorhandenen Literatur abgefasst ist, alle von fremden Autoren herrührenden Daten auf Quellen zurückgeführt sind, und als der Verfasser auf seinen grossen Reisen vielfach Gelegen-

1) H. Schacht, Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien. Berlin 1853.

2) In dem Schlusscapitel (VIII. Bemerkungen über einige im Handel vorkommende Gewebe) wird beispielsweise das Chinagras von *Corchorus capsularis*, der Manilahanf von einer Agave abgeleitet, die Jute bleibt gänzlich unbesprochen u. s. w.

3) Beiträge zur Kenntniss der indischen Pflanzenfasern u. s. w. Sitzungsberichte der Wiener Akademie. 1869. — Untersuchungen, ausgeführt im Laboratorium für Mikroskopie und technische Waarenkunde am k. k. polytechn. Institute in Wien. Stuttgart 1872.

4) S. Böhmer l. c. II. p. 4 ff.

5) Untersuchungen über die Natur der beständigen Farben (Neues englisches Färbbuch, Deutsch von Buchner, Kurrer und Dingler. Nürnberg 1817—1818.

heit hatte, Beobachtungen über Abstammung und Gewinnungsweise der abgehandelten Rohstoffe anzustellen.

Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame habe ich in einer besonderen Monographie<sup>1)</sup> abgehandelt.

Ueber jenes grosse und wichtige Capitel der technischen Rohstofflehre, welches sich mit dem Holze beschäftigt, existiren aus dem genannten Zeitraum zahlreiche monographische Arbeiten, welche von Botanikern, Forsttechnikern und Physikern herrühren und je nach der Forschungsrichtung der Autoren einen sehr verschiedenen Charakter an sich tragen. Die bedeutungsvollsten einschlägigen Monographien sind Du Hamel's auch in die deutsche Sprache übertragene Naturgeschichte der Bäume, Chevandier's und Werthheim's berühmte Arbeit über die physikalischen Eigenschaften der Holzarten und Nördlinger's bekanntes ausgezeichnetes Buch über die technischen Eigenschaften der Hölzer. Ueber die, für die Unterscheidung der Holzarten das denkbar Sicherste leistende morphologische Charakteristik liegt bezüglich des Zeitraumes, welcher hier abzuhandeln ist, keine zusammenfassende Arbeit vor. Aber die gewerblich benützten, auch medicinisch verwendeten Holzarten wurden von den Pharmakognosten einer gründlichen wissenschaftlichen Bearbeitung unterzogen, und einzelne ausschliesslich technisch gebrauchte Hölzer wurden schon damals mikroskopisch charakterisirt<sup>2)</sup>.

Der kurze Ueberblick, welchen ich in vorstehenden Zeilen über die damaligen, auf die technischen Rohstoffe des Pflanzenreichs bezugnehmenden Kenntnisse gegeben habe, zeigt, dass einzelne Materien allerdings schon sehr gründlich bearbeitet waren, dass sich aber auf dem ganzen Gebiete und zwar nach jeder der oben angegebenen Richtungen grosse Lücken vorfanden, dass namentlich die Darlegung der Eigenschaften der Rohstoffe noch sehr wenig gediehen war und die exacte Charakteristik derselben sich noch in den Anfängen befand.

Weiterentwicklung der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches vom Anfange der siebziger Jahre dieses Jahrhunderts bis auf die Gegenwart. Innerhalb der letzten dreissig Jahre haben alle Zweige dieser Lehre sich lebensvoll weiter entwickelt, und es entspricht nur den Thatsachen, wenn man behauptet, dass erst in dem genannten Zeitraume dieser Zweig der technischen Wissenschaften zum Aufschwung gelangte und ein richtiges Verhältniss zwischen den Forderungen der Industrie und einer wissenschaftlichen Würdigung der technisch verwendeten Pflanzenstoffe sich hergestellt hat. Im Hinblick

1) Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869.

2) Technische Mikroskopie (1867), p. 431—450.

auf die Rohstoffe des Thierreiches ist die Lehre von den technischen Pflanzenstoffen als fortgeschrittener anzusehen; aber es steht zu erwarten, dass, wie die Pharmakognosie auf die technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches förderlich gewirkt hat, auch diese eine begünstigende Rückwirkung auf die technische Rohstofflehre des Thierreiches ausüben wird. In einzelnen technischen Gebieten ist diese förderliche Rückwirkung bereits zu bemerken, beispielsweise in der Erforschung der Rohmaterialien der Textilindustrie. Denn es lässt sich klar erkennen, dass das eingehende Studium der vegetabilischen Faserstoffe auf die Erforschung der animalischen Textilstoffe (Thierwolle, Thierhaare, Seide u. s. w.) befruchtend gewirkt hat. Aber grosse Gebiete der thierischen Rohstofflehre, z. B. die Untersuchung der thierischen Haut, sind vom technischen Standpunkte, nämlich mit Rücksicht auf die Fabrication des Leders, noch fast gänzlich unbebaut.

Wenn ich die jüngste Periode in der Entwicklung der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches vom Erscheinen der ersten Auflage des vorliegenden Werkes an datire, so wird man billiger Weise darin keine Ueberhebung erblicken. Die Fortschritte auf dem Gebiete der Technik und der Wissenschaft drängten zu einer umfassenden, einheitlichen Bearbeitung der gesammten in der Industrie verwendeten, an Zahl und Bedeutung so sehr gestiegenen Rohstoffe des Gewächsreiches. Die Anregung zu einem Werke, wie das vorliegende, war durch die Verhältnisse gegeben, und es bedurfte nur eines Botanikers, welcher die Neigung empfand, die Bedürfnisse der Technik durch die Anwendung der bereitliegenden naturgeschichtlichen, namentlich der mikroskopischen Untersuchungsmethoden im ganzen Umfange des Stoffes zu befriedigen. Diese Anregung musste sich immer mächtiger Geltung verschaffen, je mehr Handel und Industrie vorwärts schritten; sie hat sich auch, wie wir heute sehen, Geltung verschafft; und wenn das vorliegende Werk nicht zu Stande gekommen wäre, so hätte ein anderes seine Stelle vertreten. Jetzt, wo sich ein längerer Zeitraum seit seinem ersten Erscheinen (1873) überblicken lässt, wird wohl zugegeben werden, dass es ein zeitgemässes Unternehmen gewesen ist.

Dass die erste Auflage dieses Werkes auf die Weiterentwicklung der allgemeinen Waarenkunde einen förderlichen Einfluss ausübte, ist nicht nur von zahlreichen Autoren, welche innerhalb des genannten Zeitraumes über diese Materie schrieben, anerkannt worden<sup>1)</sup>; seine Wirkung ist auch in der technischen und botanischen Literatur an vielen Orten zu bemerken, und auch zur Hebung des Unterrichtes im Bereiche der tech-

---

1) So z. B. die Waarenkunde von Prof. O. Jäger, Stuttgart 1884; Erdmann-König's Waarenkunde, in 42. Auflage bearbeitet von Prof. E. Hanausek, Leipzig 1895.

nischen Waarenkunde und technischen Mikroskopie hat dasselbe beigetragen.

Nunmehr erscheint die von Schleiden erhobene Forderung: die Botanik sei berufen, auch der Technik zu dienen, erfüllt, nachdem sein mit gewohnter Schärfe ausgedrückter Appell<sup>1)</sup> mehr als drei Decennien hindurch fast ohne Wirkung blieb, und nur einer seiner Schüler, H. Schacht<sup>2)</sup>, und einige andere in kurzen Anläufen den Winken des grossen Reformators der Botanik folgten<sup>3)</sup>.

Welche Fortschritte in der Entwicklung der Rohstofflehre des Pflanzenreiches das letzte Vierteljahrhundert gebracht hat, drückt sich in einer reichhaltigen, weitverzweigten Literatur aus, welche meine Mitarbeiter und ich in der vorliegenden Neubearbeitung der »Rohstoffe« in Verbindung mit eigenen Forschungsergebnissen zu verwerthen bestrebt waren.

Der Zufluss an neuen diesbezüglichen Erfolgen und Kenntnissen ist ein so grosser geworden, dass ich darauf verzichten muss, eine Uebersicht über die Leistungen auf dem Gebiete der vegetabilischen Rohstofflehre an dieser Stelle zu geben. Um die Zunahme der literarischen Production auf diesem Gebiete zu veranschaulichen, will ich anführen, dass der von Just begründete Botanische Jahresbericht<sup>4)</sup>, dessen erster Band fast gleichzeitig mit der ersten Auflage des vorliegenden Werkes zur Ausgabe gelangte, für das Jahr 1873 über sieben, für 1874 über achtunddreissig, für 1876 über dreiundfünfzig botanisch-technische Abhandlungen referirte und nunmehr jährlich über mehrere Hunderte von einschlägigen Arbeiten daselbst Bericht erstattet, oder doch auf deren Erscheinen das Augenmerk gelenkt wird. Dieses enorme Anwachsen der botanisch-technischen Literatur macht es erklärlich, dass hier eine übersichtliche Darstellung der Arbeiten auf dem Gebiete der Rohstofflehre des Pflanzenreiches nicht gegeben werden kann, zeigt aber auch deut-

---

1) In seinen berühmten »Grundzügen der wissenschaftlichen Botanik« (zwischen 1842—1864 in vier Auflagen erschienen) sagt Schleiden mit Bezug auf das Verhältniss der Botanik zu dem Gewerbe (4. Aufl. p. 8): »Alle die Gewerbe, welche vegetabilische Stoffe benutzen und verarbeiten, fragen völlig vergebens bei ihr (der Botanik) an, der es zustünde, hier die Gewerbe zu leiten und zu berathen; aber sie weiss nichts Brauchbares anzugeben, kennt oft gerade die Pflanzen, welche (technisch) wichtige Stoffe liefern, am wenigsten und entlehnt alles, was über den Kreis der blossen Namengebung hinausgeht, eben von den Technikern selbst. . . .« An dieser Stelle des Schleiden'schen Buches vermisst man den Namen Böhmer. Zur Entschuldigung Schleiden's mag angeführt werden, dass Böhmer's Arbeiten keine Fortsetzung gefunden haben und deshalb einer unverdienten Vergessenheit anheimfielen.

2) S. p. 39.

3) S. hierüber: Technische Mikroskopie.

4) Berlin, Gebr. Bornträger. Bd. I. 1874 (Bericht über das Jahr 1873).

lich, dass selbst im speciellen Theile des Werkes eine starke Scheidung der Spreu vom Weizen vorgenommen werden musste, und darf auch als Entschuldigung dienen, wenn ab und zu in diesem Werke auch eine brauchbare Arbeit in der Fluth der literarischen Erscheinungen übersehen worden sein sollte.

Indem ich also in Betreff der neuesten Literatur unseres Gegenstandes auf die nachfolgenden Capitel verweise, muss ich mich begnügen, in dieser Einleitung in wenigen Strichen die neuesten Fortschritte der Lehre von den technisch verwendeten Rohstoffen des Pflanzenreiches ersichtlich zu machen.

Die auf das Praktische gerichteten Untersuchungen müssen sich nach wie vor auf den rein wissenschaftlichen Grundlagen aufbauen. In gewissem Sinne bilden demnach die rein wissenschaftlichen Untersuchungen eine Vorarbeit für die praktischen. Die grossen Fortschritte, welche im Gebiete der Histologie und der Mikrochemie der Gewebe gemacht wurden, erleichtern, ja mit Rücksicht auf specielle Fälle muss man sagen: ermöglichen die Lösung der einschlägigen technisch-botanischen Fragen. Um nur durch ein paar augenfällige Beispiele dieses Verhältniss von theoretischer Arbeit zur Nutzenanwendung in unseren Fragen zu veranschaulichen, weise ich auf die monographische Bearbeitung hin, welche die Rinden durch J. Möller<sup>1)</sup> und das Holz durch Solere<sup>2)</sup> erfahren haben, auf die tiefbegründete Neubearbeitung der Stärke durch A. Meyer<sup>3)</sup>, auf die epochemachenden Arbeiten über die Hefe von E. Hansen und seiner Schule. Die Charakteristik der technisch verwendeten Rohstoffe wird durch diese rein wissenschaftlichen Arbeiten, wie leicht einzusehen, in hohem Grade gefördert.

Die botanischen Arbeiten der systematischen Richtung haben im letzten Vierteljahrhundert den technischen Nutzpflanzen, namentlich jenen der tropischen Gebiete eine Berücksichtigung und eine Pflege angedeihen lassen, wie dies in früheren Epochen nie der Fall gewesen ist. Die Erwerbung tropischen Colonialbesitzes durch das Deutsche Reich hat der deutschen Forschung auch nach dieser Richtung mächtige Impulse gegeben. Ich nenne hier vor allem die Bearbeitung der Nutzpflanzen Ostafrika's in dem grossen Werke Engler's: Die Pflanzenwelt Ostafrika's. Engler und seine Arbeitsgenossen sind in diesem bedeutungsvollen wissenschaftlichen Unternehmen, auf welches

1) J. Möller, Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882.

2) Solere<sup>2)</sup>, Systematischer Werth der Holzstructur. München 1885. Ferner Solere<sup>2)</sup>, Systematische Anatomie der Dicotyledonen. Stuttgart 1899.

3) Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena 1895.

ich und meine Mitarbeiter sehr oft werden zurückkommen müssen, mit einer Tiefe und Ausführlichkeit in die Bearbeitung tropischer Nutzpflanzen eingegangen, welche der vorangegangenen deutschen Literatur der Botanik noch fremd blieb. Im Zusammenhange damit gedenke ich hier der Hilfe, welche die botanischen Gärten bei dem Studium beziehungsweise bei der Einbürgerung tropischer Nutzpflanzen ihren Colonien leisten. Begreiflicher Weise sind in dieser Beziehung die Kew Gardens und der botanische Garten in Buitenzorg (auf Java) vorangegangen; aber der botanische Garten in Berlin hat gleich nach Erwerbung der afrikanischen Colonien durch Deutschland sein Arbeitsprogramm mit Rücksicht auf das Studium der tropischen Nutzpflanzen erweitert, und gleich dem Kew Bulletin<sup>1)</sup> erscheint seitens des Berliner botanischen Gartens ein Notizblatt<sup>2)</sup>, in welchem wie in jenem botanische Mittheilungen über tropische Nutzpflanzen und deren Producte enthalten sind, und über die Resultate von Untersuchungen, welche in den genannten Instituten in Betreff nützlicher Gewächse unternommen wurden, fortlaufend berichtet wird.

Von grosser Bedeutung für die Förderung der technischen Rohstofflehre erweist sich die Pflege der tropischen Agricultur. Die Ausdehnung der Land- und Forstwirthschaftslehre auf die Tropenwelt ist eine der wichtigsten und wie ich glaube folgenreichsten Erscheinungen im weiten Gebiete der praktischen Wissenschaften. Die Kenntnisse über rationelle Anpflanzungen in den Tropenländern waren bisher fast nur im Besitze der Pflanzer selbst, lagen sonst sehr zerstreut in einer schwer zugänglichen Literatur, in Reisewerken und in den Veröffentlichungen botanischer Gärten der Colonien, nirgends systematisch gesammelt und kritisch gesichtet. Den ersten grossen Versuch in dieser Richtung hat H. Semler unternommen durch sein Werk: »Die Tropische Agricultur. Ein Handbuch für Pflanzer und Kaufleute«, 4 Bände (1886—1893). »Schon seit einem Jahrzehnt«, sagt der Verfasser in der Vorrede, »trage ich mich mit dem Gedanken, den vielen Tausenden meiner Landsleute, welche in der heissen Zone den Boden bebauen oder seine Producte verschiffen, ein Lehrmittel in die Hand zu geben, das ich selbst schmerzlich vermisst habe, als ich mich der gleichen praktischen Thätigkeit zu widmen begann. Was ich persönlich beobachtet und erfahren hatte, schrieb ich nieder und suchte es durch emsigen Sammelfleiss zu vermehren.« In erster Linie kommt Semler's Werk dem Land-, beziehungsweise auch

1) Bulletin of miscellaneous informations. Royal Gardens, Kew. London. Jährlich ein Band seit 1887.

2) Notizblatt des königl. botan. Gartens und Museums in Berlin. Herausgegeben von A. Engler. Bd. I (1895—1897). Leipzig 1897.

dem Forstwirth der Tropenländer zu gute durch eingehende Behandlung über Ansiedelung, Wegbau, Urbarmachung des Bodens, über künstliche Bewässerung und Entwässerung, über die Wachstumsbedingungen der Culturpflanzen, über Vertilgung von Schädlingen, u. s. w.; aber auch die Lehre von den technisch verwendeten Rohstoffen des Pflanzenreiches erfährt durch viele Angaben über Erntebereitung, über Eigenschaften und Menge der Producte eine grosse Bereicherung. Um nur ein einleuchtendes Beispiel anzuführen, will ich bemerken, dass man rücksichtlich der tropischen Faserstoffe früher nur über die Baumwolle ausreichende Daten in der Literatur vorfand, dass aber über die Erntebereitung anderer wichtiger Gespinnstfasern (Jute, Ramie, Sisalhanf, Pite, Manilahanf, u. s. w.) vor Erscheinen des Semler'schen Werkes nur sehr fragmentarische und vielfach unsichere oder widersprechende Angaben in einer dazu noch sehr weit zerstreuten Literatur zu finden waren.

Die tropische Agricultur ist ein sehr moderner Gegenstand geworden. Es sind über diese Materie ausser dem Semler'schen, soeben in neuer Auflage erscheinenden Werke<sup>1)</sup> noch andere Bücher gleicher Tendenz geschrieben worden<sup>2)</sup>; auch periodische Schriften über tropische Agricultur<sup>3)</sup>, insbesondere über die Cultur der Gewächse in den deutschen Colonialgebieten, sind im Erscheinen begriffen und bringen fortlaufend Daten, welche auch der technischen Rohstofflehre zu gute kommen, wie die folgenden Capitel lehren werden.

Auf die Bedeutung monographischer Arbeiten ist schon in dem Berichte über die ältere Entwicklungsperiode die Aufmerksamkeit gelenkt worden. Unsere neuere Entwicklungsperiode ist relativ noch viel reicher an monographischen Bearbeitungen einzelner Rohstoffgruppen und einzelner Rohstoffe. Allein aus schon früher angeführten Gründen kann

1) Zweite Auflage. Unter Mitwirkung von O. Warburg und M. Busemann herausgegeben von R. Hindorf. Bd. I. Wismar 1897.

2) J. Wohltmann, Handbuch der tropischen Agricultur für die deutschen Colonien in Afrika, auf wissenschaftlicher und praktischer Grundlage. Bd. I: Die natürlichen Factoren der tropischen Agricultur und die Merkmale ihrer Beurtheilung. Leipzig 1892. — R. Sadebeck, Die Culturgewächse der deutschen Colonien und ihre Erzeugnisse. Jena 1899.

3) Der Tropenpflanzer. Zeitschrift für tropische Landwirtschaft. Organ des colonial-wirtschaftlichen Comitees. Herausgegeben von O. Warburg und F. Wohltmann. Jährlich ein Band seit 1897. Berlin. Wie schon der Vorrede zum 4. Bande zu entnehmen, dient diese Zeitschrift allerdings in erster Linie den deutsch-afrikanischen Interessen, will aber allen deutschen Colonisten in der tropischen und subtropischen Zone zur Belehrung dienen. Dem »Tropenpflanzer« folgten alsbald ähnliche französische und englische Journale, z. B. die Zeitschriften »Revue des Cultures coloniales« und »The Shamba, Journal of Agriculture for Zanzibar«. S. hierüber: »Der Tropenpflanzer«. Bd. I, p. 204. Neue Literatur.

auch rücksichtlich dieser Arbeiten nicht in Details eingegangen werden, und ich will nur, um charakteristische Beispiele anzuführen, erwähnen, dass die gesammten Gerberrinden in F. v. Höhnel, die Harze in Tschirch und seinen Schülern, speciell der Storax in J. Möller, die Guttapercha in E. Obach und anderen, die Jute in Pfuhl sorgfältige Bearbeiter gefunden haben.

Endlich sei noch ein Wort über die technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches als Unterrichtsgegenstand gesagt. In früherer Zeit bildete diese Disciplin nur einen untergeordneten Bestandtheil der Vorträge über chemische und mechanische Technologie. An manchen technischen Lehranstalten ist dies auch jetzt noch der Fall. Unter solchen Verhältnissen kann aber die technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches begreiflicherwise nicht gedeihen, weil sie ihrer Natur nach in erster Linie eine Naturgeschichte der pflanzlichen Rohstoffe bildet und einen, besonders in mikroskopischen Untersuchungsmethoden bewanderten Botaniker erfordert. Dem Lehrer der chemischen und mechanischen Technologie liegen aber in der Regel die Methoden des Botanikers fern; für ihn tritt die rein technologische Seite seines Lehrgegenstandes, die Verarbeitung des Rohstoffs so sehr in den Vordergrund, dass ein gründliches Eingehen in die Morphologie und Mikrochemie des Rohstoffs von seiner Seite wohl nur in Ausnahmefällen zu erwarten ist.

Auch nach dieser Richtung ist im letzten Vierteljahrhundert ein grosser Umschwung eingetreten, indem man an den technischen Hochschulen der Rohstofflehre des Pflanzenreiches eine selbständigere Stellung eingeräumt hat. Die technischen Hochschulen Oesterreichs sind hier mit gutem Beispiel vorangegangen, indem an ihren chemischen Fachschulen unter dem Titel »technische Waarenkunde« ein Lehrgegenstand als obligates Fach eingeführt wurde, welcher vor allem der technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches zu dienen hat<sup>1)</sup>.

Auch an den technischen Hochschulen des Deutschen Reiches gewinnt die technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches immer mehr an Bedeutung, indem Botaniker von Fach unter dem Titel Waarenkunde, Rohstofflehre oder technische Mikroskopie, oder unter anderen Titeln die Lehre von den technisch verwendeten Rohstoffen des Pflanzenreiches als selbständiges, von der Technologie losgelöstes Fach vortragen<sup>2)</sup>.

1) An den österreichischen technischen Hochschulen ist in der Regel der Professor der Botanik mit den Vorträgen über technische Waarenkunde und über technische Mikroskopie betraut. An der Wiener technischen Hochschule wurde die technische Waarenkunde im Jahre 1866 als obligates Fach eingeführt.

2) Im Studienjahre 1898/99 wurden an den technischen Hochschulen Deutschlands und der Schweiz folgende einschlägige Collegien gelesen. In Braunschweig: technische Rohstofflehre; in Dresden: botanische Rohstofflehre; in Hannover: Mikro-

Auch die Universitäten tragen in höherem Maasse als früher den technischen Nutzpflanzen Rechnung<sup>1)</sup>. Und so wird der an den Hochschulen in neuester Zeit eingeführte Unterricht in der Lehre von den technisch verwendeten Rohstoffen des Pflanzenreiches zweifellos dazu beitragen, diese neue, wichtige, aber lange vernachlässigt gebliebene Disciplin zum Nutzen der Technik, des Handels und der Industrie in ihrer weiteren Entwicklung zu fördern.

---

skopie der Gespinnstfasern und technische Mikroskopie; in München: organische Waarenkunde; in Stuttgart: technische Mikroskopie; in Zürich: technische Botanik.

1) In den letzten Jahren wurden in Wien über Mikroskopie der technischen Rohstoffe, in Berlin über Nutz- und Culturpflanzen in den deutschen Colonien u. s. w. Vorträge gehalten. Am königl. botanischen Museum und botan. Garten in Berlin sind Vortragscyclen über »Colonialbotanik, Cultur und Verwerthung tropischer Nutzpflanzen« in neuester Zeit eingerichtet worden (Notizblatt des k. botan. Museums und des botan. Gartens in Berlin. 1897. p. 457 ff.).

---

## Erster Abschnitt.

### Gummiarten<sup>1)</sup>.

---

Die natürlichen Gummiarten sind den Kohlenhydraten sehr nahe stehende Pflanzenstoffe, welche im Aussehen mit dem wichtigsten Repräsentanten dieser Rohstoffe, dem bekannten arabischen Gummi, mehr oder minder nahe übereinstimmen, sich gewöhnlich auch wie dieses in Wasser zu einer im concentrirteren Zustande dicklichen Flüssigkeit lösen, manchmal aber nur unter bloss theilweiser Lösung darin zu einem fadenziehenden Schleime oder einer Gallerte aufquellen. Allen Gummiarten gemeinsam ist ihre völlige Unlöslichkeit in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln und die Fähigkeit, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure schliesslich zum grösseren Theile — jedoch niemals vollständig — in einfache Zuckerarten (Glycosen) aus der Gruppe der Pentosen,  $C_5H_{10}O_5$ , und der Hexosen,  $C_6H_{12}O_6$ , überzugehen<sup>2)</sup>.

---

1) Dieser Abschnitt stützt sich vorwiegend, nämlich abgesehen von neuen Beobachtungen und Untersuchungen, auf die von mir durchgeführte monographische Bearbeitung der Gummiarten in dem Buche: Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869, im Nachfolgenden kurz citirt unter dem Schlagworte: »Gummi und Harze«.

Der chemische Theil dieses Abschnittes (p. 60 ff.) wurde gänzlich neu von Dr. S. Zeisel, Professor an der Hochschule für Bodencultur in Wien, bearbeitet.

2) Dass sich hierbei nach Berthelot (Chim. org. II. p. 279) als Zwischenglied Dextrin bilde, lässt sich nicht mehr aufrecht halten. Das Dextrin, welches häufig den Gummiarten zugezählt wird, ist nicht in die Gruppe dieser Körper zu stellen. Diese Substanz wird in vorliegendem Werke nicht abgehandelt werden, da sie trotz ihres sehr häufigen Vorkommens in den Geweben der Pflanzen nie aus diesen, sondern stets nur künstlich aus Stärke bereitet wird. Die Pflanzengewebe enthalten nämlich wohl häufig, stets aber nur kleine Mengen von Dextrin oder richtiger dextrinartiger Substanz, deren Identification mit Dextrin in den meisten Fällen noch aussteht

## I. Physikalische und naturhistorische Charakteristik.

Die **Form** der natürlichen Gummiarten ist meist sehr veränderlich und wenig bestimmt: rundlich, knollenförmig, und nur in seltenen Fällen charakteristisch. So finden sich im australischen Gummi häufig halbkugelige Stücke vor; es kommen Sorten von Senegalgummi im Handel vor, welche wurm- oder astförmig gestaltet sind (Fig. 1); das Chagualgummi besteht aus Fragmenten hohler Cylinder (Fig. 2), das Anacardiumgummi ist häufig stengelig oder stalaktitisch; manche Traganthsorten (Blättertraganth) setzen sich aus abgeplatteten bis blätterförmigen, andere (Fadentraganth) aus fadenförmigen Stücken zusammen und dergleichen mehr (Fig. 3 und 4).

Die **Oberfläche** ist bei manchen Gummiarten für das freie Auge glatt, in Folge anscheinend vollkommen gleichmässiger Zusammenziehung beim Eintrocknen; dies gilt beispielsweise für das Gummi von *Moringa pterygosperma* und von *Anacardium occidentale*. Der Traganth (Blättertraganth) erscheint gestreift, desgleichen auch die wurmförmigen Stücke des Senegalgummi (Fig. 1, *b*, Fig. 4, *c*) welche aber später, wie wir gleich sehen werden, einen rissigen Charakter annehmen können. Auch das Chagual-

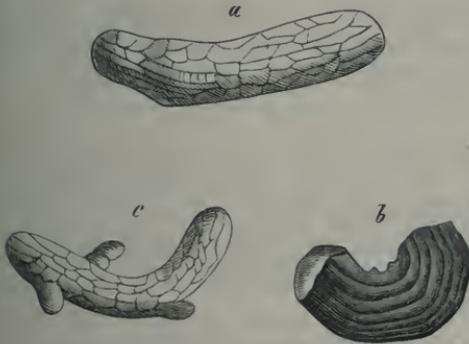


Fig. 1. Natürliche Grösse. Senegalgummi. *a, b* wurmförmige Stücke, *c* astförmiges Stück.

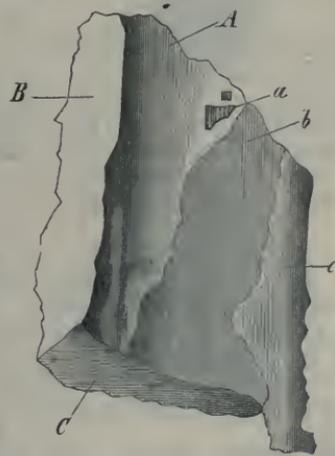


Fig. 2. Natürl. Grösse. Chagualgummi. *A* concave Innenseite eines Bruchstückes. *B* radiale Längsbruchfläche. *C* Querbruchfläche. *a, b* anhaftendes Oberhautgewebe. *c* Abdruck der Sculptur des Stammes, über den sich das Gummi ergoss.

gummi ist an seiner Innenseite gestreift (Fig. 2). Während aber bei Traganth- und Senegalgummi die Streifung auf einer ungleichmässigen Zusammenziehung des Gummi beim Eintrocknen beruht, ist dieselbe beim Chagualgummi ein Abdruck der Oberhaut des Stengels, an welchem sich dieses Gummi abgesondert hat.

Charakteristisch für viele Gummiarten ist die Bildung von Rissen. Während den sehr zähen Gummiarten die Rissbildung fehlt (Traganth), ist eine solche an allen spröden Gummiarten im hohen Grade ausgeprägt, z. B. am arabischen Gummi, und reicht hier häufig bis ins Innere, während sie bei anderen auf die Oberfläche beschränkt bleibt.



Fig. 3. Natürliche Grösse. Stalaktitische Form des Gummi von *Anacardium occidentale*. a, a Bruchfläche, senkrecht zur Richtung der stengelförmigen Stücke.

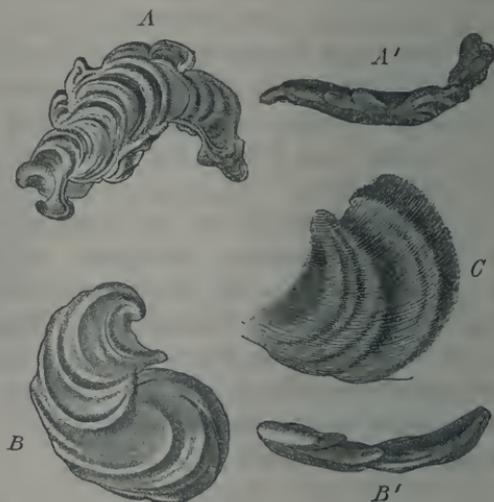


Fig. 4. Blättertraganth. A, B Flächenansichten. A', B' Seitenansichten. Natürliche Grösse. C Flächenansicht bei zweimaliger Vergrößerung, um die auf die Zonenrichtung beiläufig senkrecht verlaufende Streifung zu veranschaulichen.

Nach eingehenden Studien, welche ich über Rissbildungen an Gummiarten angestellt habe, muss man zweierlei Arten von Rissbildungen unterscheiden: klaffende Risse und solche, bei welchen die Rissflächen dicht nebeneinander bleiben; ich will sie zum Unterschiede von den klaffenden Rissen als Sprünge bezeichnen.

Immer sind die Risse Folge von ungleichmässiger Zusammenziehung, welche entweder langsam bei der durch allmähliche Wasserabgabe vermittelten Volumsabnahme der Gummimassen, bei vollkommen trockenem Gummi auch durch Stoss oder Druck erfolgt.

Die klaffenden Risse entstehen bei rascher Zusammenziehung noch weicher, wasserreicher, also noch lange nicht lufttrocken gewordener Gummistücke, während sich die Sprünge an bereits trocken gewordenen Gummimassen bilden, wenn sie eben in den lufttrockenen Zustand übergehen. Die Bildung klaffender Risse erfolgt nur in der Oberfläche der natürlichen Gummimassen und ist meist nur eine spärliche. Bei zähen Gummiarten bleibt die Rissbildung auf dieser Stufe stehen

(Fig. 5), während bei den spröden Gummiarten sich zu dieser die Sprungbildung gesellt.

Diese Sprungbildung ist bei manchen Gummiarten auf die Oberfläche beschränkt, bei anderen Arten greift sie tiefer ins Innere ein und kann



Fig. 5. Vergrößerung  $1\frac{1}{2}$ mal. Unregelmässige Rissbildung an der Oberfläche von im Wasser unvollkommen löslichem, zähem Acaciengummi.



Fig. 6. Vergrößerung 2mal. Bruchfläche eines Gummistückes einer Sorte von Somaligummi mit strahligem Gefüge. (Aus der Sammlung des bot. Museums in Berlin.)

sich sogar — in manchen Fällen strahlenförmig — bis ins Centrum des Kornes fortsetzen (Fig. 6).

Merkwürdig verhält sich in Bezug auf Rissbildung das Senegalgummi. Wie an allen Arten von Acaciengummi kann an dieser Gummiart die Bildung klaffender Risse vorkommen, und findet sich auf derselben thatsächlich häufig vor. Bei weiterer Eintrocknung stellt sich aber Sprungbildung ein, wobei zunächst Sprunglinien gebildet werden, welche sich gewöhnlich mehr oder minder regelmässig netzartig vereinigen (Fig. 4, *a, c.*). An runden Stücken tritt die Regelmässigkeit der Netzbildung schärfer hervor und an halbkugeligen Stücken sind auf der flachen Seite die Risslinien radial angeordnet und die radialen Sprünge durch tangential verlaufende so regelmässig verbunden, dass die Rissbildung einem Spinnwebennetze gleich (Fig. 7). Beim Senegalgummi greift aber die Rissbildung gewöhnlich über die Oberfläche hinaus: es bildet sich eine von Rissen durchzogene, in Folge hohen Luftgehaltes weissliche opake Kruste aus, welche das homogen und dunkler erscheinende Innere jedes Kornes bedeckt. Durch diese Merkmale unterscheidet sich das Senegalgummi selbst in seinen besten Sorten von dem arabischen Gummi, bei

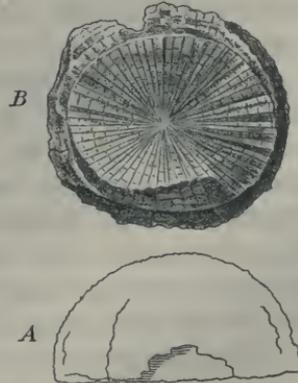


Fig. 7. Vergr.  $1\frac{1}{2}$ mal. Senegalgummi. *A* Umriss eines halbkugelförmigen Stückes, *B* dasselbe, um die radial und horizontal orientirten Sprunglinien auf der Oberfläche der flachen Seite des Stückes zu zeigen.

welchem stets tief eingreifende Rissbildung vorkommt. Diese, so viel mir bekannt, bisher nicht beachteten morphologischen Verhältnisse er-



Fig. 8. Natürliche Grösse. Ein Stück Senegalgummi, quer gebrochen. *a* Bruchfläche, glänzend homogen. *b* rissige, das ganze Stück umkleidende Hülle.

möglichen es, die guten und besten Sorten des Senegalgummi von den besten Sorten des arabischen Gummi (Kordofan) zu unterscheiden.

In Bezug auf die Qualitäten der Acaciengummen bietet die Beachtung der Rissbildung Anhaltspunkte, um die schlechten Sorten von den guten zu unterscheiden. Alle guten Sorten zeigen Sprungbildung, während die schlechten (zähen, an bloss quellbarem Gummi reichen) Sorten entweder gar keine Rissbildung aufweisen oder bloss klaffende Risse zu erkennen geben. Doch sind diese durch die Rissbildung charakteristischen Typen selbst-

verständlich durch Uebergänge verbunden. Ich möchte hier noch erwähnen, dass an manchen zähen Gummiarten (z. B. Kirschgummi) während der ganzen Zeit der Zusammenziehung entweder die Oberfläche vollkommen glatt geblieben, oder von klaffenden Rissen durchsetzt ist. Auch bei den besten Gummisorten (Kordofangummi) finden sich Sorten mit klaffenden Rissen und ohne solche. Dies leitet zu der Ansicht, dass die Bildung der klaffenden Risse mit der Art der Eintrocknung der natürlichen Gummimassen im Zusammenhange steht, und ich halte es für wahrscheinlich, dass alle Gummiarten, bis etwa zur Erreichung des lufttrocknen Zustandes, sich gleichmässig zusammenzuziehen vermögen, wenn die Wasserabgabe eine allmähliche ist, hingegen bei rascher Wasserabgabe, in noch verhältnissmässig wasserreichem Zustande klaffende Risse bekommen. Für die Untersuchung der Gummiarten scheint mir also die Anwesenheit oder Abwesenheit von Sprungbildung wichtiger als die Art der Rissbildung (klaffende Risse oder Sprünge).

Eine absolut gleichmässige, bei der Eintrocknung vor sich gehende Zusammenziehung der natürlichen Gummimassen wird wohl niemals vorkommen, so dass dieselben oberflächlich niemals vollkommen glatt sind, wie der Augenschein vermuthen liesse. Vielmehr erkennt man, dass selbst an der dem freien Auge glatt erscheinenden Oberfläche der Körner jene Sculpturen der Oberfläche sich bei mikroskopischer Untersuchung wiederholen, welche man an manchen Gummiarten schon mit freiem Auge sieht (Streifung, Körnelung etc.).

**Mikroskopisches Verhalten der Gummiarten.** Abgesehen von der Oberfläche, welche sich wohl immer, in der Regel sehr scharf, in morphologischer Beziehung vom Innern der natürlich begrenzten Gummimassen differenzirt, erscheinen die letzteren dem freien Auge vollkommen homogen. Bei mikroskopischer Untersuchung bleibt dieser Charakter entweder erhalten (gewöhnlicher Fall) oder es geben sich Structurverhältnisse kund, welche auf jene Gewebe zurückzuführen sind, aus welchen durch chemische Metamorphose die Gummiarten hervorgegangen sind. Für manche Gummiarten (z. B. für den Traganth, für das Moringagummi) sind diese im Rohstoff noch mehr oder minder deutlich hervortretenden organischen Structuren charakteristisch. Es scheint mir zweckmässig, diese Structurverhältnisse an anderer Stelle, nämlich in dem der Entstehung des Gummi in den Pflanzengewebeu gewidmeten Paragraphen dieses Abschnittes, im Zusammenhange zu erörtern.

Abgesehen von den hier berührten organischen Structuren erscheint die Gummimasse structurlos und gewöhnlich homogen wie Glas. Doch tritt häufig Luft, theils die oben genannten Sprünge erfüllend, theils in Form von Luftblasen im Gummi auf, manchmal in solchen Massen, dass dasselbe ganz schaumig oder bimssteinartig aussieht, entweder bloss unter Mikroskop, oder sogar für das freie Auge.

Manche Gummiarten erscheinen im Ganzen allerdings glasartig, aber es zeigt sich im Mikroskop stellenweise ein feiner schlierenartiger Hauch, der sich schwer definiren lässt und ein Ausdruck dafür ist, dass das betreffende Gummi optisch nicht vollkommen homogen ist. Diese Schlieren habe ich in verschiedenen Acaciengummiarten, verhältnissmässig häufig im Senegalgummi, beobachtet.

Der **Bruch** der Gummiarten ist gewöhnlich muschelrig, was an grösseren Stücken schon mit freiem Auge erkennbar ist. An mikroskopischen Stücken tritt der muschelrige Bruch dadurch in Erscheinung, dass die gekrümmte Fläche zonenartig gegliedert erscheint. Die muschelrige Bruchfläche ist radial von zahlreichen Risslinien durchsetzt, welche die eben erwähnten Zonen reichlich in senkrechter Richtung durchsetzen (Fig. 9). Kurze Risslinien sind gewöhnlich geradlinig, während die langen Risslinien verzweigt erscheinen, indem von einem grösseren Risse («Sprung»; s. oben p. 50) meist unter sehr spitzen Winkeln kleinere Seitenrisse ausgehen (Fig. 9).

Die Bruchflächen lassen gewöhnlich keine bestimmte Orientirung erkennen, nur bei stengeligen oder stalaktitisch geformten Gummimassen (z. B. beim Anacardiumgummi; s. Fig. 3 auf p. 50) stehen sie häufig senkrecht zur Längsrichtung der Stücke. In Folge der Zusammenziehung beim Eintrocknen erscheinen solche Stücke von zahlreichen Querrissen durchsetzt.

**Farbe.** Gummiarten von vollkommener Farblosigkeit kommen nicht vor. Die besten Sorten von Acaciengummi sind nahezu farblos, haben aber stets einen Stich ins Gelbliche. Gewöhnlich liegt die Farbe



Fig. 9. Vergrößerung 40 mal, Bruchfläche von einem Stück arabischen Gummi. Die Risslinien *rr* stehen genau oder nahezu senkrecht auf den Zonen (*z*) der Muschelbruchfläche. Nach links ist die Fläche unbegrenzt.

der Gummiarten zwischenblassgelb und einem hellen Bräunlichroth. Chagualgummi und Feroniagummi sind zumeist schön topasgelb, manche Sorten von Prosopisgummi (Mesquitegummi) tief zirkonroth. Auch manche geringe Acaciengummi haben eine zirkonrothe bis tiefbraune Farbe. Tiefbraunschwarz ist das Gummi der *Moringa pterygosperma*.

Bei tief gefärbten Gummiarten, welche aus in Wasser leicht löslichen und schwer- bis unlöslichen Gummibestandtheilen zusammengesetzt sind (Prosopisgummi, Enterolobiumgummi u. s. w.), lässt sich der erstere Antheil durch Wasser leicht ausziehen, der letztere bleibt gefärbt zurück. Der in Wasser lösliche Antheil des Gummi erscheint weingelb gefärbt, die im Wasser bloss gequollene Masse zeigt eine röthlich bräunliche bis bräunliche Farbe.

Durch Kali bleibt die Farbe unverändert oder es geht die Farbe des gequollenen Gummi noch mehr ins Braune über, durch Salzsäure hingegen schlägt sie in ein lebhaftes Rothviolett um. Ich habe dieses Verhalten des Farbstoffes sowohl bei Leguminosen- als bei dem Prunoideengummi beobachtet. Besonders scharf tritt die Rothviolett färbung bei dem Enterolobiumgummi auf.

Selbst ein und derselbe Baum kann farbloses und gefärbtes Gummi liefern. Ich habe Stücke von arabischem von *Acacia Senegal* herrührendem Gummi gesehen, welche zur Hälfte licht weingelb, zur Hälfte lebhaft roth (Farbe des doppelt chromsauren Kali) gefärbt waren. Auch die einzelnen natürlichen Körner des Gummi von *Enterolobium cyclocarpum* sind verschiedenfarbig.

Der **Strich** der Gummiarten ist gewöhnlich weiss, selbst jener der ziemlich intensiv gefärbten; nur die dunklen bis schwärzlichen Sorten weisen einen etwas gefärbten, ins Hellzimmtbräunliche ziehenden Strich auf.

**Durchsichtigkeit.** Die meisten Gummiarten sind durchsichtig bis durchscheinend; nur die dunkelsten Sorten, z. B. das Moringagummi, sind fast gänzlich opak und nur an den Kanten etwas durchscheinend.

**Glanz.** Glasglanz herrscht vor, doch giebt es auch fettglänzende Gummiarten (Anacardiumgummi) und andere, welche selbst auf frischer Bruchfläche matt erscheinen (z. B. Traganth). In Folge der oben geschilderten Oberflächenbeschaffenheit besitzen die auf frischer Bruchfläche glasartigen Gummen eine matte oder glanzlose natürliche Oberfläche.

**Anisotropie der Gummiarten.** Man hat die Gummiarten früher für isotrop, für einfach lichtbrechend gehalten. So viel mir bekannt, hat zuerst Roussin im Jahre 1860 auf die Doppelbrechung des arabischen Gummi aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>. Ich habe später die Doppelbrechung auch an anderen Arten von Acaciengummi, ferner an zahlreichen anderen Gummiarten (Traganth, Chagualgummi, Kirschgummi etc.) nachgewiesen<sup>2)</sup>.

Die Ansichten über das Zustandekommen der bei Gummiarten auftretenden Doppelbrechung sind getheilt. Nach Schwendener<sup>3)</sup> ist die Anisotropie der Gummiarten zurückzuführen auf Zusammensetzung derselben aus anisotropen Micellen. Hingegen vertritt v. Ebner<sup>4)</sup> die Ansicht, dass die Substanz der Gummiarten an sich einfachbrechend ist, aber durch Zug und Druck doppelbrechend werde. Der ersteren Ansicht pflichtet, auf Grund einer Wiederholung der Schwendener'schen und der v. Ebner'schen Versuche und nach kritischer Würdigung der beiderseits vorgebrachten Argumente auch Ambronn<sup>5)</sup> bei.

1) Journ. Pharm. 37 (1860). p. 444.

2) Wiesner, Gummi und Harze (1869). p. 7.

3) Schwendener, Zur Doppelbrechung vegetabilischer Objecte. Sitzungsberichte der königl. preuss. Akad. d. Wissenschaften. XVIII (1889). Derselbe, Nochmals über die optisch anomale Reaction des Traganth- und Kirschgummis. Ebenda. XLII (1890).

4) v. Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen. Leipzig 1882. Derselbe, Ueber das optisch anomale Verhalten des Kirschgummis und des Traganths gegen Spannungen. Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Bd. 97 (1888). Die von v. Ebner ausgesprochene Ansicht, dass das Gummi an sich einfachbrechend ist und erst durch (auf Druck und Zug) erfolgende Dichtigkeitsunterschiede doppelbrechend werde, habe auch ich in meinem Buche über Gummi und Harze (p. 7) vertreten.

5) Ambronn, Das optische Verhalten und die Structur des Kirschgummis. Berichte der Deutschen Botan. Gesellschaft. Bd. VII (1889). p. 403 ff.

Thatsache ist, dass Gummi entweder einfach- oder doppeltbrechend erscheinen kann, was von Schwendener in der Weise gedeutet wird, dass die anisotropen Micellen im ersteren Falle ordnungslos, im letzteren Falle mit ihren optischen Axen in paralleler Anordnung an der Zusammensetzung des Gummi oder der Gummilösung Antheil nahmen. v. Ebner nimmt hingegen im ersteren Falle einen spannungslosen, im letzteren Falle einen gespannten Zustand (Druck- bzw. Zugspannung) an.

Da es sich hier nur um thatsächliche Beobachtungen, welche zu einer Charakteristik der Gummiarten herangezogen werden können, und nicht um theoretische Discussionen handelt, so seien folgende Thatsachen hier vorgeführt.

Bekanntlich hat Brewster zuerst gezeigt, dass Glas an sich isotrop ist und durch Druck beziehungsweise Zug doppeltbrechend wird. Es ist jetzt allgemein bekannt, dass Glas durch Zug positiv, durch Druck hingegen negativ doppeltbrechend werde. v. Ebner<sup>1)</sup> hat gefunden, dass getrocknetes Kirsch- und Traganthgummi sich so wie Glas verhalte, nämlich ebenfalls durch Zug positiv und durch Druck negativ doppeltbrechend werde.

Nun ist durch Mach<sup>2)</sup> gezeigt worden, dass syrupdicke Metaphosphorsäure sich bei Druck und Zug bezüglich seines doppeltbrechenden Charakters umgekehrt wie Glas verhalte, nämlich durch Zug negativ, durch Druck positiv doppeltbrechend werde. Dasselbe optische Verhalten wurde bezüglich der Doppelbrechung von Ebner an gequollenem Kirsch- und Traganthgummi beobachtet. Aber umgekehrt wie Kirsch- und Traganthgummi verhält sich nach v. Ebner »reinstes arabisches Gummi«. Doch verhalten sich nicht alle Acaciengummi nach meinen Beobachtungen wie das »reinste arabische Gummi«, und namentlich die geringen Sorten des arabischen Gummi, welche reich an bloss quellbarem Gummi sind, gleichen nach den von mir angestellten Beobachtungen in dieser Hinsicht dem Traganth- oder Kirschgummi.

Die thatsächlichen Verhältnisse der Doppelbrechung der verschiedenen Gummiarten sind noch sehr unvollständig untersucht. Schwendener<sup>3)</sup> theilt zur Anregung für jene Forscher, welche das optische Verhalten der Gummiarten zu untersuchen beabsichtigen, mit, dass nach seinen Beobachtungen an trockenen Gummifäden bezüglich der Lage des Elasticitätsellipsoides sich folgende Gruppierung ergibt:

- a) Fäden mit quergestellter Ellipse: Traganth, Kirschgummi, Gummi aus den Blattstielen von *Cycas revoluta* und *Dioon edule*, desgleichen von *Angiopteris*.

1) Untersuchungen, p. 47 und 27.

2) E. Mach, Optisch-akustische Versuche. Prag 1873.

3) In der zweiten obengenannten Abhandlung (Separatabdruck p. 6).

b) Fäden mit längsgestellter Ellipse: Arabisches Gummi, Gummi aus den Blattstielen von *Encephalartos horridus*.

Ein **Irisiren** kommt an Gummiarten selten und dann nur stellenweise vor, wie etwa an Glasbruchstücken, z. B. an arabischem und Senegalgummi.

### Drehung der Polarisationssebene der gelösten Gummiarten.

Nach der herrschenden Ansicht drehen die in Wasser löslichen Gummiarten, selbstverständlich nach vollständiger Entfernung des etwa vorhandenen Zuckers, die Polarisationssebene nach links, und insbesondere wird dies von allen Gummiarten ausgesagt, welche als arabisches Gummi zusammengefasst werden. Diese Angabe stützt sich aber auf sehr unvollständige Untersuchungen. Vor allem sei hervorgehoben, dass das *Feronia*-Gummi entschieden nach rechts dreht, was zuerst von Flückiger angegeben und von mir an einem reichen Materiale dieses Gummi von verlässlichster Provenienz bestätigt wurde. Ich habe aber weiter gefunden, dass selbst Sorten des arabischen Gummi existiren, welche nach rechts drehen, z. B. nordafrikanisches Gummi (Mogadorgummi). Von Flückiger<sup>1)</sup> wurde angegeben, dass eine aus Sennaar stammende, von Kordofangummi nicht zu unterscheidende Gummiart die Polarisationssebene gleichfalls nach rechts drehe. Ich habe zahlreiche Proben der besten Sorten von Senegalgummi (bas du fleuve) und arabischem Gummi (Kordofan) untersucht, und durchaus linksdrehend gefunden<sup>2)</sup>.

In dem chemischen Theile dieses Abschnittes wird darauf hingewiesen werden, dass ein bestimmter Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution der Gummen und ihrem Drehungsvermögen nachweislich ist, dass nämlich alle Gummiarten, welche relativ wenig (bis 20,7 Proc.) Schleimsäure bilden, in Lösung die Polarisationssebene nach rechts, diejenigen, welche über 21 Proc. (bis 38,3 Proc.) Schleimsäure bilden, nach links drehen.

Die **Dichte** variirt selbst bei einer und derselben Sorte oft sehr stark, da grössere oder kleinere Mengen von Luft den Gummiarten stets beigemischt sind. Diese Eigenschaft kann deshalb nur in seltenen Fällen für die Charakteristik verwendet werden. Hingegen zeigen bestimmt concentrirte Lösungen reiner Sorten bestimmter Gummiarten sehr constante Dichte.

**Organische Beimengungen** finden sich in manchen Gummiarten, manchmal sogar als ständige Begleiter vor, und leisten oft wichtige

1) Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 6. Auch Scheibler (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. Bd. VI, p. 648) fand das Sennaargummi rechtsdrehend.

2) Scheibler (l. c.) hat eine Sorte von Senegalgummi untersucht und gleichfalls linksdrehend gefunden.

Dienste für die botanische Herleitung oder für die Charakteristik einiger Arten.

Alle Gummiarten sind **geruchlos**. Der **Geschmack** ist schleimig, oft mit einem süßlichen, bitteren oder zusammenziehenden Beigeschmack, auf den, soweit er charakteristisch ist, bei einzelnen Gummiarten noch zurückgekommen werden wird.

Die in Wasser löslichen Gummiarten sind stark **hygroskopisch**. Ich finde, dass gepulvertes arabisches Gummi im absolut feuchten Raume durch Wasseraufnahme zu einer homogenen leimartigen Masse sich vereinigt.

**Tenacität.** Die meisten Gummiarten sind im trocknen Zustande spröde und lassen sich deshalb unschwer pulverisiren, nur Traganth und einige andere vorwiegend aus unlöslicher aber quellbarer Substanz bestehende Gummiarten sind zähe, aber doch nicht leicht schneidbar, und können nur schwer in Pulverform gebracht werden.

**Löslichkeit.** Zu den bezeichnendsten Besonderheiten der Gummiarten gehört ihr Verhalten zum Wasser. Alle Gummiarten quellen im Wasser und sind entweder im Wasser leicht-, oder schwerlöslich oder unlöslich, und nach diesem Verhalten hat man ja früher die angeblichen chemischen Individuen, aus welchen man die natürlichen Gummiarten zusammengesetzt annahm, eingetheilt in Arabin (in Wasser leichtlöslich), in Cerasin (in Wasser unlöslich) und in Bassorin (in Wasser schwerlöslich). Zur Unterscheidung nach den Löslichkeitsverhältnissen der Gummiarten können diese Ausdrücke noch immer vortheilhaft angewendet werden, aber als constituirende chemische Individuen darf man, wie das nächste Capitel lehren wird, das Arabin, Cerasin und Bassorin der älteren Chemiker nicht mehr betrachten. Nähere Angaben über den Grad der Löslichkeit der Gummiarten in Wasser folgen im speciellen Theile. In Alkohol und anderen Lösungsmitteln der Harze (Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, u. s. w.) sind die Gummiarten vollkommen unlöslich. Alkohol, der sehr wasserreich ist (Weingeist), nimmt je nach dem Wassergehalte die im Wasser löslichen Gummiarten auf. Ein Weingeist, welcher 52 Proc. und darüber an Alkohol enthält, löst keine Spur von Arabin mehr auf (Flückiger). Bemerkenswerth erscheint das Verhalten der Gummiarten zum Chloralhydrat. Auf die merkwürdige lösende Kraft dieses Körpers ist mehrfach, u. a. von Flückiger<sup>1)</sup> hingewiesen worden, welcher zeigte, dass eine concentrirte wässrige Chloralhydratlösung Stärke, für die es sonst fast kein Lösungsmittel giebt, auflöst. R. Mauch<sup>2)</sup>

1) Pharmaceutische Chemie. 2. Aufl. 4888. S. indess die nachfolgend citirte Schrift R. Mauch's, woselbst (p. 49 und p. 444 ff.) gezeigt wird, dass die Stärke bei der Auflösung in Chloralhydrat doch gewisse Veränderungen erleidet.

2) Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrates und dessen

hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass das arabische Gummi sich in wässriger Chloralhydratlösung vollständig und unverändert auflöst. Er giebt auch an, dass mit steigendem Chloralhydratgehalt der Lösungen die Raschheit des Lösungsvorganges abnimmt, hingegen die Quellung zunimmt. Nach den Beobachtungen, welche ich über die Löslichkeit der natürlichen Gummen in 60 proc. Chloralhydrat angestellt habe, sind alle in Wasser löslichen Acaciengummen innerhalb 24 Stunden in diesem Reagens vollkommen löslich. Gummi von *Prosopis juliflora*, selbst solches, welches in Wasser ein quellbares Gummi als Rückstand hinterlässt, löst sich in Chloralhydrat vollständig auf. Die cerasinreichen Gummiarten (z. B. Kirschgummi) hinterlassen, nachdem sie sich zum Theil im Reagens klar gelöst haben, selbst nach mehrtägiger Einwirkung einen klaren Rest gequollenen Gummis. Die bassorinreichen Gummiarten, z. B. Traganth, geben wolkig getrübe Lösungen, welche sich selbst nach tagelanger Einwirkung von Chloralhydrat nicht klären. Gummiarten, welche neben Arabin noch Cerasin und Bassorin enthalten, geben klare Lösungen, welche über einer gequollenen klaren Masse stehen, die selbst aber wieder von einer wolkigen Schicht überdeckt ist.

Die wässrigen Lösungen der Gummiarten haben eine schwach saure Reaction. Es kommen aber manchmal im Handel Gummiarten vor, deren wässrige Lösungen stark sauer reagiren. Diese stark saure Reaction ist auf Schwefelsäure zurückzuführen, welche zur Reinigung schlechter Gummisorten verwendet und nicht immer vollständig entfernt wird<sup>1)</sup>.

**Viscosität.** In technischer Beziehung ist der Grad der Viscosität und, was auf dasselbe hinausläuft, der Grad der Klebkraft der Gummilösungen von Wichtigkeit. Genauere Bestimmungen in dieser Richtung liegen nicht vor. Man bestimmt den Grad der Viscosität aus der Ausflusszeit, welche verstreicht, bis eine bestimmte Menge einer bestimmt concentrirten Gummilösung aus einem Trichter mit bestimmter Ausflussöffnung austritt. Die Ausflusszeit soll der Viscosität umgekehrt proportionirt sein, was in neuerer Zeit bestritten wurde. Auch die zur Bestimmung des Viscositätsgrades angewendete aräometrische Methode wird als ungenau bezeichnet<sup>2)</sup>.

---

Verwendung in pharmaceutisch-chemischer Richtung. Strassburger Inauguraldissertation. 1898. p. 47.

1) Stohmann in Muspratt's Chemie. 4. Aufl. Bd. III (1891). p. 1917.

2) Ueber Viscosität des Gummis s. Valenta, Die Kleb- und Verdickungsmittel (Allgem. Waarenkunde und Rohstofflehre, VI. Bändchen). Kassel 1884. p. 59 ff.

## II. Chemische Charakteristik und Constitution der Gummiarten.

Die natürlichen Gummiarten enthalten, selbst wenn sie vollkommen in Wasser löslich sind, in untergeordneter und wechselnder Menge begleitende Stoffe anderer Art: unverbrennliche Substanz, Gerbstoffe, Zucker, Farbstoffe, Stickstoffverbindungen u. s. w.

Der unverbrennliche Antheil rührt theils von Mineralstoffen, theils davon her, dass die eigentlichen, den Charakter schwacher Säuren zeigenden Gummisubstanzen in den Naturproducten wenigstens theilweise in Form ihrer Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen vorhanden sind, welche nach dem Verbrennen als Carbonate hinterbleiben. In einzelnen Fällen wurde auch die Gegenwart von Calciumoxalat festgestellt. Die Gummien liefern 0,3—4,8 Proc. Asche.

Die Gerbstoffe können, falls sie vorhanden sind, leicht durch ihre charakteristische Eisenreaction erkannt werden.

Die Zuckerarten verrathen ihre Gegenwart mitunter schon durch den süßlichen Geschmack des Gummis, sowie durch die Fähigkeit, aus alkalischen Kupferlösungen beim Kochen gelbes oder rothes Kupferoxydul abzuscheiden, welche indess auch den Gerbstoffen zukommt. Zucker- und gerbstofffreies Gummi reducirt solche Kupferlösungen nicht.

Die färbenden Beimengungen verleihen den natürlichen Gummiarten im Falle ihrer Gegenwart gelbliche bis braunrothe, mitunter auch granatrothe und ähnliche Töne. Ueber die Natur dieser Farbstoffe ist nichts Sicheres bekannt. Manche derselben werden in Berührung mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure auffällig violettroth, während sie durch Alkalien oder deren Carbonate anscheinend nicht verändert werden (s. oben p. 54).

Die Stickstoffverbindungen in den Gummien bestehen zum Theil aus Fermenten, welche als constante Begleiter der Gummiarten auftreten. Sie besitzen — wenn man das Uebereinstimmende der bezüglichen Arbeiten<sup>1)</sup> heraushebt — gleichzeitig oxydirende und amylytische Wirkung. Erstere äussert sich in der Bläuung von Guajakharz-Emulsion und in der Oxydation von Pyrogallol,  $C_6H_3(OH)_3$  zu Purpurogallin,  $C_{12}H_{14}O_9$ , letztere durch die Verflüssigung von Stärkekleister bei gewöhnlicher Temperatur, wobei auch die Cellulose- (Hemicellulose-) Häute

---

1. Struve, Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXIII, p. 162. Clermont u. Chautard, Compt. rend. XCIV, p. 4254. Wiesner, M. f. Ch. VI, p. 592. Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Ch. XIV, p. 453. Béchamp, Bl. soc. chim. [3] IX, p. 45. Auch Beyerinck hat sich 1883 mit diesem Ferment befasst.

der Stärkekörner gelöst werden. Ob hierbei auch ausser Dextrin Traubenzucker gebildet wird oder nicht, ist noch strittig. Bezüglich der Rolle, welche dieses Enzym bei der Umbildung von Cellulose beziehungsweise Stärke zu Gummi in der Pflanze spielt, sei hier auf das verwiesen, was weiter unten über die Entstehung des Gummis gesagt werden wird.

Die Isolirung der eigentlichen Gummistoffe aus den Naturproducten erfolgt am sichersten durch Dialyse der mit Essigsäure angesäuerten und filtrirten Gummilösungen und fractionirte Fällung des innerhalb der dialysirenden Membran verbliebenen Antheiles mit Alkohol, wobei etwas Säure zugegen sein muss<sup>1)</sup>. Denn säure- und salzfreie Gummilösungen werden durch Alkohol sehr unvollständig oder gar nicht gefällt. Die ascheliefernden Verunreinigungen gehen ins Dialysat, die Stickstoffverbindungen<sup>2)</sup> und ein Theil der Farbstoffe in die ersten Fällungen, Zucker, Gerbstoffe und ein anderer Theil der Farbstoffe in die alkoholische Mutterlauge über. Die Anwendung von Essigsäure empfiehlt sich mehr als die von Neubauer<sup>3)</sup> vorgeschlagene der Salzsäure. Die Reinigung der Gummisubstanzen wird durch mehrmalige Umfällung vollendet.

So oder ähnlich dargestellte Producte wurden, falls sie das weiter unten beschriebene Verhalten zeigten, als Arabin, Araban, Arabinsäure bezeichnet und hierunter ein bestimmtes chemisches Individuum verstanden. Da indess das selbst aus gleichartigen Gummisorten verschiedener Provenienz dargestellte »Arabin« inconstantes optisches Drehungsvermögen und ein ungleichartiges chemisches Verhalten zeigt, muss es als ein Gemenge von allerdings ähnlich gearteten Verbindungen betrachtet werden, welche allgemein als Glycosido-Gummisäuren<sup>4)</sup> bezeichnet werden mögen. Die Bezeichnung Arabin kann immerhin für das noch nicht in seine Componenten zerlegte Gemenge von wasserlöslichen Glycosido-Gummisäuren gebraucht werden, welches aus den natürlichen Gummiarten in beschriebener Weise gewonnen wird und das nachstehende chemische Verhalten zeigt.

1. Die Reaction des Arabins gegen Lackmus ist entschieden (auch in den natürlichen Gummiarten, wo die Glycosido-Gummisäuren theilweise neutralisirt vorkommen, zwar schwach aber noch merklich) sauer.

2. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure wird Arabin im Verlaufe einiger Stunden vollständig hydrolysirt, einerseits zu Glycosen aus

1) Neubauer, Journ. f. prakt. Chem. LXII, p. 493. Scheibler, Ber. der Deutschen chem. Ges. I, p. 58; VI, p. 642.

2) O'Sullivan, siehe weiter unten.

3) Journ. f. prakt. Chem. LXII, p. 493; vergl. Löwenthal, Jahresber. über d. Fortschr. d. Ch. u. Ph. 4853, p. 586, und Schmidt, Ann. d. Ch. u. Ph. LI, p. 33.

4) Dieser Ausdruck wird weiter unten begründet.

der Gruppe der Pentosen,  $C_5H_{10}O_5$ , und der Hexosen,  $C_6H_{12}O_6$ , andererseits zu »Gummisäuren«, welche bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure keine Glycosen mehr liefern<sup>1)</sup>. Von Pentosen wurde bei technischen Gummierarten bloss und ausnahmslos Arabinose, von Hexosen fast constant Galaktose beobachtet<sup>2)</sup>. In vereinzelt Fällen trat auch Mannose auf. Holzgummi liefert keine Arabinose, sondern die mit ihr isomere Xylose. Die Menge der erhältlichen Arabinose und Galaktose variiert nicht bloss bei verschiedenen Gummierorten, sondern auch bei ein und derselben, wenn sie verschiedener Herkunft ist, innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Aus einzelnen Gummen des Handels ist überhaupt keine Galaktose zu gewinnen. Aus reinsten Arabinsäure entsteht bei der Hydrolyse nach Scheibler bloss ca. 80 Proc. ihres Gewichtes an zuckerartiger Substanz.

Dem geschilderten hydrolytischen Verhalten entsprechend zeigt das Arabin die für die Pentosen charakteristischen Farbenreactionen.

3. Eine gesättigte Lösung von Phloroglucin in 20procentiger Salzsäure giebt beim Erwärmen eine cochenille- bis kirschrothe Färbung, später einen dunklen Niederschlag, welcher bei rechtzeitiger rascher Kühlung ausbleibt. Die noch klare rothe Flüssigkeit zeigt im Spektrum einen dunklen sehr charakteristischen Absorptionsstreifen genau zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E*<sup>3)</sup>.

4. Salzsäure Orcinlösung giebt schon in der Kälte eine bläuliche, beim Erwärmen aber erst eine röthliche, dann bläuliche Färbung, zuletzt bläugrüne Flocken, deren alkoholische Lösung einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D*, zum Theile fast auf *D* liegend, zeigt<sup>4)</sup>.

Beide Reactionen fallen, mit reinen Pentosen ausgeführt, schöner und charakteristischer aus als mit Gummen, weil bei diesen die nebenher entstehenden Hexosen durch die gelbbraune bis braune Färbung oder durch huminähnliche Stoffe, zu deren Bildung sie unter dem Einflusse der erwärmten Salzsäure Anlass geben, störend wirken.

5. Beim Kochen mit 12procentiger Salzsäure entsteht durch

---

1) O'Sullivan, siehe weiter unten.

2) Scheibler, Ber. d. Deutschen chem. Ges. I, p. 58; VI, p. 642. Kiliani, Ebenda. XIII, p. 2304; XV, p. 34. Claesson, Ebenda. XIV, p. 1270. Herzfeld, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. d. d. R. XLI, p. 667. Guichard, Bl. soc. chim. XIX, p. 9.

3) Wheeler u. Tollens, Ber. d. Deutschen chem. Ges. XXII, p. 1046. Allen u. Tollens, Ann. d. Chem. CCLX, p. 289. Wheeler u. Tollens, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. d. d. R. XXXIX, p. 848.

4) Reichl, Dingl. CCXXXV, p. 232. Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chem. XIV, p. 453.

das Zwischenglied der Arabinose (beim Holzgummi der Xylose) Furfurol nach:  $C_5H_{10}O_5 = C_5H_4O_2 + 3H_2O$ . Dieses lässt sich nach dem Neutralisiren des Destillates durch die Rothfärbung auf Zusatz von Anilinacetat nachweisen. Es lässt sich auch quantitativ bestimmen und mittels eines empirisch festgestellten Factors auf Arabinose (bezw. Xylose) umrechnen<sup>1)</sup>. So ergab sich beispielsweise aus Gummi arabicum 27,9 (Günther), aus Kirschgummi 45,6 (Chalmot) und 59,05 (Flint und Tollens), aus Traganthgummi 37,28 Proc. Arabinose.

6. Durch Behandlung mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,15 bis 1,2 in der Wärme gehen die Gummiarten in die Oxydationsproducte ihrer Hydrolysate über. Von diesen ist die Schleimsäure  $(CH.OII)_4 \cdot (COOH)_2$ , entstanden durch das Zwischenglied der Galaktose, in Folge ihrer geringen Löslichkeit und ihrer krystallinischen Beschaffenheit besonders leicht zu fassen und quantitativ zu bestimmen<sup>2)</sup>. Da constant 100 Gewichtstheile Galaktose rund 75 Theile Schleimsäure liefern, lässt sich aus der gewogenen Schleimsäure ziemlich annähernd jene Menge Galaktose berechnen, welche bei vollständiger Hydrolyse aus dem untersuchten Gummi entstehen würde.

Nach Kiliani (l. c.) sind jene Gummisorten des Handels, welche relativ wenig (bis circa 21 Proc.) Schleimsäure liefern, dextrogyr, diejenigen, welche mehr von dieser Säure geben, lävogyr.

Bezeichnung	Charakteristik	Drehungs- vermögen (Vorzeichn.)	Procent Schleim- säure
Ostindisches Gummi <sup>3)</sup> .	Die meisten Stücke topasfarbig, einzelne intensiv gelb, mit Hohlräumen; sehr wenig farblose, wurmförmige Stücke; nur wenige grössere Stücke von mehreren Centimetern Durchmesser.	+	14,3

1) Günther u. Tollens, Ber. d. Deutschen chem. Ges. XXIII, p. 175. de Chalmot u. Tollens, Ebenda. XXIV, p. 695. Stone, Ebenda. XXIV, p. 3019. Günther, de Chalmot u. Tollens, Ebenda. XXIV, p. 3575. Mann, Krüger u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896. p. 4; vergl. auch Flint u. Tollens, Landw. Vers.-St. XLII, p. 381. Hotter, Ch.-Z. 1893. p. 1743. Councler, Ebenda. 1894. Nr. 51. Welbel u. Zeisel, M. f. Ch. 1895. p. 283.

2) Kiliani, Ber. d. Deutschen chem. Ges. XV, p. 34. Tollens, Landw. Vers.-St. XXXIX, p. 416.

3) Es handelt sich hier wohl zweifellos um das weiter unten beschriebene Gummi von *Feronia elephantum*, auf welches die oben gegebene, von Kiliani herrührende Beschreibung passt (siehe Wiesner, Gummi und Harze, p. 33, woselbst schon auf die Rechtsdrehung des *Feronia*-Gummi hingewiesen ist). Welche Gummiarten als »ostindisches Gummi« bezeichnet werden (darunter selbst sog. arabisches Gummi), ist unten im speciellen Theile dieses Abschnittes näher angegeben.

Bezeichnung	Charakteristik	Drehungs- vermögen (Vorzeichen.)	Procent Schleim- säure
Mogador-Gummi.	Vorwiegend gelb bis roth gefärbte mittelgrosse Stücke, vermisch mit kleineren farblosen; viel Gewebstheile und Staub; überhaupt sehr unrein und offenbar kein einheitliches Product.	+	14,6
Nicht näher definirte Gummisorte, welche Claësson (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIV, p. 4270) viel Arabinose geliefert hatte.	Kleine, theils farblose, theils gelbe Stückchen.	+	19,5
Gummi arab. Suakin.	Ganz ungleichmässig; farblose, gelbe und intensiv roth gefärbte Stücke; einzelne wurmförmig und diese schwach gelblich und in Folge der vielfach durchfurchten Oberfläche undurchsichtig.	+	21,5
Gummi arab. elect. I.	Fast farblos; meist kleinere kantige Stückchen, offenbar Bruchstücke der beigemengten grösseren, rundlichen und von Rissen vielfach durchzogenen Stücke.	+	20,7
Gummi Senegal bas du fleuve.	Sehr grosse, ganz bellgelbe Stücke ohne Risse, durchsichtig, mit einzelnen grossen Lufthöhlen; an der Oberfläche viele warzenartige Erhöhungen.	—	21,0
Arabinsäure.	Nach Neubauer aus links drehendem Gummi (arab. elect.?).	a) — b) —	23,9 24,4
Gummi arab. elect. 0.	Aeusserlich von obigem Gummi arab. elect. I kaum zu unterscheiden!	—	23,9
Bestes naturelles Kordofangummi.	Stücke meist grösser, wie die der vorhergehenden Sorte; sehr gleichmässig gelblich, undurchsichtig, rissig.	—	24,0
Austral. Gummi.	Rothbraune Halbkugeln oder Stalaktiten mit einer flachen Seite, an welcher häufig Rindestücke hängen; Stücke gross.	—	38,3

7. Neben Furfurol entsteht bei der unter 5. angegebenen Reaction durch die Einwirkung der kochenden Salzsäure auf intermediär gebildete Galaktose Lävulinsäure  $C_5H_8O_3$ , Ameisensäure und huminähnliche Substanz.

8. Als untergeordnete Producte der unter 6. geschilderten Oxydation treten auf: Oxalsäure und andere leicht in Wasser lösliche

Säuren, unter welchen man bei eingehenderer Untersuchung unzweifelhaft Mannozuckersäure, die der Arabinose zugehörige Trioxyglutarsäure  $(\text{CH.OH})_3(\text{COOH})_2$  vielleicht auch Arabonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$ , und Galactansäure,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ , finden würde. Auch Zuckersäure wurde in vereinzelt Fällen constatirt.

9. Die unter 2. erwähnten »Gummisäuren« hat erst in neuerer Zeit O'Sullivan<sup>1)</sup> einerseits aus links drehenden Sorten Gummi arabicum, andererseits aus rechts drehenden Geddagummen rein dargestellt. Die aus beiden Gummiarten gewonnenen Säuren waren nach  $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_{22}$  zusammengesetzt, aber die aus arabischem Gummi gewonnene Verbindung mit der aus Geddagummi erhaltenen isomer.

Letztere nennt er Geddinsäure, erstere sei hier als Isogeddinsäure<sup>2)</sup> bezeichnet. Geddinsäure dreht sehr stark nach rechts, die Isogeddinsäure ist inactiv. Beide sind starke Säuren, Dialyte und werden nur durch sehr concentrirten Alkohol aus ihren wässrigen Lösungen gefällt.

10. Gereinigte Geddagummen vermochte O'Sullivan durch systematische fractionirte Fällung ihrer wässrigen Lösung in ihre Gemengtheile zu zerlegen. Es sind dies Glycosidogummisäuren<sup>3)</sup> der allgemeinen Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{35-2n}\text{O}_{22-n} \cdot n\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot p\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , welche als letzte Producte der durchgreifenden Hydrolyse sämmtlich die erwähnte Geddinsäure, Arabinose und Galaktose liefern. Sie seien allgemein als p-Arabinan-n-Galactan-Geddinsäuren bezeichnet<sup>4)</sup>. Bei je einer Gummisorte ist n eine constante, p eine variable Zahl, das n einer Geddagummisorte jedoch nicht immer gleich dem einer anderen, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, in welche auch das optische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  der betreffenden Glycosidogummisäuren aufgenommen ist.

	p	n	$[\alpha]_D$
Aus Geddagummi I	4	3	+ 59°
	3	3	+ 49°
	2	3	+ 43°
	1	3	+ 37°
» » II	9	4	+ 110°
	7	4	+ 100°
	5	4	+ 90°
	3	4	+ 80°

1) Chem. News XLVIII, p. 304; LXI, p. 23; LXIV, p. 274. Chem. Soc. 1884. I, p. 44; 1894. I, p. 1029. Chem. Centr. 1890. I, p. 316 u. 584; 1892. I, p. 137.

2) Die näher liegende Bezeichnung »Arabinsäure« könnte zu Missverständnissen führen.

3) d. h. ätherartige Verbindungen, welche zu Glycosen und Gummisäuren hydrolysirbar sind.

4) oder als p-Arabinan-n-Galactan-Isogeddinsäuren, wenn aus Gummi arab. gewonnen.

	p	n	[ $\alpha$ ]D
Aus Geddagummi III	?	5	?
Aus Gummi arabicum	2	4	?

Diese Arabinangalactangummisäuren sind in verdünntem Alkohol um so leichter löslich, je grösser ihr Molekulargewicht.

11. Werden obige Arabinangalactangummisäuren nach O'Sullivan der schonenden Hydrolyse unterworfen, indem man sie mit zweiprocentiger Schwefelsäure 80—100 Minuten erwärmt, so werden sie durch Aufnahme von p Molekülen Wasser einerseits zu Molekülen Arabinon,  $C_{10}H_{12}O_9$ , andererseits zu einer n-Galactangummisäure gespalten. So liefert z. B. die aus Gummi arabicum erhaltene Diaraban-Tetragalactan-Isogeddinsäure<sup>1)</sup> zwei Moleküle Arabinon und ein Molekül Tetragalactan-Isogeddinsäure. Nur der kleinere Theil des Arabinons bleibt erhalten und kann als ein amorpher Körper erhalten werden, von welchem 100 Theile Fehling'sche Lösung so stark reduciren, wie 58,8 Theile Dextrose. Die grössere Menge des Arabinons verfällt der weiteren Hydrolyse zu Arabinose. [ $\alpha$ ]D des Arabinons ist +198,5°. Die n-Galactangummisäuren, von welchen jede Gummisorte bloss je eine liefert, sind gegenüber der zweiprocentigen Schwefelsäure ziemlich resistent. Erst nach mehrstündigem Erhitzen werden sie durch die Säure zu Galactose und Geddin- beziehungsweise Isogeddinsäure gespalten.

Eine dieser Galactansäuren scheint bereits Scheibler in der Hand gehabt zu haben, als er das aus Rübenmark durch Extraction mit Kalkwasser gewonnene Gummi (»Metapectinsäure«, »Arabinsäure«) zu Arabinose hydrolysirte<sup>2)</sup>.

O'Sullivan erhielt

aus	Name	[ $\alpha$ ]D
Geddagummi A	Trigalactangeddinsäure	+20°
» B	Tetragalactangeddinsäure	+22°
» C	Pentagalactangeddinsäure	+30°

12. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führen O'Sullivan zur Arabinonformel  $C_{10}H_{12}O_9$ , welche oben anticipirt wurde. Arabinon steht demnach zur Arabinose in demselben Verhältnisse wie etwa Maltose zur Dextrose.

13. Die Hydrolyse der Gummiarten durch Schwefelsäure ist demnach ein äusserst verwickelter Process und beiläufig vergleichbar der der Stärke durch Diastase.

1) O'Sullivan nennt sie Diaraban-Tetragalactan-Arabinsäure.

2) Ber. d. Deutschen chem. Ges. I, p. 58 u. 108; VI, p. 612; vergl. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten. 4895. p. 932.

Für Arabin wurde aus der Elementaranalyse von Neubauer u. A. die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  abgeleitet, falls es bei  $100^{\circ}$ ,  $C_6H_{10}O_5$ , falls es bei  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$  C. getrocknet war, für dessen salzartige Abkömmlinge  $CaO \cdot 6C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $CaO \cdot 2C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $BaO \cdot 2C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $K_2O \cdot 3C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $2PbO \cdot 3C_{12}H_{22}O_{11}$  u. s. w. Identische oder ähnliche Formeln hat man in der Folge auch für andere Gummiarten der Arabingruppe in Anspruch genommen. Man muss jedoch ohne weiteres zugeben, dass diese Formeln mit dem ganzen eben dargelegten Verhalten in hellem Widerspruche stehen, wenn es auch richtig ist, dass sie mit den unmittelbaren Ergebnissen der Elementaranalyse — aber nur mit diesen — meist ziemlich gut übereinstimmen. Sobald einmal fest steht, dass durch Hydrolyse der Gummiarten neben Glycosen Substanzen von so ausgeprägtem Säurecharakter entstehen, wie es die Geddin- und Isogeddinsäure sind, kann das Gewichtsverhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff nicht durch 4 : 8 ausgedrückt werden, wie dies bei den Neubauer'schen und ähnlichen anderen Formeln der Fall ist. Denn jene Säuren enthalten unzweifelhaft mindestens eine Carboxylgruppe ( $—COOH$ ) und dies führt zu einem Ueberschusse von Sauerstoff über jenes Verhältniss in den Gummiarten selbst. Diese Abweichung muss nicht nothwendiger Weise in der Elementaranalyse zum Ausdruck gelangen, nämlich dann nicht, wenn ihr analytischer Effect innerhalb der Fehlergrenzen der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung fällt. Dies kann jedoch nur dann eintreten, wenn die Moleküle der betreffenden Verbindungen sehr gross sind. Auch vom Gewichtsverhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gilt das Gleiche.

Diese Erwägungen führen somit zum Schlusse, dass die Gummimoleküle eine grosse Zahl von Atomen ihrer elementaren Bestandtheile enthalten müssen. Er wird bestätigt durch die colloidale Beschaffenheit der Gummien, welche für das Gummi arabicum bereits von Graham<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Anwendung der modernen »osmotischen« Methoden zu einer Molekulargewichtsbestimmung der Gummien zu gelangen. So leiten Gladston und Hibbert<sup>2)</sup> aus kryoskopischen Beobachtungen an Lösungen von Gummi arabicum einen Werth von ungefähr 2000 ab. Allerdings hat u. A. Armstrong<sup>3)</sup> gegen die Anwendung dieses Verfahrens auf die Molekulargewichtsbestimmung colloidaler Substanzen Bedenken erhoben, indem er darauf hinwies, dass

1, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, p. 56.

2) Chem. News LIX, p. 277; vergl. Sabanejeff, Zeitschr. f. physik. Chem. IX, p. 89.

3) Chem. News LX, p. 46.

gegenüber den in solchen Fällen zu beobachtenden sehr kleinen Gefrierpunktsdepressionen die unvermeidlichen Fehler der Methode zu gross sind. Ferner wurde den »colloidalen Lösungen« der Charakter eigentlicher Lösungen überhaupt abgesprochen und sie für blossе Suspensionen erklärt. Lineburger<sup>1)</sup> hat jedoch gezeigt, dass einige Colloide, darunter auch Gummi arabicum, einen beträchtlichen osmotischen Druck aufweisen, was bei Annahme einer blossen Suspension ausgeschlossen wäre. Aus der Messung des osmotischen Druckes von Gummilösungen ergibt sich ihm das Molekulargewicht von ca. 2400. Selbstverständlich führen solche Bestimmungen — abgesehen vom Einflusse der Fehler der Methode — nur zu beiläufigen Werthen, wenn, wie es hier vermuthlich der Fall war, die untersuchte Substanz nicht chemisch homogen ist. Immerhin ist es jedoch sehr bemerkenswerth, dass die oben dargelegten Untersuchungen O'Sullivan bei dem von ihm studirten Gummi arabicum zur Formel  $(C_{10}H_{16}O_5)_2(C_{12}H_{20}O_{10})_4C_{23}H_{30}O_{18} = C_{91}H_{142}O_{74}$  führen, welcher das Molekulargewicht 2448 entspräche, also ein Werth, der mit dem Lineburger'schen auffallend übereinstimmt.

Jene Gummiarten, welche in Wasser nicht vollkommen löslich sind<sup>2)</sup>, hinterlassen beim Coliren der Lösungen einen gequollenen, froschlauchartigen oder gallertigen Rückstand, welcher sich, wenn überhaupt, nur in sehr grossen Mengen Wasser löst und je nach seinen Eigenschaften als Cerasin oder Bassorin bezeichnet wurde. So enthält Kirschgummi Cerasin, Traganthgummi Bassorin (Traganthin).

Cerasin wird als eine farblose, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz beschrieben, im trockenen Zustande spröde. Mit Alkalicarbonatlösungen gekocht, scheidet es Calciumcarbonat aus, wobei es in Lösung geht. Es enthält demnach Calcium in salzartiger Bindung und besteht aus einer Substanz sauren Charakters oder deren mehreren. Cerasin zeigt, von den gebundenen Basen befreit, in seinem physikalischen und chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit einer unlöslichen Modification des Arabins, welche beim vollständigen Austrocknen desselben schon bei gewöhnlicher Temperatur (rascher bei höherer) entsteht und als Metarabinsäure bezeichnet wurde. Wie diese soll auch Cerasin durch Alkalien in lösliches Arabin übergeführt werden. Das Cerasin des Kirschgummis wird nach Garros<sup>3)</sup> auch durch ein in diesem befindliches

1) Am. Journ. of sc. (3) 426. Ber. d. Deutschen chem. Ges. XXV, R. p. 493 u. 799. Sill. Journ. 1892. p. 248.

2) Von der Besprechung der Gummiharze, deren Gummiantheil übrigens zu meist in die Arabingruppe gehört, wird an dieser Stelle abgesehen.

3) Bl. soc. chim. [3] VII, p. 625.

Enzym in lösliches Arabin umgewandelt. Hingegen ist das Enzym des Kirschgummis unwirksam gegenüber der cerasinartigen Substanz anderer Gummiarten. Daraus würde hervorgehen, dass das, was in der Gummiliteratur als Cerasin bezeichnet wird, nicht immer dieselbe Substanz repräsentirt. In keinem Falle ist ein Beweis für die chemische Individualität des »Cerasins« erbracht. Immerhin kann dieser Name als Bezeichnung für einen Typus vorläufig beibehalten werden.

Das Bassorin — gleichfalls vorläufig ein Typus und kein Individuum — ist farblos, in Wasser wenig löslich. Bassorin-Gallerten und -Lösungen reagieren neutral. Unmittelbar aus den Gummien abgeschieden, enthält es keinerlei Metalle in salzartiger Bindung, bestimmt kein Calcium. In kochenden Lösungen von Alkalicarbonaten (auch von ätzenden Alkalien) löst es sich wie das Cerasin, jedoch ohne Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$ . Im trockenen Zustande ist es nicht spröde, sondern zäh.

Weder Cerasin noch Bassorin reduciren Fehling'sche Lösung.

Beide liefern bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktose, ob daneben noch andere Stoffe ist nicht bekannt.

Durch Salpetersäure entsteht aus beiden Schleimsäure<sup>1)</sup>.

Die chemische Natur beider Typen ist ungenügend erforscht. Sie stehen anscheinend in enger Beziehung zu den Pflanzenschleimen und Pectinstoffen.

### III. Entstehung des Gummi in der Pflanze.

Früher hielt man die Gummiarten durchweg für Secretionsproducte der Pflanzen. Neuere Untersuchungen haben ganz bestimmt dargethan, dass einige auf ihre Entstehung genau untersuchte Gummiarten durch chemische Metamorphose aus ganzen Geweben hervorgehen. Vorzugsweise wird das Material der Zellwände in die Gummimetamorphose hineingezogen. H. v. Mohl<sup>2)</sup> hat den Nachweis geliefert, dass der Traganth die Strukturverhältnisse jener Gewebe (Markstrahlen und Antheile des Markes), aus denen er entstand, besitzt. Die Structureigenthümlichkeiten sind im Traganth allerdings manchmal mehr oder minder verwischt, fast immer aber noch nachweisbar. Die Zellwände sind stark aufgequollen, innerhalb derselben treten noch zahlreiche unveränderte Stärkekörner auf (Fig. 10). Nach Wigand<sup>3)</sup> geht auch das Kirschgummi durch chemische Umwandlung aus Zellwänden hervor. Ich habe schon vor Jahren gezeigt<sup>4)</sup>, dass

1) Guérin-Varry, Ann. chim. phys. [2] XLIX, p. 283, 274, 248.

2) Bot. Zeit. 1857, p. 32 ff.

3) Desorganisation der Pflanzenzelle. Pringsheim's Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik, III, p. 136 ff.

4) Gummi und Harze, p. 45.

das Gummi der *Moringa pterygosperma* und des *Cochlospermum gossypium* genau so wie der Traganth entstehen und dass bis jetzt noch keine

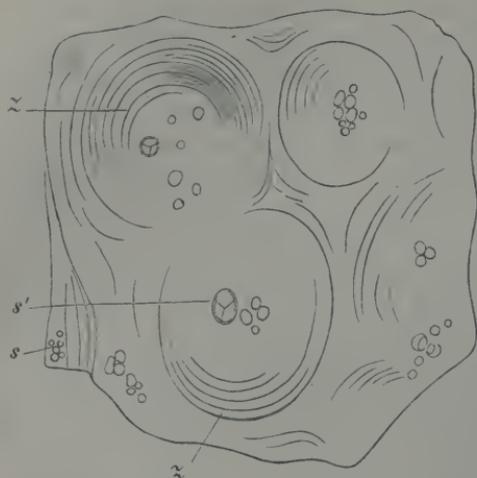


Fig. 10. Vergr. 350mal. Längsschnitt durch einen Blättertraganth von Smyrna. s einfache, s' zusammengesetzte Stärkekörnchen. z z Zellwandreste.

zur Bildung der Gummisubstanz abgiebt.

Gummiart aufgefunden wurde, welche so ausgezeichnet die Strukturverhältnisse der Gewebe, aus denen es entstanden ist, behalten hat, als das Gummi der erstgenannten Pflanze (Fig. 14).

Durch eingehende von J. Möller<sup>4)</sup> ausgeführte Untersuchungen wurde die schon früher von Wigand (l. c.) ausgesprochene Vermuthung thatsächlich begründet, dass auch das arabische Gummi durch chemische Metamorphose ganzer Gewebe entsteht und dass die Cellulose der Zellhäute das Hauptmaterial Es ist nach den bisher

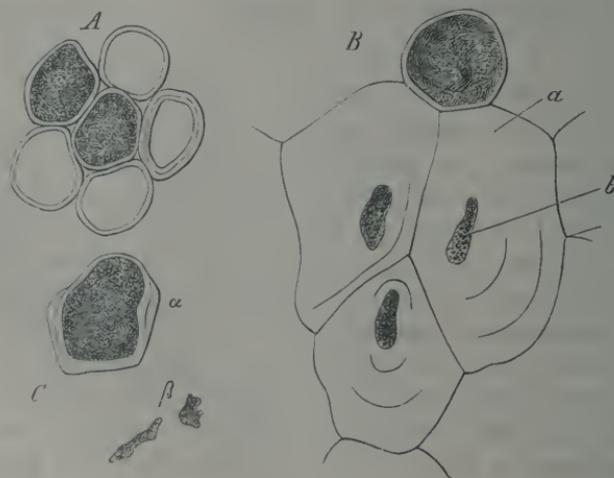


Fig. 11. Vergr. 400mal. Gummi der *Moringa pterygosperma* Gärt. A in verdünntem Alkohol. Zellen unverändert. B in Wasser präparirt. a quellende Zellwand. b gefärbter, in Wasser unlöslicher Zellinhalt. C  $\alpha$   $\beta$  Zellreste, welche nach der Erschöpfung des Gummis mit Wasser zurückbleiben.

4) J. Möller, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Bd. LXXII (1875).

gesammelten Erfahrungen wahrscheinlich, dass alle Gummiarten in der eben angeführten Weise entstehen<sup>1)</sup>.

Nach den Untersuchungen Frank's<sup>2)</sup> ist die im Holzkörper der

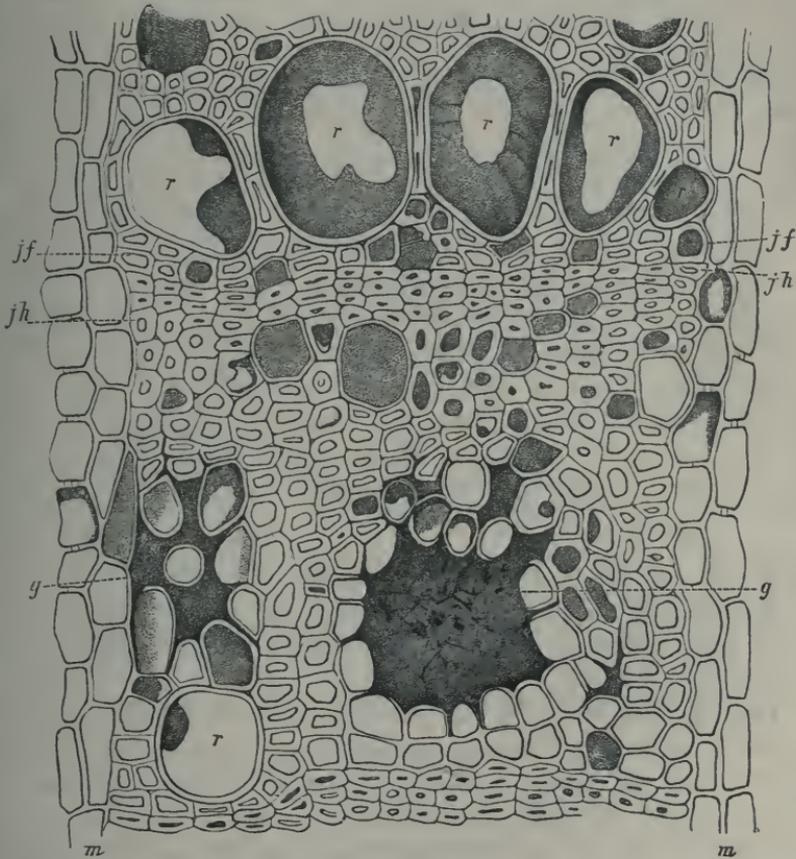


Fig. 12. Vergr. ca. 300mal. Gummibildung im Kirschholz. *g* lysigene Gummidrusen. *r* mehr oder weniger mit Gummi erfüllte Gefässe. *m* Markstrahlen. *jf* Jahresring, Frühjahrholz. *jh* Jahresring, Herbstholz. (Nach Tschirch.)

1) Doch keineswegs noch gewiss. Denn nach der mit den bisherigen Beobachtungen über die Entstehung des Gummi im Pflanzenkörper noch nicht in Einklang zu bringenden, von G. Kraus (Sitzungsberichte der Naturforschenden Gesellschaft in Halle. 1884) herrührenden Beobachtung entsteht in der Rinde der *Acacia melanoxylon* R. Br. das Gummi hauptsächlich im Innern der Siebröhren dieser Pflanze und ergießt sich aus diesen nach aussen. Auch v. Höhnel nimmt mit besonderer Beziehung auf die Entstehung des in der Rinde von *Acacia Vereck* entstehenden Senegalgummi an, dass das Gummi der Acacien nicht aus den Membranen, sondern im Zellinhalte der gummierzeugenden Gewebe entstehe. Ber. der Deutschen Bot. Gesellschaft. Bd. VI (1888), p. 158.

2) A. B. Frank, Ueber die Gummibildung im Holze. Berichte der Deutschen Botan. Gesellschaft. Bd. II (1884), p. 324 ff.

Laubbäume vor sich gehende Gummibildung ein der Harzbildung analoger Process, welcher, durch Verletzung der Gewebe hervorgerufen, den Zweck hat, einen luftdichten Verschluss der durch die Verwundung geöffneten Holzgefässe herbeizuführen.

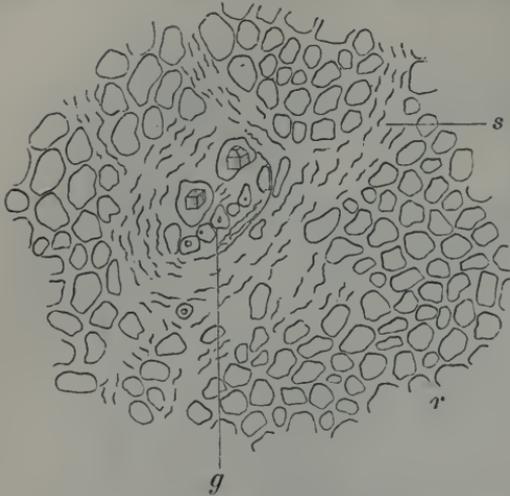


Fig. 13. Beginn der Gummibildung in den Phloemsträngen der Rinde von *Acacia Senegal* bei *g* und *s*. *r* Phloemparenchym. (Nach J. Möller.)

So wie die Elemente des Holzes, oder (z. B. beim Traganth) die des Markes und der Markstrahlen, so können auch die Elemente der Rinde (Phloemparenchym, Siebröhren, Cambiform, ja selbst Bastzellen, schliesslich Cambium) der Gummimetamorphose unterliegen. Die Gummibildung kann (z. B. bei den Stein-

obstbäumen) sowohl in der Rinde als im Holze stattfinden.

Der Gummibildung verfallen entweder die normalen Gewebe, oder aber es wird zuerst ein pathologisches Gewebe gebildet, welches später der Gummosis verfällt.

Die von Beijerinck<sup>1)</sup> und anderen aufgestellte Behauptung, dass Pilze als Ursache der Gummibildung anzusehen sind, hat sich nicht bewährt<sup>2)</sup>. Dass die Gummosis keine bakterielle Erkrankung ist, hat rückichtlich des bei der Rebe auftretenden Gummi Rathay<sup>3)</sup> gezeigt. Ich habe in allen von mir untersuchten Gummiarten ein spezifisches, diastatisches Ferment aufgefunden, welches nach meinem Dafürhalten als die unmittelbare chemische Ursache der Umwandlung der Cellulose in Gummi

1) Onderzoekingen over des Besmettelijkheid der Gomziekte bij planten. Amsterdam 1884. Der Pilz, welcher als Ursache der Gummosis angesehen wird, das *Coryneum gummiparum* Oudem., bildet angeblich Hefeformen, welche in arabischem Gummi zu finden sein sollen. Ueber Pilze als Verursacher der Gummibildung überhaupt und speciell auch der Bildung des arabischen Gummi s. auch Oudemans, Hedwigia, Nr. 8, 9 und 41. Ueber die Entstehung von pathologischen, der Gummosis nahe verwandten Bildungen (Schleimflüsse der Eichen, Ahorne, Pappeln u. s. w.) in Folge der Einwirkung von Pilzen s. auch Ludwig, Lehrbuch der niederen Kryptogamen. Stuttgart 1892. p. 498.

2) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. p. 215.

3) Programm der oenol.-pom. Lehranstalt in Klosterneuburg. 1896.

anzusehen ist<sup>1)</sup>. Auch nach den späteren von Louis Charles Lutz<sup>2)</sup> angestellten Beobachtungen ist ein diastatisches Ferment bei Entstehung des Gummis (Acaciengummi) anzunehmen<sup>3)</sup>.

#### IV. Vorkommen des Gummi.

Gummi ist einer der gemeinsten Pflanzenbestandtheile, wie die bis jetzt schon ausgeführten Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen lehren<sup>4)</sup>.

In welchem Gewebe das Gummi auch entstanden sein mag, immer tritt es, der Hauptmenge nach, in der Peripherie der Organe hervor und ergießt sich in der Regel über die Rinde.

Es soll hier nur von jenen Pflanzen die Rede sein, welche ein der Hauptmasse nach aus Gummi bestehendes Product erzeugen; es sind also alle jene Gewächse ausgeschlossen, welche Gummiharze liefern, also Stoffe, welche Gemenge von Harz und Gummi sind. Obgleich die Menge des Gummis in diesen Gummiharzen eine beträchtliche ist und nicht selten ein Drittel des Gewichtes des Rohstoffes ausmacht, so wird es doch für die Zwecke der Technik und überhaupt des praktischen Gebrauches nicht abgeschieden.

Es folgt nunmehr eine Zusammenstellung jener, zumeist baumartigen Gewächse, welche Gummi in grösseren Mengen hervorbringen. Diejenigen Gummiarten, deren Stammpflanzen hier mit gesperrter Schrift bezeichnet sind — die wichtigsten von allen, besonders in technischer Richtung — werden im nächstfolgenden Capitel ausführlich abgehandelt werden<sup>5)</sup>.

##### 1) Cycadaceen<sup>6)</sup>.

*Encephalartos* sp. (*E. caffer* Miq.? *E. horridus* Lehm.?). Grahamstown (Cap.). Liefert ein Gummi, welches zu den letzten Weltaus-

1) Ueber das Gummiferment. Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. 1885.

2) Contrib. à l'étude chimique et botanique des gommes (Thèse de Paris. 1895).

3) Nach Angaben von Martins (Journ. de Pharm. et de Chimie. 1875. p. 502) soll das Auftreten von *Loranthus senegalensis* Martins die Gummibildung bei *Acacia Vereki* begünstigen.

4) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. S. auch die Phytochemien von Rochleder, Husemann u. a.

5) Zahlreiche Gewächse, deren Gummi aber nur eine beschränkte locale Anwendung, zumeist zu Heilzwecken, findet und welche in das nachfolgende Verzeichniss keine Aufnahme gefunden haben, da derzeit noch keine Aussicht vorhanden ist, dass deren Producte einer technischen Verwendung zugeführt werden, sind in dem Werke G. Dragendorff's: »Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten. Stuttgart, Enke, 1898« genannt.

6) Bei Aufzählung der Nutzpflanzen folge ich in vorliegendem und allen folgen-

stellungen gesendet wurde. Ueber Anisotropie dieser Gummiart s. Schwendener, »Ueber die anomale Reaction der Traganth- und Kirschgummi«, Sitzungsberichte der königl. preuss. Akademie der Wiss. XLII (1890).

## 2) Palmen.

*Cocos nucifera* L. s. Cocosgummi.

*Borassus flabelliformis* L. Ostindien. Palmyra gum. Cat. des Col. fr. 1867. p. 73. Henkel, Die Naturproducte und Industrieerzeugnisse im Welthandel. Erlangen 1868. p. 294. Cooke, Report of the Gums etc. of the India Mus. 1874. p. 40 ff.

*Saribus rotundifolius* Blume. Java, Celebes. Henkel l. c. p. 294.

## 3) Bromeliaceen.

*Puya coarctata* Fisch. (= *P. suberosa* Mol.)  
= *P. chilensis* Mol. = *Pourretia coarctata* Ruiz  
et Pav. = *Pitcairnea chilensis* Lodd. } s. Chagualgummi.

*P. lanuginosa* Schult. (= *Pourretia lanuginosa*  
Ruiz et Pav.

*P. lanata* Schult.

*P. tuberculata* Mart. (= *Cavanilla tuberculata* Kost.). Chili. Auch diese *Puya*-Art soll Chagualgummi liefern. Dragendorff, Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten. Stuttgart 1898.

## 4) Moringaceen.

*Moringa pterygosperma* Gärt. s. Moringagummi.

## 5) Rosaceen (Prunoideen).

*Prunus avium* L. }

*P. cerasus* L. }

*P. domestica* L. }

*P. puddum* Roxb. }

*Amygdalus communis* L. }

*A. leiocarpus* Boiss. }

*A. spartioides* Boiss. }

s. unten bei »Kirschgummi« (Prunoideengummi).

*Persica vulgaris* DC. (*Prunus Persica* L.). Das Gummi der Pfirsichbäume wird in China, wo es Táu-Kian genannt wird, und in Indien,

---

den Capiteln dieses Werkes rücksichtlich der Benennung und Anordnung der Pflanzenfamilien Engler's Syllabus der Pflanzenfamilien, 2. Aufl. Berlin 1898. In der Regel führe ich die betreffende Familie, und nur wenn es mir zweckmässig erscheint, auch die Unterfamilie auf, welche neben der ersteren in Klammern ersichtlich gemacht wird.

wo es Aru, Reck, Mandala heisst, gesammelt. G. Dragendorff l. c. p. 284.

*Armeniaca vulgaris* Lam. (= *Prunus Armeniaca* L.). Persien, Armenien, bei uns (»Apricose« oder »Marille«) cultivirt. Liefert Gummi. Dragendorff l. c. p. 283.

## 6) Rosaceen (Spiraeoideen).

*Quillaja smegmodermos* DC. Chili. Schönes, hellgelb gefärbtes glänzendes Gummi, welches mit Wasser einen klaren farblosen Schleim liefert, sich aber im Wasser nicht löst. Wurde auf den letzten Weltausstellungen exponirt. (Wiener Sammlungen.)

## 7) Leguminosen (Mimosoideen).

*Acacia*<sup>1)</sup> *abyssinica* Hochst. s. Acaciengummi.

*A. Adansonii* Guill. et Perrott. Soll einen Theil des Senegalgummi liefern. Cat. des col. franç. Paris 1867.

*A. albida* DC. s. Acaciengummi (Senegalgummi).

*A. Angico* Mart. Brasilien. Liefert ein dem arabischen Gummi ähnliches Product, welches in neuester Zeit von Para in den Handel kommt. Symes, Notes on Brazilian Drugs. Yearbook of Pharmacy, 1882. Pharmac. Journ. and Transactions, XVIII (1888). Kew Bulletin 1888.

*A. arabica* Willd. (= *A. nilotica* Del. = *A. vera* Willd. nach Bentham = *Mimosa arabica* Lam.) s. Acaciengummi.

*A. Catechu* Willd. (= *Mimosa Catechu* L. fil. = *A. Sundra* Roxb.) s. Acaciengummi.

*A. dealbata* Link s. Acaciengummi (australisches Gummi).

*A. decurrens* Willd. Dieser australische Baum, welcher eine Art des australischen Kino liefert, soll auch Gummi liefern. (Schwanert und Stohmann in Muspratt's Chemie II. p. 1553.) Es scheint hier eine Verwechslung mit Kino vorzuliegen.

1) Bezüglich der 22 bisher bekannt gewordenen deutsch-ostafrikanischen *Acacia*-Arten wird angegeben, dass sie alle Gummi absondern. Taubert in Engler's Pflanzenwelt Ostafrikas, B. Nutzpflanzen. Berlin 1893. p. 425. Ob alle Species der Gattung *Acacia* — man zählt an 500 Arten — Gummi ausscheiden, ist wohl behauptet worden, aber nicht erwiesen. Die Ausscheidung von Kino oder die Erzeugung jener Stoffe, welche Catechu liefern, schliesst, wie wir sehen werden, nicht aus, dass dieselbe Species auch Gummi ausscheide. Es ist aber nach Analogie anderer Gewächse als wahrscheinlich anzunehmen, dass die harz ausscheidenden *Acacia*-Arten, z. B. die ostaustralische *Acacia verniciflua* Cunn., kein Gummi liefern.

- A. Ehrenbergiana* Hayne  
*A. erioloba* Willd.  
*A. Farnesiana* Willd.  
*A. ferruginea* DC.  
*A. Fistula* Schweinf. (= *A. Seyal* Del. var. *Fistula*) s. Acaciengummi.
- A. Giraffae* Burch.  
*A. glaucophylla* Steud.  
*A. gummifera* Willd.
- A. homalophylla* Cumm. s. Acaciengummi (australisches Gummi).  
*A. horrida* Willd. s. Acaciengummi.  
*A. Karoo* Hayne (= *A. horrida* Willd.).  
*A. micrantha* Benth. Liefert in Venezuela eine Gummiart, genannt Goma de cujé. A. Ernst, La exposicion de Venezuela. Caracas 1886, p. 257. Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung 1894. Kommt auch in Mexiko vor.
- A. mollissima* Willd. s. Acaciengummi (australisches Gummi).  
*A. Neboued* Guill. s. bei Senegalummi.  
*A. nilotica* DC. (= *A. arabica* Willd. = *A. vera* Willd. nach Bentham) s. Acaciengummi.
- A. paniculata* Willd. Liefert in Venezuela eine Gummiart, genannt Goma de tiamo. A. Ernst l. c. p. 258. Kommt auch in Brasilien vor.
- A. pycnantha* Benth. s. Acaciengummi (australisches Gummi).  
*A. retinoides* Schlecht. Liefert angeblich australisches Gummi.
- A. Seyal* Del.  
*A. stenocarpa* Hochst.  
*A. tortilis* Hayne  
*A. usambarensis* Taub.
- } s. Acaciengummi.
- A. vera* Willd. (= *A. nilotica* Del.).  
*A. Verek* Guill. et Perrott. (= *A. Senegal* Willd. = *Mimosa Senegal* L.) s. Acaciengummi (arabisches und Senegalummi).
- A. verugera* Schweinf. Ein Gummi dieses Baumes, in Faschoda von Schweinfurth gesammelt, wurde mir von Prof. Engler übersendet. Es besteht aus honiggelben bis honigbraunen Körnern, löst sich nur theilweise im Wasser, lässt 4—5 Proc. unlösliches (quellbares) Gummi zurück und repräsentirt eine geringe Sorte von arabischem Gummi.
- Albizzia amara* Boiv. Ich untersuchte ein von Schweinfurth in Abyssinien gesammeltes, mir von Prof. Engler zur Verfügung gestelltes Gummi. Es bildet lichtgelbe bis honigbraune Massen, welche theils glasig, theils infolge reichlichen Luftgehaltes bimssteinartig aussehen, sich leicht pulvern lassen, aber nicht vollständig in Wasser lösen. Das unlösliche quellbare Gummi bildet nach Entfernung des löslichen Gummi eine

bräunlich gefärbte gelatinöse Masse. Zur Bestimmung des unlöslichen Antheils reichte das Material nicht aus, doch hat es den Anschein, als wäre die Menge des unlöslichen Gummi geringer als bei *Acacia verugera*. Es entspricht einer geringen Sorte von arabischem Gummi.

*A. Lebbek Benth.* (= *Acacia Lebbek Willd.*). Tropisches Afrika und Asien. Liefert ein Gummi. Hooker, The London Journ. of Botany I. p. 527.

*A. speciosa Benth.* Cat. des Col. franç. Expos. univ. Paris 1867, p. 77. Hooker l. c.

*Pithecolobium hymenæefolia Benth.* Venezuela. Liefert ein Gummi, genannt »Goma de orore«. A. Ernst, La exposicion nacional I. Caracas 1886, p. 257.

*Enterolobium cyclocarpum Gris.* Centralamerika, Venezuela und Westindien. Liefert in Venezuela eine Gummiart, genannt »Goma de caro«. A. Ernst l. c. p. 258. Eine mir von Herrn Prof. Engler zur Verfügung gestellte Probe aus Costarica (Nicoya), bezeichnet als »Goma de Guancaste«, hatte folgende Eigenschaften. Runde Körner von honigbrauner bis zirkonrother Farbe. Bemerkenswerth scheint es, dass einzelne Körner sehr verschiedenfarbig sind (theils braun, theils zirkonroth). Die Oberfläche der Körner ist matt schwarz-braun, von wenigen, stets nur klaffenden Rissen durchsetzt. Wasser löst beiläufig 40 Proc. Gummi; die Lösung hat eine weingelbe Farbe. Der rothbraune gequollene Rückstand wird durch Kalilauge etwas dunkler, durch Salzsäure sehr lebhaft rothviolett gefärbt. Die Menge des quellbaren Gummi beträgt etwa 90 Proc., auf Trockensubstanz bezogen. Dasselbe scheint in Wasser nicht absolut unlöslich zu sein, doch gehören schon grosse Wassermengen dazu, um nur kleine Quantitäten der gequollenen Gummimasse in Lösung zu überführen. Im Charakter und in der Verwendungsweise reiht sich dasselbe den geringsten Sorten des Acaciengummi an.

*E. ellipticum Benth.* (= *Pithecolobium gummiferum Mart.*). Brasilien. Liefert angeblich ein dem Senegalgummi ähnliches Product. Taubert in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien III. 3. Dragendorff l. c. p. 288.

*Prosopis cumanensis Humb. Bonp. et K.*

*P. dulcis Kunth* (= *Acacia dulcis Willd.*)

*P. glandulosa Torrey*

*P. horrida Kunth*

*P. inermis Humb. et Bonp.*

*P. juliflora DC.*

*P. mikrophylla Humb. et Bonp.*

*P. pubescens Benth.*

} s. Mesquitegummi.

*Parkia* sp. Der Petébaum liefert ein dem arabischen Gummi ähnliches Product. Miquel, Sumatra. Deutsche Ausgabe. Amsterdam und Utrecht 1862, p. 89.

*Adenanthera Paronina* L. Indien. Soll ein Gummi liefern, welches in Indien Madatia genannt wird. Cooke, Report of the Gums and Resins of the India Museum. 1874.

### 8) Leguminosen (Cæsalpinioiden).

*Hymenæa Courbaril* Link. Brasilien. Soll ein dem arabischen Gummi ähnliches Product liefern, welches angeblich auch auf dem Londoner Markt erscheint. Pharm. Journ. and Transact. XVIII. (1888). Flückiger, Pharmakognosie, 3. Aufl. 1891. p. 15. Die Ableitung einer Gummiart von einem so ausgesprochenen Harzbaum wie *Hymenæa Courbaril* scheint wohl eine irrthümliche zu sein.

*Cassia Fistula* L. (*Cathartocarpus fistula* Pers.) Indien, in den Tropen oft cultivirt. Liefert Gummi. Cooke l. c. p. 42. Das in den Wiener Sammlungen enthaltene Product ist ein fast schwärzliches, in Wasser zum grössten Theil unlösliches (quellbares) Gummi.

*Mexoneuron Scortechinii* F. v. Müll. Australisches Baristergummi. J. H. Maiden l. c. p. 441. Scheint dem Kirschgummi oder dem Traganth näher als dem arabischen Gummi zu stehen.

*Theodora* sp. Seriba, Centralafrika. Liefert ein dunkelfarbiges, traganthartiges Gummi von geringem Werth.

### 9) Leguminosen (Papilionaten).

- |  |   |              |
|--|---|--------------|
| <i>Astragalus adscendens</i> Boiss. et Haussk.   | } | s. Traganth. |
| <i>A. brachycalyx</i> Fischer  |   |              |
| <i>A. creticus</i> Lam.  |   |              |
| <i>A. gummifer</i> Labill.   |   |              |
| <i>A. heratensis</i> Bunge   |   |              |
| <i>A. kurdicus</i> Boiss.  |   |              |
| <i>A. leiocladus</i> Boiss.  |   |              |
| <i>A. microcephalus</i> Willd.   |   |              |
| <i>A. Parnassii</i> Boiss. var. <i>cylleucus</i> (= <i>A. cylleucus</i> Boiss. et Hcdr.) |   |              |
| <i>A. pyenoeladus</i> Boiss. et Haussk.  |   |              |
| <i>A. strobiliferus</i> Royle  |   |              |
| <i>A. stromatodes</i> Bunge  |   |              |
| <i>A. verus</i> Oliv.  |   |              |

### 10) Rutaceen (Aurantieen).

*Feronia Elephantum* Corr. s. Feroniagummi.

## 11) Simarubaceen.

*Simaruba excelsa* DC. Caraïben und Jamaika. Liefert ein Gummi. Ludwig, Journ. de Pharm. Bd. 82. p. 153 f.

## 12) Meliaceen (Cedreleen).

*Cedrela odorata* L. Westindien, Südamerika. Liefert in Venezuela eine Gummiart, genannt Goma de cedro. A. Ernst l. c. p. 257. Grupe, Zeitschr. für Nahrungsmittel-Untersuchung 1894.

*C. Toana* Roxb. Indien. Liefert Gummi. Cooke l. c. p. 12.

## 13) Meliaceen (Melioiden).

*Melia Azedarach* L. Indien, Japan. Thunberg, Flora japon. p. 180. Cat. des Col. franç. p. 75. Cooke, l. c. p. 19.

*Swietenia senegalensis* Desc. Senegalländer. Liefert ein braunes, quellbares Gummi. (Wiener Sammlungen.)

## 14) Anacardiaceen.

*Anacardium occidentale* L. (= *An. oc. Gärt.* = *Cassuvium pomiferum* Lam.) s. Acajougummi.

*A. humile* St. Hil. und *A. nanum*, beide in Brasilien, sollen auch Gummi liefern. Dragendorff l. c. p. 394.

*Spondias Cytherca* Sonner. Martinique. Kosteletzky, Medicinisch-pharmaceutische Flora p. 1997. Cat. des Col. fr. p. 75.

*Sp. dulcis* Fors. Gomme de Mombin. Guadeloupe. Kosteletzky l. c. Cat. des Col. fr. p. 75.

*Sp. Wirtgenii* Miq. Liefert auf Java ein dem arabischen Gummi in der Verwendung gleichkommendes Product. Miquel, Flora van Nederl. Indië. Amsterdam 1859. I. p. 8.

*Sp. lutea* L. Tropen. Liefert in Venezuela ein Gummi, genannt Goma de jobo. A. Ernst l. c. p. 257.

*Mangifera pinnata* Lin. fil. (= *Spondias mangifera* Willd.) Malabar. Liefert Amra, welches früher medicinisch benutzt wurde. Rheedee, Hortus malabaricus I. p. 50. Kosteletzky l. c. p. 1234. Prebble, Notes of East India Gums. Pharm. Journ. and Transact. XIX (1892). p. 683.

*Odina Wodier* Roxb. Roxburgh, Flora indica. London 1832. II. p. 249. Miquel, l. c. I. 2. p. 622. Soll in Wasser vollkommen löslich sein und eine Sorte des indischen arabischen Gummi bilden. The Chemist and Druggist 1897.

*Odina gummifera* Bl. Liefert auf Java viel Gummi, welches zu technischen Zwecken benutzbar sein dürfte. Miquel l. c. I. 2. p. 623.

*Rhus Metopium* L. Jamaika. Kosteletzky l. c. p. 1239. Dieser Baum scheint indess weder ein benutzbares Gummi noch Harz zu liefern. Vgl. Macfadyen, The Flora of Jamaica. London 1837. p. 225.

### 15) Bombaceen.

*Adansonia digitata* L. Tropisches Afrika. Catal. des Colon. fr. p. 74.

*Eriodendron orientale*. Indien. Liefert ein geringes, im Aussehen dem Cochlospermungummi ähnliches Product. Wurde zu den letzten Weltausstellungen gebracht (Wiener Sammlungen).

*Bombax malabaricum* Roxb. und *B. pentandrum* L. Malabar-gummi. Ostindien. Wiesner: im offic. österr. Ausstellungsberichte über die Pariser Ausstellung (1867). Bd. V. p. 497.

### 16) Sterculiaceen.

*Sterculia urens* Roxb. Soll ein dem Traganth ähnliches Gummi liefern. Roxburgh, Plants of the coast of Coromandel. London 1816. I. p. 25. Wird oft als Stamm-pflanze des Kuteragummi genannt. L. Mangin, Compt. rend. T. 125 (1897). p. 725 leitet das Kuteragummi von der nächstfolgenden Pflanze ab.

*St. Tragacantha* Lindl. s. Traganth.

*Sterculia tomentosa* Heckel (*St. tomentosa* Guill. Perrott. et Rich.?) Tropisches Afrika. Liefert ein traganthähnliches Gummi, welches dem Gummi von *Cochlospermum gossypium* am nächsten stehen soll. Im Sudan heisst dieses Gummi Gomme de M'beppe, in Loanda Chixé oder Ici ia Chixé. Nach Schlagdenhauffen (citirt bei Heckel, s. unten) beträgt die Dichte dieser Gummiart 1,416, letztere hinterlässt 7,25 Proc. Asche und enthält 7—8 Proc. lösliches Gummi. Bouchez, Revue des cultures coloniales 1898, Nr. 8. Eine ausführliche Beschreibung des Gummi und seiner Stamm-pflanze enthält die Abhandlung von Ed. Heckel, *Le Sterculia tomentosa* et la gomme qu'il fournit. Repert. de Pharmacie. Paris. Jan. et Fév. 1899.

*Brachyhiton populneum* R. Br. Neuholland. Liefert ein fast farbloses traganthartiges Gummi. (Wiener Sammlungen. Gesandt von F. v. Müller.)

### 17) Cochlospermaceen.

*Cochlospermum gossypium* DC. (= *Bombax grandiflorum* Sonner.) s. Cochlospermungummi.

### 18) Cacteen.

*Cactus opuntia* L. subinermis. Guadeloupe. Soll ein bassorinreiches Gummi liefern. Cat. des Col. fr. p. 74. Ueber *Cactus opuntia* s. Bazir und Guibourt, Journ. Pharm. XX. p. 525.

*Opuntia ficus indica* Mill. Südamerika; in Südeuropa cultivirt. Liefert nach Schacht (Lehrb. d. physiol. Bot. II. p. 558) ein dem Traganth ähnliches Gummi; in Carabobo (Venezuela) ein Gummi, genannt Goma de tuna. A. Ernst, l. c. p. 257. Ueber dieses Gummi s. T. F. Hanausek, Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins 1877, p. 113 ff. Es wird nach Hanausek nicht nur in Venezuela, sondern auch auf den Antillen in beträchtlicher Menge gesammelt. Es bildet ansehnliche knollenförmige Massen, entsteht ähnlich wie Traganth durch Verquellung von Zellhäuten, löst sich nicht im Wasser, quillt aber darin stark auf. Es umschliesst Stärkekörner und Rindenparenchymmassen, deren dickwandige Elemente Krystalldrüsen von oxalsaurem Kalk, Farbstoff und Gerbstoff enthalten.

*Cereus* sp. Guárico (Venezuela). Liefert »Goma de cardón«. A. Ernst, l. c. p. 258.

*Pereskia* sp. Venezuela. Liefert ein unter dem Namen »Goma de Guamacho« bekanntes Gummi. A. Ernst, l. c. p. 258.

#### 19) Penæaceen.

<i>Penæa mucronata</i> L.	}	Beide im südlichen und nordöstlichen Afrika.
<i>P. Sarcocolla</i> L.		Lieferr die ehemals medicinisch benutzte <i>Sarcocolla</i> . Handbücher der Pharmakog- nosie (Henkel, Berg etc.).

#### 20) Araliaceen.

*Panax Murrayi* F. Müll. J. H. Maiden. Panax gum. Australien. Pharm. Journ. and Transact. 1892, p. 442. Ist dem Acaciengummi ähnlich, enthält 85 Proc. Arabin und soll ein gutes Ersatzmittel für arabisches Gummi sein.

#### 21) Combretaceen.

*Anogeissus latifolia* Wallich. Ostindien. Liefert ein dem arabischen Gummi gleiches Gummi, aber von minderer Qualität. Dymock, Vegetable Materia of Western India 1885. p. 278. s. auch Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica I (1890). p. 544.

#### 22) Compositen.

*Echinops viscosus* DC. Mediterrangebiet. Orient. Liefert nach Landerer ein bassorinreiches Gummi, den Pseudo-Mastix (Angado Mastiche), welcher in Griechenland wie Mastix gebaut wird.

*Atractylis gummifera* L. Mittelmeerländer und Orient. Dient nach Landerer zu demselben Zweck und soll auch zum Verfälschen des Mastix angewendet werden. Nach diesem Autor liefert *Atr. g.* kein

Harz, sondern wie die früher genannte Composite ein bassorinreiches Gummi. Landerer, Ueber den Akanthomastix des Orients. Buchner's Repertorium 1874. p. 437. Nach H. Karsten soll die Ausscheidung dieser Pflanze viscinhaltig sein. Enthält nach Lefranc eine charakteristische Säure, die Atractylsäure, welche in der Pflanze als Kaliverbindung auftritt. H. Karsten, Med. pharm. Botanik (1883). p. 1105.

## V. Specielle Betrachtung der Gummiarten.

Die Gummiarten lassen sich in folgender Weise eintheilen:

1) Arabinreiche<sup>1)</sup>. Sie bestehen der Hauptmasse nach aus Arabin. Cerasin und Bassorin kommen darin nicht, oder doch nur in kleinen Mengen vor. Hierher gehören alle guten Sorten von Acaciengummi, Feroniagummi, Anacardiumgummi und einige andere.

2) Cerasinreiche. Sie sind wechselnde Gemenge von Cerasin und Arabin. Hierher gehört vor allem das Prunoideengummi (Amygdaleengummi, Kirsch-, Pflaumen-, Apricosen- und Mandelgummi).

3) Bassorinhaltige. Gemenge von Bassorin und einer dem Arabin nahestehenden Gummiart. Traganth, Kuteragummi, Bassoragummi, Cocosgummi, Chagualgummi, Moringagummi.

4) Cerasin- und Bassorinhaltige. Gemenge von Cerasin und Bassorin. Gummi von *Cochlospermum gossypium*.

### 1) Acaciengummi.

Hierher rechne ich das Gummi der echten Acacien, also arabisches, Senegal-, Cap-, nord-, ost- und westafrikanisches, neuholländisches, endlich das ostindische von Acacien herrührende Gummi.

Man hat die genannten Gummiarten früher streng auseinander gehalten und ihnen grössere Unterschiede beigemessen, als ihnen in der That zukommen, bis Flückiger auf die grosse Uebereinstimmung im physikalischen und chemischen Verhalten hinwies, welche zwischen dem sogenannten arabischen (eigentlich nordostafrikanischen) und dem Senegalgummi besteht, die der genannte Forscher als afrikanisches Gummi zusammenfasste. Ich habe aber den weiteren Nachweis geliefert, dass auch das australische und Capgummi mit den beiden genannten Gummiarten in wesentlichen Eigenschaften zusammenfällt, und habe zur

---

1) In welchem Sinne die Ausdrücke Arabin, Cerasin und Bassorin zu nehmen sind, wurde oben (p. 60 ff.) erörtert. Als chemische Individuen werden diese drei Körper auch hier nicht aufgefasst, sondern in dem mehr praktischen Sinne, dass hierunter Substanzen und zum Theil entschiedene Gemenge zu verstehen sind, welche sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und andere leicht zu charakterisirende Eigenthümlichkeiten von einander unterscheiden.

Vereinigung der vier genannten Gummen die Bezeichnung »Acaciengummi« in Vorschlag gebracht.

Mehr als eine Gattungsbezeichnung soll indess auch der Ausdruck »Acaciengummi« nicht sein. Denn je tiefer man in die Kenntniss der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Acaciengummen eindringt, desto mehr erkennt man, dass sie bei vieler Gleichheit in den äusseren Eigenschaften, im physikalischen und chemischen Verhalten von einander abweichen, wie in früheren Capiteln nachgewiesen wurde.

Grosse Lücken sind in Bezug auf den Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften einerseits und der botanischen Provenienz der Gummiarten andererseits noch auszufüllen. Zu chemischen und physikalischen Untersuchungen der Gummiarten dient nämlich zumeist die Handelswaare, von welcher man aber nur die geographische Provenienz kennt, und oft auch diese nicht sicher. Es wäre aber sehr wichtig, bei solchen Untersuchungen zu wissen, von welcher *Acacia*-Species (oder Varietät) das Gummi abstammt, denn es lässt sich erwarten, dass die specifischen Eigenschaften der Gummiarten an den specifischen Charakter ihrer Stammpflanzen gebunden sind.

In wie weit man die Abstammung der verschiedenen Arten des Acaciengummi kennt, soll im Nachfolgenden erörtert werden.

Die botanische Herleitung des aus den Nilländern stammenden Gummi (sog. arabisches Gummi) ist erst in neuester Zeit geklärt worden. Bis in die neuere Zeit hat man das sog. arabische Gummi von *Acacia arabica* Willd., von der nahe verwandten *A. nilotica* Del.<sup>1)</sup>, von *A. Ehrenbergiana* Hayne, *A. Seyal* Del. und *A. tortilis* Hayne abgeleitet. Da wurde zuerst von Cienkowski nachgewiesen, dass derselbe Baum, welche in den Senegalländern Gummi (Senegalgummi) liefert, auch in den Nilländern, selbst in Kordofan, woselbst die besten Sorten des arabischen Gummi gewonnen werden, vorkommt, nämlich *A. Verek* Guill. et Perrott. Dieser Baum, in den Senegalländern »*Verek*« genannt, ist also identisch mit dem Baume, welcher in den Nilländern die im Handel gesuchte Sorte von sog. arabischem Gummi hervorbringt und in diesen Gebieten den arabischen Namen »Haschab« führt. Trotz dieser schon im Jahre 1848 gemachten Auffindung blieb man doch noch zwanzig Jahre bei der alten Ableitung des arabischen Gummi und erst Schweinfurth wies auf den gleichen botanischen Ursprung des Senegal- und der besten Sorten des arabischen Gummi hin. Es hat sich auf Grund der wichtigen Beobachtungen und Nachrichten über die botanische Provenienz des Gummi der Nilländer, welche wir Schweinfurth<sup>2)</sup> ver-

1) Einige Autoren identificiren *Acacia arabica* Willd. mit *A. nilotica* Del. Vgl. Schweinfurth in *Linnaea* 1867. p. 337 ff.

2) Schweinfurth, *Acacia*-Arten des Nilgebietes. *Linnaea* 1868. Derselbe,

danken, die Meinung gebildet, dass das ganze Acaciengummi, welches aus der nördlichen Hälfte Afrikas nach Europa gelangt, also sowohl das sog. arabische, als das Senegalgummi von einem und demselben Baume, nämlich von *Acacia Verek* abstamme.

Die späteren Forschungen haben aber diese rasch acceptirte und allzusehr erweiterte Ansicht doch wieder einigermaassen eingeschränkt. Auch wurden neue gummiliefernde Gebiete, namentlich Deutsch-Ostafrika, dem europäischen Handel erschlossen, und damit andere Species der artenreichen Gattung *Acacia* als Stammpflanzen von im europäischen Handel vorkommenden Arten des sogenannten arabischen Gummi erkannt. Nähere Angaben über die Species der Gattung *Acacia*, welche in den verschiedenen tropischen und subtropischen Ländern des alten Continents sog. arabisches Gummi liefern, folgen unten bei Besprechung der einzelnen Arten von Acaciengummi.

Form und Grösse der Stücke, Farbe, Geschmack, Löslichkeit ist bei den verschiedenen Arten und Sorten des Acaciengummi je nach der botanischen Provenienz und wohl auch nach den klimatischen Verhältnissen, unter welchen ihre Bildung erfolgt, verschieden und von der Menge des darin enthaltenen Arabins und von der chemischen Zusammensetzung des Productes überhaupt abhängig. Auf diese Besonderheiten wird bei Betrachtung der einzelnen Arten und Sorten dieses Gummi hingewiesen werden. Hier sollen nur die gemeinschaftlichen Züge im Charakter der verschiedenen Arten des Acaciengummi vorgeführt werden.

Die Form der Stücke ist wenig charakteristisch, desgleichen die Oberflächenbeschaffenheit. Der Bruch ist muschelig, das Aussehen der frisch aufgebrochenen Stücke glasartig, desgleichen der Glanz. Im Mikroskop gesehen erscheint die Substanz vollkommen homogen, nur mehr oder minder reich von luftefüllten Klüften durchsetzt. Die muschelige Bruchfläche ist, unter Mikroskop betrachtet, von radialen Risslinien durchsetzt. Die Härte gleicht der des Steinsalzes. In Folge von Spannungsunterschieden erscheint das Acaciengummi im Polarisationsmikroskop doppelt lichtbrechend. Die Dichte liegt zwischen 1,3—1,6. Lösungen gleicher Concentration haben annähernd die gleiche Dichte. Die wässerigen Lösungen sind nach Entfernung des etwa vorhandenen Zuckers entweder rechts- oder linksdrehend, bei den besten Sorten linksdrehend. Die guten Sorten lösen sich vollständig im Wasser, im kalten eben so reichlich wie im heissen, und zwar etwa im gleichen Gewichte des Wassers. Geringe Sorten hinterlassen nach Behandlung mit Wasser

---

Im Herzen von Afrika. I. (1874). Dass der Baum »Haschab« das ausgezeichnete Kordofangummi liefere, hat bald nach Schweinfurth's Untersuchungen durch Heuglin (Reise nach Abyssinien. 1868) Bestätigung gefunden.

einen quellbaren Rückstand, der wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Cerasin besteht. Die wässerigen Lösungen haben stets eine schwach saure Reaction.

Die Lösungen aller Acaciengummiarten, wie der Gummiarten überhaupt, wirken diastatisch, führen nämlich Stärkekleister in Dextrin über<sup>1)</sup>. Da die Enzyme, darunter auch die diastatischen Fermente, stark schäumende Lösungen geben, so wird es verständlich, dass auch die Lösungen des Acaciengummi stark schäumen. Kocht man die Lösungen des Acaciengummi so lange, bis sie nicht mehr diastatisch wirken (und dann auch Guajak tinktur nicht mehr bläuen), so bleibt das starke Schäumen der Lösung beim Schütteln aus.

In schwachem Weingeist löst sich das Acaciengummi in geringer Menge auf. In einem mehr als 52 procentigen Alkohol ist es gänzlich unlöslich. In Glycerin löst es sich nur wenig, aber die wässerigen Lösungen mischen sich klar mit Glycerin. In Chloralhydrat löst sich arabisches Gummi vollständig auf<sup>2)</sup>.

Das Acaciengummi enthält 12—17 Proc. Wasser, 0,36—4 Proc. Dextrose, Spuren von Harz und Farbstoff. Die Aschenmenge beträgt etwa 3 Proc. Die Asche besteht vorwiegend aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali.

Das Acaciengummi tritt freiwillig aus und ist in der Regel ein blosses Sammelproduct. Im Somalilande sollen die Gummibäume behufs reichlicheren Ertrages an Gummi angeschnitten werden<sup>3)</sup>.

#### a) Arabisches Gummi (Nilgummi).

Unter arabischem Gummi versteht man seit langer Zeit jene Arten von Acaciengummi, welche aus dem Nordosten Afrikas, vornehmlich aus dem Nilgebiete, in den Handel gesetzt werden. In neuester Zeit kommen aus dem Inneren Arabiens über Aden und Makalla Gummisorten in den Handel, welche mit dem sog. arabischen Gummi übereinstimmen<sup>4)</sup>.

In diesem Paragraph ist nur vom nordostafrikanischen, bez. wahren arabischen Gummi die Rede. Der Ausdruck »arabisches Gummi« wird aber gewöhnlich für alle in Wasser löslichen Gummiarten in Anwendung

1) Wiesner, Das Gummiferment. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien. Bd. XCII (1885).

2) R. Mauch, Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrates. Inaug.-Diss. Strassburg 1898. p. 117.

3) Miles, Journ. of the Roy. Geogr. Soc. XXII (1872). p. 61. S. auch unten bei Somaligummi.

4) Handelsberichte des Deutschen Handelsarchivs. 1888. Ueber Gummi, welches in Arabien gesammelt wird, s. auch E. Glaser, Mitth. der Geogr. Gesellschaft in Wien. 1887, und Maben, Pharm. Journ. and Transact. XX (1890).

gebracht, also in erster Linie für die guten Acaciengummen der verschiedensten Provenienz. Mir erscheint es zweckmässig, das »arabische Gummi in engeren Sinne«, worunter das in diesem Paragraphen abgehandelte Gummi zu verstehen ist, zum Unterschiede von Senegalgummi als Nilgummi zu bezeichnen, durch welchen Ausdruck die geographische Provenienz wohl nur angenähert, aber doch richtiger als durch das gebräuchliche Wort bezeichnet wird.

Die besten Sorten des Nilgummi stammen nach übereinstimmenden neueren Berichten von *Acacia Verek*. Doch liefern auch andere Species von *Acacia* gute Sorten von dieser Gummiart. So die im Somalilande häufigen Arten: *A. abyssinica* und *A. glaucophylla*<sup>1)</sup> und in den Nilländern *A. Giraffae*. Hingegen geben nach Schweinfurth<sup>2)</sup> die Bäume »Talch« (*A. stenocarpa*), »Ssofar« (*A. Fistula*) und »Szant« oder »Sont« (*A. nilotica*) meist nur bräunliche oder röthliche Sorten. Rothe und braune, deshalb geringe Sorten stammen auch von *A. Ehrenbergiana* und *A. Seyal*<sup>3)</sup>.

Von allen Sorten arabisches Gummi, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, fand ich das von *A. Fistula* abstammende als das geringste. Es ist lichtrothbräunlich bis röthlichbraunschwarz, wenig durchsichtig, häufig nur durchscheinend, manchmal fast undurchsichtig nicht so spröde wie gewöhnliches arabisches Gummi, vielmehr schwer zu pulvern und enthält oft mehr als 40 Proc. quellbares, aber in Wasser unlösliches Gummi<sup>4)</sup>.

Die wichtigsten Sorten des arabischen Gummi sind: Kordofangummi, Sennaargummi, Suakingummi, Geddahgummi und Somaligummi.

1) Hildebrandt, Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. 1875. p. 279. S. auch Taubert in Engler und Prantl's Pflanzenfamilien. III, 3. 1894. p. 110. Beide Species kommen auch in Abyssinien vor, werden aber dort auf Gummi nicht ausgebeutet. Vgl. Gilg in Sadebeck's »Culturgewächse der deutschen Colonien«. Jena 1899. p. 258.

2) Acacien der Nilländer l. c.

3) Taubert, l. c. p. 413.

4) Nach den Angaben Schweinfurth's (»Im Herzen von Afrika«, I. Theil. Leipzig 1874. p. 104 ff.) scheint *Acacia Fistula* auch Gummi besserer Qualität zu liefern, als das von mir oben beschriebene. Der genannte Forscher bezeichnet dieses Gummi nämlich als eine Sorte von mittlerer Qualität, welches aber deshalb Beachtung verdiene, weil es in ungemein grossen Massen zu gewinnen wäre. Im Lande Schilluk (40° n. Br.) kommt nämlich neben einigen anderen *Acacia*-Arten *Acacia Fistula* so massenhaft vor und ist dessen Gummiproduction eine so grosse, dass ein einzelner Mensch zur Winterszeit leicht im Tage eine Gummiernte von einem Centner einheimen könnte. Dieser Baum liefert nach Schweinfurth einen Theil des auf den Märkten bekannten Gummi von Gedaref, welches oft in faustgrossen Stücken angebrochen wird, aber selten farblos erscheint und meist ins Bernsteinbraune spielt (l. c. p. 4003).

Das Kordofangummi gilt mit Recht als die beste Sorte des arabischen Gummi. Es bildet rundliche Körner, welche einen Längendurchmesser bis zu 2 cm, seltener darüber, erreichen. Die Stücke sind meist blassweingelb, seltener fast farblos und wasserklar. Auch giebt es geringere Sorten von Kordofangummi, welche lebhafter gelblich bis braunröthlich gefärbt sind. Selbst die grossen Körner des Kordofangummi sind bis ins Innere hinein rissig und dadurch unterscheidet sich das beste arabische von dem später zu betrachtenden besten Senegalgummi. In der Peripherie der Körner treten die Risse allerdings reichlicher auf als im Innern. Aber beim Senegalgummi erscheint an jedem Korn eine äusserst rissige Rinde, welche einen dichten risselosen Kern umgiebt. Das Kordofangummi ist linksdrehend und liefert 24 Proc. Schleimsäure (s. oben p. 64). Das Kordofangummi wird vornehmlich im Bezirke Bara gewonnen. Es kommt von Kordofan über Dongola, Mandjura (am weissen Nil) und Chartum nach Alexandrien und schliesslich nach Triest<sup>1)</sup>. — Sennaargummi steht an Güte dem Kordofan zunächst und besteht aus kleinen Körnern von meist blassgelblicher Färbung. — Das Suakingummi, vornehmlich auf der Hochebene von Takka gesammelt, wird von dem wichtigen Hafen- und Handelsplatze Suakin am rothen Meere aus verschifft. Es bildet eine gelbgefärbte Sorte, welche mehr oder minder mit dunkelrothbraunen Körnern untermischt ist. Nicht selten ist es kleinkörnig und staubig. Das Suakingummi liefert 21,5 Proc. Schleimsäure und dreht die Polarisationssebene nach rechts. — Unter den mittleren Sorten des arabischen Gummi steht das Geddahgummi obenan. Wenn die Körner desselben auch niemals die helle Farbe der früher genannten Sorten erreichen, so ist es doch wegen grösserer Klebkraft und anderer Eigenschaften sehr verwendbar und in der Appretur von Geweben sehr gesucht. Seine lang gekannten specifischen Eigenschaften

1) Nach Triest gelangt auch ein grosser Theil der übrigen Sorten des arabischen Gummi, ja in neuester Zeit auch unsortirtes Senegalgummi. Triest ist einer der Hauptplätze des Gummihandels und speciell für arabisches Gummi der erste Handelsplatz der Welt. Die Sortirung des arabischen Gummi (Theilung des unmittelbar importirten Handelsproductes durch Auslese, Siebung u. s. w. in die nach Farbe und sonstiger Qualität verschiedenen Handelssorten) ist fast immer noch auf Triest beschränkt. In neuester Zeit versuchten auch Hamburger Importeure eine Sortirung des arabischen Gummi, aber nicht mit dem Erfolge, wie die Triestiner. (Gehe, Handelsberichte. Dresden, September 1894.) In Folge der kriegerischen Verhältnisse in den Nilländern ist Kordofangummi sehr theuer geworden. Nachdem der Krieg beendigt ist, dürfte der Handel mit arabischem Gummi wieder dadurch eine Einschränkung erfahren, dass die ägyptische Regierung auf alle Sorten von arabischem Gummi einen hohen Ausfuhrzoll zu legen beabsichtigt, was aber nur zur Folge haben dürfte, dass der Handel mit Senegalgummi eine neue Begünstigung erfahren wird. Gehe, Handelsberichte. April 1899.

finden nunmehr ihre Erklärung in der Thatsache, dass es im chemischen Verhalten von den übrigen Sorten des arabischen Gummi abweicht (über die im Geddahgummi aufgefundene Geddinsäure s. oben p. 65). Die Rohwaare (Sammelproduct) enthält allerdings auch trübe, blasige, mit Rindenstücken durchsetzte Körner; aber die elegirte Waare erscheint homogen und besteht aus honiggelben bis bräunlichen Körnern. Das Geddahgummi ist zumeist afrikanischen Ursprunges, wird aber von dem arabischen Hafen Geddah (Dschidda) verschifft. — Auch Somaligummi<sup>1)</sup> gelangt über Aden<sup>2)</sup> als arabisches Gummi in den Handel. Ich habe



Fig. 14. Vergrößerung  $1\frac{1}{2}$ . Unregelmässige Rissbildung an der Oberfläche von im Wasser unvollkommen löslichem, zähem Acaciengummi.



Fig. 15. Vergrößerung 2. Bruchfläche eines Gummistückes einer Sorte von Somaligummi mit strahlendem Gefüge. (Aus der Sammlung des bot. Museums in Berlin.)

Gelegenheit gehabt, aus dem Somalilande stammendes Gummi (Sammelproduct) zu untersuchen. Dasselbe zeichnet sich durch eine ausserordentliche Ungleichmässigkeit aus, offenbar, weil dasselbe von verschiedenen Species von *Acacia* abstammt. Es sind darunter helle glasisgbrechende

1) Im Somalilande, wo die verschiedensten Gummi und Gummiharze gekaut werden, unterscheiden die Bewohner nur süsses und bitteres Gummi; zu dem ersteren zählen arabisches Gummi und Weihrauch (»luban«), zu dem letzteren Myrrhe und andere Gummiharze. Captain S. B. Miles, *On the Neighbourhood of Bunder Marayah*. The Journ. of the Royal Geograph. Society. London 1872. p. 61 ff. Dasselbst auch mehrfache Angaben über Gummi, leider ohne Anführung der botanischen Namen der Stammflanzen.

2) Den Markt für das Somaligummi bildet der Hauptort der britischen Somalilküste, Berbera, von wo das Gummi über Aden nach Indien gebracht wird und von da z. Th. nach Europa kommt. Nach Stohmann (*Muspratt*. 4. Aufl. Bd. III (1894). p. 1908) kommt dieses Gummi unter dem Namen Sumgh, in Ziegenfellen verpackt, nach Berbera.

Körner, darunter Stücke mit radialer Anordnung der bis ins Centrum der Körner reichenden Risse (Fig. 13), wieder andere, welche dunkle Färbung und geringe Durchsichtigkeit besitzen und ihren Reichthum an unlöslichen Antheilen schon durch die geringe auf die Oberfläche beschränkte Rissigkeit und durch das Auftreten klaffender Risse verrathen (Fig. 14). Das Somaligummi ist die nachweislich älteste in Verwendung stehende Gummiart (s. unten in dem Paragraphen: Geschichtliches über das arabische Gummi) und wird auch gegenwärtig in grossen Quantitäten gesammelt. Die Gummigewinnung wird im Somalilande durch Anschnitt unterstützt und soll unterhalb der Schnittwunde eine Bastbinde angelegt werden, an welcher sich die Hauptmasse des Gummi ansammelt, während ein Theil auf den Boden fliesst und die geringste Sorte des Gummi bildet. Anschnitt der Bäume und Anlegen der Bastbinden werden Anfangs März vorgenommen und einen Monat später beginnt die Ernte, welche bis zum September währt. Es wird nun das Sammelproduct durch die Eingeborenen sortirt (die Somali nennen diese Procedur »safi«, soviel als Auslese<sup>1)</sup>). So entstehen Sorten des Somaligummi von sehr verschiedener Güte. Gute Sorten sind »Wordi« (feinkörnig) und »Adad« (grobkörnig), gering, nämlich trüber und dunkler gefärbt die Sorte »Djerjun«, schlecht, nämlich dunkel und sehr wenig durchsichtig bis undurchsichtig, reich an unlöslichem Gummi die Sorte »Lerler«<sup>2)</sup>. Die Gummimenge, welche im Somalilande jährlich geerntet wird, schätzt man auf 2000 bis 3000 Tonnen<sup>3)</sup>. Dasselbst ist Gummi ein Nahrungsmittel; es bildet für die Somali bei langen Tagmärschen, wie neuestens angegeben wird, die einzige Nahrung<sup>4)</sup>. Auch in der italienischen Colonie Erythraea wird Acaciengummi gesammelt. Es rührt nach Schweinfurth von *Acacia Verck* und *A. Seyal* her<sup>5)</sup>, scheint aber noch nicht Gegenstand des Handels zu bilden.

#### b) Senegalgummi.

Schon seit langer Zeit hat das aus dem Senegalgebiete nach Europa gelangende Gummi für den französischen Handel Bedeutung. Aus schon angeführten Gründen<sup>6)</sup> concurrirt es nunmehr auch ausserhalb Frank-

1) P. Paulitschke, Ethnographie Nordostafrikas. Die materielle Cultur der Somäl u. s. w. Berlin 1893. p. 218. Benutzte Quellen (Révoil, Guillain und Bricchetti-Robecchi) citirt p. 277.

2) Hagenmacher, Reise im Somalilande. Petermann's Geogr. Mittheilungen. Ergänzungsheft 47 (1876).

3) P. Paulitschke, l. c. p. 249.

4) P. Paulitschke, Ethnographie von Nordostafrika. Die geistige Cultur. Berlin 1896. p. 282.

5) Schweinfurth, Le piante utili dell' Eritrea. Soc. Afric. d' Italia. X (1890).

6) S. oben p. 87.

reichs mit dem Nilgummi und ist für den europäischen Handel von grosser Wichtigkeit geworden. Viel von dem als »arabisches Gummi« verkauften Product ist thatsächlich Senegalgummi<sup>1)</sup>.

Das Senegalgummi wird von *Acacia Verek* abgeleitet. Für die guten Sorten dieses Gummi ist diese Ableitung als sicher zu betrachten. Hingegen wird bezüglich der geringeren Sorten vielfach angegeben, dass dieselben von anderen *Acacia*-Arten herrühren. Es würde sich, falls diese Angaben richtig sein sollten, rücksichtlich der Abstammung des Senegalgummi dieselbe Thatsache ergeben, die wir bei der Herleitung des Nilgummi kennen gelernt haben; es würden alle guten Sorten dieser beiden Hauptarten des Acaciengummi von demselben Baume (*Acacia Verek*) abstammen, hingegen die geringeren, sowohl im Senegal- als im Nilgebiete, von verschiedenen *Acacia*-Arten herrühren. Als Stammpflanzen der geringen Sorten des Senegalgummi werden genannt: *A. Neboued*, *A. vera* und *A. albida*<sup>2)</sup>.

*Acacia Verek* ist der wichtigste Gummibaum; derselbe liefert, wie wir gesehen haben, nicht nur das Senegalgummi oder doch die guten Sorten desselben, sondern auch die besten Sorten des nordafrikanischen Gummi. Da dieser Baum häufig neben anderen *Acacia*-Arten vorkommt, so ist es wichtig, ihn von anderen Species dieser Gattung zu unterscheiden. Während fast alle anderen Acacien schön gelbe, kugelige Blütenköpfchen besitzen, hat der Verek (Haschab) blassgelbliche, fast weisse Blüten, welche bis 8 cm lange, das Laub weit überragende Aehren bilden. Der Baum ist also, zumal zur Blüthezeit, leicht kenntlich und bei flüchtiger Betrachtung nur mit *Acacia glaucophylla* zu verwechseln. In der Regenzeit ist der Verek sehr reich an Saft; in der hierauf folgenden trockenen Periode wird die Rinde, namentlich unter

1) A. Vogl führt in seinem Commentar zur österreichischen Pharmakopöe (Wien 1892. p. 422) an, dass zur Zeit des Krieges in Massauah kein Kordofan- und Sennaar gummi nach Europa gelangte und, was den Apotheken als Gummi Acaciae zugeführt wurde, nur Senegalgummi war. S. auch Maben, Pharmaceut. Journ. and Transact. XX. p. 717. Nach Gehe's Handelsbericht (Dresden, April 1899. p. 30) ist derzeit schon Senegalgummi im deutschen Handel so gut eingeführt, dass es kaum möglich erscheint, Kordofangummi werde wieder seinen alten Platz behaupten können. — Nach Erkundigungen, welche ich bei den ersten Wiener Handelshäusern, auch solchen, welche in Triest Filialen besitzen — dort ist ja der Haupthandelsplatz für arabisches Gummi —, einziehen liess (1899), überwiegt im österreichischen Handel bereits das Senegalgummi, namentlich bezüglich der feinen Sorten.

2) Taubert in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien, l.c. p. 442. Nach Cotton, Journ. de Pharm. et de Chimie. 1893. p. 600 (aus Bull. de Pharm. de Lyon) stammt nur das Gummi vom Unterlauf des Senegal von *A. Verek*, während das Galangummi anderer Herkunft sein soll. Der Autor sagt, die einen leiten dieses Gummi von *A. vera*, die anderen von *A. albida* ab. Er spricht aber auch noch davon, dass andere (nicht näher genannte) *Acacia*-Arten geringe Sorten von Senegalgummi liefern.

dem Einflusse der herrschenden trockenen Winde, wasserärmer, fast trocken, wodurch dieselbe vielfach einreißt, was den Gummiabfluss sehr begünstigt. Zur Blüthezeit (Januar bis März) wird der Gummiabfluss reichlich und erreicht zu Ende dieser Periode und 4—2 Wochen später sein Maximum. Hierauf erst beginnt die Belaubung. Der Baum ist zwischen dem 8. und 40. Lebensjahre ertragsfähig.

Das leicht mit der Hand erreichbare Gummi wird von den Stämmen und Aesten abgebrochen, sonst bedient man sich mit scheren- und löffelartigen Werkzeugen verschiedener Stangen zur Gewinnung des Gummi<sup>1)</sup>.

Das Senegalgummi kommt, namentlich im französischen Handel, in sehr zahlreichen Sorten vor. Zunächst sind die unmittelbaren Sammelproducte zu unterscheiden: 1) Das Gummi vom Unterlauf des Senegal (*gomme du bas du fleuve*). Es bildet grosse rundliche, oder dicke wurmförmige Stücke, welche in der Farbe verschieden (lichtweingelb bis bräunlich) oder nahezu farblos sind. 2) Gummi vom Oberlauf des Senegal (*gomme du haute du fleuve = gomme de Galam*)<sup>2)</sup>. Dieses Gummi besteht aus kleineren Körnern, ist reich an wurm- und astförmigen Stücken. Es wird angegeben, dass das Galamgummi spröder und etwas leichter löslich in Wasser und im Allgemeinen reicher an farblosen Stücken sei. Das erstere dieser Sammelproducte kommt aus dem Districte Podor am unteren Senegal, das letztere aus den Fouhlah-Land-districten Guidimaka und Bambouk. Das erstgenannte Sammelproduct wird als das bessere angesehen; aus demselben gehen auch die schönsten Sorten (*electissimum*) hervor. Doch ist jedes der beiden Sammelproducte je nach der Einsammlungszeit von sehr verschiedenem Reinheitsgrade. Die mehr feinkörnigen, aber weissesten Sorten (*albissimi*)

1) Das Aufsammeln des Gummi erfolgt durch die Kriegsgefangenen der Wanderstämme, welche die Gummibezirke beherrschen. Die gummisammelnden Stämme bringen ihre Waare an im Einverständniss mit den Franzosen gewählte Stellen am Strome (*escales*), wo das Gummi gegen Baumwollenzeuge, Korallen- und Bernstein-schmuck, Waffen, Pulver u. s. w. eingetauscht wird. Eine sehr eingehende und anziehende Schilderung der Einsammlung des Senegalgummi gab Flückiger in der Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie. 1869. Nr. 6, 7 und 8. S. hierüber auch Cotton, l. c. p. 599 ff. Hier findet sich auch die Angabe, dass zwei Perioden der Einsammlung eingeführt sind: die *grande traite* von April bis Ende Juni, und die *petite traite* von December bis Februar. In der ersten Periode wird nicht nur die grösste Menge von Gummi gesammelt, es wird hierbei auch das schönste und reinste Product erhalten. Bei der kleinen Ernte wird nicht nur bedeutend weniger, sondern auch ein vielfach mit Erd- und Staubtheilchen verunreinigtes Gummi gewonnen.

2) Unter *gomme de Galam* findet man in der Regel das oben genannte Sammelproduct verzeichnet, welches aus Galam (Kadschaga) und den Nachbargebieten vom Oberlauf des Senegals kommt. Es scheint aber das Wort *Galamgummi* auch als Ausdruck für die geringen und schlechten Sorten des Senegalgummi zu gelten. Cotton, l. c. p. 600.

mum«) scheinen hauptsächlich aus Galamgummi ausgelesen zu werden. Es wird noch ein drittes Sammelproduct unterschieden: *Gomme friable*

(ou *Salabreda*, ou *Sadra beida*), welches sich aus zahlreichen kleinen Körnern und dünnen wurmförmigen Stücken zusammensetzt, welche relativ sehr spröde sind. Die wurmförmigen Stücke sind wenig gefärbt oder farblos, die Körner aber verschieden in der Farbe<sup>1)</sup>.

Die Hauptmasse bildet *bas du fleuve*, hierauf folgt *Galam*, zuletzt *Salabreda*.

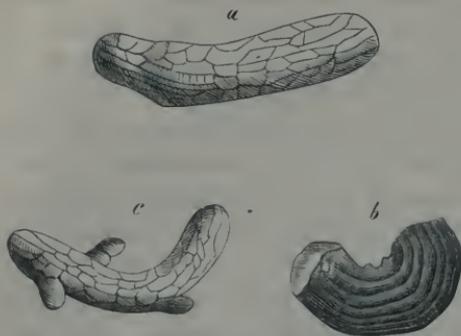


Fig. 16. Natürliche Grösse. Senegalgummi.  
a b wurmförmige Stücke. c astförmiges Stück.

Im Jahre 1896 wurden ausgeführt:

<i>bas du fleuve</i>	220 239	Säcke
<i>Galam</i>	44 481	„
<i>Salabreda</i>	1 146	„ <sup>2)</sup>

Die genannten Rohstoffe kommen zunächst in die Häfen St. Louis und Rufisque, in geringer Menge auch nach Freretown, und von da in den europäischen Handel, werden aber vorher einer Sortirung durch Auslese und Siebung unterworfen. Es geschieht dies im grossartigen Maassstabe durch die Société des Importateurs-Trieurs in Senegal selbst, besonders aber in Bordeaux. Schon in den Siebziger Jahren brachte dieselbe über 3 Mill. kg Gummi auf den Markt, welche Menge sich bis auf ca. 8 Mill. kg gesteigert hat, zeitweilige Rückfälle abgerechnet, welche ihren Grund in Missernten haben, wie gegenwärtig (April 1899)<sup>3)</sup>.

Durch diese Sortirung entstehen folgende Handlproducts: *Gomme blanche*. Dieses Gummi besteht aus fast farblosen oder nur wenig gefärbten Stücken, welche sich in Betreff des Aussehens den besten Sorten des arabischen Gummi gleichstellen lassen. Die einzelnen Stücke, von kugelig, halbkugelig oder elliptischer Gestalt, haben einen Durchmesser von 4—4, meist von ca. 2 cm. Seltener erscheinen darin stark verlängerte, schwach wurmförmig gekrümmte Stücke. Die Oberfläche ist mit netzförmig angeordneten Risslinien durchsetzt, zwischen welchen man mit der Loupe eine zarte Parallelstreifung erkennt. Die

1) Im deutschen Grosshandel (s. Gehe, Handelsberichte. Dresden) kennt man, abgesehen von den elegirten Sorten, von Senegalgummi nur »haut du fleuve« und »Galam«. Ersteres ist die bessere Sorte, welche auch höher im Preise steht.

2) Wördhoff und Schnabel, Zeitschrift für tropische Agricultur. Bd. I. p. 142.

3) S. hierüber Gehe's Handelsberichte. Dresden, April 1899.

rissige Oberfläche unterscheidet sich in der Regel scharf von der dichten, homogenen und auf frischem Bruche glänzenden Innenmasse der Körner (Fig. 17). Die genannten Eigenthümlichkeiten machen es möglich, diese Sorte von den besten Sorten des Nilgummi zu unterscheiden.

Als Untersorte dieses Productes ist das *gomme petite blanche* anzusehen, welches bis auf die Grösse — die Stücke halten bloss



Fig. 17. Natürliche Grösse. Ein Stück Senegalgummi, quer gebrochen. *a* Bruchfläche, glänzend, homogen. *b* rissige, das ganze Stück umkleidende Hülle.

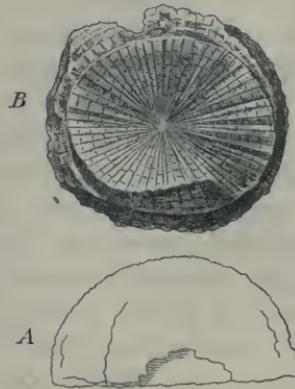


Fig. 18. Vergr.  $1\frac{1}{2}$ . Senegalgummi. *A* Umriss eines halbkugelförmigen Stückes. *B* dasselbe, um die radial und horizontal orientirten Sprunglinien auf der Oberfläche der flachen Seite des Stückes zu zeigen.

0,5 bis 1,5 cm im Durchmesser — in allen Eigenthümlichkeiten mit der beschriebenen Sorte übereinstimmt.

*Gomme blonde*. Die Farbe der Körner ist weingelb, mit einem Stich ins Röthliche. Die Stücke gleichen in der Grösse den Stücken der Sorte *g. blanche*, manchmal sind sie sogar noch grösser. Die Oberfläche ist fast stets warzig, mit der Loupe gesehen fein runzelig und gestreift. Sprunglinien sind nur spärlich zu finden.

*Gomme petite blonde* ist eine Untersorte, deren Körner sich von der genannten Sorte bloss durch die Grösse unterscheiden. Der Durchmesser der Stücke beträgt bloss 0,5—1,5 cm.

*Gomme vermicellée* besteht aus ast- und wurmförmigen Stücken von weisslicher oder blassgelblicher Farbe (Fig. 16).

Diesen drei schönsten und besten Sorten des Senegalgummi reihen sich folgende an.

*Gomme fabrique* stimmt nahe mit der Sorte *gomme blonde* überein, nur sind die Stücke dunkler und ungleicher in Form und Grösse.

*Gomme boules* setzt sich aus grossen kugeligen Stücken von Orangengrösse zusammen<sup>1)</sup>, welche in der Farbe zwischen *gomme*

<sup>1)</sup> Diese Sorte ist in den Schaufenstern der Pariser Apotheken häufig zu sehen.

*blanche* und *gomme blonde* stehen, und wohl künstlich geformt sein dürften.

Die mit dem Namen *Galam en sorte* bezeichnete Waare besteht aus ungleich grossen und ungleich gefärbten Stücken, welche mit wurmförmigen Körnern und Rindenstücken durchsetzt sind und der Sorte *blonde* im übrigen ziemlich nahe kommen.

Hieran reihen sich die Sorten: *Gomme du bas du fleuve en sorte* und *Salabreda en sorte*. Erstere Sorte setzt sich hauptsächlich aus dick-wurmförmigen, äusserlich gestreiften oder gerunzelten Stücken von weingelber Farbe zusammen, welche meist 4—3 cm lang, 0,5—0,8 cm dick und oft mit papierdünnen, braunen Rindenstückchen bedeckt sind. Die Sorte *Salabreda* ist die ungleichförmigste von allen aufgezählten Arten des Senegalgummi. Sie besteht aus dünnen, ast- und wurmförmigen Körnern von weisser bis topasgelber Farbe, welche reichlich mit höchst verschieden (weiss, gelb, orangeroth, roth in der Farbe des doppelchromsauren Kalis, bis braunschwarz) gefärbten Bruchstücken und kleinen Rindenstückchen gemengt sind. Die grosse Ungleichförmigkeit dieser Sorte lässt wohl annehmen, dass man es in dieser Gummisorte mit einem von verschiedenen Bäumen herrührenden Sammelproducte zu thun habe<sup>1)</sup>.

*Baquaques et marons*. Mit diesem Namen hat man die geringste Sorte des Senegalgummi belegt. Sie ist so stark mit Rinden und anderen Verunreinigungen gemengt, dass die Menge der gummiartigen Substanzen in dieser Sorte im Mittel nur 73 Proc. beträgt. Die Körner dieser Sorte sind in Form und Farbe (braunroth, braunschwarz, zinnberroth, selten grünlich) sehr verschieden. Diese Sorte hat einen süsslichen, karamelartigen Geschmack. Die Auflösung klebt relativ schwach<sup>2)</sup>.

Alle aufgezählten Sorten bestehen aus grosskörnigen Stücken. Die Bruchwaare wird durch weitere Siebung in folgende Sorten geschieden.

*Gomme gros grabeaux*. Die Körner haben einen Durchmesser von etwa 8 mm. Die wurmförmigen Stücke sind etwas länger.

*Gomme moyens grabeaux*. Körner gewöhnlich 5 mm im Durchmesser. Wurförmige Stücke meist länger.

*Gomme menus grabeaux*. Körner 2—3 mm im Durchmesser. Wurförmige Stücke fehlen.

*Gomme poussière grabeaux*. Homogener Gummistaub, dessen Körnchen gewöhnlich weniger als einen Millimeter messen.

1) In dem Catal. des Col. fr. u. s. w. p. 76 wird dieses Gummi als *gomme friable de Acacia albid*a angeführt.

2) Diese Sorte wird auch »marrons rôtis« genannt und scheint ein aus Gummistaub und Sägemehl durch Einwirkung von Wasser und erhöhter Temperatur hergestelltes Kunstproduct zu sein. S. hierüber Wiesner, Gummi und Harze.

Im deutschen und österreichischen Handel erscheint das Senegalgummi unsortirt (»natürel«) als »haut du fleuve« und »Galam« oder nach Grösse und Schönheit oder nach der Farbe sortirt als *electissimum electum* etc., und *albissimum*, *album*, oder auch als »blanche« und »rouge«<sup>1)</sup>.

Die Versendung des Senegalgummi erfolgte früher meist in Thierhäuten, jetzt vornehmlich in Jutesäcken. Jeder Sack hat ein Gewicht von 80—90 kg.

Der Handel mit Senegalgummi ist nicht so alt als der mit Nilgummi. Vom siebzehnten Jahrhundert an gewann er für Frankreich Bedeutung und nunmehr ist er für Europa von Wichtigkeit geworden. Der Aufschwung dieser Waare beginnt mit der rationellen Sortirung (»triage«), denn erst mit der Herstellung von bestimmten, durch Auslese gewonnenen Sorten ist dieses Gummi gegenüber den guten und besten Sorten des Nilgummi (Kordofan, Sennaar) concurrenzfähig geworden. Der für Frankreich so wichtig gewordene Industriezweig der »triage« wurde im Jahre 1832 von Adrien Doris père ins Leben gerufen.

### c) Deutsch-afrikanische Gummiarten.

Seit der deutschen Colonisation im tropischen und subtropischen Gebiete Afrikas (Deutsch-Ostafrika zwischen 1°—11° 44' südl. Br. und Deutsch-Südwestafrika zwischen 17° 20'—29° südl. Br.) werden bedeutende Anstrengungen gemacht, das in den genannten Ländern z. Th. massenhaft auftretende Gummi dem Handel, insbesondere dem deutschen, und der deutschen Industrie dienstbar zu machen. Hauptsächlich ist es Deutsch-Südwestafrika, nämlich Angra Pequena und das Namaland (Gross-Namaqualand<sup>2)</sup>), wo man die natürliche Gummiproduction rationell zu verwerthen bestrebt ist und sogar daran geht, was bisher in keinem der gummiproducirenden Länder geschehen ist, Gummiplantagen anzulegen<sup>3)</sup>. Aber auch in Deutsch-Ostafrika kommen Gummibäume vor (z. B. in Usambara die neu beschriebene *Acacia usambarensis*). Dieses Gummi wird von den Einheimischen, wie in vielen anderen gummi-

1) Preisliste von G. & R. Fritz, Wien, p. 74.

2) Klein-Namaqualand ist englisches Gebiet; auch dort wird Gummi für den europäischen Handel gesammelt.

3) S. hierüber hauptsächlich: Taubert in Engler-Prantl, Pflanzenfamilien. III, 3 (1894). p. 140. Taubert in Engler's Nutzpflanzen Ostafrikas. p. 425 ff. C. Hartwich, Bot. Centralbl. 1897. II, 2. p. 246. O. Warburg, Einige Bemerkungen zur südwestafrikanischen Gummifrage. Zeitschr. für tropische Agricultur. Bd. II (1898). p. 17 ff. Gessert, Gummiplantagen im Namalande. Ebenda. p. 14. Thoms, Gummi arabicum aus Angra Pequena. Ebenda. p. 15. K. Dietrich, Berichte der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft, VIII (1898). p. 87.

liefernden Ländern (z. B. im Senegalgebiete) gegessen, aber noch nicht für den Export gesammelt, wenn es auch nicht an Vorschlägen und dringenden Aufforderungen fehlt, auch dieses Gummi dem Handel dienstbar zu machen. Die Eingeborenen nennen dieses Gummi »magwende«.

Mehr als die Verschiedenheit im Aussehen sprechen die entgegengesetzten Urtheile über die Löslichkeitsverhältnisse, überhaupt über den Gebrauchswerth der bisher aus Deutsch-Ostafrika nach Deutschland gebrachten Gummiarten für die Abstammung dieser Producte von verschiedenen *Acacia*-Arten. Es wird angegeben, dass alle *Acacia*-Arten der genannten Gebiete Gebrauchsgummi liefern könnten (Taubert), aber es scheinen in Deutsch-Südwestafrika doch nur *Acacia horrida*, der Dornbaum, *A. Giraffae*, *A. erioloba* und *albida* das in den Handel gebrachte Sammelproduct zu liefern, und in Deutsch-Ostafrika *A. usambarensis* bezüglich späterer Verwendung ins Auge gefasst zu werden. Nach Warburg und Gessert liefert *A. horrida* ein gutes Gummi. Es ist auch der Baum, welcher von Gessert für die Gummipflanzungen im Nama-Lande empfohlen wurde.

*A. Giraffae*<sup>1)</sup> scheint nur geringes oder sogar unbrauchbares Gummi zu liefern. Wie Warburg hervorhebt, ist eine Aufhellung der botanischen Provenienz der deutsch-afrikanischen Gummiarten höchst erwünscht und dürfte nach seiner Ansicht zu wichtigen Resultaten führen.

Die Angaben über die Qualitäten des genannten deutschen Colonialproductes gehen weit auseinander. Hartwich hält das deutsch-afrikanische Gummi für sehr brauchbar, hingegen Würdehoff und Schnabel für unbrauchbar. Nach dem von der Deutschen Reichsdruckerei abgegebenen Gutachten ist es für die Zwecke dieses Etablissements nicht zu verwenden. Nach Hartwich ist dieses Gummi im Wasser vollkommen, nach Thoms nur theilweise löslich. Die Viscosität hat Hartwich grösser als die des arabischen und Senegalgummi gefunden. Die Farbe dieser Gummiarten geht von wasserhell durch röthlich ins Braune.

Weniger die Farbe (s. oben p. 54) als die verschiedene Löslichkeit spricht für eine verschiedene Abstammung der deutsch-afrikanischen Gummiarten. Es muss das Hauptaugenmerk der Colonisten darauf gelenkt werden, das Gummi von jenen Baumarten zu gewinnen, welche sich als die besten und zuverlässigsten Gummilieferanten erweisen. Es wird aber für die Zukunft dieser deutschen Colonialwaare von höchster Bedeutung sein, eine rationelle Sortirung des rohen Sammelproductes vorzunehmen, wie dies in Triest mit dem arabischen, in Bordeaux und in einigen algerischen Häfen mit dem Senegalgummi so erfolgreich geschieht.

1) Nach Schinz ist *Acacia erioloba* = *A. Giraffae*.

Was die Qualität des Gummi je nach der botanischen Provenienz anlangt, so bin ich nur in der Lage über das Gummi von zwei hierher gehörigen *Acacia*-Species nach eigenen Beobachtungen urtheilen zu können. Meine Wahrnehmungen beziehen sich auf das Gummi von *Acacia horrida* und *A. usambarensis*, welche beiden Gummiarten ich Herrn Professor A. Engler verdanke. Die erstere wurde in Deutsch-Südwestafrika von Marloth gesammelt. Die zumeist rundlichen Stücke hatten häufig eine feinstreifige bis flachwarzige, selten eine glatte, erst bei mikroskopischer Betrachtung streifig oder netzartig aussehende natürliche Oberfläche. Alle Stücke waren im frischen Bruche glasartig durchsichtig, brachen muschelrig und hatten eine blass weingelbe bis topasgelbe Farbe. Der Strich war weiss, desgleichen das pulverisirte Gummi. Es liess sich leicht pulvern. Dieses Gummi löste sich bis auf Spuren von Verunreinigungen vollständig im Wasser auf, im kalten fast im gleichen Maasse wie im warmen und heissen. In allen wesentlichen Eigenschaften stimmt dieses Gummi mit den guten Sorten des arabischen und Senegalgummi überein. — Das Gummi der *Acacia usambarensis* wurde von Holst in Deutsch-Ostafrika gesammelt. Die Stücke sind gleichfalls meist rundlich. Die Oberfläche ist glatt, wenig rissig, mit der Lupe betrachtet körnig-streifig. Frisch aufgebrochen sind die Stücke glasartig hell, brechen muschelrig und haben eine honigbraune Farbe. Der Strich ist fast weiss, desgleichen das Pulver. Dieses Gummi lässt sich leicht pulverisiren. Im Wasser ist es nur zum Theile löslich. Nach Behandlung mit Wasser bleibt reichlich eine bloss quellende, die Flüssigkeit wolkg trübende Masse zurück, welche sich nach und nach flockig absetzt. In meinen Proben betrug der unlösliche Rückstand ca. 6 Proc. Die Trennung der quellbaren Substanz von der gelösten geht nur sehr langsam von statten. Dieses Gummi ist mit Rücksicht auf die gegenwärtigen technischen Verwendungsarten dieses Rohstoffes nur als ein geringes Product anzusehen, und könnte nur dann mit Vortheil zu industriellen Zwecken benutzt werden, wenn es gelänge, auf einfachere Weise, als durch Filtriren<sup>1)</sup>, das lösliche von dem unlöslichen Gummi zu trennen.

#### d) Ostindisches Gummi.

Neben anderen Gummiarten (s. insbesondere unten bei Feronia-gummi) kommt auch Acaciengummi aus Indien in den europäischen Handel. Es sei vor allem bemerkt, dass ein grosser Theil des nordostafrikanischen Gummi mit indischen Schiffen nach Europa gelangt und manchmal als indisches Gummi bezeichnet wird.

1) Ueber die Schwierigkeit des Filtrirens der Gummilösung s. E. Valenta, Die Klebe- und Verdickungsmittel. Kassel 1884. p. 54.

Es wird aber auch Acaciengummi in Indien selbst gesammelt und nach Europa versendet. So giebt schon Waring<sup>1)</sup> an, dass in Vorderindien von *Acacia arabica* und von *A. Farnesiana* Gummi gesammelt wird. Bezüglich des Gummi der letzteren sagt der Autor, dass es zu medicinischen Zwecken diene und zur Bereitung von Malerfarben geschätzter sei, als arabisches Gummi, was nach den Beobachtungen, welche ich an dem Gummi von *Acacia Farnesiana* anzustellen Gelegenheit hatte, nicht wahrscheinlich ist. Nach Rideal<sup>2)</sup> sollen die aus Indien in den Handel gelangenden Gummiarten immer mehr und mehr an Bedeutung gewinnen. Ausser den genannten Acacien sollen auch *Acacia Catechu* und *ferruginea* Gummi liefern. Nach diesem Autor ist das in Indien als »Amrad« (= »Ghatti«) bezeichnete Gummi ein Gemenge verschiedener Acaciengummen. Als Ghatti oder Ghati wird auch das Gummi von *Anogeissus latifolia* (s. oben p. 81) bezeichnet<sup>3)</sup>. Im deutschen Handel erscheint ostindisches Gummi, aber nicht in grosser Menge; es ist billig, aber von geringem Werthe<sup>4)</sup>.

Ich habe verlässliches, von *Acacia Catechu* und *A. Farnesiana* stammendes Material zu untersuchen Gelegenheit gehabt, welches ich z. Th. Herrn Prof. A. Engler zu danken hatte, z. Th. selbst aus Indien mitbrachte. *A. Farnesiana* stammt aus Westindien, wird aber jetzt in den warmen Ländern allenthalben cultivirt<sup>5)</sup>. Das von Prof. Engler mir übersandte Gummi von *A. Farnesiana* stammt aus Costarica, das von *A. Catechu* wurde von Schweinfurth aus Faschoda mitgebracht. Das Gummi der ersteren bildet unregelmässige, rundliche, warzige Körner, auch tropfenartig aussehende Massen. Die natürliche Oberfläche der ersteren ist häufig dick streifig. Es besitzt eine weingelbe oder häufiger honigbraune Farbe und stimmt sonst in Bezug auf die Eigenschaften mit den geringen Gummisorten überein. Die Menge des unlöslichen, bloss quellbaren Gummi beträgt etwa 4 Proc. Eine sehr geringe Sorte bildet nach den von Schweinfurth und den von mir mitgebrachten Proben das Gummi von *Acacia Catechu*. Es hat allerdings auf frischem Bruche ein glasiges Aussehen, pulvert sich leicht, hat aber schon eine starke Färbung, weche von honiggelb ins honigbraune geht. Einzelne Körner sind roth gefärbt. Die natürliche Oberfläche der knolligen oder stalactitischen, auch thränenförmigen Stücke ist rissig-facetirt oder auch warzig. Es ist reich an bloss quellbarem, aber in Wasser unlöslichem

1) Pharmacopoeia of India. 1868. S. auch Prebble, Notes of East India Gums. Pharm. Journ. and Transact. XVIII (1888). p. 693.

2) Beckurts, Jahresbericht. 1892.

3) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia India. I (1890). p. 544.

4) Gehe, Handelsberichte. Dresden, April 1895.

5) Taubert in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien. III, 3. 1894. p. 112.

Gummi (5 Proc.) und gehört zu den geringsten Sorten von Acaciengummi.

Zu »Indian Gum arabic« wird auch das Gummi von *Feronia elephantum* (s. unten), von *Odina Wodier* (s. oben p. 79) und *Anogeissus latifolia* (s. p. 81) gerechnet.

### e) Australisches Gummi.

Diese Gummiart, im englischen Handel und in den Heimathländern Wattle gum genannt, besteht aus halbkugeligen oder stalactitischen Stücken mit einer flachen Seite, mit der die Stücke, die eine Länge bis zu 10 cm erreichen, den Rinden der Stammbäume anhafteten. An dieser flachen Seite liegen oft noch kleine Rindenstückchen, welche mit der Gummimasse innig verbunden sind. Durch genaue mikroskopische Vergleichung der Rindenstücke mit der Rinde von *Acacia pyrenantha Benth.* lässt sich erweisen, dass diese über das Innere von Neusüdwaales verbreitete Acacie<sup>1)</sup> die Stammpflanze des australischen Gummi ist<sup>2)</sup>.

Ausser *Acacia pyrenantha* (»golden wattle«), welche auch durch hohen Gerbstoffgehalt der Rinde ausgezeichnet ist und eine sehr wichtig gewordene Gerberrinde liefert, werden als gummiliefernde australische Arten noch angeführt: der Baum »Myall«, nämlich *A. homalophylla*, *A. mollissima* und *A. dealbata*<sup>3)</sup>. Auch die südaustralische *A. retinoides* soll Gummi liefern<sup>4)</sup>.

Das australische Gummi ist von rothbrauner Farbe, durchscheinend, im Innern ziemlich homogen. Die Oberfläche der Stücke ist glatt und von netzartig verbundenen Sprunglinien durchsetzt. Die frische Bruchfläche ist entweder gänzlich oder doch an einzelnen Stellen matt. Diese matten Partien zeigen häufig eine zarte Parallelstreifung. Die wässrige Lösung des australischen Gummi hat einen schwach süsslichen Geschmack. Trotz der dunkeln Farbe dieser Gummisorte zeichnet sie sich doch von den übrigen gefärbten Sorten des Acaciengummi vortheilhaft aus und zwar sowohl durch ihre leichte als vollständige Auflösung in Wasser. Australisches Gummi dreht in Lösung die Polarisationsebene nach links. Unter allen Acaciengummen liefert dasselbe die grösste Menge von Schleimsäure<sup>5)</sup>.

1) The London Journal of Botany. I. p. 351.

2) Wiesner, Gummi und Harze. p. 31.

3) Ferd. v. Mueller, Select Plants for industrial culture in Victoria. 1872.

4) Taubert, l. c. p. 410.

5) S. oben p. 64.

## f) Andere Acaciengummiarten.

Auch aus anderen, als den bisher angeführten Ländern kommt, allerdings in kleineren Mengen, Acaciengummi in den Handel, und es hat den Anschein, dass schliesslich überall, wo gummierzeugende Acacien in grösserer Menge auftreten, deren Gummi in den Handel gelangen wird. Die fortwährend sich steigernde Verwendung des sogenannten arabischen Gummi in der Industrie und die Unersetzbarkeit desselben durch künstlich dargestellte gummiähnliche Körper (z. B. Dextrin) lassen dies erwarten.

Seit langer Zeit kommt aus dem nordwestlichen Afrika, und zwar aus Marokko ein Gummi in den Handel, und wird von dem marokkanischen Hafen Mogador nach Europa gebracht. Dieses Gummi, marokkanisches Gummi oder Mogadorgummi genannt, stammt von *Acacia gummifera* und bildet meist dunkelgefärbte, süsslich schmeckende Körner, welche sich in Wasser unvollständig lösen. Der lösliche Antheil dreht die Polarisationssebene nach rechts. Unter allen bisher untersuchten Arten von arabischem Gummi (Acaciengummi) liefert das Mogadorgummi die geringste Menge von Schleimsäure. — Aus dem nordwestlichen Afrika kommt nach Pereira auch eine mindere Sorte von Gummi, dessen Körner wenig durchsichtig, gelbgrünlich sind und sich nicht vollständig in Wasser lösen<sup>1)</sup>.

Auch aus dem nördlichen Afrika kommt zeitweise ein kleines Quantum Gummi auf den europäischen Markt. Es wird in Tunis (Ebene von Thala) gesammelt. Das tunesische Gummi ist besserer Qualität als das marokkanische, was sich wohl dadurch erklärt, dass *Acacia horrida*, welche, wie wir gesehen haben, erfahrungsgemäss gutes Gummi liefert, die Stammpflanze dieser Gummiart ist. Dass aber gerade diese Baumart das tunesische Gummi liefert, wird von Doumet-Adanson mit Bestimmtheit angegeben<sup>2)</sup>.

Im westlichen, äquatorialen Gebiete Afrikas sind es Angola und Benguella, welche Gummi produciren und, freilich nur in geringer Menge, exportiren. In beiden Gebieten sammeln die Copalsucher nebenher auch Gummi, welches von *Acacia horrida*, *A. etbaica*, *A. crubescens* und *A. albida* abstammt<sup>3)</sup>. *A. horrida* liefert gutes, hingegen *A. albida* nach mehrfachen Angaben<sup>4)</sup> ein geringes Gummi. Auch *A. etbaica* und *erubescens* sollen ein Gummi von guter Qualität liefern<sup>5)</sup>. Die englische

1) Stohmann, l. c. p. 4942.

2) Note sur l'Acacia gommifère de la Tunisie. Repert. d. Pharm. 4874.

3) A. F. Moller, Gummiaciacien in Angola. Zeitschrift für tropische Landwirtschaft. Bd. II (1898), p. 428 ff.

4) A. F. Moller, l. c. p. 429.

5) A. F. Moller, l. c. p. 429.

Royal-Niger-Company bringt seit einigen Jahren 4—6000 Kisten Gummi nach Liverpool, welches aber in Qualität dem Senegalgummi nachsteht<sup>1)</sup>.

Das Acaciengummi erscheint gewöhnlich im Handel als Gummi arabicum, von welchem man die elegirten Sorten albissimum und album u. s. w., ferner electissimum, electum und ein minder reines, aus ungleichfarbigen Stücken zusammengesetztes Product als Gummi arabicum naturale unterscheidet. Doch wird es auch im Handel nach der Provenienz benannt, z. B. als Kordofangummi, Suakingummi, Gummi Senegalense<sup>2)</sup>, G. indicum, G. Ghatti<sup>3)</sup> u. s. w. Kleinkörnige Bruchwaare heisst Granisgummi.

Die Provenienz der elegirten Sorten des arabischen Gummi ist wohl nicht immer aus dem Namen, welchen man denselben beilegt, zu entnehmen. Nach Mittheilungen eines grossen Wiener Handlungshauses, welches die Triestiner Verhältnisse der Gummisortirung genau kennt, wird in Triest auch rohes (unsortirtes) Senegalgummi eingeführt, und zwar sowohl »bas du fleuve« als »Galam«, von welchen das erstere höher im Preise steht. Bei mittleren und geringeren kleinkörnigen Rohmaterialien kommt es vor, dass auch arabisches Gummi mit Senegalgummi gemengt wird. — Einer gefälligen Mittheilung der Dresdener-Firma Gehe & Comp. entnehme ich die Thatsache, dass unter dem Namen »Kordofangummi« jetzt häufig Senegalgummi, oder ein Gemenge von arabischem (nach meiner Ausdrucksweise »Nilgummi«) und Senegalgummi vorkommt. Mit Rücksicht auf ein genaues Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gummiarten ist zu betonen, wie wenig man sich bezüglich der Natur der Gummiarten auf die käuflichen Producte verlassen darf, und wie nothwendig es für diese Zwecke sein wird, Gummiarten zu gewinnen, deren botanische und geographische Provenienz sicher gestellt ist.

Da die gefärbten Varietäten des arabischen, des Senegalgummi und überhaupt der Acaciengummiarten wohl weisse Pulver, aber keine farblosen Lösungen geben, wie solche für industrielle Zwecke gewünscht werden, so hat man auf Mittel gedacht, das gefärbte Gummi zu entfärben. Es sind hierfür von Piciotto zwei Methoden in Vorschlag gebracht worden, von denen die eine in einer Bleichung der Gummilösung durch eine gesättigte wässerige Lösung von schwefliger Säure, die zweite darin besteht, dass man die Gummilösungen mit kleinen Mengen von Alaunlösungen mengt, und nach Ausfällung des Thonerdehydrats durch

1) Wördehoff und Schnabel, Ueber Senegalgummi. Zeitschrift für tropische Landwirtschaft. Bd. I (1897). p. 112.

2) Preisliste von Gehe & Comp. in Dresden. 1899.

3) Preisliste der Drogen-Grosshandlung von G. & R. Fritz in Wien. 1899.

Kalilauge, welches entfärbend auf das Gummi wirkt, die klare Lösung vom Niederschlage durch Abfiltriren trennt<sup>1)</sup>).

Verfälschungen des arabischen Gummi. Als solche werden angegeben: Versetzen der guten Sorten des arabischen Gummi mit geringen und mit Kirschgummi. Diese Verfälschungen lassen sich derzeit noch nicht mit Sicherheit nachweisen, da es Acaciengummen giebt, welche wie Kirschgummi quellbares Gummi hinterlassen.

Gepulvertes Gummi wird mit Stärke oder Mehl verfälscht<sup>2)</sup>. Diese Verfälschungen sind schon durch die Jodreaction nachweislich, da die Stärke als solche und die Stärkekörnchen des Mehls durch Jodlösung gebläut werden, eine Reaction, welche den löslichen Gummiarten nicht (wohl aber vielen Sorten von Traganth) zukommt.

Auch grobkörnig geformtes Dextrin wird zur Verfälschung des arabischen Gummi angewendet. Zur Nachweisung dieser Verfälschung hat Hager<sup>3)</sup> folgendes Verfahren angegeben. Kocht man reines Gummi mit einer Lösung von Molybdänsäure, so bleibt die Flüssigkeit farblos, während bei Gegenwart von Dextrin die Lösung mehr oder weniger tiefblau gefärbt wird. —

Die Unterscheidung der Sorten des arabischen Gummi ist bisher eine durchaus noch empirische. Wie verschieden der Gebrauchswerth der sortirten Producte dieser Waare ist, möge der Thatsache entnommen werden, dass derzeit das Preisverhältniss der besten zur geringsten Sorte sich wie 5 : 1 stellt<sup>4)</sup>. Mit dem Eindringen in die Chemie des arabischen Gummi, welche beispielsweise gelehrt hat, dass die chemische Beschaffenheit des Geddahgummi von der des Kordofangummi verschieden ist, wird die Unterscheidung der Sorten vielleicht später auf eine rationelle Basis gestellt werden. Einstweilen ist man auf äussere Kennzeichen angewiesen, besonders auf Farbe, Glanz und Klebkraft. Die Kennzeichen der guten und der geringen (neben Arabin bloss quellbares Gummi führenden) Sorten des Acaciengummi ist schon oben (p. 49 ff.) gebührend hervorgehoben worden.

Anwendung. Die reinsten und weissesten Sorten des Acaciengummi werden in der Liqueurfabrication, zu feinen Appreturen für Seidenwaaren und Spitzen, zur Darstellung feinsten Aquarellfarben, ferner in der Medicin; mindere Sorten als Klebmittel, in der Fabrication von Zündhölzchen, zu ordinären Appreturen, im Zeugdruck, im grossen Maassstabe zur Herstellung von Gummiwasser für die Bereitung von sogenannten Dampf-

1) Stohmann, l. c. p. 4948.

2) Stohmann, l. c. p. 4947.

3) Commentar zur ersten deutschen Pharmakopöe. II. p. 416. Vgl. über diese Probe Stohmann, l. c. p. 4947.

4) Preisliste von G. & R. Fritz, Wien, 4899. p. 74.

farben<sup>1)</sup> und zur Bereitung von Wasserfarben; die geringsten in der Tintebereitung angewendet. — Für technische Zwecke kommt gefärbtes arabisches Gummi im Handel vor. Zur Färbung dienen Curcumatinctur, Anilinblau, Fuchsin u. s. w.<sup>2)</sup>.

Geschichtliches über das arabische Gummi. Die neueren ägyptologischen Forschungen haben ausser Zweifel gestellt, dass Gummi in alten Aegypten zur Herstellung von Malerfarben benutzt wurde. Im Todtenbuche (165, 12) findet sich der Ausdruck mu-nu-qemi, d. i. Gummiiwasser, welches zum Malen verwendet wird<sup>3)</sup>. Unter den Producten des von ägyptischen Schiffen häufig besuchten Landes Punt spielt das Ānte eine grosse Rolle. Hierunter sind wohl verschiedene Gummiarten, Gummiharze und Harze zu verstehen; aber die Untersuchungen Krall's haben dargethan, dass das Ānte von Punt arabisches Gummi gewesen ist. Ueber das Land Punt ist viel gestritten worden, aber jede der Deutungen über seine Lage weist auf ein gummireiches Land. Anfangs betrachtete man die Somaliküste als das in ägyptischen Inschriften so häufig genannte Land Punt, später rechnete man hierzu auch die süd-arabische Küste. Nach den neuesten Forschungen ist Punt die Küste von Suakin gegen Massauah zu gewesen<sup>4)</sup>, also ein Küstenstrich mit gummireichem Hinterland. Die Nachrichten über Gummi aus Punt gehen zurück bis etwa ins sechzehnte Jahrhundert v. Chr. (Papyrus Ebers, Inschriften der Königin Katsopst).

Den alten Griechen war das arabische Gummi bekannt. Hippocrates wendete es zuerst medicinisch an, und kurz vorher (460 v. Chr.) nennt es Herodot (II, 86), u. a. als ein Ingrediens der Tinte. Bei Herodot erscheint zuerst das Wort *γομμη* für Gummi, von welchem Worte das moderne Wort Gummi (gomme, gum, goma, u. s. w.) abgeleitet wird, während das griechische Wort jetzt allgemein auf das im alten Aegypten gebräuchliche *komi* [k(o)mi] oder q(o)mi, zuletzt qny (kmy) zurückgeführt wird<sup>5)</sup>.

Gleich den alten Griechen war das arabische Gummi auch den alten Römern bekannt. Von arabischen Aerzten verwendet, lernte die Schule

1) Kick und Gintl, Techn. Wörterbuch. XI (1892). p. 267 ff.

2) Valenta, Klebe- und Verdickungsmittel. Cassel 1884. p. 54.

3) Nach gefälliger Mittheilung des Herrn Prof. Reinisch. Dass von ägyptischen Malern das Gummi zur Herstellung von Farben Benutzung fand, berichtet Ebers, Aegypten und die fünf Bücher Mosis. p. 291.

4) J. Krall, Studien zur Geschichte des alten Aegypten. IV. Das Land Punt. Wien 1890 (Sitzungsberichte der kais. Akad. d. Wissenschaften).

5) Nach Reinisch ist das griechische *γομμη* auf das koptische *κομη* und dieses auf das ägyptische *qema* zurückzuführen. Das letztere ist aber auch in Aegypten ein Fremdwort gewesen und stammt aus der Sprache jenes Landes, aus welchem die Aegypter das Gummi bezogen.

von Salerno das Gummi als Arzneistoff kennen. Es fand aber medicinisch nur wenig Verwendung und auch technisch wurde es im Mittelalter nur in geringem Maasse benutzt. Seit Ende des achtzehnten Jahrhunderts wird es industriell in einer sich fortwährend steigernden Menge gebraucht. Das Senegalgummi ist wahrscheinlich im vierzehnten Jahrhundert in Europa bekannt geworden, kam aber erst im siebzehnten Jahrhundert in Frankreich zu grösserer Anwendung. Bedeutung für den Welthandel erlangte es erst seit den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts (s. oben p. 95) und scheint, worauf schon oben mehrfach hingedeutet wurde, nunmehr schon das arabische Gummi zu überflügeln. Der steigende Bedarf an löslichem Gummi hat andere Gummiarten in Aufschwung gebracht, so für England die australischen und die ostindischen Gummiarten, und seit der deutsch-afrikanischen Colonisation ist man bestrebt, den Gummiarten von Deutsch-Ostafrika und Deutsch-Südwestafrika in den deutschen Handel Eingang zu verschaffen.

## 2) Feroniagummi.

Echtes ostindisches Gummi stammt von der zu den Aurantiaceen gehörigen, in Vorder- und Hinterindien (Birma), auf Ceylon und Java vorkommenden *Feronia elephantum*. Diese ausgezeichnete Gummisorte wird nicht nur in Indien stark angewendet, sondern erscheint auch als ostindisches Gummi auf dem Londoner Markte.

Das Feroniagummi unterscheidet sich nicht nur durch die Grösse der natürlichen Stücke, sondern auch durch den ausserordentlich lebhaften Glanz von den Sorten des Acaciengummi. Es bildet grosse, unregelmässige Klumpen mit höckeriger Oberfläche. Die Bruchstücke haben häufig noch eine Länge von 3—7 cm. Die meisten Stücke sind durchsichtig und topasfarbig. Manche Stücke sind trübe und dann honiggelb bis braun und fettglänzend bis matt. Dieses Gummi ist ähnlich den besten Sorten des arabischen Gummi reichlich von tiefen Klüften durchsetzt. Es ist etwas weicher als arabisches Gummi. Irisirende Stücke finden sich häufig vor. Von den besten Sorten des Acaciengummi unterscheidet es sich dadurch, dass seine Lösungen die Polarisationsebene nach rechts drehen<sup>1)</sup>. Die Dichte ist zur Charakterisirung nicht zu benutzen, da die Menge der in dieser Gummiart eingeschlossenen Luft sehr variabel ist. Das Feroniagummi löst sich leicht und vollständig in Wasser auf, und giebt stark klebende Lösungen. Gleich dem arabischen Gummi löst sich auch das Feroniagummi in wässriger Chloralhydratlösung nach einigen Tagen auf.

1) Flückiger, Gummi und Bdellium vom Senegal. Schweizerische Zeitschrift für Pharmacie. 1869. Nr. 6, 7 und 8.

Der Wassergehalt des lufttrockenen Gummi beträgt 12,63 Proc. Es giebt 5,12 Proc. Asche.

Das Feroniagummi findet die gleiche Anwendung wie gute und mittlere Sorten von arabischem Gummi. Zur Herstellung von Wasserfarben soll nach dem Urtheile des bekannten englischen Miniaturmalers Mr. Smart dieses Gummi allen übrigen Gummiarten vorzuziehen sein<sup>1)</sup>. Es kommt seit längerer Zeit schon im englischen Handel vor<sup>2)</sup> und ist billiger als arabisches Gummi.

### 3) Anacardiumgummi.

Diese Gummiart (Cashawagummi, *gomme d'acajou*, Acajougummi) wird auf Martinique, Guadeloupe und in Brasilien gesammelt, und rührt von dem in Westindien und Südamerika häufig vorkommenden Baume *Anacardium occidentale* her<sup>3)</sup>. Sowohl im physikalischen als chemischen Verhalten steht diese Gummiart dem Acaciengummi am nächsten. Es bildet entweder unregelmässige, knollige, auch rundliche Massen, oder von Querrissen durchsetzte stalactitische Massen (Fig. 49). Auch Thränen finden sich in der Waare vor. Die Oberfläche erscheint dem freien Auge glatt. Die Farbe dieses Gummi ist topasgelb bis braunröthlich. Das Pulver ist weiss bis blassgelbröthlich. Es bricht glasig und glänzt auf frischer Bruchfläche lebhaft. Es ist weicher als arabisches Gummi und weniger durchsichtig als dieses. Die Lösung des Anacardiumgummi dreht die Polarisationsebene nach links. Im Polarisationsmikroskop verhält es sich gleich dem Acaciengummi.

Der gummöse Bestandtheil dieser Gummiart löst sich fast völlig in Wasser zu einer gelblichen, stark klebenden Flüssigkeit. In 60procentiger Chloralhydratlösung löst es sich nach einigen Tagen bis auf eine am Grunde verbleibende wolkige Schichte vollkommen auf. In der Auflösung des natürlichen Gummi schwimmen kleine braunrothe Schuppen, nämlich Reste des Rindengewebes, ferner kleine Flöckchen, wahrscheinlich Bassorin. Das in Wasser lösliche Gummi besteht aus Arabin und Dextrin und führt nach



Fig. 19. Natürliche Grösse. Stalactitische Form des Gummi von *Anacardium occidentale*. a, a Bruchfläche, senkrecht zur Richtung der stengelartigen Stücke.

1) Roxburgh, Plants of the coast of Coromandel. T. II. p. 22.

2) Morgan's British Tread Journ. Febr. 1868.

3) Wird auch auf Java gesammelt und als Klebmittel verwendet. Der Baum heisst dort Djambu monjet: Junghuhn, Java. I. p. 172.

Ludwig<sup>1)</sup> 1,5 Proc. Zucker. Das Gummi enthält 17,29 Proc. Wasser und liefert 1,22 Proc. Asche.

Das Anacardiumgummi ist mit mittleren und geringeren Sorten von arabischem und Senegalgummi gleichwerthig.

#### 4) Mesquitegummi.

Zahlreiche *Prosopis*-Arten (s. p. 77), welche in den südlichen Theilen der Vereinigten Staaten, in Mexiko und in Südamerika vorkommen, liefern ein Gummi, welches in seinen Eigenschaften dem arabischen Gummi sich anreicht. Der sehr verschiedenen Abstammung entsprechend sind seine Qualitäten durchaus nicht gleich. Es erscheint im Handel unter dem Namen Mesquite- (oder Mezquite-, Misquit-, Miquit-) Gummi; aber auch noch unter mehreren anderen Namen. So ist das Sonoragummi (aus Sonora in Mexiko kommend), das »Goma de cujé yaque« (in Venezuela, Provinz Barcelona gesammelt)<sup>2)</sup> *Prosopis*-Gummi.

Diese beachtenswerthe Gummiart ist zuerst von Morfit<sup>3)</sup> genau untersucht und beschrieben worden.

Nach Flückiger<sup>4)</sup> wird dieses Gummi hauptsächlich in dem weiten Gebiete von Texas bis zum californischen Golfe gesammelt und steht in den Vereinigten Staaten wie die geringen oder mittleren Sorten des arabischen Gummi in Verwendung.

Es wird angegeben, dass das Mesquitegummi 85 Proc. Arabin enthalte und sich im Wasser vollkommen löse<sup>5)</sup>. Die von mir untersuchten Arten von *Prosopis*-Gummi hinterliessen zumeist quellbares, in Wasser nicht lösliches Gummi (3—14 Proc.). Eine von mir untersuchte Sorte, angeblich von *Prosopis juliflora* abstammend, war bis auf Spuren vollkommen im Wasser löslich und zeigte sonst noch eine Eigenschaft, welche nur bei den guten Sorten des arabischen Gummi zu finden ist: sie löste sich vollständig (bis auf fremde Beimengungen) in (60 procentigem) Chloralhydrat auf.

Eine Sorte von Mesquitegummi aus Mexico, welche sicher von *Prosopis juliflora* herrührte (ich erhielt dieselbe vom Berliner Botan. Museum), besteht aus gelblichen und bräunlichen, auch graulich gefärbten Körnern, ist glasartig im Aussehen, bricht muschelrig und hat überhaupt das Aussehen einer geringen oder mittleren Sorte von arabischem Gummi. Dieselbe enthält 11,4 Proc. bloss quellbares, im übrigen lösliches Gummi.

1) Arch. d. Pharm. LXXXII. p. 44.

2) A. Ernst, Expos. nacional. Caracas. 1886. p. 258.

3) Stohmann, l. c. (1894). p. 1912.

4) Pharmakognosie. 3. Aufl. (1892). p. 43.

5) Valenta, Die Kleb- und Verdickungsmittel. Cassel 1884. p. 54.

Merkwürdigerweise war auch dieses Gummi in wässrigem (60 procentigem) Chloralhydrat bis auf fremde Beimengungen (Rindentheilchen u. dgl.) löslich, während sonst Gummiarten, welche z. Th. quellbares (in Wasser unlösliches) Gummi enthalten, selbst nach mehrtägiger Einwirkung von Chloralhydrat der genannten Concentration einen stark gequollenen Rest zurücklassen.

Die chemische Beschaffenheit des Mesquitegummi ist noch sehr ungenügend erforscht<sup>1)</sup>.

Im europäischen Handel ist dieses Gummi noch fast unbekannt. Sowohl Valenta als Stohmann sprechen die Ansicht aus, dass dieses Gummi wahrscheinlich bald einen bedeutenden und gesuchten Handelsartikel bilden werde.

### 5) Prunoideengummi.

(Amygdaleengummi, Kirschgummi, gummi nostras, gomme du pays, cherry gum).

Diese Waare, obgleich aus den gummiartigen Ausscheidungen der verschiedenen Steinobstarten (Kirsch-, Pflaumen-, Aprikosen- und Mandelbäumen) bestehend, wird gewöhnlich Kirschgummi genannt. Dieser früher oft benutzte Pflanzenstoff war eine Zeit hindurch aus dem deutschen Handel verschwunden, während er sich im französischen Handel fortwährend erhielt. Es wird aber jetzt wieder in der deutschen und österreichischen Industrie verschieden, beispielsweise im Kattundruck<sup>2)</sup>, verwendet.

Es liefern nicht nur die in Mitteleuropa vorkommenden Steinobstarten, sondern auch aussereuropäische Prunoideen (Amygdaleen) sog. »Kirschgummi«. So wird nach Schindler<sup>3)</sup> in den Wüstengebieten Persiens und Palästinas Gummi von dort wildwachsenden Mandelarten (*Amygdalus leiocladus* und anderen Species) gesammelt. Dieses Gummi heisst dort Djedk-i-Ardjin und wird in Kerman



Fig. 20. 1.  $\frac{3}{4}$  natürl. Grösse. Steinkerne, welche in einem vorderasiatischen Amygdaleengummi eingebettet gefunden wurden. 2.  $\frac{3}{4}$  natürl. Grösse. Steinkern von *Amygdalus spartioides*. 3. Vergr. 230. Querschnitt durch einen Steinkern aus dem genannten Gummi. (Nach Camill Hoffmeister.)

1) A. W. Miller, Mezquitegum. Pharm. Journ. and Transact. 1876. p. 943. Flückiger, Botan. Jahresber. 1878. II. p. 1433.

2) Camill Hoffmeister, Ueber ein Amygdalusgummi. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. XVI (1898). p. 239.

3) Reisen im südlichen Persien. Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. 1884.

verkauft. Im Hariatdistracte (Afghanistan) fliesst Gummi reichlich aus Pflaumen- und Aprikosenbäumen aus, wird von den Eingeborenen, wie

so viele andere Gummiarten, gegessen<sup>1)</sup> und kommt auch in den Handel<sup>2)</sup>.

Ein derartiges, in den böhmischen Industriebezirken praktisch verwendetes Gummi unbekannter Provenienz wurde von Cam. Hoffmeister (l. c.) genau untersucht. Es unterschied sich nicht vom gewöhnlichen Kirschgummi. Es bildete unregelmässig geformte, verschieden grosse Stücke, welche theils farblos waren, theils gefärbt in verschiedenen Abstufungen bis tief dunkelbraun. Es enthielt neben anhaftenden Jutefasern (vom Verpackungsmateriale herrührend) verschiedene vegetabilische Verunreinigungen (Zweigfragmente und Steinkerne), welche dazu dienten, die Stammpflanze dieser Gummiart zu erui- ren. Die morphologischen und anatomischen Verhältnisse der genannten vegetabilischen Einschlüsse (s. Fig. 20 u. 21) liessen darauf schliessen, dass dieselben von einer armlaubigen, spartioiden Mandelart, und zwar von *Amygdalus spartioides* herrühren, von welcher Pflanze, wie kaum zu bezweifeln ist, die genannte Gummiart abstammt. Diese und nahe verwandte Prunoideengummiarten dienen auch zur Verfälschung des Traganth's (s. unten bei Traganth). — In Indien liefert *Prunus puddum* ein ordinäres »cherry gum« (Cooke, l. c. p. 23).

Nach Wigand<sup>3)</sup> entsteht dieses Gummi sowohl im Holzkörper als in der Rinde der genannten Bäume. Vorwiegend wird es nach diesem Forscher in der Rinde, und zwar durch

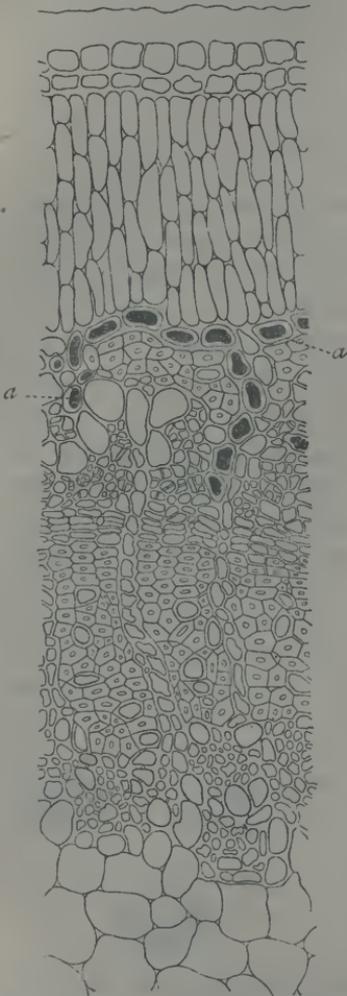


Fig. 21. Vergr. 340. Querschnitt durch ein in einem vorderasiatischen Amygdaleengummi gefundenes Zweigstückchen. a braune, sich mit Vanillin-Salzsäure roth, mit Eisenchlorid schwarz färbende Inhaltsmasse. (Nach

Camill Hoffmeister.)

wiegend wird es nach diesem Forscher in der Rinde, und zwar durch

1) Aitchison, Zeitschrift des österr. Apothekervereins. 4884. p. 29.

2) The Chimist and Drugist, 4880.

3) Desorganisation der Pflanzenzelle. Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Bot. III (1863). p. 448 ff.

Desorganisation der Zellhäute in jener Partie gebildet, die er als Hornprosenchym bezeichnet.

Spätere von Tschirch<sup>1)</sup> ausgeführte Untersuchungen haben die Angaben Wigand's im Wesentlichen bestätigt und haben weiter gelehrt, dass im Holze der Steinobstbäume abnorm gebaute Gewebsmassen

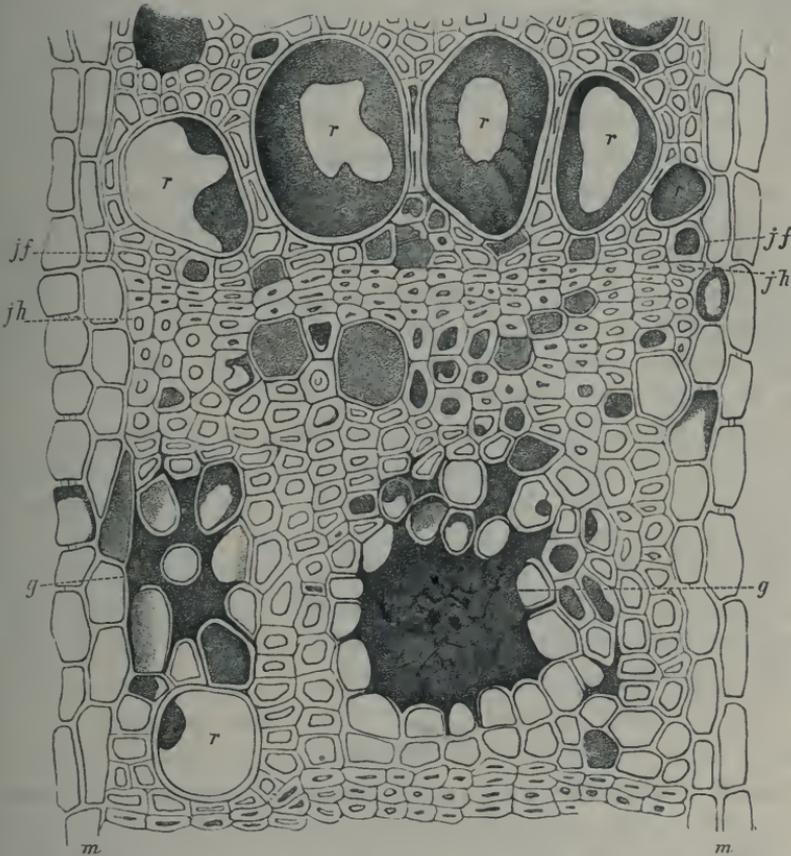


Fig. 22. Vergr. 300. Gummibildung im Kirschholz. *g* lysigene Gummidrusen. *r* mehr oder weniger mit Gummi erfüllte Gefäße. *m* Markstrahlen. *jf* Jahresring, Frühjahrholz. *jh* Jahresring, Herbstholz. (Nach Tschirch)

zu Gummi umgewandelt werden, während in der Rinde das normale Gewebe der Gummimetamorphose verfällt. Beim Aufquellen nach Regen durchbrechen die Gummimassen das Periderm, welches an der Gummibildung nicht Theil nimmt.

Die Körner dieses Gummi haben halbkugelige oder nierenförmige Gestalt und messen oft mehrere Centimeter im Durchmesser. Die Ober-

<sup>1)</sup> Angewandte Pflanzenanatomie. Bd. I. p. 240 ff.

fläche der Stücke ist glatt, oder von klaffenden Rissen durchsetzt. Sprünge treten nicht oder nur spärlich auf. Die äusseren Partien der Körner erscheinen trübe, die inneren klar. Die Bruchflächen sind muschelrig und stark glänzend. Die Farbe liegt zwischen blaugelblich und braun, oft mit einem Stich ins Tiefrothe. Durch Alkalien nimmt der Farbstoff eine braune, mit Salzsäure eine rothviolette Farbe an. Pflaumengummi ist gewöhnlich licht, Kirschgummi dunkel gefärbt. Das von Hoffmeister beschriebene Gummi zeigte alle Abstufungen von Farblosigkeit bis zu dunkelbraun. Das Kirschgummi ist mehr zähe als spröde und lässt sich deshalb nicht so leicht pulvern wie gutes Acaciengummi; es schmeckt manchmal süsslich, wenn darin Zucker, oder zusammenziehend, wenn Gerbstoff vorkommt; stets ist jedoch der Geschmack vorwiegend fade, gummiartig. Im Wasser löst sich dieses Gummi nie vollständig auf, sondern lässt stets eine relativ stark gefärbte Gallerte zurück. Nach mehrtägiger Einwirkung von 60 procentiger, wässriger Chloralhydratlösung giebt es eine klare Lösung, hinterlässt aber eine klare, relativ stark gefärbte Gallerte. Im Polarisationsmikroskop erscheint dieses Gummi doppelbrechend (s. oben p. 56).

Das Kirschgummi im weiteren Sinne führt im lufttrocknen Zustande 13—14 Proc. Wasser und giebt 2—3,5 Proc. Asche. Es besteht aus Cerasin und Arabin<sup>1)</sup>. Meist führt es, nach den Untersuchungen von Ludwig<sup>2)</sup>, auch Krümmelzucker und Gerbsäure. Die Menge des Arabin scheint im Gummi der Pfirsich- und Mandelbäume sehr beträchtlich zu sein, da sich diese beiden letztgenannten Gummiarten fast ganz in Wasser auflösen. Das Gummi der Kirschbäume führt nach Schmidt<sup>3)</sup> 52,4 Proc. Arabin und 34,9 Proc. Cerasin.

## 6) Traganth.

(Gummi *Tragacantha*, *Tragacantha*, Gomme *Adragante*, *Tragacanth*).

Diese Gummiart stammt von strauchigen *Astragalus*-Arten, welche in Griechenland und in Vorderasien wildwachsend vorkommen. Der griechische Traganth stammt von *Astragalus cylleneus*, welcher nach Heldreich<sup>4)</sup> bei Vostizza und Patras, ferner im nördlichen Peloponnes, besonders auf dem Boïdias (dem Panachaikon der Alten), auf dem Taygetos und Phteri vorkommt. Seit Langem ist die im nordwestlichen Persien und Kleinasien auftretende Art *Astragalus verus* als Traganthpflanze bekannt. Es liefern aber zweifellos noch zahlreiche

1) In dem oben (p. 58) angegebenen Sinne.

2) Archiv der Pharm. Bd. LXXXII. p. 453.

3) Ann. Pharm. LI. p. 29.

4) Theodor von Heldreich, Die Nutzpflanzen Griechenlands. Athen 1862. p. 74.

andere Species dieser Gattung in Vorderasien diese besonders in neuerer Zeit industriell stark begehrte Waare. So nach Aitchison<sup>1)</sup> *Astragalus heratensis* und eine dem *Astragalus strobiliferus* nahe-stehende Art im Hariundthale und in den Gebirgen Khorasans. Nach Haussknecht<sup>2)</sup> wird in Vorderasien von folgenden *Astragalus*-Arten diese Gummiart abgenommen: *A. adscendens*, in den südwestlichen Gebirgsgegenden Persiens, in Höhen bis 3000 m, *A. brachycalyx*, im persischen Theile Kurdistan, im Lasistan 1300 bis 2600 m, *A. gummi-fer*, vom Libanon an durch die centralen Gebirge Kleinasiens um Kaisarih bis nach Armenien und im nördlichen Gebiete des Euphrat und Tigris; *A. kurdius*, in der Gegend von Aintab, zwischen Marosch und Aleppo; *A. leiocladus*, im mittleren und westlichen Persien, bei Isfahan und Hamadan; *A. microcephalus*, zugleich mit *A. gummi-fer*, überdies im südwestlichen Theile Kleinasiens; *A. pycnocladus*, welche von Haussknecht entdeckte Species sehr reichlich Traganth in den Gebirgen des westlichen Persiens liefert; endlich *A. stromatodes* in Nordsyrien, welche zwischen Marosch und Aleppo als Traganthpflanze dient.‡

Sehr viel Traganth kommt aus den Bergen des persischen Kurdistan, Khärähan und Taläkan, aus den Gebirgen zwischen Kaschan und Isfahan. Das Sammelproduct wird nach den Häfen des persischen Golfs gebracht<sup>3)</sup>. Beträchtliche Mengen von Traganth werden um Feridun, zwischen Chan-i-Sur und Deh-i-Dawaï gewonnen und nach dem Stapelplatze Pariz gebracht<sup>4)</sup>. Aber noch an vielen anderen Orten wird diese Waare gesammelt. Im Allgemeinen gesagt, wird in den Gebirgen von Klein-asien, Syrien, Kurdistan, Armenien, Persien, endlich des nördlichen Morea — hier, wie schon gesagt, von *Astragalus cylleneus* (und nicht, wie früher oft angegeben wurde, von *A. creticus*) — Traganth gesammelt. Die besten Traganthsorten (Blättertraganthe) werden bei Kaisarih, Jabolotsch und Buldur (im Elajet Konia, Kleinasiens) gesammelt.

Der Traganth fließt freiwillig aus den Stämmen aus, reichlich nach Verletzungen, welche vielfach durch Weidevieh hervorgerufen werden. In manchen Gegenden bereitet man eine reichlichere Ernte des Traganths vor, indem man Einschnitte in die Stämmchen macht. Es geschieht

1) Pharm. Journ. and Transact. XVII (1886). p. 467.

2) Briefliche Mittheilungen Haussknecht's an Flückiger. Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 47. Siehe auch Kiepert, Haussknecht's Routen im Orient. Berlin 1882.

3) Handelsverhältnisse Persiens, im 77. Ergänzungshefte zu Petermann's Mittheilungen (1885).

4) Schindler, Reise im nördlichen Persien. Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde. Berlin 1884.

dies nach Maltass besonders in Kleinasien<sup>1</sup>). Die Form der Wunde ist maassgebend für die Gestalt der Traganthstücke, welche von den Stämmen durch Abbrechen gewonnen werden. Aus engen, langgestreckten Wunden (Schnittwunden) tritt der Blättertraganth, aus punktförmigen Verletzungen (Stichwunden) der

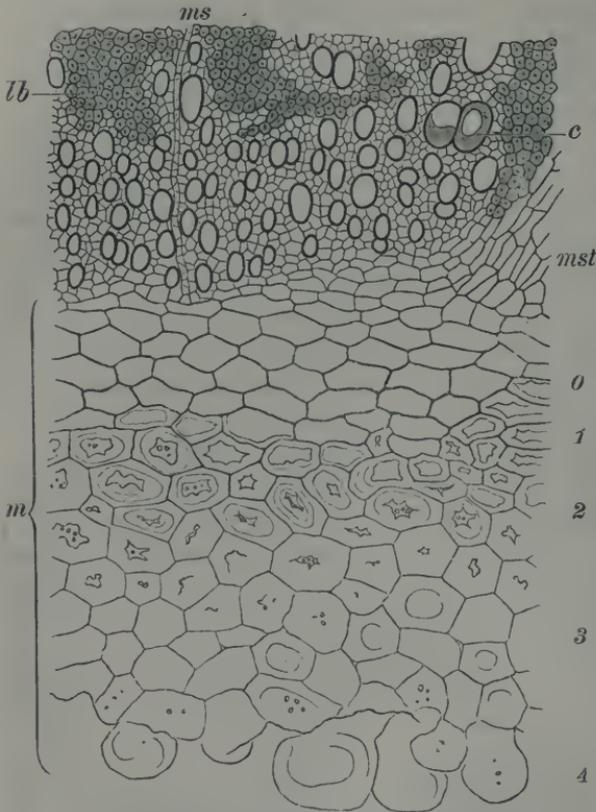


Fig. 23. Querschnitt durch das Mark und den inneren Theil des Holzkörpers von *Astragalus gummifer*, im Mark (*m*): 0, 1, 2, 3, 4 die successiven Stadien der Verschleimung zeigend. *mst* Hauptmarkstrahl. *ms* Markstrahl. *tb* Libriform. *c* Gefässe mit Gummitropfen. (Nach Tschirch.)

der Witterung abhängig, welche während der Zeit der Eintrocknung herrscht. Bei trockenem, windstillem Wetter fällt die Waare am schönsten aus und ist in 3—4 Tagen reif zur Ernte geworden.

Das Sammelproduct muss einer Sortirung unterworfen werden. Am rationellsten und im grossartigsten Maassstabe erfolgt dieselbe in Smyrna, wo der grösste Theil der guten kleinasiatischen Waare sortirt wird<sup>2</sup>).

1) Cannstatt's Jahresberichte. 1855. Spätere Angaben s. Hanbury und Flückiger, Pharmacographia. London 1874.

2) v. Scherzer, Archiv der Pharmacie. Bd. CCV (1874).

Fadentraganth hervor. Aus unregelmässigen weiten Rindenverletzungen quillt der runde oder knollenförmige Massen bildende, gewöhnlich gefärbte und deshalb weniger geschätzte gemeine Traganth hervor.

Der Traganth tritt als eine schleimige Masse aus den Stämmen und Aesten hervor, welche Masse in ein paar Tagen vollkommen erhärtet und dann eingesammelt wird. Die Qualität der Waare ist nicht nur von der Stammpflanze, sondern auch von

In welchen Organen und welchen Theilen der letzteren der Traganth entsteht, ist seit Längem bekannt<sup>1)</sup>.

Lange hielt man den Traganth, wie alle Gummiarten, für eine structurlose Masse. Kützing<sup>2)</sup> war der erste, welcher Strukturverhältnisse am Traganth auffand, die dieser Beobachter aber irrig, nämlich als Zellen eines Pilzes deutete. H. v. Mohl<sup>3)</sup> hat Kützing's Beobachtung, dass der Traganth einen gewebeartigen Bau nachweisen lasse, bestätigt, aber zudem den wichtigen Nachweis geliefert, dass diese Gummiart durch chemische Metamorphose aus den Cellulosewänden des Markes und der Markstrahlen der Stammpflanzen entsteht. Da die morphologischen Verhältnisse des Mark- und Markstrahlengewebes verschiedener *Astragalus*-Arten von einander differiren, und in den Traganthsorten die Strukturverhältnisse der

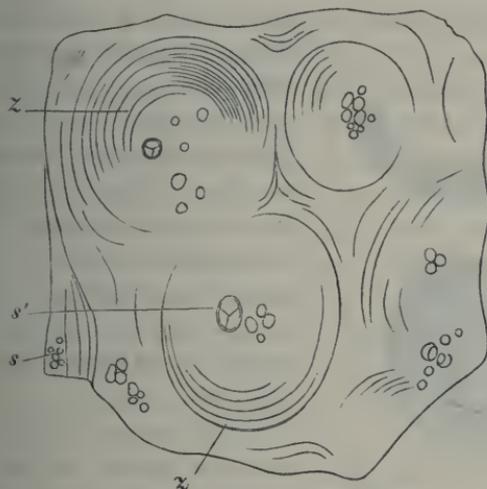


Fig. 24. Vergr. 350. Längsschnitt durch einen Blättertraganth von Smyrna. *s* einfache, *s'* zusammengesetzte Stärkekörnchen. *z z* Zellwandreste.

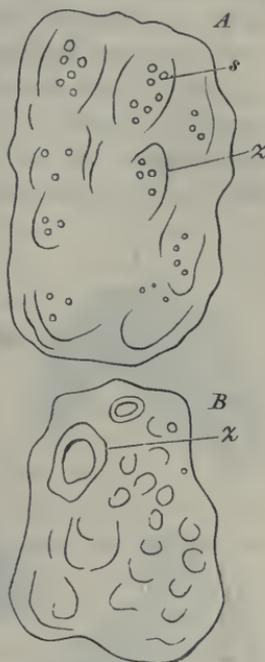


Fig. 25. Vergr. 200. A syrischer Traganth. B Kuteragummi. *s* Stärkekörnchen. *z z* Zellmembranreste. (Nach Wigand.)

Stammpflanzen mehr oder weniger deutlich wiederzufinden sind, so ist begreiflich, dass man jene Traganthsorten auf mikroskopischem Wege

1) Flückiger (Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 49) hat eine Stelle in Tournefort (Relation d'un voyage du Levant. I, 1748, 24) aufgefunden, aus welcher hervorgeht, dass dieser grosse Botaniker bei seinen Studien über das Auftreten des Traganths am Ida auf Kreta den Sitz der Bildung dieses Stoffes in *Astragalus creticus* bereits richtig erkannt und bildlich dargestellt hat.

2) Philosophische Botanik. I. p. 203.

3) Botanische Zeitung. 1857. p. 32 ff.

auseinander zu halten versucht, welche von verschiedenen *Astragalus*-Arten abstammen, was Wigand (l. c.) zuerst unternommen hat. Allein bei der grossen Anzahl von *Astragalus*-Arten, welche nach neueren Untersuchungen Traganth für den Handel liefern, ist leicht einzusehen, dass Wigand's Plan praktisch nicht auszuführen ist. Allerdings lässt sich syrischer Traganth vom Kuteragummi mikroskopisch unterscheiden (s. Fig. 25); aber dazu reichen auch schon die makroskopischen Kennzeichen aus. Nur wenn die Bruchstücke sehr klein sind, so dass die zuletzt genannten Kennzeichen nicht mehr anwendbar sind, kann die mikroskopische Untersuchung herangezogen werden, welche aber kaum weiter als zu einer Unterscheidung der feinen Traganthsorten vom Kuteragummi oder zur Auffindung fremder Beimischungen reicht.

Die Gestalt der natürlichen Traganthstücke wurde schon erörtert; je nach der Form der Rindenöffnungen ist dieselbe blätter-, fadenförmig oder klumpig. Es ist hier nur noch zu bemerken, dass die faden- oder auch wurmförmigen Stücke (*Tragacantha vermicularis*\*) häufig schrauben-

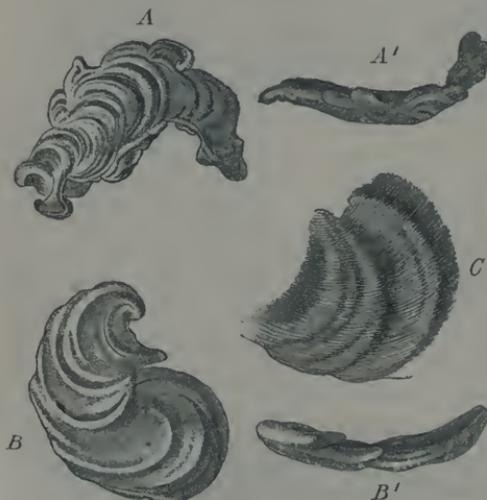


Fig. 26. Blättertraganth. A, B Flächenansichten. A', B' Seitenansichten. Natürliche Grösse. C Flächenansicht bei zweimaliger Vergrösserung, um die auf die Zonenrichtung beiläufig senkrecht verlaufende Streifung zu veranschaulichen.

förmig gewunden und, wenn sehr dünn, sogar gekräuselt sind. Bei geringeren Sorten Traganth (syrischer) kommt es nicht selten vor, dass die, zumeist gelblichen bis bräunlichen natürlichen Stücke traubenförmige oder sogar (wie bei Acajougummi) stalaktitische Massen bilden.

Die Grösse der natürlichen Stücke ist sehr variabel und nur durch Sortirung wird die Waare gleichartiger. Die Stücke des Blätter- und Faden-

traganth haben eine meist nur bis 3 cm reichende Länge. Doch werden in der Waare manchmal Stücke gefunden, welche einen Längendurchmesser von 5—6 cm erreichen.

Die Oberfläche der blätterigen Traganth ist parallelstreifig, seltener die der fadenförmigen Stücke. Die klumpenförmigen Körner haben für das freie Auge eine glatte Begrenzungsfläche. Mit der Lupe betrachtet erscheint ihre Oberfläche entweder rissig, punktiert oder streifig.

Traganth ist weicher als Acacien- und Kirschgummi. Von beiden unterscheidet er sich auch durch seine zähe, hornartige Beschaffenheit. Während Acacien- und Kirschgummi sich nur schwer schneiden, hingegen leicht pulvern lassen, ist der Traganth leicht schneidbar, aber seiner Zähigkeit halber fast gar nicht pulverisierbar.

Die Farbe des Traganths liegt zwischen weiss und braunröthlich bis braunschwarz. Die lichten Sorten sind stets etwas gelblich, die dunkeln bräunlich, häufig auch etwas röthlich gefärbt. Manche *Astragalus*-Arten liefern vorwiegend lichte, andere vorwiegend dunkle Sorten. Aber so wie die Traganthkörner einer und derselben Pflanze in der Form verschieden sind, so sind sie es auch in Betreff der Farbe. Die käuflichen Farben- und Formvarietäten des Traganths sind nur durch Sortirung entstanden. — Die rein weissen Traganthsorten sind durchaus nicht die besten. Sie sind weniger dicht als die blassgelblichen, viel leichter schneidbar als diese. Die mikroskopische Beobachtung lehrt, dass ihre Substanz durchaus nicht weniger als die der blassgelblichen gefärbt ist, und dass ihre weisse Massenfarbe nur durch reichliches Vorhandensein von luftgefüllten Räumen hervorgerufen wird. — Der Traganth ist nur wenig durchscheinend und matt im Aussehen, fast glanzlos; nur manche geringe Sorten (syrischer Traganth) haben häufig deutlichen Glanz. — Alle Sorten von Traganth sind geruchlos. — Die besseren, licht gefärbten Sorten dieser Gummiart haben einen faden, schleimigen Geschmack. Die dunkel gefärbten Sorten lassen einen unangenehmen bitteren, hin und wieder auch säuerlichen Beigeschmack erkennen. Der Bitterstoff lässt sich, gleich dem manchmal in kleiner Menge vorhandenen Zucker <sup>1)</sup>, durch heissen Alkohol ausziehen. In Wasser löst sich nur ein Theil des Gummi auf. Der Rückstand, aus Bassorin bestehend, quillt darin alsbald zu einer Gallerte auf.

Die Structurverhältnisse des Traganths treten am besten hervor, wenn man die für die mikroskopische Beobachtung angefertigten Schnitte nur wenig anquellen lässt und dann die weitere Quellung unterbricht, z. B. durch Einlegen in hochprocentige Zuckerlösung. Alle bis jetzt untersuchten Traganthe zeigten einen zelligen Bau. Die Wand jeder Zelle lässt mehr oder weniger deutlich Schichtung erkennen. Im Innern der Zellen treten fast immer Stärkekörnchen auf, vereinzelt oder gruppenweise, oft innerhalb der Zellwände ganze Klumpen bildend. Die Stärkekörnchen der Traganthsorten sind theils einfach, theils zusammengesetzt. Der Durchmesser der einfachen schwankt zwischen 0,004—0,015, reicht

4) Die Exsudate mancher *Astragalus*-Arten sind sehr reich an Zucker. So hat Haussknecht auf eine *Astragalus*-Art (*A. chartostegius* Boiss. et Haussk.) aufmerksam gemacht, deren süsse Ausschwitzungen (»Gezengebin«) ein bei den Persern beliebtes Genussmittel bilden, aber nicht in den europäischen Handel kommen.

jedoch meist nur bis 0,042 mm. Die zusammengesetzten Körnchen bestehen aus 2, seltener aus 3—4 und noch mehr Theilkörnchen, welche in den Dimensionen mit den einfachen Körnern übereinstimmen. Die sehr häufig vorkommenden Zwillingkörner sind nach dem bekannten Typus der Tapioca-Stärkekörner gebaut. In den besten Traganthsorten verschwindet die organische Structur, die Zellhäute sind schon ohne Zusatz von Wasser fast bis zur Unkenntlichkeit gequollen. Länger erhält sich die Structur der Stärkekörner.

Im polarisirten Lichte betrachtet, erscheinen viele Partien des Traganth in schönen, prismatischen Farben, besonders die peripheren Theile der Körner. Dieses Polarisationsphänomen wird nicht, wie man vermuthen könnte, durch die geschichteten Zellmembranen, sondern vielmehr durch die den Traganth zusammensetzenden gummösen Bestandtheile selbst hervorgerufen (über Doppelbrechung des Traganth s. oben p. 56).

Chemisches Verhalten des Traganth. Der Traganth besteht aus wechselnden Mengen von Bassorin (Traganthin) und einer in Wasser löslichen Gummiart, ferner aus Cellulose, Stärke, Wasser und Mineralbestandtheilen. Manchmal führt er etwas Zucker<sup>1)</sup>. Spuren von organischen Säuren und Farbstoffen sind in den geringen Sorten nachgewiesen worden. — Das Bassorin (vgl. p. 68) wird gewöhnlich für quellbar in Wasser, aber für unlöslich hierin angesehen. Nach Flückiger's Untersuchungen soll es in grossen Mengen Wassers sich völlig auflösen<sup>2)</sup>. Die im Traganth vorkommende in Wasser lösliche Gummiart kann trotz ihrer grossen Uebereinstimmung mit dem Arabin doch mit diesem Körper nicht identificirt werden, da sie durch Bleizuckerlösung gefällt wird, eine Reaction, welche dem Arabin nicht zukommt<sup>3)</sup>. Während letzteres durch Borax-, Eisenchlorid- und Wasserglaslösungen gefällt wird, zeigt das lösliche Gummi des Traganth diese Reaction nicht. In alkalischer Lösung

1) Ludwig, Archiv der Pharmacie. Bd. LXXXII. p. 43, fand im Fadentraganth Krümmelzucker.

2) Pharmakognosie des Pflanzenreiches. Berlin 1867. p. 42. Nach neueren Angaben desselben Autors (Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 22) giebt Traganth mit dem zweihundertfachen Gewichte Wasser häufig geschüttelt erst nach Wochen einen trüben, gleichmässigen Schleim, der sich nur langsam klärt. Wenn reiner Traganth tagelang mit dem tausendfachen Gewichte Wasser geschüttelt wird, so giebt er eine klare, nur langsam filtrirbare Flüssigkeit, während Zellreste und Stärke ungelöst zurückbleiben. Auffallend rascher geht die Auflösung vor sich, wenn man sich eines Ammoniaks von 0,960 spec. Gewicht bedient.

3) S. Frank, Chemisches Centralbl. 1865. p. 902 ff. Flückiger, l. c. p. 42. Später (Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 22) gab Flückiger an, dass in der Kälte durch Bleizuckerlösung nicht eigentlich eine Fällung erfolgt, sondern das Gummi sich als klare Gallerte abscheidet, welche in der Wärme sich trübt und erst später in einen Niederschlag verwandelt.

nimmt der Traganth eine citronengelbe Färbung an. Das Bassorin klebt nicht, bindet aber stark nach erfolgter Eintrocknung. Die Mengen des leicht löslichen Gummi und des Bassorins sind in verschiedenen Traganthsorten verschieden. Vom ersteren Körper kommen im Traganth häufig mehr als 50 Proc. vor. — Die Menge der Cellulose scheint in den gut schneidbaren Varietäten des Traganth eine nicht ganz unbedeutende zu sein. Manche Traganthsorten sind sehr reich an Stärke so dass sie mit Jodlösung behandelt eine intensiv blaue Farbe annehmen. Da mit dem Fortschreiten der chemischen Metamorphose die Cellulose- und Stärkemenge abnimmt, so ist begreiflich, dass gerade die geringen gummiarmen Sorten des Traganth reich an den beiden genannten Körpern sein müssen. — Die lösliche Gummiart entsteht aus dem Bassorin. In 60procentiger Chloralhydratlösung löst sich der Traganth wohl auf, aber es bleibt in der Flüssigkeit eine wolkige Trübung, welche von Celluloseresten herzurühren scheint. — Die Wassermenge des Traganth beträgt 11—17, die Aschenmenge 2,29—3,57 Proc. Nach älteren Angaben sollen gute Traganthe bloss 1,75 Proc. Asche liefern (C. Schmidt, 1844). Die Asche enthält mehr als 50 Proc. kohlen sauren Kalk und beiläufig 3 Proc. Phosphorsäure<sup>1)</sup>.

Nach den Productionsländern unterscheidet man den Traganth von Smyrna, den syrischen und Moreatraganth. — Der Traganth von Smyrna, der beste von allen, besteht vorwiegend aus schönen gelblichen oder weisslichen, stets matten Blättern von 1—5 cm Länge. Die Blätter sind terrassenförmig gebaut und aussen gestreift; ihr Bruch ist eben. Der syrische Traganth ist schon viel ungleichartiger in Form, Grösse und Farbe der Stücke. Er enthält wohl auch blätterartige Stücke die aber dicker als der Blättertraganth der erstgenannten Art und häufig deutlich gefärbt sind (gelblich mit einem Stich ins Orange oder Röthliche, oder auch bräunlich bis braun). Der Bruch der Körner ist uneben bis deutlich muschelig. Frisch aufgebrochene Stücke besitzen bereits deutlichen Glanz. Diese Traganthsorte ist häufig durch Rinden- und Holzstückchen, welche von den Stammpflanzen herrühren, verunreinigt. Der Traganth von Morea besteht vorwiegend aus langen, dünnen, oft gewundenen und gekräuselten und knäuel förmig gestalteten Fäden, worunter einzelne Stücke sich vorfinden, welche an Weisse mit dem besten Smyrnatraganth wetteifern, während die meisten Fäden und die klumpigen Massen dieser Sorte gelblich bis bräunlich gefärbt sind. Nach Heldreich<sup>2)</sup> kommt dieser Traganth von den Bergen des nördlichen Morea und stammt von *Astragalus cylleneus*.

1) Vgl.: Gmelin, Handbuch der Chemie. VII. 4. Abth. p. 657. Ludwig, l. c. p. 38. Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 23.

2) Die Nutzpflanzen Griechenlands. Athen 1862. p. 74.

Die sortirte Handelswaare zerfällt in drei Arten, welche nach der Form der Zusammensetzungsstücke Blätter-, Stengel- und Körnertraganth genannt werden. Der kleinasiatische Rohstoff liefert viel Blätter-, der griechische Rohstoff viel Stengeltraganth. Der Körnertraganth setzt sich theils aus natürlichen runden Traganthkörnern, theils aus Bruchstücken von Stengeln und Blättern zusammen. Die Fadentraganthe (Vermicelli, feine Stengeltraganthe) werden durch Absieben von den grobkörnigen, zumeist aus zerbrochenen Stengeln bestehenden Traganthmassen, getrennt, welche für sich im Handel den Namen Sesamseed führen<sup>1)</sup>. Geringe Sorten des Traganths, knöllige Massen von grauer bis dunkelbrauner Farbe erscheinen auf dem Markt nicht selten unter dem Namen Traganton.

Kutera oder Kutira<sup>2)</sup>, auch Kuteragummi genannt, ist der oben (p. 114) erwähnte von *Astragalus heratensis* und *A. strobiliferus* abstammende geringe Traganth. Mit diesen Namen werden indess auch andere geringe Traganthsorten bezeichnet. Auch das Bassoragummi, welches in den Structurverhältnissen mit Traganth übereinstimmt, ist eine geringe Traganthsorte.

Verfälschungen. Der Traganth hat ein so spezifisches Gepräge, dass er nur schwer verfälscht werden kann. Ich habe in keiner der zahlreichen Traganthsorten des Handels, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, Verfälschungen aufgefunden. Es soll indess schon die Waare in der Levante manchmal mit zwei Gummiarten verfälscht werden, welche die Namen Moussoli und Caraman<sup>3)</sup> führen, und die von wilden Pflaumen- und Mandelbäumen herrühren. Es sind dies Gummiarten, welche mit dem oben beschriebenen vorderasiatischen Prunoideengummi übereinstimmen (s. p. 107 ff.). Kleinkörnige Traganthsorten werden angeblich manchmal mit kleinkörnigem arabischen oder Senegalgummi, die geringer im Preise stehen als derartige Traganthe, versetzt.

Die in diesem Abschnitte aufgeführten Eigenthümlichkeiten des Traganthgummi geben genügend Anhaltspunkte, um die Echtheit des Traganths constatiren zu können. Auch die oben angeführten Eigenschaften des Acaciengummi können herangezogen werden, um dieses im Traganth nachzuweisen. Es werden aber auch andere Mittel angegeben, um arabisches Gummi oder andere mit diesem im wesentlichen übereinstimmende Gummiarten als Verfälschungen im Traganth nachzuweisen. So soll es

1) Stohmann, l. c. p. 1924.

2) Im Persischen heisst der Traganth »Kettira«.

3) Zeitschrift des österr. Apothekervereins. 1865. p. 545. Nach Kick und Gintl, Techn. Wörterbuch. Bd. II. p. 253, wird Caraman durch Bestreichen mit Bleiwasser dem Traganth im Aussehen ähnlich gemacht und in dieser Form zur Verfälschung des Traganths verwendet.

nach Planché<sup>1)</sup> gelingen, selbst wenige Procente von arabischem oder Senegalgummi im Traganth durch Guajactinctur nachzuweisen. Weingeistige Guajactinctur soll nämlich den Traganthschleim gar nicht, die Lösung von arabischem und Senegalgummi hingegen blau färben. Diese Nachweisung muss aber mit Vorsicht angewendet werden, da alle Gummiarten, und auch der Traganth, in Folge des in ihnen auftretenden Ferments die Guajactinctur bläuen. Wird der Traganth in zerkleinertem Zustande mit Wasser übergossen und so lange stehen gelassen, bis er einen gleichmässigen Schleim bildet, so tritt auf Zusatz von Guajactinctur Bläuung auf. Es ist aber hierbei langandauernde Einwirkung des Wassers erforderlich. Lässt man nur bis zum Eintritt der Aufquellung den Traganth stehen, so stellt sich noch keine Bläuung ein. Diese Zeit reicht aber aus, um arabisches Gummi in Lösung zu bringen, welche durch Guajactinctur gebläut wird. Und so lässt sich, unter Anwendung der hier angeführten Vorsicht, thatsächlich arabisches Gummi im Traganth nachweisen<sup>2)</sup>. Es ist aber bei diesem Nachweis doch noch zu beachten, dass die Guajacfärbung auf das Gummiferment zurückzuführen ist, also nicht eintritt, wenn die Lösungen des Gummi gekocht wurden, weil hierbei das Ferment zerstört wird. In stark zerkleinertem, viele Jahre gelagertem Gummi ist das Ferment begreiflicherweise nicht oder nur mehr spurenweise anzutreffen, was bei dem genannten Verfälschungsnachweis wohl auch zu beachten sein wird. — Sicherer ist wohl der Nachweis von arabischem Gummi im Traganth durch das verschiedene Verhalten von Pyrogallol gegen Lösungen von arabischem Gummi beziehungsweise Traganth. Ersteres bildet mit der genannten Substanz zusammengebracht Purpurogallin (Pyrogallochinon)<sup>3)</sup>. Das gleiche Verhalten zeigen gegenüber dem Pyrogallol auch alle anderen Acaciengummi, auch das Kirschgummi, nicht aber, wie Flückiger<sup>4)</sup> zeigte, der Traganth. Hierauf lässt sich nach Flückiger eine Unterscheidung zwischen Traganth und arabischem Gummi gründen. Ersterer färbt sich mit Pyrogallol schwarz, während die Lösungen des letzteren sich nur schwach bräunen und nach längerer Zeit krystallisirtes Purpurogallin ausscheiden. — Nicht selten soll dem Traganth auch eingetrockneter Stärkekleister beigemischt werden (Kick und Gintl, Technisches Wörterbuch. Bd. IX (1888). p. 547), eine begreiflicherweise sehr leicht nachweisbare Verfälschung.

---

1) Stohmann, l. c. p. 4927.

2) Wiesner, Ueber das Gummiferment. Sitzungsber. der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Bd. XCII (1885). p. 54.

3) Clermont und Chautard, Jahresbericht der Chemie. 1882. p. 684.

4) Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 8 und 22.

Afrikanischer Traganth. Unter diesem Namen beschrieb Flückiger<sup>1)</sup> eine dem Traganth nahestehende Gummiart, welche aus der im westlichen Afrika (Senegambien bis Congo) in grosser Menge vorkommenden *Sterculia Tragacantha Lindl.* in solchen Massen austritt, dass nach Flückiger's Ansicht diese Waare für den Weltmarkt Bedeutung zu erlangen verspricht<sup>2)</sup>. Diese Gummiart bildet farblose bis gelbliche stalaktische Massen, welche nur in sehr dünnen Schichten durchsichtig sind. Das chemische Verhalten des afrikanischen Traganth's stimmt mit dem des gewöhnlichen Traganth's nahezu überein, doch führt er 20 Proc. Wasser und liefert 7,8 Proc. Asche. Auch darin unterscheidet sich der Sterculiatraganth von dem gewöhnlichen, dass das darin vorkommende, in Wasser lösliche Gummi nicht durch Bleizucker gefällt wird, sondern dass seine Auflösung erst mit basisch essigsauerm Bleioxyd eine Trübung giebt. Morphologisch besteht ein grosser Unterschied zwischen Sterculia- und gewöhnlichem Traganth, indem ersterer nach Flückiger's mikroskopischen Untersuchungen nicht nur keinerlei Structurverhältnisse zeigt, sondern auch keine Stärkekörnchen führt. —

Die Haupthandelsplätze für Traganth sind Smyrna und Constantinopel. Im Jahre 1891 gelangten beiläufig 117 000 kg auf den ersteren, 233 000 kg auf den letzteren dieser Plätze<sup>3)</sup>.

Die besseren Sorten des Traganth's dienen im Kattundruck als Verdickungsmittel für Farben, in ausgedehntem Maasse zur Herstellung von Dampffarben im Zeugdruck<sup>4)</sup>, in der Appretur von Seidenwaaren und Spitzen und in der Conditorei, geringe Sorten werden von Schuhmachern zum Glänzendmachen des Sohlenleders verwendet<sup>5)</sup>. —

Der Traganth steht schon seit alter Zeit in medicinischer Anwendung, zu gewerblichen Zwecken wurde er schon im Mittelalter gebraucht<sup>6)</sup>. Nähere Daten über die Geschichte des Traganth's theilt Flückiger<sup>7)</sup> mit.

### 7) Cocosgummi.

Das Cocosgummi (*gomme de coco, coco-palm gum, Haari tapau* der Bewohner von Tahiti)<sup>8)</sup> soll von der Rinde der Cocospalme abgeschieden werden. Der caramelartige Geschmack und Geruch dieser Gummiart lassen annehmen, dass dieselbe wohl kein unmittelbares Naturproduct ist. Es bildet

1) Pharmaceutical Journal and Transact. for May 1869.

2) Ueber das Gummi von *Sterculia tomentosa* s. oben p. 80.

3) Gehe, Handelsberichte. Dresden, Sept. 1891. p. 23.

4) Kick und Gintl, Technisches Wörterbuch. Bd. XI (1892). p. 267 ff.

5) Schwanert und Stohmann in Muspratt's Techn. Chemie. p. 1564.

6) Heyd, Levantehandel im Mittelalter. II. p. 654.

7) Flückiger und Hanbury, Pharmacographia. p. 177. Flückiger, Pharmacognosie. 3. Aufl. p. 24.

8) Cat. des Col. fr. p. 73. Cooke, l. c. p. 14.

stalaktitische Massen von oft traubenförmiger Gestalt. Die Stücke sind rothbraun bis zirkonroth von Farbe, durchscheinend, in dünnen Schichten durchsichtig. Dem freien Auge erscheint die Oberfläche völlig glatt. Bei 70facher Vergrößerung lässt die Oberfläche viele zarte Streifen und facettartig vereinigte Sprunglinien erkennen. Auf frischer Bruchfläche glänzt dieses Gummi. In der Härte stimmt es mit dem arabischen Gummi, in der Zähigkeit mit dem Traganth überein. Es lässt sich fast noch schwerer als Traganthgummi in der Reibschale zerkleinern. Die Dichte schwankt zwischen 1,45—1,57. Im polarisirten Lichte verhält es sich einfach lichtbrechend. In Wasser löst es sich nur sehr unvollständig unter Zurücklassung einer Bassoringallerte auf. In einer 60procentigen wässrigen Chloralhydratlösung löst sich das Cocosgummi theilweise auf. Es hinterbleibt am Grunde des Gefässes selbst nach mehrtägiger Einwirkung des Lösungsmittels eine braun gefärbte, aber klare Gallerte, welche von einer dünnen wolkigen Schichte überdeckt ist.

Diese Gummiart besteht aus Bassorin, löslichem, durch Bleizucker fällbarem Gummi, Dextrin, Zucker, einer caramelartigen Substanz, Wasser und Mineralbestandtheilen. Die Menge des Bassorins beträgt 70—90 Proc. Das Cocosgummi ist mithin die bassorinreichste von allen bekannten Gummiarten. Es führt 12,5 Proc. Wasser und liefert 1,74 Proc. Asche.

### 8) Chagualgummi.

Dieses merkwürdige, auch Magueygummi genannte Product wird von der Bromeliacee *Puya coarctata* abgeleitet. Doch werden auch andere *Puya-* (*Pourretia-*) Arten als Stammpflanzen dieser Gummiart bezeichnet; so von Schroff<sup>1)</sup> ausser der genannten *Puya*-Art noch *P. (Pourretia) lanuginosa*.

Ich habe vor Jahren (1869) den Versuch gemacht, die botanische Provenienz dieser Gummiart zu ermitteln<sup>2)</sup>. Ich fand nämlich, dass dieses Gummi Bruchstücke von Hohlcylindern bildet, an deren concaven Flächen sich so häufig Gewebsreste vorfinden, dass man dieselben zur Charakterisirung dieser Gummiart heranziehen kann. Die mikroskopische Untersuchung dieser Gewebereste hat nun gezeigt, dass das von mir untersuchte Chagualgummi (es war eine krystallhelle, topasgelbe Sorte) zweifellos von einer *Puya (Pourretia)* abstammt; aber eben so gewiss konnte constatirt werden, dass es von *P. coarctata* nicht herrühre.

Die Herleitung des Chagualgummi von *Puya coarctata* tauchte aber später wieder auf. So führt Guajardo in seiner Schrift über chilenische Medicinaldroguen an, dass diese Waare von einer Pflanze herrühre,

1) Pharmaceutischer Jahresbericht. 1867.

2) Gummi und Harze. p. 46 ff.

welche die Vulgärnamen Chagual, Puya und Carvon führe, welche aber identisch ist mit *Puya coarctata*<sup>1)</sup>.

Etwa zur selben Zeit wurde von Arta<sup>2)</sup> *Puya suberosa* (= *P. chilensis* = *P. coarctata*) als Stammpflanze des Chagualgummi genannt.

Vor kurzem veröffentlichte Hartwich<sup>3)</sup> eine eingehende Untersuchung über Abstammung, Entstehung und über die Eigenschaften des Chagualgummi, welche meine Angabe bestätigt, dass wohl zweifellos eine *Puya* das Chagual liefert, dass man die Stammpflanze aber nicht mit *P. coarctata* identificiren könne. Das Resultat Hartwich's muss um so mehr in die Wagschale fallen, als es dem genannten Forscher gelungen ist, ausser den von mir aufgefundenen Gewebsbestandtheilen (Reste der Oberhaut des Blüthenschafes) noch andere von den Blättern der Stammpflanze herrührende Gewebsreste im Gummi nachzuweisen, welche gleichfalls nicht auf *Puya coarctata* (*P. chilensis*) hinweisen.

Hartwich hat in den Hautgewebsresten des von ihm untersuchten Chagualgummi eigenthümliche büschelförmige Haare beobachtet, welche an *Puya coarctata* nicht zu finden sind, wo aber auch charakteristische Trichome (Sternhaare) auftreten. Die genannten Büschelhaare, von den Sternhaaren der *Puya coarctata* auffällig verschieden (Fig. 27),



Fig. 27. Büschelförmiges Trichom von der dem Chagualgummi anhaftenden Oberhaut. (Nach Hartwich.)

sind für das Gummi charakteristisch. Ich habe diese Haare an jüngsthin untersuchten Proben von Chagualgummi gleichfalls beobachtet<sup>4)</sup>.

Wenn nun die Beobachtungen Hartwich's im Zusammenhalte mit Cedervall's<sup>5)</sup> Untersuchungen über den anatomischen Bau der Bromeliaceen keinen

Zweifel darüber aufkommen lassen, dass das Chagualgummi von einer *Puya*, und zwar vom Typus *Pourretia* abstammt, so sind die Arten dieser Gattung, welche das Gummi liefern, noch nicht ermittelt. Hartwich will indess trotzdem nicht *P. coarctata* als Stammpflanze des

1) Botanico medica nacional o sea plantas medicinales de Chili. Santiago 1892.

2) Pharmaceutischer Jahresbericht. 1892.

3) Chagualgummi. Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 1896. p. 563 ff.

4) An Chagualgummi aus der Sammlung des Herrn Prof. v. Vogl und aus der Waarensammlung der Wiener technischen Hochschule.

5) Anatomisk-fysiologiska undersök. blodet hos Bromel. Göteborg 1884.

Chagualgummi gestrichen sehen und meint, es sei vorläufig anzunehmen, dass die Drogue von drei *Puya*-Arten abstamme, nämlich von *P. chilensis* Mol. (*P. coarctata* Fisch.), *P. lanuginosa* Schult. und *P. lanata* Schult.<sup>1)</sup>

Das Gummi sammelt sich an den Blüthenschäften der Pourretien an, aber es tritt nicht freiwillig aus. Wie F. Leybold<sup>2)</sup> in St. Jago de Chili zuerst angab, wird die Bildung desselben durch die Raupe der *Kastnia* (richtiger *Castnia*) *elegans* veranlasst. In späteren Berichten desselben Autors<sup>3)</sup> wird nochmals betont, dass die Verletzungen der Stammpflanze durch das genannte Insect die Ursache des Gummiflusses der Pourretien bedingen, dass aber die Ausschwitzungen des Gummi sowohl an Stengeln als an Blättern erfolgen.

Dass thatsächlich eine Verletzung der *Puya* zur Bildung des Chagualgummi führt, fand Hartwich durch Eigenschaften bestätigt, welche sich hin und wieder an den Gummistücken direct nachweisen lassen. Er fand nämlich Reste der Haut des Insects, ferner kleine Klümpchen im Gummi, »welche ausschliesslich aus durch Gummi verklebten kleinen Spänen der Pflanze bestehen, die völlig denen gleichen, die man vor den Bohrlöchern mancher Raupen findet. Diese Späne sind ausschliesslich von Stücken der Gefässe und der dieselben umgebenden Fasern gebildet«<sup>4)</sup>. In Bezug auf das Insect giebt Leybold an, dass die Raupe der *Castnia elegans* — welche ein prachtvoller grosser, fast vogelartiger Falter sein soll — sich gleich nach dem Auskriechen in das Innere der bromelia-ähnlichen Pflanze einbohre, nach auf- und abwärts Gänge baue, worauf der Ausfluss des Gummi erfolge. Nach Erkundigungen, welche Hartwich bei Fachmännern einzog, existirt eine *Castnia elegans* nicht, wohl aber ist diese Gattung in Chili durch *C. Eudesmia* vertreten.

Was die Bildung des Gummi anlangt, so ist es Hartwich gelungen, an dem Gummi selbst zu constatiren, dass das parenchymatische Grundgewebe der Stengel, bezw. Blätter der Stammpflanze durch Verschleimung der Membran in Gummi umgewandelt werde (Fig. 28).

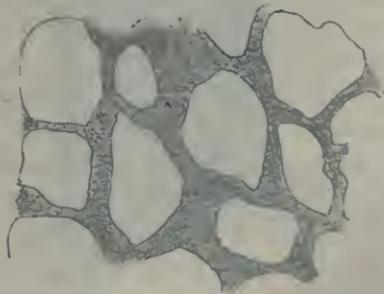


Fig. 28. In Gummi sich umwandelndes Parenchym der Stammpflanze des Chagualgummi. Aus Chagualgummi. (Nach Hartwich.)

1) Auch *P. tuberculata* Mart. wird als Stammpflanze des Chagualgummi genannt, s. oben p. 74.

2) Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 1871. p. 372.

3) l. c. 1874. p. 272 (Ausflug in die Pampas der Argentinischen Republik).

4) l. c. p. 594 f.

Nach Hartwich kommt in den Vegetationsorganen der *Puya*-Arten nur etwas Schleim (in den Kalkoxalat-Raphiden führenden Zellen) vor und kein Gummi. Er meint deshalb, dass die Gummibildung durch die Raupe der *Castnia* hervorgerufen werde. Ich kann dieser Ansicht nicht beistimmen und meine, dass der Angriff durch die Raupe die Gummibildung nur begünstige, da lysigene Gummigänge in den oberirdischen Vegetationsorganen der *Pourretia*-Arten vorkommen<sup>1)</sup>.

Das Chagualgummi, welches meiner Beschreibung zu Grunde lag, bestand nur aus Bruchstücken von Hohlcylindern (Fig. 29). Dasselbe hatte sich zweifellos an (cylindrischen) Stengeln, nämlich an den Blüthenschäften der Stammpflanze angesammelt. Dieses Gummi, welches wichtige Anhaltspunkte zur Charakteristik des Chagualgummi überhaupt gab, soll zunächst beschrieben werden. Dieses Chagualgummi bestand aus Bruchstücken von Hohlcylindern verschiedener Grösse, denen eine Dicke von 0,2—1,5 cm zukam. Die etwas unregelmässig geformte Aussenseite ist von sich häufig polygonal abgrenzenden, klaffenden Risslinien durchsetzt und zudem nicht selten feinstreifig. Die concave Innenseite jedes Bruchstückes ist sehr regelmässig der Länge nach parallel gestreift und

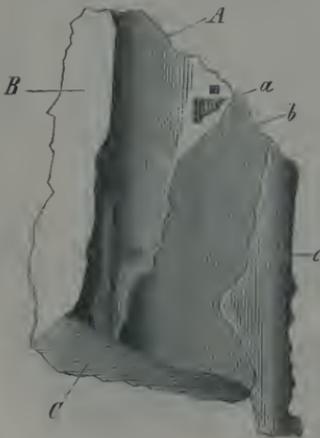


Fig. 29. Natürl. Grösse. Chagualgummi. A concave Innenseite eines Bruchstückes. B radiale Längsbruchfläche. C Querbruchfläche. a b anhaftendes Oberhautgewebe. c Abdruck der Sculptur des Stammes, über den sich das Gummi ergoss.

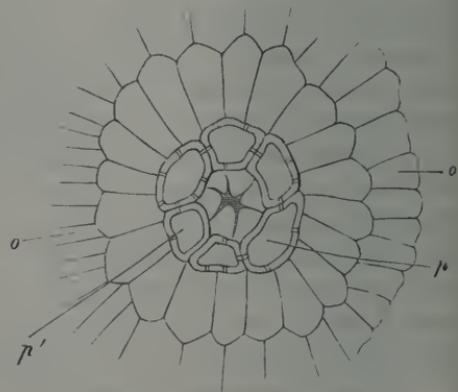


Fig. 30. Vergr. 300. Gewebsstück von der Innenseite des Chagualgummi. oo Oberhautzellen. pp daran haftendes dickwandiges Parenchym.

stellt einen genauen Abdruck der Stengeloberfläche der Stammpflanze dar. An vielen Stellen ist diese streifige Innenfläche des Gummi mit der Ober-

1) Nach C. Mez (in De Candolle's Monogr. Phanerogam. IX. 1896. Bromeliaceen. p. 52) sind für *Puya* (*Pourretia*) im Centralcylinder auftretende lysigene Gummigänge charakteristisch.

haut der Stammpflanze und kleinen anhaftenden Parenchymresten überdeckt (Fig. 29). Das weisse, glanzlose Gewebe hebt sich scharf von der glänzenden, nackten Oberfläche des Gummi ab. — Nach der Wölbung der Stücke zu urtheilen, dürften die Stämme, über deren Oberfläche sich das Gummi ergoss, einen Durchmesser von 2—4 cm gehabt haben.

Die Bruchstücke des Chagualgummi sind vorwiegend glashell und von dichter gummiartiger Beschaffenheit. Seltener sind trübe und von Luftblasen durchzogene Stücke. Der Bruch des Gummi ist muschelrig, die Farbe topasgelb. Die Härte stimmt mit jener des arabischen Gummi überein. Das Chagualgummi ist wohl auch zähe, aber doch nicht in dem Grade wie der Traganth. Die Dichte beträgt nach völliger Entfernung der Luft 4,866. — Sehr charakteristisch für diese Gummiart ist auch deren Verhalten im polarisirten Lichte. Jedes Stück zeigt bei gekreuzten Nicols in Folge von Spannungsunterschieden Doppelbrechung und erglänzt in den schönsten prismatischen Farben. Ein quer oder der Länge nach radial durchschnittenen Stück lässt aber zudem noch eine concentrische Anordnung der Farben scharf hervortreten. — Diese Gummiart hat einen rein schleimigen Geschmack.

Das untersuchte Chagualgummi gehört zu den bassorinreichsten aller bekannten Gummiarten. Es löst sich deshalb nur in geringer Menge (15,83 Proc.) in Wasser auf. Der Rückstand giebt eine stark lichtbrechende, krystallhelle Gallerte, welche wie die Lösung des Gummi sauer reagirt. Die Gallerte klebt nur wenig, bindet aber stark nach erfolgter Eintrocknung. In 60procentiger Chloralhydratlösung löst sich das Chagualgummi zum grossen Theile auf; nach mehrtägiger Einwirkung des Reagens hinterbleibt am Grunde des Gefässes eine klare Gallerte, welche von einer wolkigen Schichte überdeckt ist. — Das in Wasser lösliche Gummi verhält sich in allen Reactionen genau so wie das im Traganth vorkommende lösliche Gummi. Die Gallerte besteht der Hauptmasse nach aus Bassorin. Mit einer Lösung von kohlenurem Natron zusammengebracht nimmt die Gallerte sogleich eine citrongelbe Farbe an, und schon hierdurch lässt sich das Chagualgummi leicht von den übrigen bassorinhaltigen Gummiarten unterscheiden. Dextrin ist in diesem Gummi nicht nachweisbar. Zucker kommt darin nur spurenweise vor. Es enthält 43,46 Proc. Wasser und liefert 2,43 Proc. Asche.

Ich habe in den letzten Jahren die Sorten des Chagualgummi der Wiener Sammlungen studirt und habe gefunden, dass dieselben in den Eigenschaften von der zuerst von mir beschriebenen Sorte mehrfach abweichen, was sich zunächst schon in der Form und Farbe der Stücke zu erkennen giebt. Neben den hohlcylindrischen kommen auch knollenförmige und stalaktitische Massen vor, die sich offenbar stellenweise in grosser Menge am Blüthenschafte oder an den Blättern angesammelt

hatten. Auch den knollenförmigen Stücken haften mit freiem Auge erkennbare Oberhautreste an. Die Farbe des Chagualgummi geht von Topasgelb durch Honigbraun in Schwarzbraun über. Hartwich giebt dieselben Form- und Farbenunterschiede an, hat aber auch beinahe farblose und fast schwarze Stücke gesehen. Die Verschiedenartigkeit der Färbung<sup>1)</sup> scheint auf eine Verschiedenartigkeit der Abstammung hinzuweisen; es könnte aber auch sein, dass von ein und derselben Species Gummi von verschiedener Färbung producirt wird. Ich bewahre ein Stück Chagualgummi auf, in welchem lichtweingelbe Stellen mit honigbraunen bis braunschwarzen Partien abwechseln.

Hartwich hat auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dass die Löslichkeit der Sorten des Chagualgummi sehr verschieden ist und dass, ungleich dem arabischen Gummi, welches fast in gleichem Maasse in kaltem und heissem Wasser löslich ist, siedendes Wasser weitaus mehr Gummi löst als kaltes. Hartwich fand, dass die fast schwarzen Stücke des Chagualgummi in Wasser wohl zerfielen, aber sich nicht lösten; löslicher sind nach seinen Beobachtungen die rothbraunen und gelblichen Stücke; die fast farblosen Stücke lösten sich nach seinen Beobachtungen in Wasser vollständig auf.

Dem Chloralhydrat gegenüber verhalten sich die Sorten des Chagualgummi sehr verschieden. Die dunklen Sorten lassen, ähnlich so wie Moringagummi, einen nicht unbeträchtlichen gequollenen Rest zurück. Vollständige Lösung habe ich an keiner der von mir untersuchten Sorten beobachtet. Ich habe aber auch keine farblose, in Wasser vollkommen lösliche Sorte, welche sich wahrscheinlich in Chloralhydrat vollkommen gelöst hätte, vor mir gehabt.

Nach Mittheilungen, welche Prof. Gnehm über die technische Verwendbarkeit des Chagualgummi dem Prof. Hartwich machte, könnte dasselbe im Zeugdruck verwendet werden, aber es müssten hierzu die helleren klaren Stücke aus der Rohwaare ausgelesen werden.

### 9) Gummi von *Cochlospermum Gossypium*.

Das Gummi des in Indien häufig vorkommenden *Cochlospermum Gossypium* erschien auf den letzten Weltausstellungen und soll bereits im englischen Handel als geringe, Kuteragummi genannte Traganthsorte (s. oben p. 118) vorkommen. Diese Gummiart bildet schmutzig gelbliche bis braune, fast undurchsichtige Körner von glatter, aber glanzloser Oberfläche, lässt sich leichter als Traganth pulvern und giebt beim

4) Der Farbstoff der dunklen Sorten des Chagualgummi unterscheidet sich von jenem der meisten Gummiarten dadurch, dass er durch Salzsäure nicht in rothviolett umgewandelt wird, sondern anscheinend unverändert bleibt.

Zerreiben im Mörser ein blass braunröthliches Pulver. In Wasser ist das Gummi nur theilweise löslich. Weingeist entzieht den Farbstoff und etwas Zucker. Ich konnte in dieser Gummiart Structurverhältnisse nur in Spuren wahrnehmen. Nach der Behandlung mit Wasser und Kochen des Restes in einer Sodalösung bleiben kleine Gewebsreste in Form röthlicher Schüppchen und Flöckchen zurück. Gegen Chloralhydrat verhält es sich so wie Traganth (s. oben p. 117).

Das Gummi von *Cochlospermum Gossypium* scheint eine ziemlich complicirte chemische Zusammensetzung zu haben. Ich habe darin Basorin, Cerasin, kleine Mengen von Dextrin, eine mit dem löslichen Theile des Traganthes übereinstimmende Gummiart, ferner Wasser und Mineralbestandtheile aufgefunden. Es enthält 15,3 Proc. Wasser und giebt 4,98 Proc. Asche.

### 10) Gummi von *Moringa pterygosperma*.

*Moringa pterygosperma* ist ein in vielen Gegenden Indiens gemeiner Baum, aus dessen Stamm das Gummi (*gomme de ben-aïlé*) reichlich

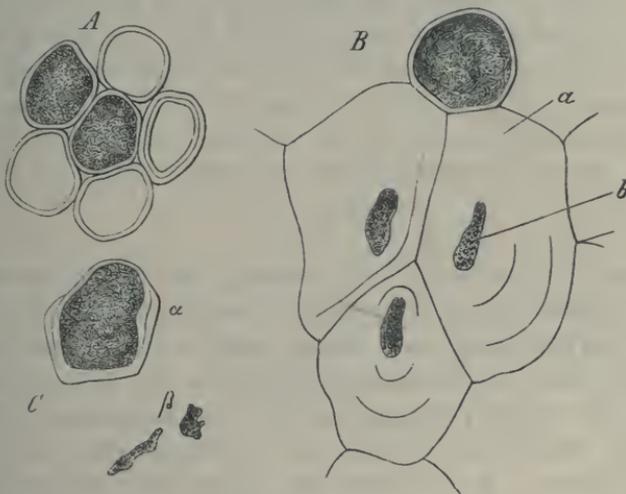


Fig. 31. Vergr. 400. Gummi der *Moringa pterygosperma* Gärt. A in verdünntem Alkohol. Zellen unverändert. B in Wasser präparirt. a quellende Zellwand. b gefärbter, in Wasser unlöslicher Zellinhalt. C  $\alpha$   $\beta$  Zellreste, welche nach der Erschöpfung des Gummi mit Wasser zurückbleiben.

ausfließt. Es bildet Körner oder fadenförmige Stücke von meist 2—4 cm Durchmesser. Die Körner haben eine glatte, die Fäden eine der Länge nach parallel gestreifte Oberfläche. Die frische Bruchfläche des Gummi ist anfänglich stark fettglänzend, wird aber bald matt. Die Farbe des Gummi ist röthlichbraun bis braunschwarz, in Pulverform graugelb mit einem Stich ins Zimmtbraune. Die Härte ist etwas grösser als die des arabischen Gummi. Es lässt sich leicht pulvern. Die Dichte schwankt

wegen wechselnder Mengen eingeschlossener Luft zwischen weiten Grenzen. Das Gummi zeigt einen ausgezeichneten zelligen Bau, der hier noch schärfer als am Traganth ausgeprägt ist. Einzelne Zellen führen einen im Mikroskop hellbraunroth erscheinenden Farbstoff. Stärkekörner kommen in den Zellen nicht vor. Die äusseren Schichten der Zellmembranen, vorwiegend aus in Wasser löslichem Gummi zusammengesetzt, sind meist weniger gut als die inneren, welche vorzugsweise aus in Wasser bloss aufquellendem Gummi bestehen, erhalten. Dieses Gummi erscheint im Polarisationsmikroskop einfach lichtbrechend.

Das Gummi weicht in der chemischen Zusammensetzung wesentlich von den anderen Gummiarten ab, indem neben Bassorin, Dextrin und einer in Wasser löslichen Gummiart, welche mit der in Wasser löslichen Gummiart des Traganths zusammenstimmt, ferner neben Wasser und Mineralbestandtheilen noch in Alkohol und Aether lösliche Substanzen darin vorkommen. Von dem natürlichen Gummi lösen sich 8,30 Proc. in Alkohol, vom Rückstande 7,85 Proc. in Aether. Der in Alkohol, Aether und Wasser unlösliche Theil löst sich fast gänzlich in Alkalien auf, er besteht vorwiegend aus Bassorin. — In 60procentiger Chloralhydratlösung löst sich das Moringagummi nur sehr unvollkommen auf. Nach mehrtägiger Einwirkung des Reagens bildet sich eine rothbraune klare Lösung. Am Grunde des Gefässes bleibt reichlich eine gequollene klare Gummimasse zurück, welche von einer wolkigen Schichte überdeckt ist. Die Wassermenge des Gummi beträgt 11,71, die Aschenmenge 1,81 Proc.<sup>1)</sup>.

Es sei an dieser Stelle kurz erwähnt, dass das in neuerer Zeit oft genannte Perugummi<sup>2)</sup> keine eigentliche Gummiart, sondern das zerkleinerte Gewebe eines Pflanzentheiles — wahrscheinlich eines knollenförmigen Rhizomes oder einer knollenförmigen Wurzel — ist, welches, ähnlich wie Salep, Eibischwurzel, Flohsamen u. s. w., unvollständig in Schleim umgewandelt ist. Nach Gintl<sup>3)</sup> stammt das Perugummi von einer *Asphodelus*-Art des Libanon<sup>4)</sup>. Es setzt sich nur aus geformten Elementen, vorzugs-

1) Wiesner und Beckerhinn: Ueber das Gummi von *Moringa pterygosperma* in Dingler's Polytechn. Journal. Bd. CXIII. p. 466, und: Wiesner, Gummi und Harze. p. 50 ff.

2) S. u. a. Liecke, Polytechn. Journal. Bd. CLXXXVIII. p. 507.

3) Kick und Gintl (Heeren und Karmarsch), Technisches Wörterbuch. Bd. VI. p. 643.

4) Diese Herleitung ist wohl nicht stichhaltig. Von den im Libanon vorkommenden *Asphodelus*-Arten kämen als Stammpflanze des Perugummi, nach gefälliger Mittheilung des Herrn Prof. v. Wettstein, nur *A. microcarpus* Viv. und *A. fistulosus* L. in Frage. Ausser diesen beiden Arten, von denen indess die letztere wegen des geringen Wurzelvolums kaum in Betracht gezogen zu werden braucht,

weise parenchymatischer Natur, zusammen, wie sich bei der Präparation des Pulvers in fettem Oel erweisen lässt. In chemischer Beziehung steht es dem Salep nahe. Das Perugummi führt 12,72 Proc. Wasser und liefert 4,82 Proc. Asche. Wasser löst von der ursprünglichen Substanz 72,54 Proc. auf, wovon 33,97 Proc. durch Alkohol und neutrales essig-saures Bleioxyd fällbar sind. Alkohol löst von der unveränderten Substanz 48,69 Proc.<sup>1)</sup>.

---

habe ich auch den früher officinellen *A. ramosus* L. (über die ehemals officinelle *Radix Asphodeli* s. Berg, Pharm. Waarenkunde. p. 82) mit dem Perugummi verglichen. Schon die von Greenish (Pharmac. Journ. and Transact. 1894. Nr. 1243) durchgeführte anatomische Untersuchung der Wurzel von *A. albus* Mill. schliesst die Wahrscheinlichkeit, dass die sog. Peruwurzel einem *Asphodelus* angehöre, aus. Auf meine Anregung hat Herr P. v. Tannenhain einen eingehenden anatomischen Vergleich zwischen Peruwurzel und den Wurzeln der genannten *Asphodelus*-Arten angestellt, welcher die Identität der ersteren mit den letzteren vollkommen ausschliesst, was sich höchst auffallend schon darin ausspricht, dass die Markparenchymzellen des Perugummi einen beiläufig vier- bis fünfmal so grossen Durchmesser aufweisen, als die correspondirenden Elemente der genannten *Asphodelus*-Wurzeln.

1) Näheres über die morphologischen und chemischen Eigenschaften des Perugummi s. C. Beckerhinn: Dingler's Polytechn. Journal. Bd. CXCIII. p. 163, und: Gummi und Harze. p. 52—55.

## Zweiter Abschnitt.

### Harze<sup>1)</sup>.

---

Obwohl sich die Harze chemisch nicht scharf definiren lassen und in der wissenschaftlichen Chemie nicht mehr als selbständige Körpergruppe aufgeführt werden, wie etwa die Fette, die insgesamt als Glyceride zusammengefasst werden können, so hält man in praktischen Wissenszweigen, und zwar in der Technologie, Waarenkunde und Pharmakognosie noch an diesem Begriffe fest, und wird ihn wohl auch in Zukunft nicht entbehren können, weil mit dem Ausdrucke »Harz« eine grosse Zahl von häufig in der Natur vorkommenden und praktisch verwendeten Substanzen, welche viele sehr charakteristische Eigenschaften gemein haben, kurz bezeichnet und treffend zusammengefasst werden.

In den genannten Wissenszweigen versteht man unter Harzen alle jene natürlich vorkommenden festen und dann spröden, oder halbfesten Körper, die im Aussehen den Gummiarten nahe kommen, in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff zumeist löslich sind, reich an Kohlenstoff, arm an Sauerstoff und frei von Stickstoff sind und mit russender Flamme brennen. Die chemische Beschaffenheit der Harze wird in einem der folgenden Capitel dieses Abschnittes geschildert werden. Hier seien nur die hervortretendsten chemischen Bestandtheile der Harze in so weit namhaft gemacht, als es erforderlich erscheint, diese Körpergruppe von anderen in diesem Werke abgehandelten zu unterscheiden. Keines der Harze ist ein chemisches Individuum, vielmehr wie alle unmittelbar von der Pflanze gelieferten Stoffe ein mehr oder minder complicirtes Stoffgemenge. Die wichtigsten Bestandtheile der Harze sind:

---

1) Der chemische Theil dieses Capitels (Abschnitt II, Chemische Charakteristik der Harze, ferner die chemische Beschaffenheit der einzelnen abgehandelten Harze) wurde von Dr. **Max Bamberger**, Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien neu bearbeitet.

esterartige, spaltbare Substanzen oder Resine, die sehr widerstandsfähigen Resene, ferner aromatische Säuren, z. B. Zimmt-, Benzoësäure u. s. w., darunter aber auch eigenartige, in die aromatische Reihe gehörige Säuren, nämlich die Harzsäuren (z. B. die Abietinsäure) und ätherische Oele. Nebenher treten in den natürlichen Harzen auch noch Gummiarten und die gewöhnlichen Bestandtheile der Pflanzengewebe, wie Cellulose, Gerbstoffe, Huminkörper u. s. w. auf.

Die ältere Chemie unterschied Hartharze, Weichharze und Federharze. Die beiden ersteren fasst man jetzt als Harze zusammen, da zwischen beiden in der Regel nur graduelle Unterschiede existiren und die meisten Weichharze schon nach längerem Liegen in Hartharze übergehen. Wenn heute doch noch mit Rücksicht auf bestimmte Harze oder deren Sorten ein Unterschied zwischen Hart- und Weichharzen gemacht wird, so versteht man unter ersteren diejenigen, welche sich pulverisiren lassen, unter letzteren diejenigen, welchen diese Eigenschaft gänzlich abgeht. Die Federharze, zu welchen man früher die Kautschukarten stellte, und denen man heute noch einige andere Körper unterordnen müsste, die in einem der nächsten Abschnitte (Kautschukgruppe) beschrieben werden sollen, werden heute nicht mehr den Harzen zugezählt, da nicht nur ihre physikalischen Eigenschaften sehr beträchtlich von jenen der eigentlichen Harze abweichen, sondern weil sie von diesen auch chemisch völlig verschieden sind. — In manchen Werken und Abhandlungen ist noch von Halbharzen die Rede. Man versteht hierunter entweder die gleich zu erwähnenden Gummiharze, oder aber Harze, welche so reich an krystallisirter Substanz sind, dass sich bei mikroskopischer Betrachtung ein grosser Antheil des Harzes als krystallisirter Körper neben amorpher (»harziger«) Grundmasse zu erkennen giebt und gewöhnlich aus der alkoholischen Lösung eines solchen Harzes sich Krystalle ausscheiden. Der Begriff »Halbharz« ist wohl entbehrlich, da er auf die halbkrySTALLISIRTEN Harze angewendet keine scharfe Abgrenzung gegenüber anderen Harzen gestattet und als Bezeichnung der Gummiharze ganz überflüssig ist.

Gegenwärtig unterscheidet man drei gut charakterisirte Harzgruppen: 1) gewöhnliche Harze, 2) Gummiharze, 3) Balsame. Die Gummiharze unterscheiden sich von den gewöhnlichen Harzen nur durch Gehalt an Gummi. Unter Balsamen versteht man entweder gewöhnliche Harze, die wie Terpentin oder Canadabalsam sehr reich an ätherischen Oelen sind, welche letzteren entweder sämmtliche harzige Bestandtheile oder doch einen grossen Theil derselben in Lösung halten, wodurch syrupdicke Massen entstehen, oder Körper, welche harzarm sind, aber der Hauptmasse nach aus flüssiger, den Harzen nahestehender Substanz bestehen (Perubalsam).

## I. Physikalische und naturhistorische Charakteristik.

Form und Grösse der natürlichen Harzstücke. Die festen Harze haben häufig tropfenförmige (»Thränen«), stalaktitische oder knollenartige Gestalten. Verbreitet sich das Harz über die Oberfläche eines Pflanzentheiles und sammelt es sich an diesem an, so kommen meist tropfenförmige oder stalaktitische Formen zum Vorschein; fliesst die Harzmasse in den Boden, wie dies bei vielen Copalen der Fall ist, so bilden sich Knollenformen.

Seltener kommt es vor, dass die Harze andere als die genannten Gestalten annehmen, und selbe sind fast immer für die Art des Harzes bezeichnend. So bildet z. B. das rothe Akaroidharz dicke, plattenförmige Stücke, welche an vielen Stellen

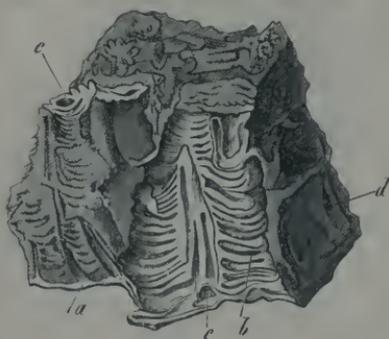


Fig. 32. Natürliche Grösse. Rotes Akaroidharz aus Australien. *a* unterste, oxalsauren Kalk führende Gewebsschichten. *b* verharzte Gewebsschichten. *c* verharzte Gewebstränge. *d* homogen erscheinendes Harz.

noch die Formverhältnisse jener Organtheile, aus welchen das Harz entstanden ist, darbieten (Fig. 32). Das sogenannte Wurzelpech der Fichte, die Siambenzoë bilden schwach gewölbte Platten. Der Kieselcopal zeigt die Gestalt von Rollsteinen und verdankt seine Form wie diese dem Umstande, dass er in Flussbetten weitergeführt wurde. Der Stocklack, welcher als flüssige Masse Stengel und dickere Stammtheile rund umgiebt, bildet, von diesen ab-

gelöst, Hohlcyylinder oder Bruchstücke von Hohlcyindern. U. a. m.

Die tropfenförmigen Harzkörner haben häufig eine ziemlich constante Grösse. Stalaktitische und Knollenformen variiren hingegen in Bezug auf die Dimension und erreichen unter Umständen, wie manche Copale, eine ausserordentliche Grösse und grosses Gewicht, z. B. der Kauriecopal, welcher manchmal als centnerschwere Masse aus dem Boden gegraben wird.

Selten bildet ein bestimmtes Harz ein aus ziemlich gleichmässig grossen natürlichen Stücken bestehendes Product, z. B. Mastix oder Sandarak. Regel ist eine grosse Variation in der Grösse der natürlichen Stücke. Durch Sortirung werden allerdings die Körner oder Stücke einer Sorte gleichmässiger in der Grösse.

Künstliche Formen. Manche Harze erscheinen im Handel in künstlich erzeugten Gestalten, so z. B. das Drachenblut in Form von

Stangen oder Thränen, das Gummigutt in Cylindern, der Schellack in Blättern, über welche Formen bei Besprechung der betreffenden Harze noch näher abgehandelt werden wird.

Die **Oberflächenbeschaffenheit** vieler Harze bietet wichtige Anhaltspunkte für deren Charakteristik dar. Beim rothen Xanthorrhoeaharz ist die Fläche, mit der das Harz dem Stamme anhaftete, rauh, matt, unverharzt und zeigt Structureigenthümlichkeiten, deren ich unten bei Besprechung dieses Harzes noch gedenken werde. Die Oberfläche mancher Harze bedeckt sich in Folge von starker Zusammenziehung und später folgender, eigenthümlicher regelmässiger Abwitterung mit polygonal begrenzten Wärzchen. Es kommt dadurch eine regelmässige Facettirung, die man beim Copal von Sansibar schon mit freiem Auge sieht (sogenannte Gänsehaut, s. Fig. 33), zu Stande.

Mit der Entstehung der »Gänsehaut« des Sansibarcopals haben sich zahlreiche Forscher (Göppert, Berg, Grote, Worlée, Oswald und Müncke) beschäftigt; ihre Versuche, das Zustandekommen der Gänsehaut zu erklären, haben sich aber als unzureichend erwiesen, und man schliesst sich wohl jetzt allgemein der Ansicht an, welche ich über diesen Gegenstand zu begründen versucht habe<sup>1)</sup>.

Auf Grund meiner mikroskopischen Untersuchungen entwickelte ich folgende Vorstellung über die Entstehung der »Gänsehaut« des Sansibarcopals. Die chagrinierte Oberfläche entsteht in Folge ungleichmässiger Zusammenziehung der Zonen eines Harzkornes, aber gleichmässiger Zusammenziehung der peripheren Schicht des Harzes. Diese gleichmässige Zusammenziehung bedingt das Auftreten von regelmässig angeordneten Sprunglinien, welche sich zu sechsseitigen Facetten vereinigen. Diese Facetten wittern vom Rande aus gegen die Mitte zu ab, indem sich successive unterhalb und neben den abwitternden kleineren Facetten neue bilden. Hieraus ergiebt sich, dass die grossen Facetten am Rande tiefer als in der Mitte durch Abfallen neu gebildeter Facetten abwittern müssen, wodurch sich jede (grosse) Facette in ein Wärzchen verwandeln muss. Die grosse Regelmässigkeit, mit welcher

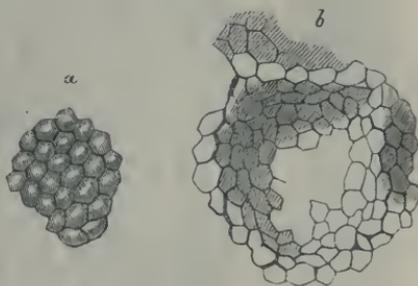


Fig. 33. Oberflächengestalt des Sansibarcopals. *a* mehrere Warzen bei 2-, *b* eine Warze bei 30maliger Vergrösserung.

1) Wiesner in »Isis«, Dresden. Sitzung vom 18. Juni 1868. Dasselbst auch eine Wiedergabe der älteren Erklärungsversuche.

Vgl. auch Gilg in Engler's Pflanzenwelt Ostafrikas, B. Die Nutzpflanzen Ostafrikas. Berlin 1895. p. 445.

diese im Boden liegenden Copale, offenbar in sehr langen Zeiträumen, sich zusammenziehen, bedingt die Regelmässigkeit in Form und Anordnung der Wärzchen.

Die Bildung der »Gänsehaut« ist also eine Verwitterungserscheinung. Die periphere Partie dieser Harze bildet eine Verwitterungsschicht.

Solche Verwitterungsschichten kommen noch an anderen Harzen vor, sind aber erst mit der Lupe oder mit dem Mikroskope zu sehen, z. B. an Mastix und Sandarak (Fig. 34 und 35). Es treten dieselben in Form eines zarten Beschlages oder auch nur einer Trübung

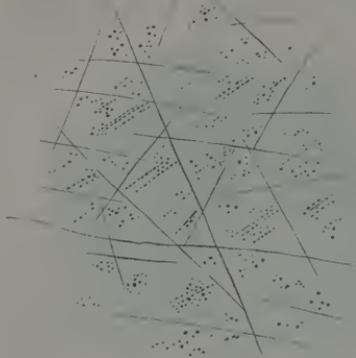


Fig. 34. Vergr. 60. Oberflächenschicht eines fast noch durchsichtig erscheinenden Mastixkornes mit Risslinien und körnig streifig erscheinenden Erstarrungsfiguren.

der Oberfläche dieser Harze auf. Man hat die Oberflächenbeschaffenheit dieser Harze früher schon beobachtet,

glaubte aber, dass sie dadurch zu Stande kommt, dass die einzelnen Harzkörner sich gegenseitig abreiben. Bei weicheren Harzen, z. B. Dammar, tritt eine solche Abreibung allerdings auch auf, ist aber eine sekundäre Erscheinung, welche mit der Bildung der »Verwitterungsschicht« nicht verwechselt werden darf.

Spätere Untersuchungen<sup>1)</sup>, welche ich über die natürliche Oberflächenbeschaffenheit der Harze anstellte, haben gezeigt, dass man bei der Entstehung der Oberflächenschicht der Harze zwei Prozesse

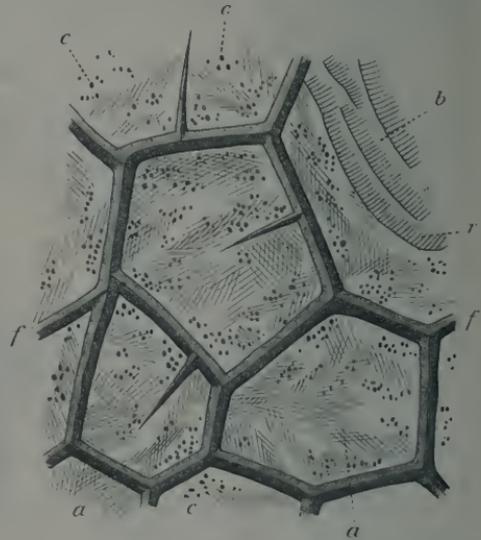


Fig. 35. Vergr. 30. Natürliche Oberfläche (Oberflächenschicht) eines Mastixkornes mit stark entwickelter Verwitterungsschicht. Facettenbildung (a). Auf der Oberfläche der Facetten feine, sich häufig kreuzende Linien, welche theils Erstarrungsfiguren, theils Risslinien darstellen, aber bei dieser Vergrößerung nicht unterschieden werden können (s. Fig. 34). b Bruchfläche, erkennbar an den auf die Zonen der Bruchfläche senkrecht stehenden (radial verlaufenden) Risslinien r. f, f' Furchen zwischen den Facetten. c durch Abreibung entstandene Körnchen des Mastix.

1) Wiesner, Ueber die natürliche Oberflächenbeschaffenheit der Harze. Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 1899. p. 385 ff.

aus einander halten muss: 1. die Bildung der Oberflächenform in Folge der Erstarrung der Harze, und 2. die Bildung der Verwitterungsschicht. Die Oberflächenschicht eines an der Luft erstarrenden Harzes (z. B. eines Mastix- oder Sandarak-Tropfens) zeigt anfänglich bloss Erstarrungs- und später erst Verwitterungsformen. Wenn aber ein verharztes Harzkorn aufgebrochen wird, so bildet dasselbe auf der Bruchfläche bloss Verwitterungsformen. Deshalb lässt sich die natürliche Oberfläche eines Harzes von der durch Bruch entstandenen leicht unterscheiden, weil die Verwitterungsgestalten von den Erstarrungsgestalten verschieden sind, wozu noch kommt, dass die freie Bruchfläche eines Harzes stets von radial verlaufenden Sprunglinien durchsetzt ist (Fig. 35, b).

Die Erstarrungsformen, welche an der Oberfläche der Harze entstehen, sind erhaben und bestehen aus kleinen Körnchen, welche in Reihen angeordnet sind und entweder longitudinal oder auch seitlich verschmelzen, wodurch die Oberfläche solcher Harze mit Wülsten oder mit einem Netzwerke überspannt erscheint. Die Verwitterung bringt aber immer Verwitterungslinien hervor: Klüfte, Sprünge, Risse, die aber immer vertieft sind.

Betrachtet man die Oberflächenschicht eines natürlich begrenzten Harzkorns mit der Lupe oder bei schwacher Vergrößerung, so erhält man ein sehr unklares Bild: man sieht eine Menge sich kreuzender Linien. Wenn man aber diese Oberflächenschicht bei etwa 200maliger Vergrößerung ansieht, so kann man

stets die Erstarrungsfiguren von den Verwitterungsfiguren unterscheiden. Hat man eine lange der Luft ausgesetzt gewesene Bruchfläche eines Harzes vor sich, so erkennt man nichts, als vertiefte Linien: 1. die sehr auffallenden, beim Bruche erfolgten radial verlaufenden Sprunglinien,

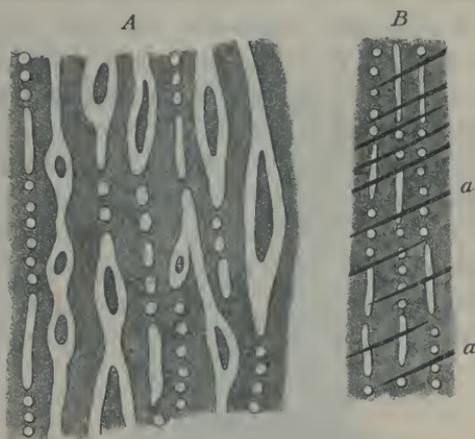


Fig. 36. Vergr. 400. Oberflächenschicht eines Mastixkornes. A Erstarrungsfigur. B Erstarrungsfigur von Risslinien *a* durchkreuzt (Verwitterung).



Fig. 37. Vergr. 400. Erstarrungsfiguren auf der natürlichen Oberfläche des Dammars (dieselben sind mit kleinen Bruchkörnchen des Harzes theilweise bedeckt; diese Bruchkörnchen wurden weggelassen).

und 2. die später erschienenen, durch Verwitterung entstandenen Spalten und Risslinien, die entweder unregelmässig vereinzelt liegen oder verästelt sind, sich aber auch wie beim Copal zu Facetten vereinigen können.

Man kann auf folgende einfache Weise sowohl die Entstehung der Erstarrungs-, als auch der Verwitterungsfiguren verfolgen. Behandelt man auf dem Objectträger ein natürlich begrenztes Harzkorn, das mit einer Oberflächenschicht versehen ist, mit einem Tropfen absoluten Alkohol, so wird das Harzkorn mit einemmal glashell und durchsichtig, indem die Oberflächenschicht sich auflöste und mit dem übrigen Harzkorn zu einer gleichmässigen, klaren Masse verschmolz. Tage-, ja wochenlang hält sich ein solches Harzkorn klar und durchsichtig. Dann belegt es sich ganz allmählich mit einer zarten, das Harzkorn oberflächlich trübenden Haut und viel später bildet sich erst eine Oberflächenschicht, wie eine solche an den natürlichen Harzkörnern vorkommt, aus. Man kann nun unter dem Mikroskope zuerst das Auftreten der erhabenen Erstarrungsfiguren und später das Auftreten der aus Rissen, Klüften und Spalten bestehenden Verwitterungsfiguren beobachten.

Noch sei bemerkt, dass an abgeflachten natürlichen Begrenzungsflächen der Harzkörner bei mikroskopischer Betrachtung manchmal ein prachtvoller Abdruck von pflanzlichen Oberhäuten zu erkennen ist, welcher dadurch zu Stande kam, dass der Harztropfen auf Blättern erstarrte.

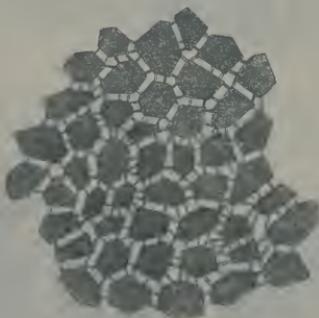


Fig. 38. Vergr. 200. Abdruck der oberen Oberhaut des Blattes von *Pistacia lentiscus* auf einem Mastixkorn. Tiefe Einstellung.

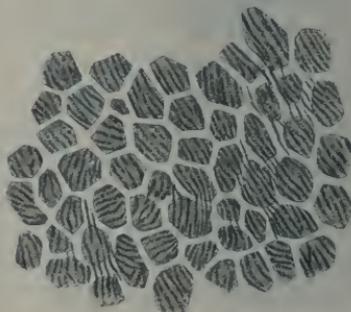


Fig. 39. Vergr. 200. Abdruck der oberen Oberhaut des Blattes von *Pistacia lent.* auf einem Mastixkorn. Hohe Einstellung.

Bei Gelegenheit meiner Studien über die Oberflächenbeschaffenheit der Mastixkörner habe ich oftmals Oberhautabdrücke von prachtvoller Reinheit gesehen (Fig. 38 und 39). Ich komme unten bei Mastix auf diese merkwürdige Sculptur noch zurück. — Das Röhrengummigutt zeigt einen Abdruck der inneren Sculptur des Bambusrohres (Fig. 40), welches zum Auffangen des Gummiharzsaftes der *Garcinia* behufs Gewinnung dieser Sorte von Gummigutt benutzt wird. Beim längeren Liegen an der Luft überzieht sich jede Gummiguttart mit einer grünlichen Verwitterungsschicht.

Strukturverhältnisse. Kein aus der Pflanze hervortretendes Harz ist ein chemisches Individuum, vielmehr jedes ein Gemenge verschiedener chemischer Species und häufig ein complicirtes Stoffgemenge.

Im morphologischen Charakter der Harze prägt sich diese chemische Constitution gewöhnlich nicht aus, denn häufig erscheinen sie völlig homogen, so z. B. Mastix, Sandarak oder Dammar, welche durchsichtige, glasartige Massen bilden, in denen man selbst bei den stärksten Mikroskopvergrößerungen keine morphologische Discontinuität wahrzunehmen im Stande ist.

Indess kann eine solche manchmal zu Stande kommen, wenn ein Theil des Harzes amorph, ein anderer krystallisirt ist. So z. B. beim

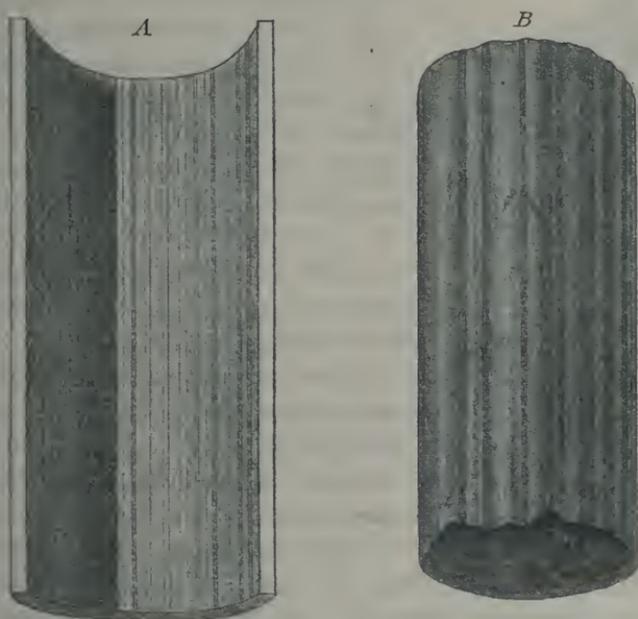


Fig. 40. Natürliche Grösse. A Bambusrohr, halbirte, um die Sculptur der Innenseite zu zeigen. B Röhrengummitz mit dem Abdruck der Innenfläche des Bambusrohres.

gemeinen Harz der Coniferen. Betrachtet man ein Fichten- oder Föhrenharz im Mikroskope, so erkennt man eine amorphe Grundsubstanz, in welche die Abietinsäure in Form von Krystallen oder Krystallaggregaten eingebettet ist. Durch Einwirkung von Alkohol oder Terpentinöl treten die Krystalle oder die Krystallaggregate noch deutlicher hervor. Merkwürdig ist das Verhalten der Elemiharze, welche in erstarrtem Zustande sehr reich an krystallisirter Substanz sind. Bringt man einen Splitter eines solchen Harzes unter das Mikroskop, so erkennt man nichts von der krystallisirten Substanz; fügt man aber dem Splitter einen Tropfen Alkohol zu, so löst sich die amorphe Grundsubstanz auf, und der Rückstand

ist überaus reich an nadelförmigen oder prismatischen Krystallen (Fig. 41). Der Grund dieses Verhaltens ist leicht einzusehen: es stimmt nämlich die krystallisirte mit der amorphen Substanz im Lichtbrechungsvermögen so nahe überein, dass es nicht zu einer optischen Differenzirung kommt<sup>1)</sup>.

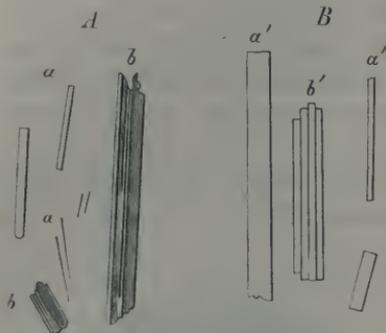


Fig. 41. Vergr. 300. A Krystalle (a) und Krystallgruppen (b) aus Elemi, nach Behandlung des Harzes mit Weingeist. B Krystalle (a') und Krystallgruppen (b') aus Gommart, nach Behandlung des Harzes mit Weingeist.

Bei jenen Harzen, welche als Gummiharze bekannt sind, die ein Gemenge von harzartigen Substanzen und Gummi darstellen und häufig auch noch ätherische Oele enthalten, ist von vornherein eine Discontinuität der Substanz oder, mit anderen Worten, eine optische Differenzirung dieser verschiedenen Körper vor auszusehen. Es sind aber in dieser Richtung fast noch keine Beobachtungen angestellt worden. Flückiger<sup>2)</sup> giebt an, dass

die reinsten Körner der *Asa foetida* im Mikroskope gleichmässig erscheinen. Ich kann diese Angabe des grossen Pharmakognosten nicht bestätigen, wie ich weiter unten näher begründen werde. Ich selbst habe vor Jahren bezüglich des Gummigutt nachgewiesen<sup>3)</sup>, dass dieses Gummiharz aus einer homogenen gummiartigen Grundmasse bestehe, in welcher das Harz in Form kleiner kugelförmiger Körnchen eingebettet ist. Bereitet man die bekanntlich zum Malen dienende Emulsion, indem man das Gummigutt mit Wasser anreibt, wobei das Gummi in Lösung geht, die Harzkörnchen aber in der Lösung unverändert zurückbleiben, so sieht man unter Mikroskop eine Unmasse kleiner Körnchen — das ist eben das Harz des Gummigutt — in lebhaftester Molekularbewegung. Die Harzkörnchen erscheinen hier in jener Form, in welcher sie immer hervortreten, wenn eine Harzlösung mit einem Fällungsmittel, z. B. mit Wasser, zusammengebracht wird. Es scheidet sich eben das Harz in Form kleiner kugelförmiger Körperchen von nahezu gleicher Grösse ab.

Auch die anderen Gummiharze haben eine dem Gummigutt ähnliche Structur<sup>4)</sup>. Zum richtigen Verständnisse dieser Structurverhältnisse ist es aber nothwendig, folgende Bemerkungen voranzuschicken.

1) Wiesner, Gummi und Harze. p. 126.

2) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Berlin 1894. p. 58.

3) Wiesner, l. c. p. 98.

4) Ueber die Structur der Gummiharze s. Wiesner, Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 1899. p. 425 ff.

Alle Gummiarten, welche sich nach ihren Eigenschaften dem Acaciengummi oder dem Kirschgummi anschliessen, haben einen muscheligen Bruch. Betrachtet man eine solche Bruchfläche unter Mikroskop, so erscheint dieselbe von radialen Rissen reichlich durchsetzt (s. Fig. 9, p. 54). Selbst an kleinen Splittern ist das Auftreten dieser radialen Risslinien noch sehr deutlich wahrzunehmen. Stellt man das Gummi der Gummiharze dar, indem man es von den harzigen Bestandtheilen trennt, so verhält es sich in Bezug auf Bruch und Risslinien, wie die genannten Gummiarten. Ist dieses Gummi aber, wie in dem Gummigutt, von Harzkörnern erfüllt, so sind diese Risslinien entweder gar nicht zu beobachten oder sie erscheinen nicht in jenen scharfen, radial verlaufenden Linien, wie im harzfreien Gummi. Wenn hingegen in einem Gummiharz harzfreie Stellen auftreten, so geben sich dieselben sofort an den charakteristischen Risslinien zu erkennen, wie ich weiter unten zeigen werde.

In Bezug auf Gummigutt habe ich den früher schon angeführten, auf die Structur bezüglichen Daten nur zuzufügen, dass die Harzkörnchen in der gummiartigen Grundmasse so reichlich auftreten, dass die Risslinien nur sehr undeutlich sichtbar werden. Durch die Zonen der muscheligen Bruchfläche ziehen hier und dort wellig verlaufende Risslinien, die auch zu kleinen Gruppen vereinigt sind, welche in Form von radialen, seitlich undeutlich begrenzten Bändern verlaufen (Fig. 42). Sehr schön erkennt man die körnige Einbettung des Harzes an in fettes Oel eingelegten Splittern. In demselben treten manchmal deutliche isolirte monokline Krystalle auf, welche aus oxalsaurem Kalk bestehen.

Ganz anders ist das Bild von Splittern der *Asa foetida*. In denselben finden sich beträchtliche Strecken vor, welche bloss aus Gummi bestehen. In Oel eingebettet, bleiben dieselben unverändert und sind an den radialen Risslinien sofort zu erkennen. Die übrige Partie hat etwa den morphologischen Charakter des Gummigutts, jedoch mit dem Unterschiede, dass in die gummiartige Masse nicht nur Harzkörnchen, sondern auch kleine Tröpfchen von ätherischem Oele eingebettet sind. Die Harzkörnchen sind theils kugelig, theils unregelmässig gestaltet. Die unregelmässig gestalteten Körnchen scheinen aus Tröpfchen sich abgeschieden



Fig. 42. A Vergr. 40. Ein Splitter von Gummigutt in Olivenöl präparirt. Homogene (aus Gummi bestehende) Grundsubstanz mit eingebetteten Harzkörnchen. Die Zonen (z, z) der muscheligen Bruchfläche sind senkrecht von Streifen durchzogen, welche aus Risslinien zusammengesetzt sind. In der Mitte der Grundsubstanz ein Krystall von Kalkoxalat. B Vergr. 300. Ein Splitter von Gummigutt in Olivenöl präparirt, um die Harzkörnchen deutlich hervortreten zu lassen.

zu haben, welche das Harz aufgelöst enthielten. In Wasser löst sich das Gummi auf, Harz und ätherisches Oel bleiben zurück, eine Emulsion bildend. Tröpfchen und Körnchen befinden sich in dieser Emulsion in Molekularbewegung, welche mir aber nicht so lebhaft, wie die der Harzkörnchen einer Gummigutt-Emulsion erscheint. Flückiger's Beobachtung, dass die Körner der *Asa foetida* im Mikroskope homogen erscheinen, kann ich nicht bestätigen. Ich finde immer die oben geschilderte Structur und meine, dass Flückiger zufällig Splitter gesehen hat, welche nur aus der gummiartigen Grundmasse zusammengesetzt waren.

Diese beiden eben vorgeführten Gummiharze bilden jene Typen, nach welchen alle Gummiharze, wenigstens die von mir untersuchten, zusammengesetzt sind.

Zu dem Typus Gummigutt gehören noch Ammoniak und Galbanum. Dieser Typus ist dadurch charakterisirt, dass keine harz- und ölfreien Gummimassen vorhanden sind. Harzkörnchen und Oeltröpfchen verhalten sich indess in morphologischer Beziehung bei Ammoniak und Galbanum so wie bei *Asa foetida*.

Zu dem Typus *Asa foetida* gehören hingegen Olibanum und Myrrhe. Dieser Typus ist dadurch ausgezeichnet, dass harz- und ölfreie Gummimassen in dem Gummiharze auftreten. Besondere weite harz- und ölfreie Strecken sind in dem von mir untersuchten arabischen Olibanum zu beobachten.

Was das Olibanum (Weihrauch) anbelangt, so hatte ich Gelegenheit, jenes noch ganz frische, zum Theil noch halbweiche Material zu untersuchen, welches bei der österreichischen Expedition nach Südarabien (Winter 1898—99) von Herrn Prof. Simony gesammelt wurde. Das Material kam ganz frisch an, da es gleich nach der Einsammlung in verlötheten Blechbüchsen geborgen wurde.

Dieses Olibanum ist eine Emulsion einer halberstarrten gummiartigen Grundmasse, in welcher grosse Tropfen ätherischen Oels, welche das Harz in Lösung halten, eingebettet sind. An den schon erstarrten Theilen erkennt man theils harzfreies Gummi, theils Gummimassen, welche von Harzkörnchen und Oeltröpfchen durchsetzt sind. Altes arabisches Olibanum (vom Jahre 1868) besteht zum Theil aus harzfreien Gummipartien, zum Theil aus Gummimassen, welche dicht und fast gleichmässig mit Harzkörnchen erfüllt sind. Mit Wasser behandelt, geht das Gummi in Lösung und man erhält eine Emulsion, welche aus kleinen, verschieden geformten Harzkörnchen besteht. —

Bei mikroskopischer Untersuchung erkennt man in manchen Harzen Reste organischer Structur, welche sich entweder aus der Entstehung erklären (z. B. beim rothen Xanthorrhoeaharz; s. unten in dem Paragraphen »Entstehung der Harze in den Geweben der Pflanze«), oder es

sind organische Beimengungen, welche bei der Gewinnungsweise in das Harz hineingeriethen.

Von größeren Structurverhältnissen der Harze sei hier genannt die sog. »Mandelstructur« von Benzoë, gelbem Akaroidharz und anderen Harzen und Gummiharzen, welche sich darin ausspricht, dass in eine homogen oder feinkörnig erscheinende Grundsubstanz scharf differenzirte, grobe, gewöhnlich rundliche Massen (sog. »Mandeln«) eingebettet sind.

An manchen Harzen kommen in Folge der Gewinnungsweise bezeichnende Structuren zu Stande. So z. B. bei jener Sorte des gemeinen Harzes, welche man Wasserharz genannt hat, das mit fein vertheilten, erst mikroskopisch nachweisbaren Wassertröpfchen durchsetzt ist. Diese Wassertröpfchen erscheinen in kleinen runden Hohlräumen des sonst homo-

gen erscheinenden Harzes. Liegen die Stücke des Wasserharzes an der Luft, so verschwinden oberflächlich die Wassertröpfchen, wobei das an sich weiss gefärbte Harz mit einer tiefbraunen Schicht überdeckt erscheint (Fig. 43).

Der gesponnene Schellack zeigt in Folge seiner Darstellungsweise eine feinfaserige Structur, welche schon mit freiem Auge sichtbar ist.

Das Lichtbrechungsvermögen der Harze bietet nur selten Anhaltspunkte für deren Charakteristik dar. Alle Bestandtheile der Harze — natürlich abgesehen von den krystallisirten Antheilen — erscheinen nicht nur, sondern sind auch, im polarisirten Lichte gesehen, einfach lichtbrechend. Jene bei Gummiarten in Folge von Spannungsunterschieden so häufig anzutreffende Form der Doppelbrechung ist bis jetzt noch an keinem Harze gesehen worden. — Die Brechungsindices der Balsame können zu deren Charakteristik mit Vortheil benutzt werden. Es stimmt beispielsweise der Mekkabalsam im Brechungsindex so nahe mit der Kartoffelstärke überein, dass dieser Körper, in dem genannten Balsam sorgfältig vertheilt, bei Betrachtung im Mikroskope fast verschwindet, nämlich nur bei starker Ablendung mit matten Contouren erscheint und eben noch gesehen wird. Verfälschungen des Mekkabalsams mit

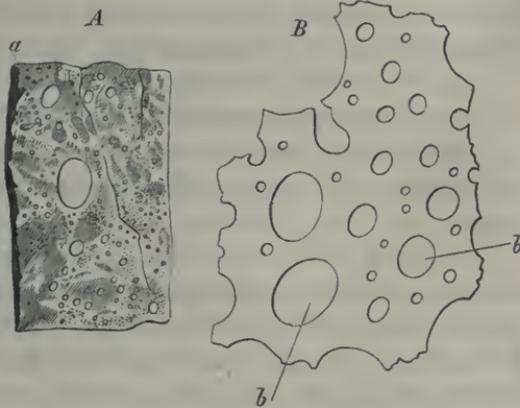


Fig. 43. Wasserharz (eine Sorte von Terpentinharz). A natürliche Grösse. a dunkle, wasserarme Hülle. B Vergr. 300. b mit Wasser erfüllte Hohlräume.

fetten Oelen und anderen Balsamen können durch Kartoffelstärke aufgedeckt werden.

Die Farbe der Harze ist für manche Arten bezeichnend, so die gelbe, ins Leberbraune geneigte Farbe des Gummigutt, die rothe Farbe des Drachenbluts und des rothen Xanthorrhoeaharzes, die weisse Farbe der Siambenzoë und des Gommartharzes, die schwarze Farbe einiger Colophoniumsarten u. s. w. Manche Harze sind farblos. Meist liegt ihre Farbe zwischen gelb und braun. Selten ist die Farbe der Harze eine grüne oder grünliche, z. B. bei manchen Mastixsorten lichtgrünlich, bei einigen Sorten von brasilianischem Copal bouteillengrün. Man hat die bei manchen Sorten von Mastix auftretende grünliche Farbe auf Chlorophyll zurückzuführen versucht (Flückiger). Wie ich finde, zeigen aber die alkoholischen Lösungen der grünen Harze weder die charakteristische Fluorescenz, noch das charakteristische Absorptionsspectrum des Chlorophylles.

In Bezug auf Durchsichtigkeit zeigen die Harze ein sehr verschiedenes Verhalten. Manche erscheinen glasartig durchsichtig (einige Copale), andere völlig undurchsichtig (Xanthorrhoeaharze, Drachenblut). Meist sind sie für das freie Auge bloss durchscheinend. Mikroskopische Splitter, selbst der völlig undurchsichtig erscheinenden, sind stets zum mindesten durchscheinend und lassen das Licht oft mit anderen Farben durchfallen, als ihrer Massenfärbung eigen ist. So sind z. B. kleine mikroskopische Splitter von rothem Xanthorrhoeaharz rubinroth, makroskopische hingegen goldgelb.

Der Glanz der meisten Harze gleicht dem des Glases. Doch kommt auch Fett-, Wachsglanz und Glanzlosigkeit vor. Es sind z. B. die sogenannten Mandeln der Benzoë wachsglänzend, mindere Sorten von Benzoë und Drachenblut fettglänzend, einige Elemiharze völlig glanzlos.

Die Härte der meisten Harze liegt meist zwischen der des Gypses und Steinsalzes. Nur die besten Copale sind noch härter als Steinsalz. Für die Unterscheidung der Copale ist die Härte ein sehr wichtiges Kennzeichen.

Der Bruch der Harze ist meist glasartig und dann oft muschelrig. Betrachtet man die muschelrige Bruchfläche unter Mikroskop, so erscheint sie von radial verlaufenden Rissen durchsetzt, welche bei manchen Harzen rein und scharf geradlinig sind, bei anderen sich als Linien darstellen, welche unter spitzen Winkeln am Ende sich gabeln. Bei anderen Harzen kommt ebener, körniger, erdiger oder splitteriger Bruch vor. Die Siambenzoë bricht eben, die Copale, Mastix und Sandarak brechen muschelrig, die besten Sorten von Drachenblut körnig, schlechte Sorten erdig; rothes Akaroidharz bricht splitterig, u. s. w. Da keines der Harze auch nur die geringste Art von Spaltbarkeit — im Sinne der Mineralogen — zeigt, so tritt die Art des Bruches stets deutlich hervor.

Die Dichte ist für gewisse Harze ein Unterscheidungsmerkmal, z. B. für manche Copale. Im Allgemeinen differirt die Dichte der Harze nur wenig von der Dichte des Wassers. Nur die Gummiharze haben stets eine auffällig grössere Dichte, z. B. *Asa foetida* 1,3. Auch die Dichte der Balsame nähert sich sehr der des Wassers.

Tenacität. Die Mehrzahl der Harze ist spröde; manche sind milde (Stocklack und der daraus dargestellte Schellack), manche geschmeidig (Elemiharze). Den Grad der Sprödigkeit kann man dadurch ermitteln, dass man die Oberfläche eines zu untersuchenden Harzstückes mit einer Nadel ritzt. Die sprödesten zeigen splinterige, die am wenigsten spröden dem freien Auge glatt erscheinende Strichlinien.

Strich. Die meisten farblosen und gefärbten Harze haben einen weissen Strich, indess auch manche dunkel gefärbte Harze, z. B. Colophonien. Einige wenige der Hauptmasse nach aus farbigen chemischen Individuen bestehende Harze zeigen einen gefärbten Strich, wie Drachenblut, Xanthorrhoeaharze u. m. a.

Molekularbewegung. Manche Harze lassen, in Wasser fein vertheilt, eine sehr lebhaft, andere eine träge Molekularbewegung erkennen. Die ausgezeichnetste Molekularbewegung, die man überhaupt sehen kann, zeigen die kleinen Harzkörnchen des Gummigutt. Copalpulver bewegt sich hingegen, in Wasser vertheilt, nur sehr träge.

Einige Harze haben einen ausgesprochenen Geruch und Geschmack, der für die betreffenden Harze meist charakteristisch ist. Es sei hier an *Asa foetida* und an *Galbanum* erinnert. Kauriecopal unterscheidet sich durch seinen charakteristischen balsamischen Geruch, der besonders deutlich beim Reiben auf der Handfläche hervortritt, von zahlreichen anderen Copalen, die zum Theil geruchlos sind, zum Theil einen anderen Geruch besitzen.

Löslichkeitsverhältnisse. Die einzelnen Harze und deren harzige Bestandtheile bieten gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Cajeputöl, Benzol, Petroläther, Aceton, u. s. w. ein verschiedenes Verhalten dar, wodurch viele Anhaltspunkte zur Charakterisirung und Unterscheidung der natürlichen Harze gewonnen werden.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Harze gegen wässrige Chloralhydratlösungen, worüber in neuester Zeit eingehende Untersuchungen angestellt wurden<sup>1)</sup>. Die Harze sind entweder in dem genannten Mittel vollkommen löslich (z. B. Colophonium und überhaupt alle recenten Coniferenharze) oder quellen bloss auf (*Dammar*) oder bleiben unverändert

---

1) R. Mauch, Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrates. Inauguraldissertation. Strassburg 1898.

(beste Copalsorten und Bernstein). Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Gummiharze dem Chloralhydrat gegenüber. Während man bisher nur Mittel kannte, welche Harze lösen und Gummi ungelöst lassen oder die umgekehrte Wirkung hervorbringen, ist im Chloralhydrat (60 procentige Lösung) ein Mittel gefunden, welches sowohl das Harz als das Gummi der Gummiharze in Lösung bringt.

Die Schmelzpunkte sind für die Arten der Harze und manchmal sogar für die Sorten eines bestimmten Harzes charakteristisch. Die Siambenzoë schmilzt schon bei 75° C., die härtesten Copalsorten angeblich erst bei 360° C. (Vgl. unten: Schmelzpunkte der Copale.)

Trübungen der Harze haben ihren Grund im Auftreten kleiner kugeligter Hohlräumen, welche entweder mit Flüssigkeiten (Wasser im sog. Wasserharz) oder, und dies ist der gewöhnliche Fall, mit Luft gefüllt sind.

Organische Einschlüsse der Harze. Die Harze sind viel reicher an organischen Einschlüssen als gewöhnlich angenommen wird. Meist sind nämlich die in Harzen auftretenden organischen Gewebe erst durch das Mikroskop nachweisbar. Abgesehen von Rinden- und Holzstückchen der Stammpflanze, welche häufig in die Harzmasse hineingerathen, findet man in sehr vielen dieser Körper pflanzliche Gewebe eingeschlossen, welche entweder mit der Entstehung der Harze im Zusammenhange stehen, oder doch ständige Begleiter derselben sind. Die Kenntniss dieser organisirten Reste in den Harzen ist oft von Wichtigkeit, nicht nur, weil die im Harze liegenden mehr oder minder stark zerstörten Gewebe für die Aufstellung ihrer Charakteristik manchmal von Werth sind, sondern weil diese Einschlüsse dazu dienen können, die Abstammung und Entstehung der Harze ausfindig zu machen.

Manche Harze, und zwar alle diejenigen, welche durch chemische Metamorphose aus ganzen Zellgeweben entstanden sind, führen noch Gewebsreste, z. B. Drachenblut, Xanthorrhoeaharze u. s. w. Solche Harze sind desto werthvoller, je vollständiger die Harzmetamorphose um sich gegriffen hat, also je geringer die unverharzten oder unvollständig in Harz umgesetzten Gewebe sind. Das rothe Xanthorrhoeaharz lässt stets noch makroskopisch zwischen den verharzten Massen unverharzte Gewebe erkennen (Fig. 32).

Auch solche organische Einschlüsse, welche nicht von den harzbildenden Organen der Stammpflanzen herrühren, kommen in manchen Harzen vor, z. B. eingewanderte Pilze, Pilzsporen. So ist z. B. die zarte grüne Kruste, welche ältere Stücke von Gummigutt bedeckt, von zarten Pilzmycelien durchzogen. Auch haften am Röhrengummigutt manchmal zarte Gewebsreste des Bambusrohres an, welche mit Pilzmycelien, zumeist von *Penicillium glaucum*, durchsetzt sind.

Entstehung der Harze in den Geweben der Pflanzen. Die Harze und Gummiharze entstehen im Innern bestimmter Pflanzenorgane, entweder in ganz bestimmten Gewebsantheilen, oder in verschiedenen Geweben. So entsteht die *Asa foetida*, und wahrscheinlich gilt ein Gleiches für alle anderen Gummiharze der Umbelliferen (*Galbanum*, *Ammoniakgummi* u. s. w.), in Milchsaftgängen (Gummiharzsaftgängen), und es werden die in diesen Gängen sich ansammelnden chemischen Individuen, welche an der Zusammensetzung dieser Gummiharze Antheil nehmen (*Gummi*, *Harze*, *ätherische Oele* u. s. w.), in den diese Gänge auskleidenden Zellen (*Secretionszellen*) erzeugt (Fig. 44). Bei jenen *Dipterocarpeen*, welche den *Gurjunbalsam* liefern, entsteht der auf künstlichem Anschnitt ausfließende Harzsaft im normalen Holzgewebe, desgleichen bei *Pinus*-Arten und *Larix*.

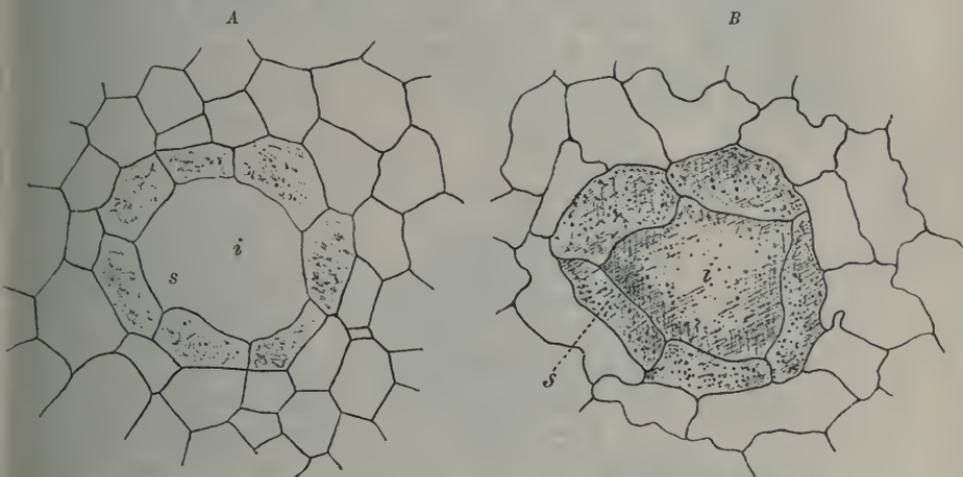


Fig. 44. A Schizogener Milchcanal aus der Wurzel von *Ferula tingitana*. B Milchcanal aus Wurzelstücken, die aus gewöhnlicher *Asa foetida* ausgelesen wurden. i secretführender Intercellulargang, von Secretirungszellen s umkleidet. (Nach Tschirch.)

Hingegen habe ich für die *Benzoë* zuerst nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass es verschiedene, theils der Rinde, theils dem Holze angehörige Gewebe sind, welche an der Entstehung dieses Harzes Antheil nehmen. Den Process der Entstehung der *Benzoë* hat später Tschirch<sup>2)</sup> näher verfolgt, wobei im Wesentlichen das gleiche Resultat gefunden wurde.

In den bisher angeführten Fällen entsteht das Harz in normalen Pflanzengeweben. Es können aber Harze auch aus abnormen Pflanzengeweben hervorgehen. Letzteres ist bei der Entstehung der Harzgallen der Fall, wo ein abnormes Holzparenchym sich in Harz umwandelt<sup>3)</sup>.

1) Wiesner, Mikroskopische Untersuchungen. Stuttgart 1872. p. 87 ff.

2) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. Wien 1889. I, p. 343.

3) Tschirch, l. c. p. 542.

desgleichen bei Entstehung des von mir aufgefundenen Ueberwallungs-harzes<sup>1)</sup>, welches aus dem bei der Ueberwallung verletzter Stämme und Aeste der Coniferen gebildeten Narbengewebe (Wundgewebe) hervorgeht.

In der Regel entstehen die Harze im Innern der Pflanze in schizogenen (Fig. 44) oder in lysigenen Interzellularen (Fig. 43). Die Storaxbildung hebt mit der Entstehung schizogener Interzellularen an, welcher alsbald lysigene nachfolgen. Diese interzellularen Bildungen (Harzgänge, Harzlücken) erscheinen im Gewebe entweder scharf begrenzt, wie jeder

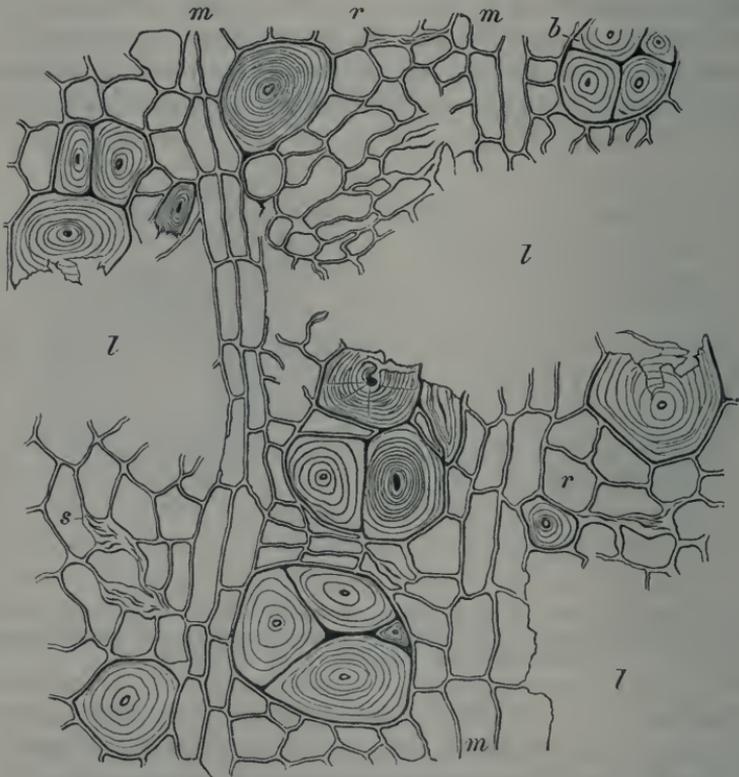


Fig. 45. Lysigene Harzhöhlen aus der Rinde von *Styraz Bensoin* nach Entfernung des Excretes durch Alkohol. *m* Rindenstrahlen. *r* Phloëmparenchym. *b* Bastzellen. *s* obliterierte Siebbündel. *l* Harzlücken. (Nach Tschirch.)

harzführende Markstrahl der Fichte oder der Kiefer lehrt, oder sie besitzen eine ganz unbestimmte Begrenzung (Fig. 45).

Die flüssigen Harzmassen, welche sich im Innern der Pflanzenorgane bilden, treten unter natürlichen Verhältnissen gewöhnlich nur in kleinen Mengen nach aussen. Verwundung bedingt stets einen reichlicheren Austritt des Harzes und häufig auch eine stärkere Harzproduction, worauf

1) Wiesner, Gummi und Harze. p. 444 ff.

ja das in mannigfaltigster Weise betriebene »Harzen« beruht. Der Storax bildet sich unter normalen Verhältnissen gar nicht, sondern entsteht immer erst in Folge vorangegangener Verletzungen.

Die in den Milchgängen enthaltenen Gummiharzsäfte sind durchweg im Innern der diese Gänge begrenzenden secernirenden Zellen entstanden. Hingegen entstehen die meisten Harze aus Gewebemassen unter Verflüssigung von Zellhäuten, und zwar derart, dass nicht nur der Zellinhalt, sondern auch die Zellmembranen dieser Gewebemassen an der Harzbildung Antheil nehmen. In manchen Fällen (Entstehung der Benzoë) werden hierbei die Membranen von aussen nach innen aufgelöst. In anderen Fällen (Entstehung des Copaivabalsams) ist der Process ein umgekehrter: es bleiben die äussersten Zellhautschichten (gemeinschaftliche Aussenhäute, die sog. Mittellamelle, von manchem Botaniker noch immer als Intercellularsubstanz bezeichnet) verhältnissmässig lange intact zurück, bis auch sie, gleich allen anderen Zellmembranschichten, der Harzmetamorphose verfallen.

Vorwiegend parenchymatische, aber auch fibröse Elemente unterliegen der Verharzung. Welche Gewebe und Gewebsantheile in den einzelnen Fällen sich chemisch in Harz umsetzen, soll im speciellen Theile, so weit wir darüber unterrichtet sind, mitgetheilt werden. Dort folgen auch nähere Details sowohl über Vorkommen als über Entstehung der Harze in den Geweben.

Es sei hier nur noch bemerkt, dass in manchen Fällen schon der mit freiem Auge erkennbare morphologische Charakter des fertigen Harzes auf dessen Entstehung hinweist. Viele Stücke von rothem Xanthorrhoeaharz zeigen schon makroskopisch das Entstehen desselben aus ganzen Gewebecomplexen durch chemische Metamorphose (s. Fig. 46). Genauer noch lässt sich diese Entstehung des rothen Xanthorrhoeaharzes durch die mikroskopische Untersuchung erweisen. Man findet hierbei alle Uebergänge von unverharzten bis völlig verharzten Gewebsbestandtheilen stets vor, welche auf das bestimmteste lehren, dass dieses Harz nur durch chemische Metamorphose ganzer, und zwar verschiedener Gewebe entstanden sein kann.

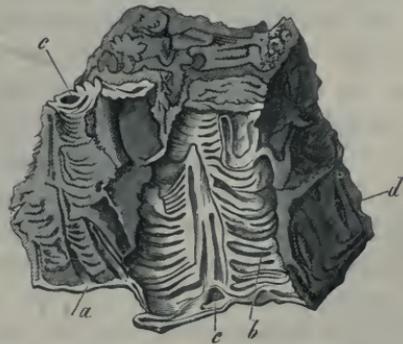


Fig. 46. Natürliche Grösse. Rothes Akaroidharz aus Anstralien. *a* unterste, oxalsäuren Kalk führende Gewebsschichten. *b* verharzte Gewebsschichten. *c* verharzte Gewebstränge. *d* homogen erscheinendes Harz.

Die chemischen Vorgänge bei der Umwandlung der Gewebsbestandtheile

in Harz sind noch unaufgeklärt, und namentlich ist es derzeit noch ganz unverständlich, wie Cellulose und Stärke in Harz sich umwandeln. An der Thatsache selbst ist nicht zu zweifeln. Man darf sich aber nicht die Vorstellung bilden, dass die Cellulose der Zellwand, oder die Stärkesubstanzen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylose u. s. w.) der Stärkekörner unmittelbar in Harz übergehen. Vielmehr sind bei dieser Harzmetamorphose Zwischenstufen anzunehmen. In dieser Beziehung ist es wohl bemerkenswerth, dass von mehreren Forschern, unabhängig von einander, das Auftreten von mehr oder minder grossen Gerbstoffmengen als Vorstufe der Harzbildung in den Pflanzengewebe beobachtet wurden<sup>1)</sup>. Es scheinen mithin Substanzen, welche die Reactionen der Gerbstoffe zeigen, und die weder der Cellulose und der Stärke, noch den später gebildeten Harzen zukommen, wenigstens in manchen Fällen, die Zwischenglieder darzustellen, durch welche die Kohlenhydrate mit den Harzen bei Entstehung der letzteren aus den ersteren in den Pflanzengewebe verbunden sind.

## II. Chemische Charakteristik der Harze.

Die Körper, die man nach allgemeiner Uebereinkunft als Harze anspricht, sind in der Regel sehr complicirte Stoffgemenge. Die Entstehungsweise dieser Körper, welche früher schon vom pflanzenanatomischen Standpunkte aus kurz geschildert wurde, lässt es auch nicht anders erwarten. Es verfallen oft ganze Pflanzengewebe durch regressive Metamorphose in harzige Massen. Bei der complicirten chemischen Constitution der Pflanzengewebe ist aber schon von vornherein klar, dass eben nicht alle diese, in chemischer Beziehung stets so verschiedenen Körper gerade sich in Harze umsetzen, sondern dass auch andere Substanzen, die in keinerlei Richtung mit den Harzen übereinstimmen, gleichzeitig gebildet werden und sich den Harzen einfach beimengen, und andererseits manche chemische Individuen der Pflanzengewebe in die Metamorphose gar nicht hineingezogen werden und gewissermaassen als Reste in dem zum grössten Theile in Harz verwandelten Gewebe zurückbleiben. Manche Harze sind nicht unmittelbare Erzeugnisse der Pflanzengewebe, sondern gehen aus flüssigen, von den Pflanzen ausgeschiedenen Stoffen, durch Verharzung an der Luft, hervor.

Die Literatur der Harze ist reich an Angaben über wohlcharakterisirte Bestandtheile, die aus den Harzen isolirt wurden, die sich aber zumeist nur in geringen Mengen in den genannten Secreten vorfinden. Die

1, Wiesner, Ueber Entstehung des Harzes in Pflanzenzellen. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien. Bd. LI (1865).

Ueber die Beziehung der Stärke zur Entstehung von Gerbstoffen und Harzen s. auch Heckel und Schlagdenhauffen, Compt. rend. CXIV (1892). p. 1294.

Hauptmasse der Harze wurde gewöhnlich nicht in den Kreis chemischer Untersuchung gezogen, sondern man begnügte sich, dieselbe durch successive Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu fractioniren, und gelangte dadurch zu den sogenannten  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Harzen, die aber keine Individuen darstellten.

Da es durch Anwendung von Lösungsmitteln nicht gelingen wollte, die Harze in chemische Individuen zu zerlegen, hat Illasiwetz einen neuen Weg eingeschlagen, um die chemisch verwandten Harze kennen zu lernen. Er unterwarf die natürlichen Harze einer gemeinsamen Zersetzungsoperation, nämlich einer Oxydation durch schmelzendes Kalihydrat. Durch das Studium der erhaltenen Zersetzungsproducte gelang es dem genannten Forscher in der That, für zahlreiche Harze eine Gemeinsamkeit der chemischen Charaktere ausfindig zu machen, welche bis dahin unbekannt geblieben war. Manche Harze leisten dieser Zersetzungsweise beträchtlichen Widerstand, z. B. die colophonumartigen, also Mastix, Sandarak, Olibanum, Dammar u. a.; andere hingegen, wie die Gummiharze der Umbelliferen (*Asa foetida*, Galbanum, Ammoniakgummi), die Zimmtsäure und Benzoësäure führenden Harze (Xanthorrhoeaharze, Drachenblut), die Aloë und noch einige sind bei der trockenen Destillation und gleichzeitigen Oxydation durch schmelzendes Kalihydrat leichter zersetzlich<sup>1)</sup>.

Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure, Phloroglucin und Resorcin entstehen bei dem genannten Prozesse stets in so grossen Quantitäten, dass die Annahme, man hätte es hier mit Zersetzungsproducten wesentlicher Bestandtheile der genannten Harze zu thun, gewiss Berechtigung hat. Es dürfte aber ferner auch erlaubt sein, in all' jenen Harzen, welche gleiche Zersetzungsproducte liefern, das Vorhandensein unter einander nahe verwandter Verbindungen zu vermuthen.

Es wurde nachgewiesen, dass in einigen Fällen diese Producte aus anderen krystallisirten, nicht harzartigen Bestandtheilen der Harze entstehen können, z. B. die Protocatechusäure aus der Ferulasäure (*Asa foetida*, Ueberwallungsharz der Schwarzföhre und Lärche), die Paraoxybenzoësäure aus der Paracumarsäure (Acaroïdharz, Ueberwallungsharz der Fichte).

Durch die schönen und zahlreichen Untersuchungen von Tschirch<sup>2)</sup> und seinen Schülern (Oesterle, Lüdy, Trog, Conrady, Balzer, K. Dieterich, Glimmann, Hildebrand, Stephan, Luz, Polásek, Farner und Oberländer), sowie durch die Arbeiten anderer Forscher,

1) Liebig's Annalen 1865 und 1866.

2) Pringsheim's Jahrbuch f. wiss. Bot. XXV, p. 370. — Deutsche Apothekerzeitung. XI, p. 732. — Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher. Wien 1894. p. 354.

wie v. Miller, Doebner, Lücker, Lojander, Henriques, Herzig, Bamberger wurde die Zusammensetzung vieler Harze in sehr befriedigender Weise aufgeklärt.

In den Harzen ist die Anwesenheit von flüssigen Estern seit längerer Zeit bekannt. Tschirch hat nun nachgewiesen, dass auch feste Ester in denselben enthalten sind. Die Verseifung der von den flüssigen Estern befreiten Harze geht sehr schwer vor sich und dauert oft mehrere Monate.

Tschirch erhielt durch die Verseifung der Ester eine eigenthümliche Gruppe von Alkoholen, die er »Harzalkohole« nennt, und Säuren, welche fast immer der aromatischen Reihe angehören, von denen besonders die Benzoësäure und Zimmtsäure und deren Oxysäuren hervorzuhelen sind.

Die Harzalkohole lassen sich wieder in zwei Gruppen eintheilen und zwar in solche, welche farblos sind und keine Gerbstoffreaction geben und den Namen Resinole führen, und in solche, welche gefärbt sind und die Gerbstoffreaction zeigen; diese nennt Tschirch Resinotannole.

Sowohl die Resinole als die Resinotannole gehören der aromatischen Reihe an.

Von den erstgenannten Alkoholen sind zu erwähnen: Storesinol  $C_{36}H_{58}O_3$  (Storax), Benzoresinol  $C_{16}H_{25}O \cdot OH$  (Benzoë), Pinoresinol  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$  (Ueberwallungsharz der Fichte und Schwarzföhre), Lariciresinol  $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$  (Ueberwallungsharz der Lärche).

Von den Resinotannolen soll zunächst nur das Sumaresinotannol  $C_{15}H_{19}O_3 \cdot OH$  (Sumatrabenzoë) erwähnt werden. Die Namen und Formeln der übrigen, von denen bereits eine grössere Anzahl isolirt wurden, werden in der später folgenden tabellarischen Uebersicht über die Zusammensetzung der Harze verzeichnet werden.

Sämmtliche Resinotannole enthalten nur eine Hydroxylgruppe im Molekül und geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroproducte. So bildet sich aus den Tannolen der Xanthorrhoeaharze sehr glatt Pikrinsäure, aus Ammoresinotannol erhält man Styphninsäure (Trinitroresorcin). Hingegen werden auch Resinotannole durch Salpetersäure nur oxydirt, so liefert z. B. das Galbaresinotannol hierbei Camphersäure und Camphoronsäure.

Die oben genannten Alkohole geben nach den Untersuchungen von Tschirch mit aromatischen Säuren harzartige Ester (bez. Aether), die ihrem Verhalten nach identisch mit den in den natürlichen Harzen vorkommenden sind.

Die Harzester werden mit dem Gruppennamen Resine bezeichnet, z. B. Benzoresin, Storesin.

Das Harz der Sumatrabenzoë ist beispielsweise zum grössten Theile aus den Zimmetsäureestern des Resinotannols und Benzoresinols gebildet, das Harz der Siambenzoë setzt sich zusammen aus den Benzoësäureestern des Siarresinotannols und Benzoresinols.

Tschirch's Versuche haben also ergeben, dass die Hauptbestandtheile vieler Harze Ester oder Aether von Harzalkoholen sind, und zwar sind die Resinolester das primär Gebildete; die in den Harzen vorkommenden freien Säuren und freien Alkohole der Resine jedoch muss man sich durch Spaltung aus den Estern entstanden denken. So ist es zu verstehen, dass manche Harze überhaupt frei von Estern sind und zum grössten Theil nur aus freien Harzsäuren<sup>1)</sup> bestehen.

Manche Harze enthalten also keine Ester, sondern sind zum grössten Theil aus freien Harzsäuren oder Resinolsäuren zusammengesetzt, Körper, die zumeist zu der Klasse der Oxyssäuren gerechnet werden müssen. Es sind dies die folgenden:

Abietinsäure  $C_{19}H_{28}O_2$  (Colophonium), Dextro- und Lävopimarsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  (Galipot), Sandaracolsäure  $C_{43}H_{61}O_3(OCH_3)(OH)COOH$  und Callitrolsäure  $C_{64}H_{82}O_5(OH)COOH$  (Sandarac), Trachylolsäure und Isotrachylolsäure  $C_{54}H_{55}O_3(OH)(COOH)_2$  (Copal), Dammarolsäure  $C_{54}H_{77}O_3(OH)(COOH)_2$  (Dammar).

Salpetersäure wirkt auf einige Harzsäuren nitirend und oxydirend ein; so bildet sich aus der Sandaracolsäure und Trachylolsäure Pikrinsäure und Oxalsäure, während Colophonium<sup>2)</sup> (enthaltend Abietinsäure) nur oxydirt wird unter Entstehung von Isophthalsäure  $C_6H_4(COOH)_2$ , Trimellithsäure  $C_6H_3(COOH)_3$  und Terebinsäure  $(CH_3)_2\overset{\overline{C}}{C} \cdot \underset{\substack{| \\ COOH}}{CH} \cdot CH_2 \cdot COO$ .

Abietinsäure<sup>3)</sup> liefert mit Kaliumpermanganat, in alkalischer Lösung oxydirt, einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Einige Harze enthalten nun Substanzen, die sehr resistent sind und in keine der bis jetzt bekannten Körperklassen eingereiht werden können, die aber doch auch der aromatischen Reihe angehören dürften.

Tschirch nennt diese Körper, welche noch wenig studirt sind, Resene. Es wurden bis jetzt aus den Harzen nachfolgende Resene isolirt:  $\alpha$ -Dammarresen  $C_{33}H_{52}O_3$  und  $\beta$ -Dammarresen  $C_{31}H_{52}O$  (Dammar),

1) Mit dem Namen Harzsäuren bezeichnet man eine eigenthümliche, noch wenig erforschte Gruppe von Säuren, welche, wie z. B. die Abietinsäure, Sandaracolsäure, Hauptbestandtheile von Harzen sind. Guajakharzsäure  $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$ , sowie Guajakonsäure  $C_{20}H_{22}O_3(OH)_2$  (Guajakharz) gehören nach den Untersuchungen von Doebner und Lücker nicht zu den Harzsäuren.

2) Schreder, Liebig's Annalen. CLXXII, p. 93.

3) Mach, Monatshefte f. Chemie. XV, p. 627.

$\alpha$ -Copalresen  $C_{41}H_6O_4$ ,  $\beta$ -Copalresen  $C_{25}H_{38}O_4$  (Copal), Dracoalban  $C_{20}H_{40}O_4$  und Dracoresen  $C_{26}H_{44}O_2$  (Palmendrachenblut).

Die Harze, Gummiharze und Balsame lassen sich nach ihrer chemischen Zusammensetzung in zwei Gruppen eintheilen. 1. Harze, welche Ester der aromatischen<sup>1)</sup> Säuren sind und entweder freie Säuren enthalten oder nicht. 2. Harze, welche keine Ester enthalten, sondern nur aus freien Harzsäuren bestehen. In die erste Klasse gehören Storax, Siam-, Sumatrabenzoë, Perubalsam, Drachenblut, Ammoniacum, Galbanum, Tolubalsam etc., während Colophonium, Sandarak, Copal, Dammar u. s. w. sich auf die zweite Gruppe vertheilen.

Bildung der Harze. Was nun die Entstehung der Harze, vom chemischen Standpunkt betrachtet, anlangt, so sei zunächst der Arbeiten von Hlasiwetz gedacht, welchem Forscher es gelungen ist, den wichtigen Nachweis zu liefern, dass wenigstens für einige Harze ein genetischer Zusammenhang zwischen ihren harzigen Bestandtheilen und Gliedern der aromatischen Reihen besteht. Es gelang diesem ausgezeichneten Forscher, auf synthetischem Wege aus Bittermandelöl ein Harz darzustellen, welches in seiner empirischen Formel mit dem Benzoëharz übereinstimmt und, mit schmelzendem Kali behandelt, dieselben Zerstellungsproducte liefert, welche auch bei der gleichen Behandlung aus diesem entstehen. Durch diese und ähnliche Auffindungen wurde durch Hlasiwetz wahrscheinlich gemacht, dass manche Harze in den Pflanzen aus ätherischen Oelen hervorgehen. Aus Barth's, von Hlasiwetz angeregten Untersuchungen folgt, dass aus Terpenen  $C_{10}H_{16}$ , z. B. Terpentinöl, Lavendelöl, Wachholderöl; durch Oxydation harzartige, mit den colophoniumartigen Harzen zum Theile übereinstimmende Harze entstehen können, und es ist hierdurch vom chemischen Standpunkte aus wahrscheinlich geworden, dass die sogenannten Terpenharze (Mastix, Sandarak, Terpentinharz, die Elemiharze) auch in der Pflanze aus ätherischen Oelen (Terpenen) hervorgehen. Aber wenn auch diese Entstehungsweise der Harze für den Organismus der Pflanze bewiesen wäre, so hätte man in der Entstehungsgeschichte dieser Körper doch erst den ersten Schritt gemacht, da über die Genesis der Terpene in der Pflanze noch gar nichts bestimmtes vom chemischen Standpunkte aus gesagt werden kann. Die Auffindungen der Pflanzenphysiologen, dass in gewissen Geweben die anfänglich aus Cellulose bestehende Wand sich in

1) Die aus dem Ester des Gummilacks durch Verseifung gewonnene Aleuritinsäure,  $C_{12}H_{25}O_2 \cdot COOH$ , ist eine Fettsäure. In allen bis jetzt von Tschirch und seinen Schülern untersuchten Harzen, mit Ausnahme des Bernsteins und Stocklacks, sind nur Säuren der aromatischen Reihe als harzesterbildend beobachtet worden; es darf daher der Stocklack nicht mehr zu den eigentlichen Harzen gezählt werden. Tschirch und Farner (Archiv d. Pharm. CCXXXVII, p. 43) nennen denselben ein Fettharz.

Harz verwandelt (Karsten, Wigand) und dass sich auch Stärkekörnchen in harzige Massen umsetzen (Wiesner), konnten bis jetzt mit den auf die Entstehung der Harze abzielenden Beobachtungen der Chemiker noch nicht in Einklang gebracht werden.

Nachdem die Harze in so nahen Beziehungen zu den ätherischen Oelen zu stehen scheinen, wurden letztere auch auf einen Gehalt an Ester geprüft. Da die ätherischen Oele durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasserdampf gewonnen werden, so tritt fast immer Verseifung der Ester ein und man hat dann in den Oelen die Alkohole und in dem übergelassenen Wasser die flüchtigen Säuren zu suchen. In den ätherischen Oelen wurden bereits eine grosse Anzahl von Alkoholen aufgefunden, z. B. Borneol, Menthol, Geraniol etc., im Destillate Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, nachgewiesen.

In Schimmel's Jahresbericht vom Jahre 1893 findet sich die Angabe, dass es den Chemikern seiner Fabrik gelungen sei, nachzuweisen, dass Ester von Alkoholen, wie  $C_{15}H_{18}O$  und  $C_{19}H_{20}O$ , Hauptbestandtheile vieler ätherischer Oele sind.

Die Anwesenheit von Estern in den Pflanzen bez. Oelen und Harzen ist übrigens schon lange bekannt, so findet sich z. B. der Salicylsäuremethylester im Wintergrünöl und der Zimmtsäurezimmtester (Styracin) im Storax.

Die Hauptbestandtheile vieler ätherischer Oele sind also analog der Zusammensetzung der Harze, Ester bez. Aether von Oelalkoholen (Oleolen) und ist aus den nahen Beziehungen, die zwischen den Harzen und ätherischen Oelen bestehen, die Möglichkeit der Entstehung der ersteren aus den letzteren gegeben. Besonders leicht verharzen terpenhaltige ätherische Oele, da sie sehr leicht den Sauerstoff der Luft absorbieren. Viele Harze sind Producte langsamer Oxydationsprocesse, denen in manchen Fällen eine Verdichtung einfacherer Verbindungen zu höheren Polymeren vorangeht; so bilden sich Harze aus den Terpenen von der Formel  $C_{10}H_{16}$ . Es ist nun eine charakteristische Eigenschaft der Terpene die Leichtigkeit, mit der sie sich polymerisiren; so verdichten sich z. B. das Isopren  $C_5H_8$ , das sich in den Destillationsproducten des Kautschuks findet, sowie die eigentlichen Terpene bei höheren Temperaturen zu Verbindungen der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}$ ,  $C_{20}H_{32}$ ,  $C_{30}H_{48}$ , die sich auch in ätherischen Oelen und Harzen vorfinden. Die Polyterpene sind zur Zeit noch wenig erforscht. Am häufigsten von allen Polyterpenen kommen in den ätherischen Oelen die Sesquiterpene  $C_{15}H_{24}$  vor, welche dicke, leicht verharzende Flüssigkeiten darstellen. Eines der bekanntesten ist das Cadinen, das auch im Galbanumöl, Olibanumöl und in der *Asa foetida* gefunden wurde und eine besonders grosse Neigung zum Verharzen hat.

Es sei hier der Metacopaivasäure<sup>1)</sup> gedacht, welche nach den Untersuchungen von Mach<sup>2)</sup> die Formel eines Sesquiterpenalkohols  $C_{15}H_{23}OH$  besitzt und das Anfangsglied der Cholestearinreihe sein dürfte. Mach nennt die Substanz — welcher Brix<sup>3)</sup> früher die Formel  $C_{20}H_{28}(OH)_2$  zugeschrieben hat — wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit Liebermann's<sup>4)</sup> Cholestol — Metacholestol.

Die höher molekularen Polyterpene sind noch weniger charakterisirt, als die Sesquiterpene. Sie entstehen beim Behandeln der ätherischen Oele mit starken Säuren oder bei starker Erhitzung der Terpene und stellen entweder klebrige Oele oder harzartige Massen dar. Es scheint, dass mit Zunahme des Molekulargewichtes die Terpene mehr und mehr harzartigen Charakter annehmen; so sind die Tetraterpene  $C_{40}H_{64}$  schon durchsichtige, amorphe Massen von muscheligen Bruch.

Zu den Triterpenen  $C_{30}H_{48}$  gehören einige sehr gut charakterisirte Verbindungen, welche sich im Elemiharz finden. Nach den Untersuchungen von Vesterberg<sup>5)</sup> ist das aus dem Elemiharz gewonnene Amyrin  $C_{30}H_{49}OH$  ein Gemenge zweier isomerer Triterpenalkohole, welche die Bezeichnung  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin führen.

Harzbildung tritt ferner ein bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aldehyde, wie Acetaldehyd und Acrylaldehyd (Acrolein) ein. Das aus Acetaldehyd gewonnene sogenannte Aldehydharz stellt eine braune, an Colophonium erinnernde amorphe Masse dar, deren Umwandlungsproducte von Ciamician<sup>6)</sup> eingehend studirt wurden. Letztere sind ausschliesslich aromatische Verbindungen, welche zu einander in nahen Beziehungen stehen. Man darf wohl annehmen, dass dem Aldehydharz ein Kohlenstoffskelett ähnlich den aromatischen Körpern zu Grunde liegt.

Die eben erwähnten Zersetzungsproducte sind ausserdem ähnlich jenen, welche die natürlichen Harze liefern, namentlich scheinen die Terpenharze mit dem Aldehydharz manches gemeinsam zu haben, so z. B. die grosse Widerstandsfähigkeit gegen schmelzendes Kali.

Das Benzaldehyd geht ein dem Benzoëharz in Zusammensetzung und Verhalten sehr ähnliches Harz, ebenso lässt sich aus dem Eugenol durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure oder Phosphorpentoxyd ein

1) Die Metacopaivasäure wird aus den abgepressten Rückständen einer Sorte von Gurjumbalsam (aus einer *Dipterocarpaceae*-Art; s. unten bei Gurjun) durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln und Umkrystallisiren gewonnen.

2) Monatshefte f. Chemie. XV, p. 643.

3) Monatshefte f. Chemie. II, p. 516.

4) Berliner Berichte. XVII, p. 871. XVIII, p. 1803.

5) Berliner Berichte. XX, p. 1242.

6) Monatshefte f. Chemie. I, p. 193.

harzartiger Körper gewinnen, auch der Campher lässt sich leicht verharzen.

J. Meyer<sup>1)</sup> erhielt durch Destillation der Dimethyl- $\alpha$ -Resorcylsäure  $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$  nicht unbedeutende Mengen einer stark fluorescirenden harzartigen Substanz, welche ähnliche Eigenschaften zeigt wie die von Barth und Weidel<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin erhaltenen zwei dichroistischen Harze, welche kurz Resorcinharze heissen.

Leicht verharzen oft Amide, besonders die der aromatischen Reihe und ähnliche stickstoffhaltige Basen. Auch von einigen Alkaloiden ist bekannt, dass sie manchmal basische Harze geben, auch wohl als solche in der Natur vorkommen<sup>3)</sup>.

Jalappaharz und Scammonium zeigen, dass sich gewisse Harzsäuren mit Zucker und Glucosiden verbinden können.

Alle Harze sind Producte einer sogenannten regressiven Stoffmetamorphose.

Was nun die Bildung der Harze im Pflanzenkörper anbelangt, so ergibt sich nach den Untersuchungen von Tschirch, dass die Harzbez. Oelbildung in einer bestimmten, als Schleimmembran entwickelten Membranpartie erfolgt, und wird bei diesem Prozesse keine directe Umwandlung der Kohlehydrate, des Schleimes oder der Cellulose in Ester der Resinole angenommen, sondern es wird das Phloroglucin als Zwischenglied betrachtet, welch' letztgenannter Körper besonders häufig in den Rinden der Pflanzen enthalten ist.

Nachdem viele Harze gerbstoffartige Körper, die Resinotannole, die oxydirt Phlobaphene liefern, enthalten, kann sicher auf enge Beziehungen zwischen Gerbstoffen und Harzen geschlossen werden, worauf zuerst Wiesner (1865) auf Grund mikroskopischer Untersuchungen aufmerksam machte, und wofür bald darauf von Hlasiwetz chemische Belege gebracht wurden. So ist es höchstwahrscheinlich, dass sich die Benzoë<sup>4)</sup> aus dem Gerbstoff der Rinde, in der sich keine Spur Harz vorfindet, bildet. Für die Entstehung der Benzoë aus dem Gerbstoff spricht erstens, dass das Resinotannol, das in der Benzoë in grosser Menge enthalten ist, gerbstoffartige Eigenschaften hat, zweitens die Möglichkeit der Ueberführung desselben in einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften einem Phlobaphen ähnlich ist.

Heckel und Schlagdenhauffen<sup>5)</sup> machten die Beobachtung, dass

1) Monatshefte f. Chemie. VIII, p. 437.

2) Berliner Berichte. X, p. 4464.

3) Hlasiwetz in Wiesner, Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. p. 83.

4) Tschirch und Lüdy, Archiv d. Pharm. CCXXXI, p. 89.

5) Chemisches Centralblatt. 1892. II, p. 530.

einzelne Arten von *Gardenia*, und *Spermolepis gummifera* Harze ausscheiden, welche zu den Tanninsubstanzen in engen Beziehungen stehen.

Wenn es der chemischen Forschung gelungen sein wird, die Constitution der letztgenannten Substanzen in befriedigender Weise aufzuklären, so werden die darauf bezüglichen Arbeiten sich gewiss äusserst fruchtbar für das Studium der Bildung der Harze aus den Gerbstoffen erweisen.

Bei der Entstehung der Gerbstoffe sind z. B. Oxysäuren der Benzol- und Styrolreihe betheilig, also Substanzen, welche man so oft in den Harzen entweder frei oder als Spaltungsproducte vorfindet<sup>1)</sup>.

Die mitgetheilten Untersuchungen gebieten nun zweierlei auseinander zu halten: Harzbildung aus ätherischen Oelen s. st. und Terpenen, und Verwandlung von Gerbstoffen in »harzähnliche« amorphe Zersetzungsproducte, die sich durch Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen wesentlich von den, wie man sie nennen könnte, »echten« Harzen unterscheiden.

Substanzen der letzteren Art sind dem Chemiker, der sich mit der Untersuchung von Alkaloiden, Gerbsäuren, Farbstoffen beschäftigt, wohlbekannte und unerwünschte Zersetzungsproducte, die die Reindarstellung solcher Verbindungen oft ausserordentlich erschweren<sup>2)</sup>.

Zersetzung der Harze. Bei Körpern von so complicirter Natur, wie es die Harze sind, kann man gewöhnlich nur durch energisches Eingreifen Zersetzungsproducte erhalten, welche chemisch gut charakterisirt sind.

Kalischmelze. Es wurde bereits eingangs erwähnt, dass es Hlasiwetz gelungen ist, aus vielen Harzen durch Verschmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron zu wohlcharakterisirten Verbindungen zu gelangen.

Zinkstaubdestillation. Nachdem der Zinkstaub, namentlich bei höherer Temperatur, ein ausgezeichnetes Reductionsmittel ist, wandten Ciamician<sup>3)</sup> und Bötsch<sup>4)</sup> die von A. Baeyer<sup>5)</sup> angegebene Destillation der mit Zinkstaub vermischten organischen Substanz an, um den Sauerstoff den aromatischen Körpern, aus denen die Harze vorwiegend bestehen, zu entziehen und dadurch zu den ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen.

1) Kunz-Krause, Classification der Gerbstoffe. Chemisches Centralblatt. 1898. II, p. 1043.

2) Hlasiwetz in Wiesner, Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. p. 84.

3) Ciamician, Berliner Berichte. XI, p. 269 u. 1344. XII, p. 1658. — Monatshefte f. Chemie. I, p. 193.

4) Bötsch, Monatshefte f. Chemie. I, p. 609 u. 615.

5) Liebig's Annalen. CXL, p. 295.

Aus den Versuchen von Ciamician geht z. B. hervor, dass die Reductionsproducte des Ammoniakgummiharzes sehr verschieden sind von jenen, welche aus den sogenannten Terpenharzen entstehen. Das Rohdestillat besteht beim Ammoniacum zum grössten Theile aus einem hochmolekularen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, während die hochsiedenden Fractionen des Zinkstaubdestillates der Abietinsäure und des Elemiharzes Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe (Naphtalin, Methyl- und Aethylnaphtalin) enthalten. Es erscheint daher als ein charakteristisches Verhalten dieser Harze, sowie wahrscheinlich aller sog. Terpenharze überhaupt, dass sie bei der Reduction Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe liefern.

Trockene Destillation. Sehr häufig wurde auch die pyrogene Spaltung der Harze ausgeführt, um aus den Zersetzungsproducten einen Rückschluss auf vorhanden gewesene, sonst schwer zugängliche, maskirte Bestandtheile zu machen. Auch können die erhaltenen Destillationsproducte in manchen Fällen dazu dienen, den ursprünglichen Körper synthetisch aufzubauen.

So hat z. B. Doebner<sup>1)</sup> versucht, aus den Spaltungsproducten der Bestandtheile des Guajakharzes die dieses Harz constituirenden Harzsäuren synthetisch aufzubauen, und gelangte auch zu Substanzen, welche Aehnlichkeit mit den natürlichen in dem Rohharz vorhandenen hatten.

Eine Desoxydation der Harze zu Terpenen ist noch nirgends beobachtet worden; wohl aber zerfallen Harze bei der trockenen Destillation in ähnliche Kohlenwasserstoffe wie die sind, aus denen sie entstanden.

So hat Friedburg die wichtige Beobachtung gemacht, dass bei der trockenen Destillation von Copal ein Kohlenwasserstoff entsteht, den er als Limonen ansah. Nach den Untersuchungen von Wallach und Rheindorff<sup>2)</sup> ist der gefundene Kohlenwasserstoff mit Pinen  $C_{10}H_{16}$  identisch. Auch Dipenten  $C_{10}H_{16}$  liess sich in einer Fraction des Destillationsproductes nachweisen.

Hartes Elemiharz giebt beim Erhitzen Rechtsphellandren  $C_{10}H_{16}$  und Colophonium Pinen und Dipenten.

Die Resultate<sup>3)</sup> der von Hlasiwetz, Tschirch und seinen Schülern, sowie von anderen Forschern ausgeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung der Harze gehen aus der folgenden Uebersicht<sup>4)</sup> hervor:

1) Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 610.

2) Liebig's Annalen. CCLXXI, p. 308.

3) Die genaue Angabe der Literatur wird im speciellen Theil bei Besprechung der einzelnen Harze gegeben werden, ebenso wird dort auch die procentische Zusammensetzung der Harze mitgetheilt werden.

4) In der Uebersicht ist die Zusammensetzung des reinen Harzes gewöhnlich durch gesperrte Schrift angedeutet.

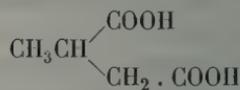
Gummigutt<sup>1,2)</sup>.

Enthält:

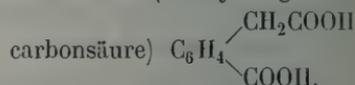
I. Harz (Gummiguttgelb oder Gambogiasäure), II. Gummi, III. Wachs.

Gummigutt giebt mit Kali geschmolzen<sup>2)</sup>:1. Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 

3. Brenzweinsäure

2. Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ 

4. Isuvitinsäure (Phenylessigortho-



carbonsäure)

Asa foetida<sup>3)</sup>.

Enthält:

I. freie Ferulasäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ , II. Vanillin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{CHO}$ , III. ätherisches Oel, IV. Gummi, V. in Aether unlösliches Harz (freies Asaresinotannol)  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_4 \cdot \text{OH}$ , VI. in Aether lösl. Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols).

VI. giebt bei der Verseifung:

1. Ferulasäure

2. Asaresinotannol  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_4 \cdot \text{OH}$ .Asa foetida giebt mit Kali geschmolzen<sup>4)</sup>:Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ Protocatechusäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$ .Ätherisches Oel (Asa foetida-Oel)<sup>5)</sup>.

Enthält:

Ein Terpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ S-freien Körper  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_n$ Disulfid  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2$ Verbindungen  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2 \end{array} \right.$ Disulfid  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}_2$ Galbanum<sup>6)</sup>.

Enthält:

I. freies Umbelliferon  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{O} - \text{CO} \end{array}$ , II. ätherisches Oel,

III. Gummi, IV. Harz (Umbelliferon-Galbaresinotannoläther).

1) Tassinasi, Berliner Berichte. Ref. XXIX, p. 4442.

2) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXXVIII, p. 68.

3) Tschirch und Polásek, Archiv d. Pharm. CCXXXV, p. 425.

4) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXXVIII, p. 65.

5) Semmler, Archiv d. Pharm. CCXXIX, p. 4.

6) Tschirch und Conrady, Archiv d. Pharm. CCXXXII, p. 98.

IV. giebt bei der Verseifung (Schwefelsäure):

1. Umbelliferon 2. Galbaresinotannol  $C_{18}H_{29}O_2.OH.$

Galbanum giebt

mit Kali geschmolzen<sup>1)</sup>:

trocken destillirt:

Resorcin, Fettsäuren

blaues Oel  $C_{20}H_{30}O$

Umbelliferon

mit Salpetersäure oxydirt<sup>2)</sup>:

Styphninsäure (Trinitroresorcin)  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ ; (Gemisch von Campher- und Camphoronsäure).

Galbaresinotannol giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure:

1. Camphersäure  $C_8H_{14}(COOH)_2$  2. Camphoronsäure
- $$\begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3) \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \quad \quad | \\ COOH \quad COOH \quad COOH \end{array}$$

Aetherisches Oel (Galbanumöl)<sup>3)</sup> enthält:

Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  (d-Pinen)

Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  (Cadinen)

Oelester (Bornylvalerianat?).

### Ammoniacum<sup>4)</sup>.

Enthält:

I. freie Salicylsäure  $C_6H_4(OH)COOH$ , II. Gummi, III. ätherisches Oel, IV. Harz (Salicylsäure-Resinotannolester).

IV. giebt verseift:

1. Salicylsäure mit geringen Mengen 2. Ammoresinotannol  $C_{18}H_{29}O_2.OH.$   
von Buttersäure und Baldrian-  
säure.

Ammoresinotannol giebt

mit Kali geschmolzen<sup>5)</sup>:

mit Salpetersäure oxydirt:

1. Fettsäuren 1. Styphninsäure  
2. Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$  2. Camphersäure  
3. Camphoronsäure

1) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXX, p. 354.

2) Schwanert, Liebig's Annalen. CXXXVIII, p. 122.

3) Brühl, Berliner Berichte. XXI, p. 164. — Wallach, Liebig's Annalen. CCXXXVIII, p. 84. — Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. (1899.) p. 753.

4) Tschirch und Luz, Archiv d. Pharm. CCXXXIII, p. 540.

5) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXX, p. 354.

Ammoniacum giebt bei der Zinkstaubdestillation<sup>1)</sup>:

1. Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{20}$

2. m- und p-Xylol  $C_6H_4(CH_3)_2$

3. m-Aethyltoluol  $C_6H_4 \begin{matrix} / C_2H_5 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$

4. o-Aethylphenylmethyläther  
 $C_2H_5C_6H_4 - OCH_3$

Ueberwallungsharze<sup>2)</sup>.

A. Ueberwallungsharz der Fichte.

Enthält:

I. freie Paracumarsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} / OH \\ \backslash CH = CH - COOH \end{matrix}$ ,

II. Vanillin  $C_6H_3 \begin{matrix} / OH \\ / OCH_3 \\ \backslash CHO \end{matrix}$ ,

III.  $\alpha$ -Harz — Gemisch von Abietinsäurepinoresinolester  
Paracumarsäurepinoresinolester.

III. giebt bei der Verseifung:

1. Abietinsäure  $C_{19}H_{28}O_2$

2. Paracumarsäure

3. Pinoresinol

$C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$

IV.  $\beta$ -Harz — Pinoresinotannol  $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$ .

Ueberwallungsharz mit Kali geschmolzen:

1. Protocatechusäure

$C_6H_3(OH)_2COOH$

2. Paraoxybenzoësäure

$C_6H_4 \begin{matrix} / OH \\ \backslash COOH \end{matrix}$ .

B. Ueberwallungsharz der Schwarzföhre.

Enthält:

I. freie Kaffeesäure  $C_6H_3(OH)_2CH = CH - COOH$ , II. freie Ferulasäure  $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH = CH - COOH$ , III. Vanillin, IV. Pinoresinol in esterartiger Bindung.

Ueberwallungsharz mit Kali geschmolzen:

1. Protocatechusäure

2. Brenzcatechin.

3. Essigsäure.

C. Ueberwallungsharz der Lärche.

Enthält:

I. Kaffeesäure, II. Ferulasäure  $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH = CH - COOH$ ,  
III. Lariciresinol  $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$  in esterartiger Bindung.

1) Ciamician, Berliner Berichte. XII, p. 4658.

2) Bamberger, Monatshefte f. Chemie. XII, p. 444; XV, p. 505. — Bamberger und Landsiedl, Ebenda. XVIII, p. 484; XX, p. 647 und 755.

Elemi<sup>1)</sup>.

Enthält:

I. Elemisäure  $C_{35}H_{56}O_4$ , II.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin  $C_{30}H_{49}(OH)$ , III. Bryoödin  $C_{20}H_{35}O_3$ , IV. Elemiöl, V. Bitterstoff.

Elemiöl enthält<sup>2)</sup>:Rechtspheallandren  $C_{10}H_{16}$ Dipenten  $C_{10}H_{16}$ Polyterpene  $(C_5H_8)_x$ 

Sauerstoffhaltige Producte

Elemi giebt bei der Zinkstaubdestillation<sup>3)</sup>:Toluol  $C_6H_5CH_3$ 

Meta- und Para-	}	Aethylmethylbenzol
		$C_6H_4$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <math>\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_2H_5 \end{matrix}</math> </div>

Aethylnaphtalin

Sandarak<sup>4)</sup>.

Enthält:

I. Sandaracolsäure  $C_{43}H_{61}O_3(OH)(OCH_3)COOH$ , II. Callitrolsäure  $C_{64}H_{52}O_5(OH)COOH$ , III. Bitterstoff, IV. ätherisches Oel.

Sandarak giebt trocken destillirt:

Essigsäure  $CH_3COOH$ 

Bernsteinsäure ?

Campherähnliche Substanz

Sandaracolsäure giebt mit Zinkstaub  
destillirt:

Benzol

Toluol

Phenol- u. kresolartige Bestandtheile.

Dammar<sup>5)</sup>.

Enthält:

I. Dammarolsäure  $C_{54}H_{77}O_3(OH)(COOH)_2$ , II.  $\alpha$ -Dammar-Resen  $C_{33}H_{52}O_3$ , III.  $\beta$ -Dammar-Resen  $C_{31}H_{52}O$ , IV. Bitterstoff, V. ätherisches Oel.

Gummilack<sup>6)</sup>.

Enthält:

I. Wachs, bestehend aus	}	1. freien Wachsalkoholen	$\begin{matrix} \nearrow \text{Cerylalkohol (Cerotin)} \\ \searrow \text{Myricylalkohol } C_{30}H_{61}OH. \end{matrix}$
		2. Ester von Fettsäuren mit Wachsalkoholen.	

1) Vesterberg, Berliner Berichte. XX, p. 4243. XXIII, p. 3487.

2) Wallach, Berliner Berichte. XXII, p. 583. Liebig's Annalen. CCLXXI, p. 310.

3) Ciamician, Berliner Berichte. XI, p. 1344.

4) Tschirch und Balzer, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 289.

5) Tschirch und Glimmann, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 585.

6) Tschirch und Farner, Archiv d. Pharm. CCXXXVII, p. 35. — Benedikt und Ehrlich, Monatshefte f. Chemie. IX, p. 457. — Benedikt und Ulzer, Monatshefte f. Chemie. IX, p. 379.

Ester geben verseift:

1. Palmitinsäure  $C_{15}H_{31}COOH$  Cerylalkohol
2. Cerotinsäure  $C_{24}H_{49}COOH$  Myricylalkohol
3. Melissinsäure  $C_{29}H_{59}COOH$
4. Oelsäure  $C_{17}H_{33}COOH$

II. Harzwachs (Ester von Wachsalkoholen mit Harzsäuren)?

II. giebt verseift:

1. Harzsäure (Abietinsäure?)
2. Wachsalkohole (Cerylalkohol, Myricylalkohol).

III. In Aether unlösliches Harz (Resinotannolester der Aleuritinsäure).

III. giebt verseift:

1. Aleuritinsäure  $C_{12}H_{25}O_2 \cdot COOH$
2. Harzalkohol

IV. In Aether lösliches Harz enthält:

1. Freie Fettsäuren
2. Resenartige Körper
3. Erythrolaccin (Oxymethylantrachinon?)  $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$
4. Farbstoff (Laccainsäure)  $C_{16}H_{12}O_8$
5. Krystallisirenden Bitterstoff.

Schellack giebt

mit Kali oder Natron verschmolzen:

mit Permanganat oxydirt:

Azaleinsäure  $COOH[CH_2]_7COOH$  Azaleinsäure

Sansibarcopal<sup>1)</sup>.

Enthält:

- I. Trachylolsäure
- II. Isotrachylolsäure  $C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2$
- III.  $\alpha$ -Copal-Resen
- $C_{41}H_{65}O_4$ , IV.  $\beta$ -Copal-Resen  $C_{25}H_{35}O_4$ , V. Bitterstoff, VI. ätherisches Oel.

Trachylolsäure giebt mit Kali oxydirt:

Kauriecopal giebt trocken destillirt:

Oxalsäure  $COOH - COOH$

Pinen

Dipenten  $C_{10}H_{16}$

Salicylsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} / OH \\ \backslash COOH \end{matrix}$

Isopren  $C_5H_8$

Sauerstoffhaltigen Körper.

Guajakharz<sup>2)</sup>.

Enthält:

- I. Guajakharzsäure  $C_{15}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$ , II. Guajakonsäure  $C_{20}H_{22}O_3(OH)_2$ , III. Guajacinsäure (Betaharz)  $C_{21}H_{19}O_4(OH)_3$ ? IV. Guajaksäure  $C_{12}H_{16}O_6$ , V. Guajaköl, VI. Guajakgelb  $C_{20}H_{20}O_7$ , VII. Gummi.

1) Tschirch und Stephan, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 552.

2) Doebner und Lücker, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 590 und 640. —

Guajakharzsäure und Guajakonsäure geben trocken destillirt:

Tiglininaldehyd (Guajol)  $\text{CH}_3\text{CII} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CHO}$

Guajakol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{OCH}_3$

Pyroguajacin  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})\text{OCH}_3$

Guajakharz giebt bei Zinkstaubdestillation<sup>1)</sup>:

Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Kreosol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}(\text{OCH}_3)$

Meta- und Para-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$

Pseudocumol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$

Guajen  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$

Guajakharz sowie Guajakharzsäure geben mit Kali geschmolzen<sup>2)</sup>:

Flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure, Homobrenzcatechin?

Perubalsam<sup>3)</sup>.

Enthält:

I. freie Zimmtsäure, II. Vanillin,

III. Cinnamein (flüssiger Theil des Balsams) besteht aus

}	viel Benzoësäurebenzylester
	wenig Zimmtsäurebenzylester
	Peruviol $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ,

IV. Harz- 

}	Zimmtsäure	Ester des Peruresinotannols
	Benzoësäure	

IV. giebt bei der Verseifung:

Viel Zimmtsäure

Peruresinotannol  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4 \cdot \text{OH}$ .

Wenig Benzoësäure

Perubalsam giebt mit Kali oxydirt:

Viel Protocatechusäure<sup>4)</sup>.

Tolubalsam<sup>5)</sup>.

Enthält:

I. freie Benzoësäure, II. freie Zimmtsäure, III. Vanillin, IV. Benzoësäurebenzylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , V. Zimmtsäurebenzylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,

VI. Harz- 

}	Zimmtsäure	Ester des Tolu-
	Benzoësäure	

VII. ätherisches Oel.

VI. giebt bei der Verseifung:

1. Wenig Benzoësäure

3. Toluresinotannol

2. Viel Zimmtsäure

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3(\text{OH})\text{OCH}_3$ .

Herzig, Monatshefte f. Chemie. III, p. 822. — Herzig und Schiff, Monatshefte f. Chemie. XVIII, p. 744. XIX, p. 95.

1) Bötsch, Monatshefte f. Chemie. I, p. 615.

2) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXX, p. 346.

3) Tschirch und Trog, Archiv d. Pharm. CCXXXII, p. 70. — Thoms, Ebenda. CCXXXVII, p. 274.

4) Kachler, Berliner Berichte. II, p. 542.

5) Tschirch und Oberländer, Archiv d. Pharm. CCXXXII, p. 559.

Toluresinotannol giebt

mit Kali geschmolzen:

bei der Zinkstaubdestillation:

Essigsäure

Phenol- und kresolartige Substanzen

Baldriansäure?

Flüssige Kohlenwasserstoffe

Protocatechusäure

Naphthalin?

Storax<sup>1)</sup>.

Enthält:

I. Styrol  $C_6H_5CH=CH_2$ , II. freie Zimmtsäure  $C_6H_5CH=CH-COOH$ , III. Styracin  $C_6H_5CH=CHCOOC_9H_9$ , IV. Zimmtsäureäthylester  $C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$ , V. Zimmtsäurephenylpropylester  $C_6H_5CH=CHCOOC_9H_{11}$ , VI. Vanillin, VII.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Storesinol  $C_{36}H_{58}O_3$ , VIII. Zimmtsäurestoresinolester, IX. Isozimmtsäure, X. Styrogenin  $C_{26}H_{24}O_3$ , XI. Kautschuck und Harz, XII. ätherisches Oel.

VIII. giebt bei der Verseifung:

1. Zimmtsäure

2.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Storesinol  $C_{36}H_{58}O_3$ .

Benzoë.

A. Sumatrabenzoë<sup>2,3)</sup>.

Enthält:

I. Benzol  $C_6H_6$ , II. Styrol  $C_6H_5CH=CH_2$ , III. Benzaldehyd  $C_6H_5CHO$ , IV. Vanillin  $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ , V. freie Benzoësäure  $C_6H_5COOH$ , VI. freie Zimmtsäure  $C_6H_5CH=CH-COOH$ , VII. Zimmtsäurezimmtester (Styracin)  $C_6H_5CH=CHCOOC_9H_9$ , VIII. Zimmtsäurephenylpropylester  $C_6H_5CH=CHCOOC_9H_{11}$ , IX. Zimmtsäurebenzyläther  $C_6H_5CH=CHCOOC_7H_7$

$\alpha$ ) Zimmtsäurebenzoresinolester  $C_6H_5CH=CHCOOC_{16}H_{25}O$ .

 $\alpha$ ) giebt bei der Verseifung:

1. Zimmtsäure

2. Benzoresinol  $C_{16}H_{25}O$ . Oel.

X. Benzoresine (Harz)

besteht aus:

$\beta$ ) Zimmtsäureresinotannolester  $C_6H_5CH=CHCOOC_{15}H_{19}O_3$ .

 $\beta$ ) giebt bei der Verseifung:

1. Zimmtsäure

2. Resinotannol  $C_{15}H_{19}O_3$ . Oel.

Benzoë giebt

mit Kali geschmolzen<sup>4)</sup>:

trocken destillirt:

Die gleichen Producte wie das Drachenblut, nur statt Phloroglucin:

1. Styrol  $C_6H_5CH=CH_2$ 2. Phenol  $C_6H_5HO$ Brenzcatechin  $C_6H_4(OH)_2$ 

3. Benzoësäure.

1) v. Miller, Liebig's Annalen. CLXXXVIII, p. 484.

2) Tschirch und Lüdy, Archiv d. Pharm. CCXXXI, p. 43 und 500.

3) Schmidt, Archiv d. Pharm. CCXXXI, p. 95.

4) Illasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXXIV, p. 270.

Benzoë giebt bei der Zinkstaubdestillation<sup>1)</sup>:

Toluol  $C_6H_5CH_3$ , o-Xylol  $C_6H_4(CH_3)_2$ , Naphtalin  $C_{10}H_8$ , Methylnaphtalin  $C_{10}H_7CH_3$ .

B. Siambenzoë<sup>2)</sup>.

Enthält:

I. freie Benzoësäure, II. Benzoësäureester (Alkohol nicht ermittelt), III. Vanillin

α) Benzoësäurebenzoresinolester  $C_6H_5COOC_{16}H_{25}O$ .

α giebt bei der Verseifung:

1. Benzoësäure                      2. Benzoresinol  $C_{16}H_{25}O \cdot OH$ .

IV. Benzoresine (Harz).

besteht aus:

β) Benzoësäuresiarsinotannolester  $C_3H_5COOC_{12}H_{13}O_2$ .

β giebt bei der Verseifung:

1. Benzoësäure                      2. Siarsinotannol  $C_{12}H_{13}O_2 \cdot OH$ .

Drachenblut (Palmendrachenblut)<sup>3)</sup>.

Enthält:

I. Weisses Harz (Dracoalban)  $C_{20}H_{40}O_4$ , II. Gelbes Harz (Dracoresin)  $C_{20}H_{44}O_2$

α) Benzoësäuredracoresinotannolester  $C_6H_5COO \cdot C_3H_9O$ .

α giebt bei der Verseifung:

1. Benzoësäure  $C_6H_5COOH$     2. Dracoresinotannol  $C_3H_9O \cdot OH$ .

III. Rothes Harz

besteht aus:

β) Benzoylessigsäuredracoresinotannolester

$C_6H_5COCH_2COOC_3H_9O$ .

β giebt bei der Verseifung:

1. Benzoësäure  $C_6H_5COOH$     2. Dracoresinotannol  $C_3H_9O \cdot OH$   
3. Essigsäure  $CH_3COOH$         4. Acetophenon  $CH_3 - CO - C_6H_5$ .

Dracoresinotannol giebt trocken destillirt:

Kohlenwasserstoffe

Phenole

Benzol . . . . . $C_6H_6$	Phenol . . . . . $C_6H_5OH$
Toluol . . . . . $C_6H_5CH_3$	Resorcin . . . . . $C_6H_4(OH)_2$
Styrol . . . . . $C_6H_5\dot{C}H = CH_2$	Pyrogallol . . . . . $C_6H_3(OH)_3$
Phenylacetylen . $C_6H_5C \equiv CH$ .	Phloroglucin . . . . . $C_6H_3(OH)_3$
Essigsäure . . . . . $CH_3COOH$ .	

1) Ciamician, Berliner Berichte. XI, p. 274.

2) Tschirch und Lüdy, Archiv d. Pharm. CCXXXI, p. 464 und 504.

3) Tschirch und K. Dieterich, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 401.

## Drachenblut giebt

mit Kali geschmolzen<sup>1)</sup>:mit Zinkstaub destillirt<sup>2)</sup>:

Benzoësäure . . .	$C_6H_5COOH$	Styrol . . . . .	$C_6H_5CH = CH_2$
Paraoxybenzoësäure	$C_6H_4(OH)COOH$	Toluol . . . . .	$C_6H_5CH_3$
Protocatechusäure	$C_6H_3(OH)_2COOH$	Aethylbenzol . . .	$C_6H_5C_2H_5$
Phloroglucin . . .	$C_6H_3(OH)_3$		

Xanthorrhoea- (Acaroïd-) Harze<sup>3,4)</sup>.

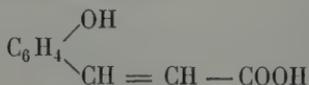
## A. Gelbes Acaroïdharz.

Enthält:

I. freie Paracumarsäure	$C_6H_4 \begin{matrix} /OH \\ \backslash CH = CH - COOH \end{matrix}$	II. freie Zimmtsäure	$C_6H_5CH = CH - COOH$
III. Paraoxybenzaldehyd	$C_6H_4 \begin{matrix} /OH \\ \backslash CHO \end{matrix}$		
IV. Vanillin?	$C_6H_3 \begin{matrix} /CHO \\ \backslash OCH_3 \\ \backslash OH \end{matrix}$	V. Styracin	$C_6H_5CH = CHCOOC_9H_9$
VI. Zimmtsäurephenylpropylester?		VII. Harz (Xanthoresinotannol- paracumarsäureester),	VIII. ätherisches Oel.

VII. giebt bei der Verseifung:

1. Paracumarsäure

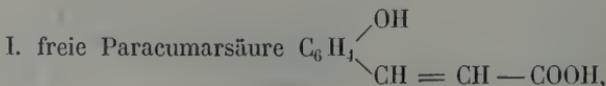
2. Xanthoresinotannol  $C_{43}H_{45}O_9 \cdot OH$ .Acaroïdharz giebt mit Kali geschmolzen<sup>5)</sup>:

Xanthoresinotannol giebt bei der Zinkstaubdestillation:

Paraoxybenzoësäure . . .	$C_{14}H_{12}O_7$	Phenol . . . . .	$C_6H_5OH$
Protocatechusäure . . .		Naphtalin . . . . .	$C_{10}H_8$
Resorcin . . . . .	$C_6H_4(OH)_2$	Benzol und Toluol.	
Brenzcatechin . . . . .	$C_6H_4(OH)_2$		

## B. Rothes Acaroïdharz.

Enthält:



1) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXXIV, p. 283.

2) Bötsch, Monatshefte f. Chemie. I, p. 609.

3) Tschirch und Hildebrand, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 698.

4) Bamberger, Monatshefte f. Chemie. XIV, p. 333.

5) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen. CXXXIX, p. 78.

II. Paraoxybenzaldehyd  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{matrix}$ , III. Vanillin? IV. Harz (Erythroresinotannolparacumarsäureester).

III. giebt bei der Verseifung:

1. Paracumarsäure
2. Erythroresinotannol  $C_{10}H_{39}O_9 \cdot OH$ .
3. wenig Benzoëssäure.

#### Harzanalyse<sup>1)</sup>.

Die Harzuntersuchungsmethoden sind durch die zahlreichen Arbeiten über die Zusammensetzung dieser Secrete wesentlich gefördert worden, denn ebenso wie es für die Analyse der Fette und Oele wichtig war, zuerst die Hauptbestandtheile dieser Körper kennen zu lernen und, auf diese Studien gestützt, analytische Untersuchungsmethoden auszuarbeiten; ebenso musste zuerst eine genaue Erforschung der Bestandtheile der Harze erfolgen, bevor an eine erfolgreiche Analyse dieser Rohstoffe gedacht werden konnte.

Die genannten Verhältnisse sind bei den Harzen sehr verwickelt, da keines der natürlichen Harze ein chemisches Individuum ist, sich vielmehr als ein complicirtes Stoffgemenge darstellt.

Nachdem die Harze während und nach der Gewinnung oxydirenden Einflüssen ausgesetzt sind, können sich dieselben verändern und es sind daher die Analysenwerthe viel grösseren Schwankungen unterworfen, als dies bei den Fetten und Oelen der Fall ist; man ist daher genöthigt, Grenzwerte nach oben und unten festzusetzen.

Um die qualitative Analyse der Harze hat sich besonders Hirschsohn<sup>2)</sup> verdient gemacht; die in der Fettanalyse gebräuchlichen Methoden der Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl wurden von Schmidt und Erban<sup>3)</sup>, Kremel<sup>4)</sup>, Beckurts und Brüche<sup>5)</sup>, E. und K. Dieterich<sup>6)</sup>, sowie Henriques auch zur Analyse der Harze und Balsame verwendet.

Die Methylzahlen von einigen Harzen wurden von Bamberger<sup>7)</sup> und Gregor<sup>8)</sup> bestimmt, und die Menge des Carbonylsauerstoffs in diesen von Kitt<sup>9)</sup> ermittelt.

1) K. Dieterich, Oesterreichische Chemiker-Zeitung. 1898. Nr. 7, 8 und 9.

2) Fresenius' Zeitschrift. XVII, p. 256.

3) Monatshefte f. Chemie. VII, p. 653.

4) Fresenius' Zeitschrift. XXVI, p. 262.

5) Archiv d. Pharm. CCXXX, p. 64.

6) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie. V, p. 197. — Helfenberger Annalen. 1897. Abth. II, p. 32—111. — Ebenda. 1896. p. 34—128.

7) Monatshefte f. Chemie. XI, p. 84.

8) Oesterreichische Chemiker-Zeitung. 1898. Nr. 8 und 9.

9) Chemiker-Zeitung. 1898. Nr. 36.

K. Dieterich<sup>1,2)</sup>, der sich sehr eingehend mit der Analyse der Harze beschäftigte, hat für eine grosse Anzahl dieser Secrete die Grenzwerte der genannten Constanten ermittelt, die in der folgenden Tabelle verzeichnet ist. Diese Zahlen gestatten, Schlüsse auf die Reinheit und den Werth dieser Secrete zu ziehen und dürften die Fortschritte in der Erforschung der Harze es ermöglichen, diese Constanten zur genauen Charakterisirung medicinisch und technisch verwendbarer Harze bezüglich Wirkung und Handelswerthes heranzuziehen.

Nr.		Säurezahl <sup>3)</sup> S. Z.	Esterzahl <sup>3)</sup> E. Z.	Verseifungszahl <sup>3)</sup> V. Z.	Methylzahl <sup>3)</sup> CH <sub>3</sub>
1	Gummigutt	69 — 79	105,00—110,60*	121,80—133,00	
2	Asa foetida	68 — 77,5	124,80—184,00	82,2 — 129,00	6,9—11,9
3	Galbanum	73,5 — 114,2	107,8 — 122,5*	116,2 — 135,8	
4	Ammoniacum	150,0 — 200	99,4 — 155,40*	145,60—162,40	8,6— 9,0
5	Gewöhnlicher Terpentin	107,67—113,3	7,82— 20,39	115,51—133,65	
6	Venetianischer	66,93— 68,85	50,03— 53,24	118,61—120,41	0
7	Colophonium	157 — 176	—	—	0
8	Resina Pini	145,44—161,16	9,95— 28,66	157,16—188,96	
9	Mekkabalsam	39,84	101,10	140,94	
10	Maracaiibo- } Copaïva-	75,0 — 85,0	3,0 — 6,0	80,0 — 90,0	0
11	Para- } balsam	40,0 — 60,0	2,0 — 8,0	30,0 — 60,0	
12	Gurjumbalsam	5,0 — 10,0	4,0 — 10,0	10,0 — 20,0	
13	Manila-Elemi weich	17,81— 24,48	8,11— 25,45	25,92— 49,93	
14	Mastix (levant.)	44,8 — 53,2	—	—	
15	Sandarak	91 — 102	—	—	
16	Dammar	20 — 30	—	—	0
17	Schellack	60,0 — 65,4	151,6 — 184,2	214,6 — 213,3	
18	Copal, löslicher Theil	60,0 — 65,0	—	—	0
19	Copal, unlöslicher Th.				
20	Guajakharz (Masse)	89,60— 92,50	—	—	
21	Guajakharz (gereinigt)	89,60— 92,50	—	—	74,0
22	Perubalsam	60,0 — 80,0	180,00—200,0	240,0 — 270,0	16,7—22,6
23	Tolubalsam	144,80—158,60	34,20— 46,50	155,00—187,40	44,7
24	Storax	55 — 75	35 — 75	100 — 140	3,6— 4,5
25	Sumatrabenzoë	100 — 130	65 — 125	150 — 230	20 — 25
26	Siambenzoë	140 — 170	50 — 75	220 — 240	43
27	Drachenblut (Palmen-)	—	79,80—119*	86,80—123,20	
28	Drachenblut (Socotra-)	—	87,40— 84,20*	92,40— 95,40	25,3—27,6
29	Acaroïdharz gelb	133	87 — 92	220 — 225	26,4

Die mit einem \* versehenen Zahlen sind Harzzahlen.

1) Oesterreichische Chemiker-Zeitung. 1898. Nr. 7, 8 und 9.

2) Helfenberger Annalen. 1897. Abth. II, p. 32—111, und 1896. p. 34—128.

3) Säurezahl = Menge Aetzkali (in Milligrammen ausgedrückt), die 1 g Harz in alkoholischer Lösung zur Sättigung braucht.

Verseifungszahl = Menge Kali (in Milligrammen), die 1 g Harz beim Kochen

Löslichkeitstabelle einiger Harze und Balsame<sup>1)</sup>.

Die Zahlen geben das Unlösliche in Procenten an.

v. l. bedeutet: vollständig löslich. — f. v. l. bedeutet: fast vollständig löslich.

Harz oder Balsam	Spiritus	Aether	Chloroform	Essigäther	Benzol	Petroläther	Terpentinöl	Schwefelkohlenstoff
Balsamum Canadense B.	6,76	f. v. l.	v. l.	v. l.	v. l.	16,54	v. l.	f. v. l.
» » depur. A.	6,42	v. l.	»	f. v. l.	»	7,27	f. v. l.	»
» Copaivae L.	f. v. l.	»	»	»	»	f. v. l.	»	»
» » Mar. A.	»	»	»	»	»	v. l.	»	»
» de Mecca D.	v. l.	»	»	v. l.	»	»	»	»
» Peruvian. L.	»	2,4	»	»	4,97	32,07	44,47	13,60
» » B.	f. v. l.	6,33	»	»	5,73	33,67	43,79	12,57
» Tolutanum B.	v. l.	46,80	»	»	12,27	93,50	66,69	73,20
» » natur. A.	»	15,68	»	»	f. v. l.	97,78	45,45	52,02
Colophonium L.	»	v. l.	»	»	v. l.	3,24	v. l.	v. l.
Elemi hart A.	»	»	»	»	»	v. l.	»	»
» Manill. C.	»	»	»	»	»	4,83	»	»
Resina Pini Burgd. D.	»	f. v. l.	»	»	»	15,05	»	»
» » raffin. A.	»	v. l.	»	»	»	2,34	57,2	»
» Guajac. mass. A.	24,01	30,09	35,77	24,30	31,60	93,31	52,23	72,19
» » natur. A.	47,72	77,07	66,09	50,83	80,61	89,94	87,08	85,84
Styrax liquid. dep. W.	f. v. l.	f. v. l.	»	v. l.	4,25	39,99	7,92	13,20
Terebinthina comm. B.	v. l.	v. l.	v. l.	»	v. l.	4,84	v. l.	»

## III. Vorkommen der Harze und Balsame.

Dass die Harze zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen gehören, ist allgemein bekannt und durch zahlreiche chemische Untersuchungen erwiesen<sup>2)</sup>. Fast in allen Abtheilungen des Gewächsreiches hat man diese Körper aufgefunden, selbst im Gewebe der Pilze<sup>3)</sup>; man hat ihre Gegenwart auch in allen Pflanzenorganen und mit Ausnahme des Cambiums in allen bekannten Gewebsarten nachgewiesen.

mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge bindet. (Wenn kalt verseift wird, so nennt man den nach 24stündigem Stehen der Probe mit Kalilauge erhaltenen Werth Harzzahl, nach 48stündigem Stehen Verseifungszahl. Gummizahl = Verseifungszahl — Harzzahl.)

Esterzahl = Verseifungszahl — Säurezahl.

Methylzahl = Gehalt an Methyl, ausgedrückt in Zehntel-Procenten.

Carbonylzahl = Procente Carbonylsauerstoff.

1) E. Dieterich, Helfenberger Annalen. 1891. p. 32.

2) S. die bekannten Phytochemien von Rochleder, Husemann u. s. w.

3) Dr. Harz, Beiträge zur Kenntniss des Polyporus officinalis. Bulletin de la Soc. impér. des Naturalistes de Moscou. 1868.

Sie finden sich in den Zellen entweder als Antheil der Zellwand oder im Zellinhalte; besonders häufig in intercellularen Secretbehältern. Dennoch ist die Zahl der Pflanzen, welche brauchbare Harze liefern, eine verhältnissmässig geringe, und auch die Zahl der Pflanzenfamilien, welchen diese Gewächse angehören, nur eine relativ kleine.

Hauptsächlich entstehen die Harze in der Rinde und im Holze und sammeln sich dann entweder auf der Stammoberfläche, oder aber im Innern des betreffenden Pflanzentheils an.

Die bis jetzt bekannt gewordenen zumeist baumartigen Gewächse, welche Harze liefern, folgen hier, nach natürlichen Familien geordnet<sup>1)</sup>.

### 1) Pinaceen (Araucarien)<sup>2)</sup>.

*Dammara orientalis* Lam. (= *Dammara alba* Rumph. = *Agathis loranthifolia* Salisb.), s. Copal.

*D. australis* Don }  
*D. ovata* Moore } s. Copal.

*D. nigra* Rumph., s. Dammar.

*Araucaria intermedia* Vieill. (= *Eutacta Pancherii* Carr. [Carrière, Traité général des conifères. Paris 1867, p. 645]) Neucaledonien. Liefert ein Harz. Cat. des Col. fr. 1867, p. 73.

*A. Coocki* R. Br. Neucaledonien. Das Harz fliesst aus den Zapfen aus. Cat. des Col. fr. p. 73.

E. Heckel empfiehlt diese und andere Araucarien zur Acclimatisation in den französischen Colonien. Nach seinen Untersuchungen liefern die Araucarien Gummiharze, welche ein dem arabischen Gummi analoges Gummi und ein dammar- oder copalähnliches Harz enthalten. Heckel proponirt, das Gummi vom Harz zu trennen und jedes für sich der industriellen Verwerthung zuzuführen; er verspricht sich von der Ausführung dieses Vorschlages bedeutenden praktischen Erfolg. Revue générale des sciences Paris. 15. Mai 1898.

### 2) Pinaceen (Abietineen).

*Picea excelsa* Link (= *Abies excelsa* Lam. = *Pinus Picea Du Roi*), s. Terpentin und gemeines Harz.

*P. orientalis* Link. Kleinasien, Kaukasus. Aus den Zweigspitzen tritt ein Harz in Tropfenform, welches erhärtet im Handel unter dem Namen »Sapindusthränen« erscheinen soll. Eichler in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien II. 1, p. 79.

1) Zahlreiche, in nachfolgender Zusammenstellung nicht genannte Pflanzen, welche local benutzt, zumeist zu Heilzwecken dienende Harze liefern, sind in Dragendorff's Werk (»Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten.« Stuttgart 1898) aufgeführt.

2) S. p. 73 und ebendasselbst Note 6.

*A. pectinata* DC. (*Pinus Picea* L. = *P. Abies Du Roi*), s. Terpentin und gemeines Harz.

*A. balsamea* Mill. (= *A. balsamifera* Mich. = *Pinus balsamea* L.), s. Terpentin.

*A. canadensis* Mich., s. Canadabalsam.

*Pinus maritima* Lamb. (= *Pinus Pinaster* Ait.), s. Terpentin und gemeines Harz.

*P. Laricio* Poir. (= *P. nigricans* Host. = *P. austriaca* Tratt. = *Pinus nigra* Arnold), s. Terpentin und gemeines Harz.

*P. Cembra* L.

*P. resinosa* Ait.

*P. silvestris* L.

*P. strobus* L.

*P. Tæda* L.

*P. palustris* Mill.

[*Michaux fil.*]

*P. australis* Michaux (= *P. palustris*

*P. australis* Dum. Cours.

*P. cubensis* Griesb.

*P. Fraseri* Pursh

*P. Khasiana* Griff. = *P. Khasya* Royle

*P. halepensis* Mill. Griechenland. Liefert daselbst das gewöhnliche Terpentinharz, welches hier stark zur Bereitung des Resinatweines dient. Heldreich l. c. p. 44.

*P. sumatrana* Jungh. (= *P. Merkusii* Jungh., später), s. Dammar.

*P. Hartwegii* Lindl. (*P. Ixtacihuatli* Roehl.). Mexiko. Liefert Terpentin. Dragendorff, l. c. p. 66.

*Larix europæa* DC. (= *L. decidua* Mill. = *Pinus Larix* L.), s. Terpentin.

### 3) Pinaceen (Cupressineen).

*Callitris quadrivalvis* Vent. (= *Thuja articulata* Vahl = *Frenela Fontanesii* Mirb.), s. Sandarak.

*C. Preisii* Miq. (*C. robusta* R. Br. = *Frenella robusta* Cunn.) s. Sandarak.

*C. verrucosa* R. Br.

*C. cupressiformis* Vent.

*C. Macleyana* F. Muell.

*C. Parlatoresi* F. Muell.

*C. columellaris* F. Muell.

*C. Muelleri* Benth. et Hooker

*C. calcarata* R. Br.

s. Sandarak.

*Juniperus communis* L. Das aus der Rinde des Wachholders

ausfließende Harz wurde früher gesammelt und kam als Wachholderharz oder deutscher Sandarak in den Handel.

## 4) Palmen.

*Dæmonorops Draco* Mart. (= *Calamus Draco* Willd.), s. Drachenblut.

*Dæmonorops accedens* Bl., s. Drachenblut.

## 5) Liliaceen (Asphodeloideen).

*Xanthorrhoea australis* R. Br.

*X. arborea* R. Br.

*X. hastilis* Sm. (= *X. resinosa* Pers.)

*X. Tateana* F. Muell.

*X. Preissi* Endl.

*X. macronema* F. Muell.

*X. quadrangulata* F. Muell.

} s. Xanthorrhoeaharz.

## 6) Liliaceen (Dracænoideen).

*Dracæna Draco*, s. Drachenblut.

*D. Ombet* Kotschy

*D. schizantha* Baker

*D. Cinnabari* Balf.

} s. Drachenblut.

## 7) Betulaceen.

*Betula verrucosa* Ehrh. (= *B. alba* L.) und *B. pubescens* Ehrh. (= *B. alba* L.). Die Rinde liefert den sogenannten Birkenkampfer, Birkenharz oder Betulin. Gmelin, Handbuch, VII. 2, p. 4840. Beilstein, Handbuch der org. Chemie III (1890), p. 375.

## 8) Moraceen (Artocarpoideen).

*Ficus religiosa* L.

*F. indica* Vahl

*F. bengalensis* L.

*F. laccifera* Roxb.

*Urostigma rubescens* Miq.

} s. Gummilack.

## 9) Pittosporaceen.

*Myrothamnus flabelliformis* Welw. Angola, Centralafrika. Liefert ein wohlriechendes Balsamharz, welches aber (zu medicinischen Zwecken) nur eine locale Anwendung findet. Niedenzu in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien III. 2, p. 403 (1891). Dasselbst auch die Bemerkung, dass alle Pittosporaceen schizogene Harzgänge bilden und Harze liefern, welche aber merkwürdigerweise noch keine technische Anwendung finden.

## 10) Hamamelidiaceen.

*Liquidambar orientale* Mill. (= *L. imberbe* Ait. = *Platanus occidentalis* Pocke), s. Storax.

*L. styraciflua* L., s. Storax.

*L. tricuspis* Miq., s. Storax.

*Altingia excelsa* Noran. (= *Liquidambar Altingianum* Blum.), s. Storax.

## 11) Leguminosen (Caesalpinioideen).

*Copaifera bijuga* Hayne

*C. cordifolia* Hayne

*C. coriacea* Mart.

*C. guyanensis* Desf.

*C. Jacquinii* Desr. (= *C. officinalis* L.)

*C. Jussieui* Hayne

*C. Langsdorfii* Desr.

*C. laxa* Hayne

*C. Martii* Hayne

*C. multijuga* Hayne

*C. nitida* Mart.

*C. oblongifolia* Hayne

*C. rigida* Benth.

*C. Sellowii* Hayne

s. Copaivabalsam.

*Copaiba Mopane* J. Kirk (Tropisches Afrika), s. Copal.

*C. conjugata* O. Kuntze (= *Copaifera Gorskiana* Benth. = *Gorskia conjugata* Bolle), s. Copal.

*Guibourtia copallifera* Benth., s. Copal.

*Hardwickia pinnata* Roxb., s. Gurjun.

*Trachylobium verrucosum* (Gärt.) Oliv. (= *T. Hornemannianum* Hayne = *Hymenaea verrucosa* Gärt. = *Cynometra Spruceana* Benth. = *Trachylobium Martianum* Hayne)

*T. mossambicense* Klotzsch (nach Gilg identisch mit *T. verrucosum* Gärt.)

s. Copal.

*Hymenaea Courbaril* L.

*H. stilbocarpa* Hayne

*H. Martiana* Hayne, *H. Olfersiana* Hayne und *H. guyanensis* Aubl. werden gleich den beiden vorgenannten Arten als Stammpflanzen des brasilianischen Copals bezeichnet. Henkel, Naturproducte I, p. 278.

*Vouapa phaselocarpa* Mart. (= *Cynometra racemosa* Benth.), s. Copal.

*V. bifolia* Aubl. (*Macrolobium Vouapa* Gmel.) und *V. Avraou* Aubl. Beide in Guyana. Diese Bäume liefern zwei lange bekannte copalähnliche Harze, die aber nicht im Handel vorkommen. Duplessy: Des végétaux résineux. Paris 1802. II. p. 78 ff. Dragendorff, l. c. p. 299.

*Ferreira spectabilis* Fr. Mem. Lep. Brasilien. Im Splinte des Baumes kommen bedeutende Massen eines eigenthümlichen Harzes vor. Farblose Stücke sind durch Erhitzen völlig flüchtig. Dr. Peckolt, Catalog der pharmakognostischen Sammlung der brasilianischen Flora. Wien 1868. Gintl, Ueber einen Bestandtheil des Harzes der Ferreira. Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaft zu Wien. Math. nat. Kl. Bd. 58, p. 443.

*Sindora sumatrana* Miq. Das Harz des Baumes wird auf Sumatra zum Calfatern der Schiffe verwendet. Miquel, Sumatra. p. 88.

## 12) Leguminosen (Papilionaten).

*Myroxylon Pereiræ* Klotzsch (= *Myrospermum Pereiræ* Royle = *Toluifera Pereiræ* Baill. = *T. Balsamum* L.), s. Perubalsam.

*M. toluiferum* Humb., Bonp. et Kunth (= *Myrospermum toluiferum* Rich.), s. Tolubalsam.

*M. peruiferum* Mutis, s. Perubalsam.

*M. punctatum* Klotzsch. Liefert ein Harz, welches keine Verwendung findet. Wurde früher als eine der Stammpflanzen des Perubalsams angesehen, was sich als unrichtig herausstellte.

*Pterocarpus santalinus* Lin. fil.

*Pt. indicus* Willd.

*Pt. Draco* L.

*Dalbergia monetaria* L. (= *Pterocarpus ternata* Poir.)

*Butea frondosa* Roxb. s. Gummilack.

} s. Drachen-  
blut.

## 13) Zygophyllaceen.

*Guajacum officinale* L. Guajakharz.

## 14) Burseraceen.

*Boswellia papyrifera* Hochst. (= *Amyris papyrifera* Del. = *Ploesslea floribunda* Endl. = *Boswellia floribunda* Royle). Nach älteren Angaben Stammpflanze des Weihrauches oder Olibanum. Nach neueren Forschungen soll das Harz der *Boswellia papyrifera* nicht gesammelt werden.

*Boswellia Carteri* Birdwood  
*B. Bhau-Dajiana* Birdwood  
*B. neglecta* Sl. M. Moore

werden in neuerer Zeit als Stamm-  
 pflanzen des Weihrauchs genannt.  
 Doch ist die Frage über die botanische Provenienz dieses Gummiharzes noch als sehr unvollständig gelöst zu betrachten.

*B. Frereana* Birdwood. Ist der Baum »Yegaar« im Somalilande. Liefert einen nach Citronen duftenden Weihrauch, »Luban Mati« genannt.

*B. thurifera* Colebr. (= *B. glabra* Roxb. = *B. serrata* Stackhouse). Indien. Liefert ein weihrauchartiges Harz, den Gundaberosa, welches in Indien zu religiösen Zwecken benutzt wird. Cat. des Col. fr. 1867, p. 76.

*B. Ameero* Balf. Socotra. Desgleichen.

*B. glabra* Roxb. Liefert ein weihrauchartiges, jedoch im Handel nicht vorkommendes Gummiharz. Roxburgh, Plants of the coast of Coromandel III, p. 8.

*Balsamodendron socotranum* Balf. Soll ein mit dem Luban Mati übereinstimmendes Gummiharz liefern.<sup>1)</sup>

*Icica Icicariba* DC. (= *Protium Icicariba* L. March.), s. Elemi.

*I. heptaphylla* Aubl. (= *Protium heptaphyllum* L. March.), s. Copal und Elemi. Das Harz dieser Pflanze wird oft genannt, aber auch in anderer als der hier angeführten, weiter unten gewürdigten Deutung. So liefert es nach A. Ernst (l. c. 1886, p. 285) in Venezuela eine Sorte von Tacamehac. S. auch Engler-Prantl, Pflanzenfamilien III. 4. p. 236.

*I. guyanensis* Aubl. (= *Protium guyanense* L. March.). Liefert ein weihrauchartiges Harz, den Weihrauch von Cayenne oder das Olibanum americanum.

*I. Caranna* Humb. et Bonp. (= *Protium Caranna* L. March.). Südamerika, Carannaharz. Venezuela. »Resina de Caraña«. A. Ernst, l. c. 1886, p. 259.

*I. Aracouchini* Aubl. (= *Protium Aracouchini* L. March.). Südamerika. Giebt den gelblichen Acouchini- oder Acouchi-Balsam. Engler-Prantl, Pflanzenfamilien III. 4. p. 236.

*I. altissima* Aubl. Südamerika. Soll amerikanischen Copal, nach anderen Angaben wohlriechenden Balsam liefern. Kosteletzky, Medicinisch-pharmaceutische Flora. p. 4223. Henkel, Naturerzeugnisse. p. 277 ff. Duchesne, Rep. des plantes utiles etc. p. 290.

*I. viridiflora* Lam. (= *Icica guyanensis* Aubl. = *Amyris guyanensis* Willd.), s. Elemi.

<sup>1)</sup> Ueber die dunkle Frage der Weihrauchbäume, ferner über die Eigenschaften der Weihraucharten s. Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. (1894) p. 45 ff.

*I. Copal Schlechtendal* (= *Elaphrium Copal* et *E. macrocarpum* Schiede in litt.), s. Copal.

*Houmirium floribundum* Mart. Brasilien. Aus verwundeten Stämmen fließt ein Balsam aus, der dort Umiri genannt wird. Martius, Nov. gen. et spec. plant. Brasil. II, p. 145.

*Houmiria balsamifera* Aubl. Guyana. Scheint eine Art Elemi zu liefern. Duplessy, l. c. p. 256 ff. und Cat. des Col. fr. p. 75.

*Bursera gummifera* L., s. Elemi.

*B. acuminata* Willd. Carannaharz. S. Elemi.

*Dacriodes hexandra* Gris. Costarica. Liefert ein krystallreiches Harz von gelber Farbe und eigenthümlichem Geruche, »Tabonuco« genannt, welches in die Elemigruppe zu stellen ist. Sammlungen des Botan. Museums in Berlin.

*Canarium vulgare* L., s. Elemi.

*C. strictum* Roxb. } s. Dammar.

*C. rostratum* Zipp } s. Dammar.

*C. legitimum* Miq. }

*Canarium* sp. Liefert auf Java ein Harz, genannt Damar kadjag. Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen. Berlin 1892. p. 130.

*C. (album* Baup.?). Arbol a brea. Soll Manila-Elemi liefern.

*C. Schweinfurthii* Engl. Engler-Prantl, Pflanzenfamilien. III. 4, p. 240. Centralafrika. Das von Stuhlmann gesammelte Product aus dem botan. Museum in Berlin, welches ich Herrn Prof. Engler verdanke, ist ein schönes, blassgelbliches, wachsglänzendes, krystallreiches Harz, welches nach seinen Eigenschaften in die Kategorie der Elemiharze zu stellen ist. In den Heimathländern wird es »Mpaffu« genannt und medicinisch verwendet.

*Anyris Plumieri* DC. s. Elemi.

*A. zeylanica* Retz. (= *Balsamodendron ceylanicum* Kunth). Nossi-Bé. Liefert ein Harz, das dort »Rhame« genannt wird. Cat. des Col. fr. p. 76.

*A. Kataf* Forsk. Wurde früher irrigerweise als Stammpflanze der Myrrhe angesehen.

*Tetragastris balsamifera* O. Kuntze (= *Hedwigia balsamifera* Sw. = *Bursera balsamifera* Pers.). Balsamreicher Baum St. Domingos. Liefert einen unter verschiedenen Namen (Hedwig-, Schweins-, Bergzuckerbalsam) im Handel erscheinenden Balsam, der so wie Copaivabalsam benutzt wird. Engler-Prantl, Pflanzenfamilien. III. 4, p. 236. Bonastre, Journ. Pharm. XII, p. 485. Dragendorff, l. c. p. 371.

*Balsamodendron Ehrenbergianum* Berg<sup>1)</sup>.

1) Nach neueren Untersuchungen scheint die jetzt fast allgemein reproducirte Angabe Berg's, dass *Balsamodendron Ehrenbergianum* die wahre Stammpflanze

*B. africanum* Arn: (= *Heudelotia africana* Guill. et Per.). Stammpflanze des früher officinellen Gummiharzes Bdellium, welches auch zwischen Myrrhe und Senegalgummi vorkommt. Flückiger, Gummi und Bdellium von Senegal. Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie. 1869. — Nach anderen Angaben stammt das (afrikanische) Bdellium von *Commiphora* (*Balsamodendron*) *abyssinicum* Engl. S. hierüber und über das »opake Bdellium«, welches gleich dem gewöhnlichen aus dem Somalilande stammt, Stapf, l. c.

*Commiphora* (*Balsamodendron*) *Erythraeum* Engl. (= *Hemprichia Erythraea* Ehrh.). Somaliküste. Liefert ein der Myrrhe ähnliches, aber geringeres Product. Es führt den Namen Bissa Bol. Stapf, l. c.

*B. Playfairi* Hook. fil. Somaliküste. Liefert das Harz Hotai. Nach Engler soll diese Pflanze mit *B. Myrrha* identisch sein. Stapf, l. c.

*B. Roxburghii* Arn. Soll die Stammpflanze des vom Manilaelemi nicht wesentlich verschiedenen bengalischen Elemi sein. Henkel, Waarenlexikon. p. 206. Nach Dymock soll diese Pflanze das indische Bdellium liefern, welches aber wahrscheinlich von *B. Mukul* Hook. (= *Commiphora Mukul* Engl.) herrührt. Stapf, l. c.

*B. gileadense* Kunth, s. Mekkabalsam.

*Elaphrium* sp., s. Copal.

*E. tomentosum* Jacq. Liefert eine Sorte Tacamahac.

*Schinus molle* L. Peru. Liefert das Molléharz, welches in Peru verschieden verwendet wird. S. Duchesne, l. c. p. 293. Die in Griechenland cultivirte Pflanze soll ein mastixartiges Harz geben, welches zu technischen Zwecken brauchbar wäre. Heldreich, Die Nutzpflanzen Griechenlands. Athen 1862. p. 62.

*Dasylobus* sp.? *Canarium* sp.? Ein wahrscheinlich diesen Gattungen angehöriger Baum liefert in Angola ein Elemi, genannt Resina de

---

der Myrrhe bilde, doch unrichtig zu sein, und die alte Angabe, dass dieses Gummiharz von *Balsamodendron Myrrha* Nees (*Balsamea Myrrha* Engl.) herrühre, sich zu bewahrheiten. Trimen, Pharm. Journ. and Transact. IX (1879), p. 893. Doch ist auch diese Aufstellung neuerdings wieder in Zweifel gezogen worden, und wurde von einer Seite *Balsamodendron* (*Commiphora*) *Schimperi* O. Berg, von anderer *Balsamodendron Playfairii* als die wahre Stammpflanze der Myrrhe angegeben. Doch gelten diese Daten nur für die afrikanische Myrrhe. Von der arabischen Myrrhe werden drei Arten unterschieden: Fadhili-, Hadramaut- und Yemen-Myrrhe. Die erste soll von *Balsamodendron Myrrha* Nees (*Commiphora Myrrha* Engl.) und *simplicifolia* Schweinf. abstammen. Die zweite wird mit grosser Bestimmtheit auf *B. Oppobalsam Kth.* zurückgeführt. Die Herkunft der dritten Art ist noch sehr in Dunkel gehüllt. S. hierüber Stapf's Mittheilungen im Botan. Centralbl. 1896. 2. II, p. 112 ff. Ferner: Holmes, Notes on the trees yielding Myrrh. Pharm. Journ. and Transact. 1896. Nr. 1381.

Mubafo. Welwitsch, Synopse explicative das amostras de maderias e drogas de Angola. Lisboa 1862. p. 37.

### 15) Euphorbiaceen.

*Pedilanthus tithymaloïdes* Poit. Indien. Liefert ein von den Eingeborenen »Vattata mara« genanntes, in der Wärme erweichendes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Harz. Cat. des Col. fr. 1867. p. 75.

*Croton lacciferum* L., s. Gummilack.

*C. Draco* Schlecht.

*C. hibiscifolius* Kunth

*C. gossypifolius* Humb. Bonp. et Kunth

} s. Drachenblut.

*Euphorbia resinifera* Berg, *E. canariensis* L., *E. officinarum* L. und *E. antiquorum* L., vorzugsweise die erstgenannte, liefern Euphorbium. Dieses Gummiharz wird jetzt auch technisch, nämlich als Zusatz zu Schiffsanstrichen verwendet. Jackson, A new use for gum Euphorbium. Journ. of Botany. XVIII, p. 348, 373. S. auch Flückiger und Hanbury, Pharmacographia. 1874. p. 504. In Chatham (Kent) angestellte Versuche haben die Verwendbarkeit des gewöhnlichen Euphorbium zu dem genannten Zwecke bestätigt. Hingegen ergaben in Natal und im Caplande mit dem Gummiharz von *Euphorbia grandidens* Haworth und *E. quinata* (?) durchgeführte Versuche ein ungünstiges Resultat.

*E. tortilis* Rottl. Liefert ein krystallinisches(?), seinen Eigenschaften nach nicht näher bekanntes Harz. Cat. des Col. fr. p. 75.

*Elaeococca vernicea* Juss. (= *E. cordata* Bl. = *Dryandra vernicea* Corr.). Das Harz des Baumes wird auf Java zur Firnissbereitung benutzt. Miquel, Flora von Nederl. Ind. I. 2. p. 384.

### 16) Anacardiaceen (Rhoideen).

*Pistacia lentiscus* L. }

*P. Khinjuk* Stocks

*P. cabulica* Stocks

} s. Mastix.

*P. mutica* Fisch. et Mey. In Persien als Kauharz benutzt. Kommt nicht in den europäischen Handel. Bulletin de Moscou. XII, p. 338. Flückiger, Pharmakognosie. p. 67.

*P. Terbinthus* L. Von diesem Baume stammte der früher häufig unter dem Namen chiotischer oder cyprischer Terpentin erschienene Balsam. Der Baum kommt auch auf Cypern häufig vor, wird aber seit längerer Zeit dort nicht mehr ausgebeutet. Unger und Kotschy, Die Insel Cypern. Wien 1865. p. 424. Neuestens wird *Pistacia Terbinthus* wieder behufs Balsamgewinnung, auch auf Cypern (nach Thiselton Dyer), durch Rindeneinschnitte gearzt. S. unten bei Terpentin.

*P. Terebinthus L. var. atlantica Desf.* Nordafrika. Liefert ein Harz, welches manchmal gesammelt und als Kauharz benutzt wird.

*Rhus vernicifera DC.*, s. Japanischer Lack.

*Rh. atra Forst.* Neucaledonien. Liefert ein Gummiharz. Cat. des Col. fr. p. 75.

### 17) Sapindaceen.

*Schleichera trijuga Willd.*, s. Gummilack.

### 18) Rhamnaceen.

*Ziziphus Jujuba Lam.*, s. Gummilack.

### 19) Guttiferen.

*Garcinia Morella Desr.* (= *G. cambogioides Royle* = *G. elliptica Wall.* = *G. Gutta Wight* = *Hebradendron gambogioides Grah.* = *Cambogia Gutta Lindl.*), s. Gummigutt.

*G. Hanburyi Hook.*

*G. cochinchinensis Chois.*

*G. pictoria Roxb.*

*G. Cambogia Desr.*

*G. travancorica Bedd.*

*Stalagmites ovalifolius G. Don.*

} s. Gummigutt.

*G. sp.* Liefert in Java ein Harz, genannt Damar Kandis. Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen. Berlin 1892. p. 130.

Ueber das gummiguttähnliche Harz, welches die neucaledonische *Garcinia collina Vieil.* liefert, siehe Heckel et Schlagdenhauffen, Repert. de pharmacie. Paris 1893.

*Vismia cayennensis Pers.*

*V. guyanensis Pers.*

*V. sessiliflora Pers.*

} vgl. bei Gummigutt.

*Calophyllum Inophyllum L.* Ostindien, Cochinchina. Liefert ostindisches Tacamahac. Auch auf Java. Junghuhn, Java; deutsch von Hasskarl. I, p. 198.

*C. Tacamahaca Willd.* Madagascar. Liefert Tacamahac.

*C. longifolium Humb. et Bonp.* Südamerika. Liefert das Mainaharz. Gintl in Kick-Gintl's Techn. Wörterbuch. Bd. V, p. 772.

*Moronoboea coccifera Aubl.* Südamerika, Westindien. Das Harz des Baumes ist in Brasilien unter dem Namen Anani bekannt und dient zum Calfatern der Schiffe. Rapp. de jury intern. Paris. Exp. 1867. T. VI, p. 169. Auch schon bei Duplessy. I, p. 302. Als résine mani en pairs im Cat. des Col. fr. 1867. p. 75 aufgeführt. S. auch Macfadyen, The Flora of Jamaica. London 1837. p. 37, woselbst das Harz Mani, Manil und Hog-gum genannt wird. Ernst, l. c. (1886), Venezuela. Dasselbst »resina de paramán« genannt.

*Mammea americana* L. Seiner Früchte halber in den Tropen häufig cultivirter Baum. Liefert in Venezuela ein Harz, resina de mamey. Ernst, l. c. p. 260.

## 20) Dipterocarpeen.

*Vateria indicã* L. (= *Elæocarpus copalliferus* Retz.) s. Copal.  
*Shorea Wiesneri* Schiffn. msc. s. Dammar.

*Shorea robusta* Roxb. s. Dammar.

*S. robusta* Roth (non Roxb.) (= *S. Roxburghii* G. Don = *Vatica laccifera* Wight et Arn.). Ostindien. Liefert beträchtliche Mengen eines der vielen Harze, welche im indo-malayischen Gebiete als Dammar bezeichnet werden. Hohenacker, Herbarium der Arznei- und Handelspflanzen. Hier Dammarlackbaum genannt. S. auch Carl Müller, Ueber Dammar und dammarliefernde Pflanzen. Ber. der Berliner Pharmac. Gesellschaft. I (1891), p. 363 ff.

*S. selanica* Blume (= *Hopea selanica* Roxb.) s. Dammar.

*S. eximia* Scheffer (= *Vatica sublacunosa* Miq.) Miquel, Flora Sumatrana. p. 191. W. Burck, Sur les Dipterocarpees des Indes néerlandaises. Ann. Buitenzorg. IV (1887). Liefert das Harz »Dammar tubang«. Tschirch, l. c. Im Harlemer Museum erscheint dieses Harz als Dammar kloekoep. R. Mauch, l. c. p. 64. Dasselbst auch Angaben über das Verhalten dieses Harzes zu Chloralhydrat.

*S. Tambugana* Roxb. Roxburgh, Flora Indica. p. 617. Henkel, Neues Repertor. XIII, p. 209 ff. Liefert in Indien ein Dammar genanntes, in der Verwendung dem gemeinen Fichtenharz gleichgestelltes Harz.

*Hopea micrantha* Hook., s. Dammar.

*H. splendida* Vriese (= *Shorea Martiana* Scheff. = *Sh. stenoptera* Burck.), s. Dammar.

*H. Belangeran* Korth. Borneo. Liefert das Harz Njating-Mahabong. Miquel, Flora von Nederl. Indië. I, 2. p. 504.

*H. Sangal* Korth. Liefert ein schönes weisses Harz. Das Harz der alten Bäume heisst Njating mata-poesa, das der jungen Njating mata-plepek. Miquel, l. c. I, 2. p. 507.

*H. diversifolia* Miq. und *H. Maranti* Miq. Ueber das Verhalten dieser beiden indischen Harze zu Chloralhydrat im Vergleiche zu anderen bekannten Harzen s. R. Mauch in der oben (p. 58) citirten Abhandlung. *H. Maranti* liefert nach Tschirch (l. c. p. 130) auf Java ein Harz, Damar batu genannt. Als Damar batu wird aber gewöhnlich das Harz der *Dammara alba* bezeichnet. (S. Dammar und Copal.)

*H. fagifolia* Miq. Liefert nach Tschirch (l. c.) auf Java ein Harz, genannt Dammar Kedemut.

*Dryobalanops Camphora* Colebr. Sunatra. Ein daselbst nebst

zwei anderen Baumarten vorkommender, den Baroscampher liefernder, schwarzberindeter Baum (Marbinturgan der Sumatraner), höchst wahrscheinlich eine Varietät von *Dryobalanops Camphora*, giebt nebst Campher noch ein weisses, geruchloses, in Wasser untersinkendes Harz, Grigi genannt. Es wird zur Verfälschung des Baroscamphers genommen. Miquel, Sumatra. p. 69—71.

*Dryobalanops* sp. Liefert auf Java ein Harz, genannt Dammar kaju kapur. Tschirch, l. c. p. 130.

*Doona zeylanica* Thw. Liefert das Harz Dun oder Dhoona. Valenta, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. März 1894.

<i>Dipterocarpus alatus</i> Roxb.	} s. Copaïva-balsam.
<i>D. costatus</i> Roxb.	
<i>D. incanus</i> Roxb.	
<i>D. turbinatus</i> Gärtn. (= <i>D. laevis</i> Hamilt. = <i>D. indicus</i> Bedd.)	
<i>D. angustifolius</i> Wight et Arn.	
<i>D. alatus</i> Roxb.	
<i>D. litoralis</i> Blume	
<i>D. zeylanicus</i> Thwait.	
<i>D. gracilis</i> Blume	
<i>D. hispidus</i> Thwait.	
<i>D. retusus</i> Blume (Java, 5, 3) = <i>D. Spanoghei</i> Blume (Java, 5, 2)	
<i>D. trinervis</i> Blume	
<i>D. eurhynchus</i> Miq. und einige verwandte Bäume liefern Dammar. Sumatra. Miquel, l. c. p. 88, 190.	

*Vatica Rassak* Blume (= *Retinodendron Rassak* Korth.). Auf Borneo und der malayischen Halbinsel. Liefert die Dammarart Njato of Njating, welche in grossen Mengen von Bandjermassing ausgeführt wird und im englischen Handel als »Rose Dammar« bekannt ist. Miquel, Flora von Nederl. Indië. I, p. 504. Henkel, Lex. p. 204.

*V. moluccana*(?). Liefert ein Harz, genannt Damar alung. Tschirch, l. c. p. 130.

## 21) Bixineen.

*Laëtia resinosa* Löffl. und *L. apetala* Jacq. Tropisches Amerika, Westindien. Liefert ein gewürzhaft riechendes, noch nicht genau untersuchtes Harz. Macaire-Prinsep, Bibl. univ. XLV, p. 431. Dragen-dorff, l. c. p. 448.

## 22) Thymelæaceen.

*Aquilaria malaccensis* Lam. und *A. Agalocha* Roxb. Sumatra. Im Holze beider kommen wohlriechende Harze vor. Miquel, Sumatra. p. 89.

## 23) Cistaceen.

*Cistus creticus* L., *C. cypricus* Lam. und *C. ladaniferus* L. Mittelerranengebiete, erstere besonders häufig auf Creta, aber auch in Istrien. Liefert das aus Harz, ätherischem Oel und Wachs bestehende, früher officinelle Ladanum- oder Ladanharz (Resina Ladanum s. R. Labdanum). Berg, Pharm. Waarenkunde. p. 568. Husemann, Pflanzenstoffe. p. 1121.

Neuere Angaben über diese ehemals sehr berühmte Medicinaldroge s. Schrader, Monatsberichte der Berliner Akademie. p. 413. Thiselton Dyer, The Collection of Gum Labdanum in Creta. Pharm. Journ. and Transact. XV (1884), p. 304 ff. Dasselbst auch eine Beschreibung der eigenthümlichen Gewinnungsart des Ladanums mittelst des Ladanisteriums. S. auch daselbst (von demselben Autor) Bd. VI, p. 386 und 779.

## 24) Combretaceen.

*Terminalia mauritiana* L. Isle-de-France und Réunion; und *T. Benzoïn* L. fil. (= *T. angustifolia* Jacq.). Ostindien und Isle-de-France. Das Harz soll der Benzoë nahe stehen, weshalb man dem Baum in den Colonien den Namen »Le faux benjoin« gegeben hat. Duplessy. II, p. 363. Dragendorff, l. c. p. 479.

*T. vernix* Lam. (= *Stagnaria verniciflua* Jack.). Liefert einen Balsam, welcher Benzoësäure enthält. Rumph, Flora Amboin. 2. 86. Macaire-Prinsep, Journ. Pharm. XV, p. 255. Gintl, Ausstellungsbericht. Wien 1873. Appreturmaterialien und Harze. Aus dem Harze dieses im indischen Archipel vorkommenden Baumes soll eine Sorte des chinesischen Firniss bereitet werden.

## 25) Myrtaceen.

*Spermolepis gummifera* Brogn. et Gris. Neucaledonien. Liefert das Chêne-gomme. Heckel et Schlagdenhauffen, Repert. de pharmacie. Paris 1893.

## 26) Araliaceen.

*Hedera helix* L. Liefert ein Gummiharz, das Epheuharz, welches früher medicinisch benutzt wurde (Gummi-resina Hederae, Berg, Pharmaceut. Waarenkunde. p. 550), tritt nur in wärmeren Gebieten (Südeuropa, Orient) aus den Stämmen aus.

## 27) Umbelliferen.

*Ferula erubescens* Boiss. (= *F. gummosa* Boiss.) s. Galbanum.

*F. Schaër* Borsz. Liefert wahrscheinlich auch eine Sorte von Galbanum.

*F. Szovitsiana* DC. Liefert das früher medicinisch benutzte Sagepenum. Diese Ableitung wird aber angezweifelt. Ueber ein Sagepenum aus Bombay s. Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1891. p. 69.

*F. galbaniflua* Boiss. et Buhse (= *Peucedanum galbanifluum* Baillon) }  
*F. rubricaulis* Boiss. (= *Peucedanum rubricaulis* Baillon) } s. Galbanum.

*F. tingitana* L., s. Ammoniakharz.

*F. foetidissima* Reg. et Schmalh., s. Asant (*Asa foetida*).

*F. persica* Willd., s. Asant.

*Scorodosma foetidum* Bunge (= *Ferula asa foetida* L. = *F. Scorodosma* Benth. et Hook. = *F. foetida* Regel = *Peucedanum foetidum* Baillon), s. Asant.

*Narthex asa foetida* Falconer (= *Ferula Narthex* Boiss. = *Peucedanum Narthex* Baillon), s. Asant.

*Opoponax Chironium* Koch. Früher medicinisch benutzt (Gummi-resina Opoponax). S. über dasselbe die älteren Pharmakognosien, ferner Flückiger und Hanbury, Pharmacographia. p. 327.

*Dorema ammoniacum* Don (= *Diserneston gummiferum* Jaub. et Sp.). Liefert Ammoniakgummi.

*Thapsia garganica* L. Orient, östliches Mittelmeergebiet bis Italien und Sicilien, südliches Frankreich (wild?). Aus der Wurzelrinde lässt sich durch Wärme ein Harz gewinnen. Duchesne, l. c. p. 169. Artus, Zeitschrift für Pharmacie. XI, p. 4. F. Canzoneri, Gazz. chim. ital. 1895. p. 437.

*Bolax aretioides* Willd. (= *Azorella gummifera* Poir. = *A. caespitosa* Cav.) und *B. gummifera* Spreng. Beide in Indien. Liefern Bolaxgummi. Duchesne, l. c. p. 164.

## 28) Styraceen.

*Styrax Benzoin* Dryand. (= *Benzoin officinale* Hayne), s. Benzoë.

*St. officinalis* L. Dieser Baum lieferte früher ein wohlriechendes Harz, welches in Körnerform, gewöhnlich in Schilf oder Palmenblätter eingerollt, verkauft wurde. Diese Droge führte den Namen Storax calamitus, unter welchem Namen gegenwärtig ein anderes Harz im Handel vorkommt. (S. unten bei Storax.)

## 29) Apocyneen.

*Tabernaemontana macrophylla* Poir. Neucaledonien. Liefert ein Gummiharz. Cat. des Col. fr. 1867. p. 74.

## 30) Asclepiadeen.

*Cynanchum viminalis* L. (= *Sarcostemma viminalis* R. Br.). Indien. Liefert ein krystallinisches Harz. Cat. des Col. fr. 1867. p. 74.

## 31) Convolvulaceen.

*Convolvulus scammonia* L. Im östlichen Theile des Mittelmeergebietes. Der eingetrocknete Milchsaft giebt das medicinisch benutzte Gummiharz Scammonium.

*Ipomoea Purga* Hayne (= *I. Jalappa* Nutt. = *I. Schiedeana* Zucc. = *Exogonium Purga* Benth. = *Convolvulus Purga* Wend. = *C. officinalis* Pellet.). Gebirgsländer des östlichen Mexico. Liefert das medicinisch benutzte Jalappaharz, welches durch Extraction der zerkleinerten, vorher mit Wasser erschöpften Knollen der Stammpflanze erhalten wird (Harzgehalt circa 20 Proc.).

## 32) Rubiaceen.

*Gardenia lucida* Roxb. Indien. Liefert das Harz Cumbee. Roxburgh, Flora indica.

*G. gummiifera* L. fil. (= *G. arborea* Roxb. = *G. inermis* Dietr.). Indien. Liefert das Harz Dikkamaly, auch Combee genannt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 73. Cooke, l. c. p. 66. Dragendorff, l. c. p. 631.

Ueber die Harze von der neuceledonischen *Gardenia Oudiepe* Vieil., *G. Aubryi* Vieil. und *G. sulcata* Gärt. s. E. Heckel und F. Schlagdenhauffen, Repert. de pharm. Paris 1893.

## 33) Compositen.

*Carlina gummiifera* Less. Aus dem Involucrum dieser griechischen Pflanze fließt ein mastixartiges Harz heraus, welches auf Tenos und Syros als Surrogat für Mastix dient. Der Saft der ganzen Pflanze ist giftig. Heldreich, l. c. p. 26.

*Libothamnus nerüfolius* A. Ernst (= *Trixis nerüfolia* Bonp.). Caracas. Liefert den Creolen-Weihrauch (Incienso de los criollos). Humboldt et Bonpland, Reise in die Aequinoctialgegenden des neuen Continents. II, p. 427. A. Ernst, Plantas interesantes de la Flora caracasana. Boletin de la sociedad de naturales de Caracas. 1870. p. 184 ff.

*Ceradia fureata* Rich. Westafrika. Ceradiaharz. Thomson, Phil. Mag. T. XXVIII, p. 422. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Wo bei dem Artnamen des obigen Verzeichnisses anstatt des Autornamens ein ? steht, fehlt die betreffende Species im Index Kewensis.

## V. Specielle Betrachtung der technisch verwendeten Harze und Balsame.

### a) Gummiharze.

- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| 1) Gummigutt.   | 3) Galbanum.      |
| 2) Asa foetida. | 4) Ammoniakgummi. |

b) Balsame und Harze, welche weder Zimmt- noch Benzoë-säure führen und diese beiden Körper auch nicht durch Zersetzung liefern.

- |                   |                           |
|-------------------|---------------------------|
| 5) Terpentin.     | 42) Sandarak.             |
| 6) Gemeines Harz. | 43) Dammar.               |
| 7) Mekkabalsam.   | 44) Copal.                |
| 8) Copaïvabalsam. | Anhang: Japanischer Lack. |
| 9) Gurjunbalsam.  | 45) Guajakharz.           |
| 10) Elemi.        | 46) Gummilack.            |
| 11) Mastix.       |                           |

c) Balsame und Harze, welche Zimmt- oder Benzoë-säure führen oder durch Zersetzung liefern.

- |                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| 17) Perubalsam. | 20) Benzoë.           |
| 18) Tolubalsam. | 24) Drachenblut.      |
| 19) Storax.     | 22) Xanthorrhoeaharz. |

### 1) Gummigutt.

Dieses Gummiharz, auch Gutti genannt (gomme-goutte des französischen, Gamboge oder Cambogia des englischen Handels, Gummi-resina Gutti der Pharmakopöen), stammt von mehreren der Familie der Guttiferen angehörigen Bäumen. Die Hauptmasse des im europäischen Handel vorkommenden Gummigutt rührt nach Hanbury's Untersuchungen (1864) von *Garcinia Morella* her. Das Gummigutt von Ceylon stammt von demselben Baume<sup>1)</sup>, das Gummigutt von Hinterindien (Siam, Cambogia, Singapore) von der daselbst cultivirten Varietät  $\beta$  *pedicellata* der genannten Species, welche Hooker als selbständige Art aufgefasst und als *Garcinia Hanburyi* beschrieben hat<sup>2)</sup>. Ferner liefern *G. cochinchinensis* Chois., ein Baum Cochinchinas und der Molukken, und die über

1) M. C. Cooke, Rep. on the Gums, Resins etc. in the India Museum or produced in India. London, India Museum, p. 45.

2) Bentley and Trimen, Medic. Plants. London 1875—1880. (Abbildung auf Tab. 33 (erschien 1878).

einen grossen Theil Indiens verbreitete *G. pictoria* Roxb.<sup>1)</sup> Gummigutt. *G. Cambogia* Desr., welche früher allein als Stammpflanze des Gummigutt galt, giebt allerdings eine gummiguttähnliche Masse, aber von so geringem Werthe, dass sie gar nicht auf den europäischen Markt gebracht werden kann. Ein Gleiches scheint auch für *G. travancorica* zu gelten<sup>2)</sup>. Ein ebenfals ganz geringes Product wird von dem auf Ceylon vorkommenden *Stalagmites ovalifolius* gesammelt. Auch jene gummiguttähnlichen Körper, welche die in Südamerika vorkommenden *Vismia*-Arten (*V. guyanensis*, *cayennensis* und *sessiliflora*) geben, kommen im europäischen Handel nicht vor<sup>3)</sup>.

Ueber das Vorkommen des Harzsaftes in den Geweben der Garcinien finden sich in der Literatur widersprechende Ansichten. Von einer Seite werden intercellulare Saftcanäle, von anderer »Gummigutt-schläuche« als Behälter des Gummiharzsaftes bezeichnet. In so weit stimmen alle neueren diesbezüglichen Angaben überein, als die Innenrinde als Sitz oder Hauptsitz der Gummiguttbehälter angegeben wird<sup>4)</sup>. Nach den mikroskopischen Untersuchungen, welche Tschirch<sup>5)</sup> an Stämmen der *Garcinia Morella* anstellte, führt die Innenrinde neben stärkehaltigem Parenchym zahlreiche stark verdickte unverholzte Bastzellen und einen Kranz grosser schizogener Milchsaftbehälter von heiläufig 0,04 mm Weite. Spärlicher kommen diese Milchsaftbehälter auch in der Mittelrinde vor. Nach den von Emma Ott im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführten Untersuchungen kommen reichlich Kalkoxalatkrystalle in der Rinde der *Garcinia Morella* und der *G. M. β pedicellata* vor. So erklärt sich das hin und wieder zu beobachtende Auftreten von Krystallen des oxalsauren Kalkes im Gummigutt (Fig. 48, A). Da das Gummigutt, wie wir weiter unten sehen werden, aus einer gummiartigen Grundmasse besteht, in welche kugelige Harzkörnchen eingebettet sind<sup>6)</sup>, wie solche stets entstehen, wenn Harz

1) Nach Flückiger's Vermuthung ist *Garcinia pictoria* Roxb. mit *G. Morella β pedicellata* sehr nahe verwandt und mit ihr wahrscheinlich durch Uebergänge verbunden. Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 35.

2) Beddom, Flora sylvatica of Southern India. XV. — Flückiger, Pharmakognosie. 1891. p. 35.

3) Vgl. über die Abstammung des Gummigutt: Mason in Buchner's Repert. (aus Journ. Asiat. Society, 1847) 1848. II, p. 367 ff. — Hanbury, Neues Jahrb. der Pharm. XIV, p. 4. — Miquel, Flora von Nederl. Ind. I, 2. p. 567. — Cooke, l. c. (Daselbst sind auch noch einige *Garcinia*-Arten genannt, deren Producte höchstens locales Interesse bieten.) — Bentley and Trimen, l. c. — Flückiger, l. c.

4) Vogl, Comment. zur österr. Pharmakopöe. Wien 1892. p. 446. — Flückiger, l. c. p. 35.

5) Angewandte Pflanzenanatomie. Bd. I. Wien 1889. p. 306 ff.

6) Wiesner, Gummi und Harze. p. 97.

aus seinen Lösungen durch Wasser ausgefällt wird, so ist anzunehmen, dass der natürliche Gummiharzsaft entweder aus einer Gummilösung besteht, in welcher aus Lösung hervorgegangene Harzkörnchen suspendirt sind, oder dass sich das Gummigutt erst beim Anschnitt der Gewebe in der Weise bildet, dass gelöstes Harz mit wässerigen, gummihaltigen Zellsäften sich mischte und hierbei erst das Harz zur Ausscheidung gelangte. Für die letztere Annahme spricht auch die Thatsache, dass nicht nur der Inhalt der Secretbehälter, sondern auch Inhaltskörper benachbarter Gewebe (oxalsaurer Kalk, Stärke) im Gummigutt hin und wieder zu beobachten sind.

Ueber die Gewinnung des Gummigutt liegen noch keine eingehenden Berichte vor. Allgemein wird angegeben, dass der Gummiharzsaft aus künstlich beigebrachten Wunden hervorfliessen und in Hohlfässen, z. B. in Cocosnussschalen oder in Bambusrohr, aufgesammelt wird und in diesen Behältern eintrocknet. Aelteren Angaben zufolge werden in einigen Gegenden die jungen Zweige der Gummiguttbäume abgebrochen und der ausfliessende Saft auf Blätter fliessen gelassen, woselbst er erhärtet. Nach Jamie<sup>1)</sup> wird der Baum am Ende der Regenzeit (Februar bis April) angeschnitten. Nach Bunsen<sup>2)</sup> ist *Garcinia Hanburyi* auf den Inseln Koh Rong, Koh Kong und Koh Chong sowie auf der gegenüber liegenden Küste Indochinas vom zehnten Jahre an ertragsfähig. Dort werden in der Zeit von Juni bis October in den Baum schraubenförmig verlaufende Einschnitte gemacht, welche bis zu einer Höhe von zehn Meter reichen. Der ausfliessende Saft wird in weiten Bambusrohren aufgefangen und dann in engere übergossen, in welchen er innerhalb eines Monats eintrocknet. Die Bambushülle wird über freiem Feuer gesprengt. Auf Ceylon wird Gummigutt in sehr primitiver Weise gewonnen, indem man einige Centimeter breite Rindenstreifen vom Stamme ablöst und den ausgeflossenen Gummiharzsaft an der Sonne erstarren lässt, worauf die Masse mit Messern abgelöst wird. Man findet auch angegeben, dass auf Ceylon eine geringe Sorte von Gutti durch Auskochen der Blätter und jungen Fruchtschoten der *Garcinia Morella* bereitet werden soll<sup>3)</sup>. —

Die Gummiguttbäume kommen in den Dschungeln wildwachsend vor, werden aber gegenwärtig in den Uferlandschaften cultivirt. Die Hauptmasse der Waare wird in Kambodscha (Cambogia) gewonnen und kommt von Bangkok, Saigon und Singapore in den Handel.

---

1) Sur la récolte de la gomme-goutte. Journ. de Pharm. et de Chim. 1875. p. 418.

2) Bunsen, The trade of Siam. For. Off. Rep. 1893.

3) Vogl, Commentar. 1892. p. 446.

Im Handel unterscheidet man Kuchengummigutt (Schollengummigutt, Cake-Camboge des englischen Handels) und Röhrengummigutt. Erstere Sorte bildet oft pfundschwere Klumpen. Das Röhrengummigutt ist nach der Form und der Sculptur der Oberfläche als ein in Bambusrohr aufgesammeltes Product zu erkennen (Fig. 47); es bildet cylindrische, 3—6 cm im Durchmesser haltende, undeutlich der Länge nach gestreifte Stücke. Es ist homogener, färbt intensiver und ist überhaupt besser als das Gummigutt in Kuchen. — Manchmal sieht man am Röhrengummigutt eine netzförmig gestaltete Oberflächensculptur, welche in ihrer Gestalt an zahlreiche Dicotylenbaste erinnert. Diese Eigenthümlichkeit legt die Vermuthung nahe, dass das Röhrengummigutt nicht immer in Bambusrohrstücken

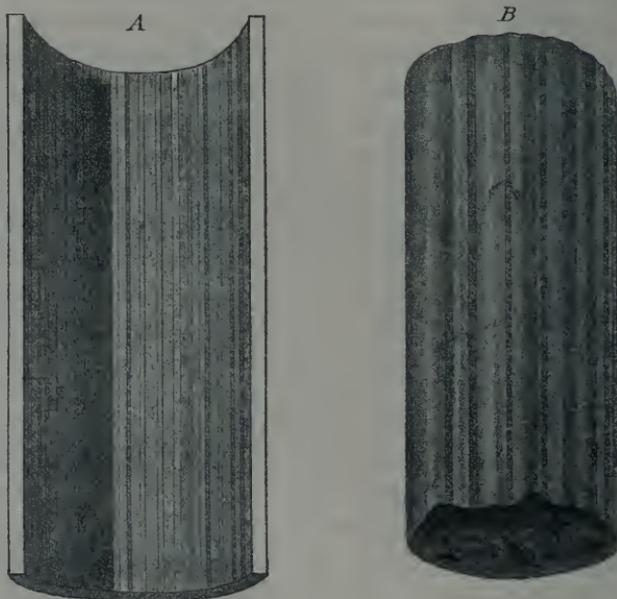


Fig. 47. Natürlich Grösse. A Bambusrohr, halbirte, um die Sculptur der Innenseite zu zeigen.  
B Röhrengummigutt mit dem Abdruck der Innenfläche des Bambusrohres.

aufgefangen wird, sondern hierzu auch vom Stamme abgelöste und zu einem Hohlcylinder vereinigte Rindenstücke verwendet werden. Diese Annahme erscheint um so berechtigter, als an solchen mit netzförmigen Zeichnungen versehenen Gummiguttstücken gewöhnlich eine stark hervortretende Längskante sich bemerkbar macht, welche der Verbindungslinie der wieder zu einem Hohlcylinder vereinigten Rindenstücke, welcher zur Aufnahme des Gummiguttstoffes benutzt wurde, entsprechen dürfte.

Das Gummigutt ist auf frischer Bruchfläche rothgelb bis hell braunroth, wird nach einiger Zeit leberbraun und überzieht sich beim längeren Liegen an der Atmosphäre mit einer dunkelgrünlichen Schicht, welche

meist am Kuchengummigutt stärker als am Röhrengummigutt entwickelt ist. Der Strich des Gummigutt ist citrongelb, etwas in orange geneigt. Frisch aufgebrochen zeigt das Gummigutt muscheligen Bruch, Fettglanz, nach kurzer Zeit wird es matt. Dieses Gummiharz ist geruchlos, erregt auf der Zunge anfänglich einen milden gummiartigen Geschmack, der aber bald einem scharfen, kratzenden Platz macht. Die Dichte des Gummigutt ist nahezu gleich 1,2.

Legt man einen Splitter von Gummigutt in eine Flüssigkeit ein, in welcher dieses Gummiharz völlig unverändert bleibt, in der sich also keiner der vorhandenen Bestandtheile löst, z. B. in Olivenöl, so erkennt man deutlich, dass eine homogene, glasartige Grundmasse vorhanden ist, in welcher eine Unzahl kleiner, kugelförmiger Körperchen suspendirt ist (Fig. 48). Durch Einwirkung der Lösungsmittel für Gummi und Harze auf das Gummigutt kann man constatiren, dass die homogene Grundmasse aus Gummi besteht, hingegen die kleinen Körnchen dem im Gummigutt vorkommenden Harze entsprechen<sup>1)</sup>.

Mit Wasser zerrieben bildet das Gummigutt die bekannte gelbe, zum Färben und Malen benutzte Emulsion. Im Mikroskop gesehen erscheint die Emulsion als eine reichlich mit Körnchen durchsetzte Flüssigkeit. Die Körnchen sind nichts anderes als die schon genannten Harzkügelchen, welche in dem emulsionsartigen Gemenge die lebhafteste Molekularbewegung zeigen. In geringen Sorten erkennt man in diesem Gemenge auch Reste prosenchymatischer Zellen (Bastzellen), hin und wieder auch verschleimende Parenchymelemente und in den schlechteren Gummiguttsorten auch Stärkekörnchen. Selbst in den besten Sorten treten hin und wieder vereinzelte Krystalle von oxalsaurem Kalk auf (s. Fig. 48).

Die natürliche Oberfläche des Gummigutt erscheint bei schwacher Vergrößerung fein bis grobkörnig; aber die hierbei sichtbar werdenden groben Körner erscheinen als homogene Masse, welche, bei stärkerer Vergrößerung betrachtet, von feinen Körnchen durchsetzt sich darstellt. Von der natürlichen Oberfläche losgelöste Splitter sind durchscheinend in allen Färbungen von braun durch grünlichgelb bis smaragdgrün.



Fig. 48. A Vergr. 40. Ein Splitter von Gummigutt in Olivenöl präparirt. Homogene (aus Gummi bestehende) Grundsubstanz mit eingebetteten Harzkörnchen. Die Zonen (z, z) der muscheligen Bruchfläche sind senkrecht von Streifen durchzogen, welche ans Risslinien zusammengesetzt sind. In der Mitte der Grundsubstanz ein Krystall von Kalkoxalat. B Vergr. 300. Ein Splitter von Gummigutt in Olivenöl präparirt, um die Harzkörnchen deutlich hervortreten zu lassen.

1) Wiesner, Gummi und Harze. p. 99.

Wie schon erwähnt, besteht das Gummigutt aus einer völlig homogenen gummiartigen Grundmasse, in welche feine kugelige Harzkörnchen eingebettet sind. Diese Structur tritt uns auch auf jeder Bruchfläche entgegen. Die muschelige Bruchfläche ist allerdings auch von im grossen Ganzen radialen Sprunglinien durchsetzt (Fig. 48), welche aber nicht jenen regelmässigen Verlauf nehmen, wie dies bei allen glasisg aussehenden Gummiarten der Fall ist, sondern wellen- oder zickzackförmig gestaltet sind, aber auch noch andere Unregelmässigkeiten darbieten. —

Es wurde bereits im Anhang an die allgemeine chemische Charakteristik der Harze die Zusammensetzung der meisten dieser Rohstoffe in übersichtlicher Weise gegeben. Bei der speciellen Betrachtung der letzteren sei daher auf diese Zusammenstellungen verwiesen.

Das Gummigutt setzt sich aus Gummi, Gummiguttgelb (Harz), Wasser und Mineralbestandtheilen zusammen. Cellulose wurde selbst in besseren Sorten, freilich nur in Spuren, beobachtet. In geringen Sorten wurde auch Stärkemehl nachgewiesen. Die Menge des Harzes steigt in den besten Sorten bis auf 86 Proc. Von Wasser sind etwa 5 Proc. vorhanden. Der Rest besteht vorwiegend aus Gummi. In bestem Röhrengummigutt hat Flückiger<sup>1)</sup> 45,8 Proc. Gummi gefunden.

Das Gummi ist in Wasser vollkommen löslich, wird durch Alkohol gefällt und bildet gereinigt ein blassgelbes Pulver. Die Lösung des Gummi röthet Lackmus nicht, mischt sich ohne Trübung mit Bleizucker-, Borax- und Eisenchloridlösung, stimmt deshalb mit dem arabischen Gummi nicht überein (Flückiger).

Das Gummiguttharz ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Die stark sauer reagirende Lösung ist gelbroth gefärbt.

D. Costelo<sup>2)</sup> hat die in Form von Klumpen, Röhren und Pulver in den Handel gelangenden Sorten von Gummigutt untersucht und nachfolgende Resultate gefunden:

	Harz	Gummi	Verunreinigungen
Klumpen . .	67,6 Proc.	27,4 Proc.	3,8 Proc.
Röhren . . .	79,3 »	49,4 »	0,45 »
Pulver . . .	76,6 »	22,5 »	0,70 »

Christison<sup>3)</sup> fand das Gummiharz aus ca. 72 Proc. Harz, 23 Proc. Gummi und 5 Proc. Wasser zusammengesetzt.

Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel bleibt das Harz als kirschrothe, amorphe Masse zurück, welche im gepulverten Zustande eine schöne gelbe Farbe zeigt. Das Harz ist völlig geschmacklos, desgleichen

1) l. c. p. 36.

2) Pharm. J. Trans. [3] IX, p. 4022. — Jahresberichte. 4879. p. 947.

3) Liebig's Annalen. XXIII, p. 472.

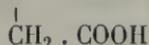
das Gummi. Da nun das Gummigutt einen sehr scharfen kratzenden Nachgeschmack hat, so ist wohl kein Zweifel vorhanden, dass in diesem Gummiharz noch eine Substanz, welche bis jetzt bei der Analyse entgangen ist, vorhanden sein müsse.

Das mit Alkohol gereinigte, bei 92—96° schmelzende Harz (Gummiguttgelb) wurde von Büchner<sup>1)</sup> untersucht und von Johnston mit dem Namen Gambogiasäure bezeichnet.

Diese Substanz giebt nach Liechti<sup>2)</sup> bei der Oxydation mit Salpetersäure einen gelblichweissen, bitterlich schmeckenden Körper, der sich in Alkohol, Aether und in Alkalien auflöst und dessen Verhältniss zur Gambogiasäure noch nicht völlig geklärt ist.

Beim Erhitzen des Gummigutt mit concentrirter Natronlauge auf 160—180° wurden von Tassinari<sup>3)</sup> nachfolgende Spaltungsproducte erhalten: Limonen  $C_{10}H_{16}$ , Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$ <sup>4)</sup>, Isuvitinsäure (Phenylessig-o-Carbonsäure),  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , Xyletinsäure  $C_9H_{10}O_3$ , ein Gemenge von Benzolhomologen, eine indifferente krystallisirte Substanz  $C_{10}H_{20}O_2$ , Essigsäure und Methylalkohol. Das Aldehyd und die Isuvitinsäure dürften von den genannten Zersetzungsproducten die primären sein.

Durch Schmelzen des gereinigten Gummigutt mit Kali erhielten Hlasiwetz und Barth<sup>5)</sup> ca. 1 Proc. Phloroglucin, Essigsäure und andere Fettsäuren, Brenzweinsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot COOH$  und Isuvitinsäure.



Das Gummigutt wird zum Färben von Weingeistfirnissen, zu Firnissen für Metallgegenstände (besonders zur Herstellung des Goldlackfirniss) und als Wasserfarbe zum Malen angewendet. Im photographischen Reproductionsverfahren als Zusatz zu Tusche für Zeichenvorlagen. Die feineren Sorten werden medicinisch benutzt.

Das Gummigutt ist seit dem Anfang des siebzehnten Jahrhunderts in Europa bekannt. Die erste Nachricht über diesen Körper, damals »Ghittaiemon« genannt, gab Clusius (1603), welcher den Körper von dem holländischen Admiral Jacob van Neck erhielt. Bald darauf wurde es medicinisch benutzt<sup>6)</sup>. Technisch fand es erst in diesem Jahrhundert Verwendung.

1) Liebig's Annalen. XLV, p. 72.

2) Archiv d. Pharm. CCXXIX (1894), p. 426.

3) Gaz. chim. ital. XXVI, II. p. 248—56. — Berliner Berichte. XXIX (1896), p. 4443. Ref.

4) Das Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  darf vielleicht den olefinischen Camphern angereicht werden, da es mit Geranialdehyd (Geranial) manche Aehnlichkeit besitzt.

5) Liebig's Annalen. CXXXVIII (1866), p. 68.

6) Näheres über die Geschichte des Gummigutt s. Flückiger, l. c. p. 37 f.

2) *Asa foetida*.

Stammpflanze. Dieses Gummiharz, auch Asant, Stinkasant oder Teufelsdreck genannt, in den Pharmakopöen als Gummi-resina *Asa foetida* bezeichnet, stammt hauptsächlich von dem zur Familie der Umbelliferen gehörigen *Scorodosma foetidum*. Diese Pflanze kommt zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen, namentlich in Persien vor. Am massenhaftesten ist sie bei Chorassan, Herat und Chiwa zu finden, woselbst diese etwa zwei Meter hohe mehrjährige Pflanze förmliche Wäldchen bildet. In dem Steppengebiete, welches sie bewohnt, folgt sie dem kieselsandigen Boden und fehlt überall dort, wo der Boden einen lehmigen Charakter annimmt<sup>1)</sup>.

Auch *Narthex Asa foetida*, in Afghanistan und im westlichen Tibet vorkommend, liefert Asant.

Es giebt noch mehrere andere gummiharzliefernde, nach Asant riechende Umbelliferen, welche aber auf *Asa foetida* nicht ausgebeutet werden, darunter die in Kaschmir auftretende *Ferula foetidissima*, die harzreichste und am stärksten riechende Asantpflanze, und *Ferula teterrima*, welche in der Dsungarei vorkommt und sehr stark nach Asant riecht.

In der Regel wird wohl die wild wachsende Pflanze zur Asantgewinnung herangezogen. Doch ist rücksichtlich der zuerst genannten Pflanze sicher, dass sie in einigen Gegenden, z. B. in Sykan, zwischen Kabul und Balkh, cultivirt wird<sup>2)</sup>.

Vorkommen des Gummiharzsaftes in der Asantpflanze. Nach Borszow's Untersuchungen<sup>3)</sup> ist die Rindenschicht des Stengels und der Wurzel die Entstehungsstätte des Gummiharzes, welches besonders reichlich in der Wurzel auftritt. Nach den von Tschirch<sup>4)</sup> ausgeführten Untersuchungen ist der Gummiharzsaft der Asantpflanze in schizogenen Secretbehältern (Fig. 49; s. auch Fig. 50) enthalten, welche langgestreckte Röhren darstellen und in concentrischer Anordnung die Wurzel der *Ferula*-Arten durchsetzen (Fig. 51).

Schon die lebende Asantpflanze besitzt den höchst intensiven unangenehmen Geruch der *Asa foetida*, es muss mithin das in dieser

1) Auf lehmigem Wüstenboden wird sie durch eine nahe verwandte Art, *Ferula persica* Willd., substituiert, welche aber keinen Asant liefert.

2) Wood, Journey to the source of the river Oxus. London 1872. — Ueber die Stammpflanze der *Asa foetida* vgl. Holmes, Pharm. Journ. and Transactions. Bd. XIX (1888).

3) Die pharmaceutisch wichtigen Ferulaceen der aralo-caspischen Wüste. St. Petersburg 1860.

4) Archiv der Pharmacie. Bd. XXIV (1886). S. auch Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomic. I. Wien 1889. p. 479 und 486.

Droge vorkommende, ihren Geruch bedingende ätherische Oel schon fertig gebildet in der lebenden Pflanze vorkommen.

Gewinnung des Asant. Obschon der Asant an der Wurzel der Stammpflanzen in ganzen Stücken haftet, wird dennoch behufs reichlicher Gewinnung die Pflanze angeschnitten. Nach älteren Angaben

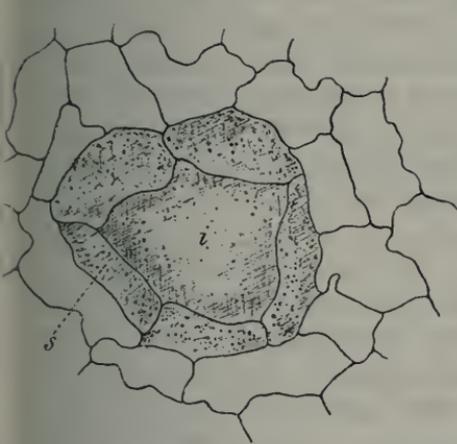


Fig. 49. Schizogener Milchcanal aus Wurzelstücken, die aus gewöhnlicher *Asa foetida* ausgelesen wurden. *s* Secernirungszellen. *i* secretführender Inter-cellulargang. (Nach Tschirch.)

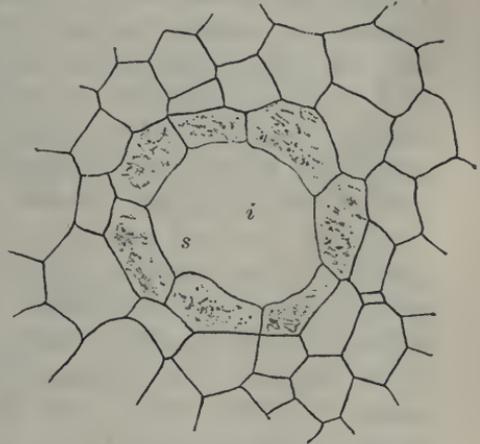


Fig. 50. Aelterer schizogener Milchcanal aus der Wurzel von *Ferula tingitana*, welche das afrikanische Ammoniak liefert. (Nach Tschirch.)

werden von etwa vierjährigen Individuen des *Scorodosma foetidum* die Stengel knapp an der Basis abgeschnitten und die Wundstelle mit Laub überdeckt; es fließt nach einiger Zeit ein Gummiharzsaft aus, der rasch erhärtet. Man nimmt die Harzklumpen ab, schneidet von der Wurzel eine Scheibe ab, von welcher nach einigen Tagen neuerdings Harz abgenommen werden kann. Durch neuerliches Abtragen von Wurzelscheiben lassen sich von derselben Wurzel noch mehrmals Körner des Harzes gewinnen. Aus *Narthen asa foetida* wird das Harz in der Weise dargestellt, dass man die mächtige, den Boden überragende Wurzel anschneidet, worauf der Saft innerhalb 4—2 Wochen unaufhörlich herausfließt und theils in der Nähe der Wundstellen zu Körnern erstarrt, theils sich in grubenförmigen Vertiefungen, die man in den Boden macht,

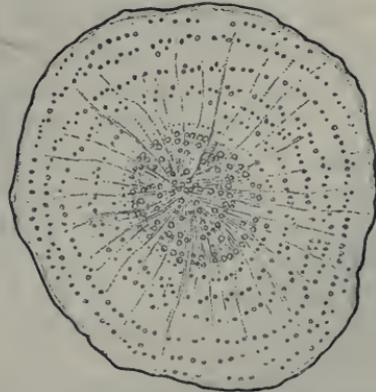


Fig. 51. Lupenbild. Querschnitt durch einen Wurzelast der *Ferula tingitana*. Die Milchcanäle sind in concentrischen Zonen angeordnet. (Nach Tschirch.)

ansammelt. Nach Cooke's Beobachtungen versetzt man die grossen sich bildenden Harzmassen mit Gyps oder Gerstenmehl und nur die in der Nähe der Blätter erstarrenden Körner werden unvermischt gelassen und bilden eine theure Sorte des Asant<sup>1)</sup>.

Wie man heute weiss, ist die Art der Gewinnung des Asant nach Ländern verschieden, scheint aber in jedem Productionsgebiet sich unverändert zu erhalten. So wird heute in Persien bei der Asantgewinnung noch so vorgegangen, wie im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts<sup>2)</sup>. Nach Bellew<sup>3)</sup>, welcher als Augenzeuge in Kandahar (Afghanistan) die Asantgewinnung verfolgte, werden daselbst die Wurzelköpfe freigelegt, indem man den Stengel abschneidet und den ausfliessenden Gummiharzsaft in kleinen Gruben, welche man um die Wurzel herum ausgräbt, ansammelt. Scheiben werden von der Wurzel nicht abgeschnitten, vielmehr wird diese nur neu, an früher unverletzt gebliebenen Stellen angeschnitten. Um das Eintrocknen der angeschnittenen Wurzel zu verhindern, welches durch die Sonnengluth rasch erfolgen müsste, werden die Schnittwunden mit krautigen Pflanzentheilen bedeckt und diese mit Steinen beschwert. Die in den Gräben angesammelten Asantklumpen haben ein Gewicht bis zu einem Kilogramm. Auch bei Bellew findet sich die Angabe vor, dass das ausgeschiedene Gummiharz mit Mehl oder Gyps gemengt wird. Aitchison hat gleichfalls als Augenzeuge über die Asantgewinnung berichtet. Nach seinen Mittheilungen erfolgt in Herat die Harzung im Monat Juni, in anderen Gebieten schon im April, stets dann, wenn die Blätter zu welken beginnen. Nach dem genannten Autor werden nur nicht blühende Pflanzen auf Asant ausgebeutet<sup>4)</sup>.

Die Ausbeutung des Asant erfolgt in vielen Gegenden in so brutaler Weise, dass in manchen Gebieten die Gewinnung dieses Gummiharzes aufgegeben werden musste oder nicht mehr so ergiebig wie früher ausfällt. In Kandahar ist die Asantgewinnung neuestens sehr zurückgegangen. Nach Mittheilungen des um die Erforschung Persiens hochverdienten österreichischen Arztes Dr. Polak ist die Asantpflanze in den Bergen zwischen Majar und Ispahan fast ausgerottet, so dass die Asantsammler aus Chorassan dieses Gebiet nicht mehr aufsuchen. Hingegen wird zwischen Kabul und Balkh die Pflanze behufs Asantgewinnung in förmlichem landwirthschaftlichen Betrieb gehalten<sup>5)</sup>.

1) Pharm. Journ. and Transact. V, p. 583.

2) Man vgl. Kämpfer's Bericht der Darstellung des persischen Asant in dessen *Amoenitates exoticae* vom Jahre 1712, p. 592.

3) *From the Indus to the Tigris*. London 1874.

4) Pharm. Journ. and Transact. 1886, 1887.

5) Wood, l. c.

Eigenschaften. Aus den angeschnittenen Secretbehältern der Stammpflanzen des Asant tritt ein weisser Gummiharzsaft hervor, welcher zu einer undurchsichtigen, hellen, beinahe weissen, aber rasch eine dunklere Farbe annehmenden Masse erstarrt. Anfänglich erscheint der Asant röthlich angehaucht, die Farbe geht dann in Rothviolett und schliesslich in ein stationäres Braun über. Frisch angeschnittene Körner, namentlich die später berührten »Mandeln«, zeigen selbst an der schon lange gelagerten Waare die genannten Farbenwandlungen. Mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt nimmt die *Asa foetida* eine malachitgrüne Farbe an. Mit concentrirter Schwefelsäure angerieben, giebt *Asa foetida*, nachdem die überschüssige Säure abgestumpft wurde, eine Flüssigkeit, welche Umbelliferon aufgelöst enthält und in Folge dessen schön blau fluorescirt.

Der Asant bildet Körner oder breccienartige Stücke, welche, anfangs weich und klebend, stark an einander haften und zu grösseren Massen vereinigt erscheinen. Im Innern behalten die Stücke ihre Klebrigkeit und eine wachsartige Consistenz. In der Wärme erweichen sie noch mehr, in der Kälte werden sie hart und spröde und können dann leicht gepulvert werden.

Nach Flückiger erscheinen die reinsten Körner des Asant im Mikroskop ganz gleichartig<sup>1)</sup>. Ich finde aber, dass jede Sorte von Asant und auch die dem freien Auge homogen erscheinenden Körner, desgleichen die später zu berührenden »Mandeln«, wie alle Gummiharze, im Mikroskop stets ein inhomogenes Aussehen darbieten, indem Harz und Gummi getrennt erscheinen. Der morphologische Charakter des Asant tritt deutlich hervor, wenn man kleine platte Stücke in Oel eingelegt im Mikroskop ansieht. Man bekommt ein ganz anderes Bild als bei Gummigutt. Während dieses aus einer homogenen gummiartigen Grundmasse besteht, welche dicht mit kleinen kugeligen Harzkörnern erfüllt erscheint, erblickt man an Asantsplittern eine sehr inhomogene Masse. Es bildet nämlich auch hier das Gummi die Grundmasse, welche aber zum Theil ganz frei von harzigen Beimengungen ist und von parallel laufenden feinen Rissen durchsetzt erscheint, wie etwa ein Splitter von Acaciengummi. Andere Partien der Grundsubstanz sind hingegen von Harzkörnchen (und Tröpfchen von ätherischem Oel) durchsetzt, welche aber nicht durchweg kugelig gestaltet zu sein scheinen. Wasser giebt mit Asant eine Emulsion, welche aus Harzkörnchen und Oeltröpfchen besteht. Die Molekularbewegung dieser kleinen Körperchen erscheint nicht so lebhaft wie die der Körnchen einer Gummiguttemulsion. Mit Alkohol behandelt, hinterbleibt von jedem Splitter das Gummi und nun

1) Pharmakognosie. 4894. p. 58.

erkennt man deutlich die homogenen Antheile von Gummi, von zahlreichen parallelen Klüften durchsetzt.

Der Geruch des Asant ist bekannt. Bei vorsichtigem Schmelzen schlägt der abscheuliche knoblauchartige Geruch in einen benzoëartigen Wohlgeruch um. Der lange anhaltende Geschmack ist scharf, bitter, dabei aber doch auch aromatisch.

Sorten des Asant. Im Handel unterscheidet man zwei Sorten dieses Gummiharzes, nämlich Asant in Körnern (*Asa foetida* in granis) und massigen Asant (*A. f.* in massis). Erstere Sorte ist die bessere. Sie besteht aus ziemlich homogenen, 4—3 cm im Durchmesser haltenden Stücken, welche je nach ihrem Alter weisslich bis braun gefärbt sind. Sie liefert bloss 2—3 Proc. Asche. — Die zweite Sorte ist stets weniger homogen; häufig lässt sie eine ziemlich gleichartige Grundmasse erkennen, in welche dichte Asantkörner (»Mandeln«) eingebettet sind. Solche Sorten hat man ihrer Mandelstructur halber *Asa foetida amygdaloides* genannt. Diese Sorte ist reich an fremden Bestandtheilen; sie führt mineralische Körper (Gyps, Kalk), manchmal Stärke oder Getreidemehl (Gerstenmehl; s. oben p. 194) und fast immer Gewebsbestandtheile der Stammpflanze. Auch Sand, ja selbst Steinchen<sup>1)</sup> und gröbere Pflanzentheile finden sich in dieser Waare vor. Ich habe in dieser Asantsorte bis zu 27 Proc. Mineralbestandtheile aufgefunden<sup>2)</sup>.

In den Bazaren von Bombay erscheint eine theuere, nicht in den europäischen Handel gelangende Asantsorte, die *Hing-Asa* (*Hing* aus *Abushaher*), welche in Kerman und Chorassan von *Ferula alliacea Boiss.* gewonnen wird (*Dymock*). Nach *Flückiger* bildet sie eine braune, schmierige Masse von unangenehmem Geruch, welcher von dem des gewöhnlichen Asant verschieden ist. Sie liefert allerdings auch ein schwefelhaltiges Oel, aber nach *Hirschsohn* kein Umbelliferon. Diese Sorte wird als Arzneiwaare in Bombay höher als die gewöhnliche *Asa foetida* geschätzt. —

Chemische Beschaffenheit des gewöhnlichen Asant.

Das Harz ist in Alkohol und Essigsäure klar, in Aceton, Chloroform, Essigäther trübe, in Kalilauge und Aether theilweise, in Petroleumäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich. Durch Aether lässt sich dasselbe in einen in diesem löslichen und einen darin unlöslichen Antheil trennen. Erstgenannte Fraction besteht nach den Untersuchungen von *Tschirch* und *Polásek*<sup>3)</sup> aus dem *Ferulasäureester* eines Harzalkohols (*Asaresinotannol*).

1) *Vogl*, l. c. p. 440.

2) Nach *Dietrich* (1832) kommen in *Asa foetida* bis 47, nach *Pierce* (1834) bis 57 Proc. Mineralbestandtheile vor. *Vogl*, l. c. p. 440.

3) *Archiv d. Pharm.* CCXXXV (1897), p. 125.

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt diesen Ester in Umbelliferon, einen in feinen Nadeln (Schmelzpunkt 223—224°) krystallisirenden, in heissem Wasser löslichen Körper, und in den Harzalkohol  $C_{21}H_{33}O_4 \cdot OH$ , der ein braungelbes Pulver darstellt, das in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether, Benzol schwer, in Petroleumäther nicht löslich ist.

Wird Pottaschelösung als verseifendes Mittel verwendet, so erhält man statt Umbelliferon Ferulasäure als eines der Spaltungsproducte.

Diese zuerst von Illasiwetz und Barth<sup>1)</sup> in der *Asa foetida* aufgefundene Säure bildet rhombische, irisirende, bei 168—169° schmelzende, in heissem Wasser lösliche Nadeln.

Das in Aether unlösliche Harz ist freies Asaresinotannol und zeigt gegen Reagentien ein ganz anderes Verhalten als der in Aether lösliche Theil. So erhält man mit Schwefelsäure keine blaue Fluorescenz. Ammoniak und Kalilauge lösen das Harz sehr leicht, während es von Aether und Essigäther gar nicht aufgenommen wird.

Tschirch und Polásek untersuchten reine Thränen aus *Asa foetida amygdaloides* und fanden nachstehende Resultate:

In Aether lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols) . . . . .	64,40 Proc.
In Aether unlösliches Harz (freies Asaresinotannol) . . . . .	0,60 »
Gummi . . . . .	25,10 »
Aetherisches Oel . . . . .	6,70 »
Vanillin <sup>2)</sup> . . . . .	0,06 »
Freie Ferulasäure . . . . .	1,28 »
Feuchtigkeit . . . . .	2,36 »
Rest (Verunreinigungen) . . . . .	2,50 »
	100,00

*Asa foetida*-Gummi bleibt beim Lösen des Asant in Weingeist zurück und bildet eine graue Masse, die an Wasser nur sehr wenig abgiebt.

Das ätherische Oel<sup>3)</sup> der *Asa foetida*, das zuerst von Illasiwetz<sup>4)</sup>, später von Semmler<sup>5)</sup> eingehend untersucht wurde, wird am besten durch Destillation des Harzes mit Wasserdämpfen gewonnen und zeigt dann eine dunkelbraungelbe Farbe und besitzt den unerträglichen Geruch der *Asa foetida*. Das Oel hat das specifische Gewicht 0,975—0,990; optische Drehung  $\alpha_D = -9^\circ 15'$ . Der Gehalt desselben an Schwefel beträgt 20—25 Proc. Es lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht,

1) Liebig's Annalen. CXXXVIII (1866), p. 64.

2) Schmidt, Archiv d. Pharm. CCXXIV (1886), p. 534; Jahresber. 1886, p. 100.

3) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899, p. 751.

4) Liebig's Annalen. LXXI (1849), p. 23.

5) Archiv d. Pharm. CCXXIX (1894), p. 1.

sondern nur im Vacuum destilliren und enthält nach Semmler nachstehende Körper:

	Enthalten in der Fraction	Menge
Ein Terpen (Pinen?) $C_{10}H_{16}$	— 65°	6—8 Proc.
Disulfid $C_7H_{14}S_2$ . . . . .	80— 84°	45 »
Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$ . . . . .	120—130°	20 »
S-freier Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ <sup>1)</sup>	133—145°	20 »
Disulfid $C_8H_{16}S_2$ . . . . .	92— 96°	— »
Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$ . . . . .	112—116°	— »

Verwendung. Der Asant dient im Orient, in neuerer Zeit angeblich auch in der französischen Küche<sup>2)</sup> zum Würzen der Speisen. Er findet Verwendung in der Medicin und in der Bereitung von Kitten.

Geschichtliches. Der Asant war im Mittelalter bekannt und wurde vielleicht schon im Alterthum benutzt. Silphion und Laser der Alten wurden mehrfach als Asant gedeutet. Die Mediciner der Salerner Schule gebrauchten den Asant schon im elften und zwölften Jahrhundert. Diese Drogue kam im Mittelalter über Aden in den Handel. Technische Verwendung hat der Asant erst in diesem Jahrhundert gefunden.

### 3) Galbanum<sup>3)</sup>.

Dieses Gummiharz, auch Mutterharz genannt, in England und Frankreich gleichfalls als Galbanum, in den Pharmakopöen als Gummi-resina Galbanum bezeichnet, stammt von der im nördlichen und mittleren Persien vorkommenden, zu den Umbelliferen gehörigen *Ferula galbaniflua*, vielleicht auch noch von einigen anderen *Ferula*-Arten<sup>4)</sup>.

Es wird angegeben, dass sich an der Stammpflanze das Harz in Form von Tropfen am Grunde des Stammes und der Blätter ansammelt.

Das Galbanum entsteht sowohl im Stengel als in der Wurzel der Stammpflanze, aber umgekehrt wie bei dem Asant wird das Galbanum hauptsächlich im Stamme gebildet. Es entsteht nach den von

1) Der schwefelfreie Körper  $(C_{10}H_{16}O)_n$  ist identisch mit einer Substanz, die in anderen ätherischen Oelen in einer blauen oder grünen Modification, wenn auch selten, vorkommt. Sie wird aus dem Rohöl der *Asa foetida* in blauer Modification erhalten beim Destilliren desselben unter gewöhnlichem Druck und zeigt einen Siedepunkt von ca. 300°.

2) Im Dictionnaire univ. de cuisine von J. Favre (Encycl. d'Hygiène aliment. Paris. I (1894), p. 486, wird Asant allerdings abgehandelt, aber ohne Erwähnung seiner Verwendung in der französischen Küche.

3) Das Galbanum wurde monographisch von Edward Hirschsohn bearbeitet: Pharm. Journ. and Transact. 1876, p. 369 ff.

4) Als Galbanum-Pflanzen werden noch angegeben: *Ferula rubricaulis*, *F. erubescens*, welche letztere längere Zeit als die wahre und einzige Stammpflanze des Mutterharzes galt, endlich *F. Schair*, welche Borszczow (l. c.) östlich vom Aralsee entdeckte.

Tschirch<sup>1)</sup> angestellten Untersuchungen in schizogenen Intercellularen, welche nach diesem Forscher im Stamme der *Ferula galbaniflua* sowohl mark- als rindenständig auftreten. Seltener kommt es vor, dass dem Holztheil des Gefäßbündels Gummiharzgänge eingefügt sind (s. Fig. 52).

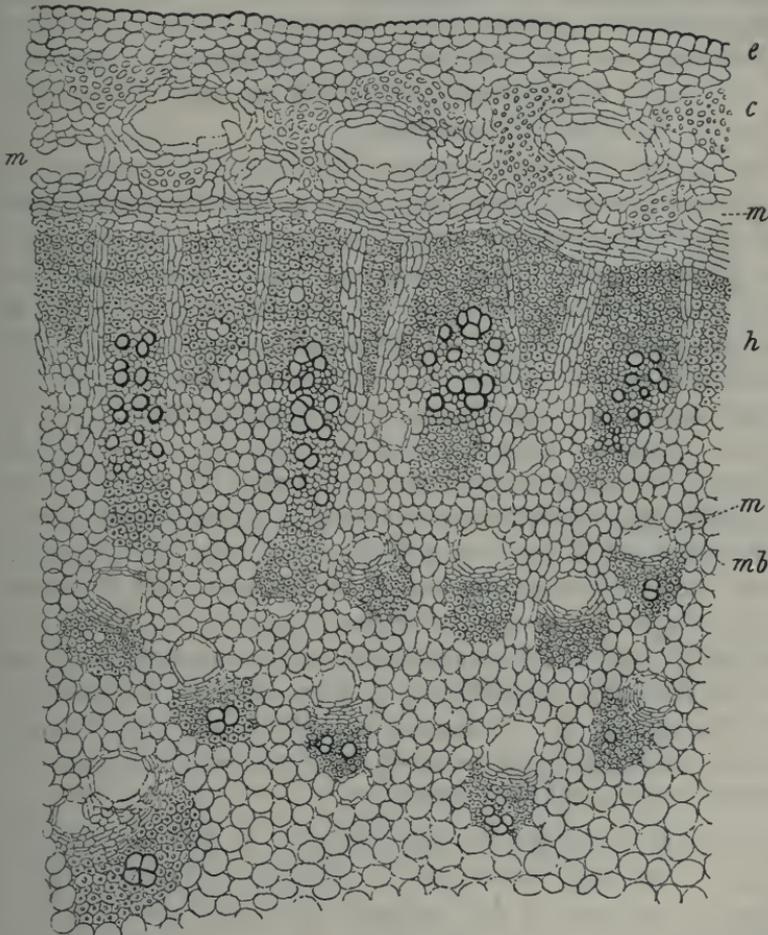


Fig. 52. Querschnitt durch die Randpartie eines Stengels von *Ferula galbaniflua*. *e* Epidermis. *c* Collenchym. *m* schizogene Milchcanäle (Gummiharzgänge). *h* periphere Gefäßbündel, von Markstrahlen getrennt. *mb* markständige Gefäßbündel. (Nach Tschirch.)

Was die Gewinnung anbelangt, so wird die Pflanze nicht angeschnitten, sondern jenes Gummiharz, welches aus der Pflanze freiwillig austritt, wird, nachdem es an der Luft erhärtete, eingesammelt<sup>2)</sup>.

1) Angewandte Pflanzenanatomie. I, p. 504 f.

2) Buhse, Aufzählung der in Transkaukasien und Persien gesammelten Pflanzen. Moskau (1850 und 1860).

Das im europäischen Handel erscheinende Galbanumharz bildet entweder kleine, 0,5—1 cm im Durchmesser haltende, individualisirte Körner oder grössere, wahrscheinlich aus kleineren Stücken zusammengeknetete Massen von ziemlich gleichartiger, grünlich-brauner Farbe, wachsartigem Glanze, durchdringendem, an gelbe Rübe erinnerndem Geruche und bitterem, terpentinartigen Geschmack. Länger gelagert nimmt das Galbanum eine aus Grün in Orange übergehende bräunliche Farbe an. Auf frischer Bruchfläche ist es gelblich bis weiss, glänzt, wird aber bald matt. Der Bruch ist muschelrig.

Betrachtet man einen Splitter des Galbanum unter Mikroskop, so erkennt man eine homogene Grundsubstanz, in welche theils kleine Körnchen, theils kleine (optisch) röthlich erscheinende Tröpfchen eingebettet sind. Nirgends erblickt man homogene klare Gummimassen, wie im Asant; es sind vielmehr die Harze und das ätherische Oel in der Grundmasse gleichmässig vertheilt. Die Grundsubstanz ist in Wasser quellbar, löst sich schliesslich in Wasser auf und besteht aus den gummiartigen Bestandtheilen dieses Gummiharzes. Die Körnchen und Tröpfchen sind in Wasser unlöslich. Behandelt man ein Stückchen dieses Gummiharzes mit Wasser, so bildet sich eine Emulsion, indem die gummiartige Masse sich auflöst, die feinen Harzkörnchen und Tröpfchen (ätherisches Oel) im Wasser suspendirt bleiben. Die Körnchen sind theils kugelige, theils verschieden geformte, auch elliptische bis stabförmige Gebilde. Die kugelförmigen Körperchen deuten auf Harze hin, welche aus einem Lösungsmittel gefällt wurden, die anderen festen Harzausscheidungen haben sich wohl aus Lösungen der harzartigen Körperchen in ätherischem Oele durch Verdunstung des Lösungsmittels abgeschieden und sind deshalb von ausserordentlicher Kleinheit, weil sie aus an sich schon sehr kleinen Tröpfchen sich abgeschieden haben.

Im Handel unterscheidet man Galbanum in Körnern (Galbanum in granis) und massiges Galbanum (G. in massis). Ersteres wird nach Flückiger, nachdem es mit Weingeist befeuchtet wurde, durch Salpetersäure violett, eine Reaction, welche dem massigen Mutterharz nicht eigen ist. Diese Verschiedenheit scheint darauf hinzudeuten, dass das käufliche Galbanum von verschiedenen Pflanzenarten herrührt. —

Dieses Gummiharz ist weich, etwas knetbar und giebt mit Wasser eine weissliche Emulsion. Längere Zeit liegend erhärtet es; aber schon bei schwacher Erwärmung wird es weich und klebrig. Es enthält nach älteren Untersuchungen etwa 7 Proc. ätherisches Oel, über 50 Proc. Harz und ein in den Löslichkeitsverhältnissen zum Theil mit Bassorin übereinstimmendes Gummi; Pflanzentheile kommen darin nicht selten vor. Die Menge der Mineralbestandtheile beträgt stets einige Procente.

Galbanum besteht nach Hirschsohn<sup>1)</sup>, Baker und E. Dieterich<sup>2)</sup> aus 50—65 Proc. Harz, 18 Proc. Gummi und 3—40 Proc. ätherischem Oel. Hirschsohn fand den Schmelzpunkt der persischen Sorten bei 40°, der levantinischen bei 42°, und isolirte aus dem Harz Galbanumsäure(?).

Tschirch und Conrady<sup>3)</sup> untersuchten ein Galbanum in massis von grünlichbraunem Aussehen mit reichlichen Körnern und fanden 63,5 Proc. spirituslösliches Harz, 9,5 Proc. ätherisches Oel und 27 Proc. Unreinigkeiten und Gummi. Der Aschengehalt betrug 8,25 Proc.

Das durch Lösen des Rohstoffes in Alkohol hergestellte Reinharz besteht aus Umbelliferon-Galbaresinotannoläther und giebt bei der Verseifung Umbelliferon und einen Harzalkohol, das Galbaresinotannol  $C_{15}H_{29}O_2 \cdot OH$ , welches ein braunes, amorphes Pulver darstellt, das sich leicht in Alkohol, Kalilauge, concentrirter Natriumsalicylatlösung (1:1) und Aceton, sehr schwer in Aether, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak löst.

Die Analyse des Reinharzes ergab ca. 20 Proc. gebundenes Umbelliferon, ca. 50 Proc. Galbaresinotannol und ca. 0,25 Proc. freies Umbelliferon.

Das ätherische Galbanumöl<sup>4)</sup> ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Destillation der Drogue mit Wasserdämpfen gewonnen wird. Nach Hirschsohn<sup>5)</sup> kann es aber auch auf kaltem Wege erhalten werden, indem man das Harz mit Petroleumäther behandelt, der nur das Oel aufnimmt.

Das auf letztgenannte Weise erhaltene Product ist von sirupartiger Consistenz, wird leicht von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer von Alkohol aufgenommen.

Die von 160—161° siedende Fraction des Galbanumöls enthält d-Pinen, ausserdem fanden Wallach<sup>6)</sup> und Brühl<sup>7)</sup> in dem zwischen 270—280° übergelenden Antheil ein Sesquiterpen, das Cadinen  $C_{15}H_{21}$ . Nach Tschirch und Conrady soll sich im ätherischen Galbanumöl ein Oelester (Bornylvalerianat) vorfinden.

Das Galbanumharz giebt bei der trockenen Destillation ein prachtvoll blaues, aromatisch riechendes Oel vom Siedepunkt 289°, das nach Kachler<sup>8)</sup> einen Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{48}$  enthält. Dem durch Erhitzen

1) Russ. Zeitschrift f. Pharm. 1875, p. 225—285.

2) Helffenberger Annalen. 1886, p. 9. 1887, p. 10.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 98.

4) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899, p. 751.

5) Pharm. Zeitschrift f. Russland. 1875.

6) Liebig's Annalen. CCXXXVIII (1887), p. 81.

7) Berliner Berichte. XXI (1888), p. 464.

8) Archiv d. Pharm. CXLVIII (1859), p. 3.

auf 250° von letzterem befreiten Oele dürfte die Formel  $C_{10}H_{16}O$  zukommen.

Aus dem mit Weingeist erschöpften Galbanum kann man mit Wasser das Gummi<sup>1)</sup> extrahiren, welche Lösung nach Hirschsohn die Polarisationssebene nicht ablenkt.

Das Galbanum zeigt einige prägnante Reactionen; so giebt eine alkoholische Lösung des Harzes beim Versetzen mit Ammoniak blaue Fluorescenz, welche durch das in dem Harze enthaltene freie Umbelliferon hervorgerufen wird.

Durch Kochen von Galbanum mit Kalilauge und Chloroform tritt nach Hirschsohn<sup>2)</sup> eine prachtvolle Grünfärbung der Flüssigkeit ein, welche Reaction nach Tschirch und Conrady<sup>3)</sup> der Umbellsäure zukommt, indem das Umbelliferon durch Kalilauge in diese Säure übergeführt wird.

Das Eintreten der Violettfärbung beim Erwärmen des Harzes mit Salzsäure und Alkohol ist eine Reaction des ätherischen Oels.

Das Galbanum dient in der Medicin und zur Bereitung von Kitten, z. B. des sog. Diamantkittes.

Bei Dioscorides und Plinius wird Galbanum bereits erwähnt. Im Mittelalter wurde es in Europa als Gewürz und Heilmittel verwendet. Näheres bei Flückiger, l. c. p. 68.

#### 4) Ammoniakgummi.

Eine in den Steppen des westlichen Asiens, oft als Begleiterin des *Scorodosma foetidum* vorkommende, bis etwa 3 m hohe, ausdauernde Umbellifere, *Dorema ammoniacum*, liefert dieses Gummiharz, welches von den Pharmakopöen als Gummi-resina ammoniacum bezeichnet wird. Im französischen Handel heisst es Ammoniaque, im englischen Ammoniacum. Nach Borszow<sup>4)</sup> wird bloss in einigen Gegenden Persiens das Harz der genannten Pflanze gesammelt, obgleich diese Umbellifere im aralocaspischen Steppengebiete weit verbreitet ist.

Das Harz entsteht nach gewöhnlicher Angabe aus einem, der Pflanze ohne äussere Angriffe entströmenden Milchsaft (Gummiharzsaft), welcher an der Wurzel und am Stamme zu Körnern verschiedener Grösse erstarrt. Es wird indess auch angegeben, dass das Ammoniakgummi nicht freiwillig ausfliesse, sondern aus Wunden hervortrete, welche von einem bohrenden Insect den Stengeln beigebracht werden. Nach anderen

1) Frischmuth, Inaugural-Diss. Dorpat 1892. p. 66.

2) Dragendorff, Analyse von Pflanzen. p. 137.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 129.

4) l. c.

Angaben werden die Wunden zur Zeit der Fruchtbildung durch stechende Insecten hervorgerufen<sup>1)</sup>.

Der Gummiharzsaft kommt vornehmlich im Stamme und in der Wurzel der Stamm-pflanze vor, findet sich aber auch in den Blattstielen und in den Inflorescenzaxen. Nach den Untersuchungen Tschirch's tritt dieser Gummiharzsaft in Milchsaftbehältern auf, welche in zartwandigem Gewebe eingebettet sind. Diese Milchsaftbehälter sind ursprünglich schizogener Natur, verschmelzen aber später mehrfach mit einander. Im Stengel lehnen sich diese Gummiharzgänge einzeln oder zu zweien und dreien an die Holztheile der Gefässbündel an<sup>2)</sup>. In der jungen Wurzel sind die Gummiharzgänge, wie bei Asant, in concentrischer Anordnung zu finden.

Das Harz scheint von den Pflanzen einfach abgenommen und nicht durch Anschneiden gewonnen zu werden.

Das aufgesammelte Gummiharz wird nach Ispahan und Bombay gebracht. Das Sammelproduct ist stark verunreinigt und wird an den genannten Orten sortirt. Der Handel mit Ammoniakgummi ist in Bombay concentrirt.

Die Körner dieses Gummiharzes haben meist einen Durchmesser von 0,5—1,5 cm. Sie sind nicht ganz opak, weisslich, aussen bräunlichgelb, zeigen einen wachsartigen Glanz; auf frischer Bruchfläche sind sie manchmal bläulich angehaucht. Sie erweichen schon in der Hand, riechen ziemlich stark und eigenthümlich und schmecken bitter, scharf.

Unter Mikroskop betrachtet zeigt sich eine gummiartige homogene Grundmasse, in welcher Körnchen und Tröpfchen gleichmässig eingebettet erscheinen. Jeder Splitter ist von unregelmässig sich verzweigenden Rissen durchsetzt. In Wasser löst sich die gummiartige Grundmasse auf; die Harzkörnchen und Oeltröpfchen vertheilen sich in Wasser zu einer weisslichen Emulsion. Die Harzkörnchen sind wie bei Galbanum theils kugelig, theils unregelmässig langgestreckt. Wenn sog. »Mandeln« (s. unten bei den Sorten) vorkommen, ist in der mikroskopischen Structur zwischen diesen und der Grundsubstanz kein Unterschied zu finden.

Man unterscheidet im Handel Ammoniak in Körnern (in granis) und in Massen (in massis). Letzteres zeigt oft Mandelstructur und heisst dann Ammoniacum amygdaloides.

Dieses Gummiharz enthält nach älteren Bestimmungen etwa 70 Proc. Harz, 3—4 Proc. ätherisches Oel, Gummi und Wasser. Fremde Beimengungen sind in der sortirten Waare nur selten zu bemerken.

1) S. hierüber u. a. Dymock, Pharm. Journ. and Transact. 4875, und Aitchison, Pharm. Journ. and Transact. 4886, 4887.

2) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. I, p. 505.

Bei der Wiener Weltausstellung (1873) trat zum ersten Male ein marokkanisches Ammoniakgummi auf, welches nunmehr schon im Handel erscheint. Es stammt von *Ferula tingitana* (Abbildung des Wurzelquerschnitts dieser Pflanze Fig. 51 p. 193), einer in Nordafrika (und Syrien) vorkommenden Umbellifere. Nach A. Vogl<sup>1)</sup> bildet dieses Ammoniak schwere, bis mehrere Kilogramm wiegende Klumpen: es zeigt eine schwarzbraune Grundsubstanz, die aus Erde, Sand, Pflanzenresten und Gummiharzkörnern besteht. Diese Gummiharzkörner erreichen Walnussgrösse, sind aussen braungelb, brechen grossmuschelartig. Die frische Bruchfläche ist wachsglänzend, weisslich oder gelblich, läuft bläulich an. Im chemischen Verhalten ist das afrikanische Ammoniak von dem persischen verschieden. Wird ersteres mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit übergossen, so erhält man eine bläulich fluorescirende Flüssigkeit, was bei gleicher Behandlung das letztere nicht zeigt. —

Das Ammoniakgummi schmilzt bei 45—54° und ist ein Gemenge von Harz, ätherischem Oel und Gummi in wechselnden Verhältnissen. Die Weichheit der Droge rührt zum Theil von deren Wassergehalt her.

Die quantitative Untersuchung des Ammoniakgummi ergab nach Tschirch und Luz<sup>2)</sup> folgendes Resultat:

Harz (saurer und indifferentes) . . .	69,00 Proc.
In Wasser lösliche Substanz . . .	22,67 »
In Wasser unlösliche Substanz . . .	3,52 »
Wasser . . . . .	4,45 »
	99,64

Zu ähnlichen Resultaten kamen Hirschsohn, Plugge<sup>3)</sup>, Braconnot, Moss und Buchholz.

Das durch Aether gereinigte Harz löst sich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig vollständig auf, unvollständig in alkalischen Laugen und Ammoniak. Umbelliferon liess sich aus Ammoniakgummi nicht gewinnen, der alkoholische Auszug des Harzes giebt daher mit Natronlauge keine Fluorescenz (Unterschied von Galbanum).

Das sog. saure Harz ist ein Salicylsäure-Resinotannolester und giebt bei der Verseifung Salicylsäure sowie einige Fettsäuren und einen Harzalkohol, das Ammoniresinotannol  $C_{15}H_{29}O_2(OH)$ , das ein chocoladebraunes, geschmack- und geruchloses, an der Luft feucht

1) Commentar zur österr. Pharmakopöe. 1892, p. 438. Die Stammpflanze des afrikanischen Ammoniak erkannte Lindley. S. hierüber Pereira, Elements of Mat. med. 4. Edit. 1857.

2) Archiv d. Pharm. CCXXXIII (1895), p. 540.

3) Ebenda. CCXXI (1883), p. 21.

werdendes Pulver darstellt. Es löst sich vollständig in Alkohol, Aceton, Eisessig, Alkalien und Ammoniak.

Nach Flückiger geben die grössten Thränen des Ammoniakgummi 28,1 Proc. Rückstand, welcher jedoch nicht einfach als Gummi bezeichnet werden darf. Nach Tschirch und Luz enthält das Gummi circa 3,5 Proc. Asche und circa 1,2 Proc. Calciumoxyd und dürfte als ein dem Gummi arabicum verwandtes saures Calciumrabinat zu betrachten sein.

Frischmuth<sup>1)</sup> untersuchte persische Waare und fand 11 Proc. Ausbeute an Gummi, welches ein weisses, in kaltem Wasser wenig lösliches, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt und verbrannt circa 2,51 Proc. Asche liefert.

Die Zusammensetzung des Gummi entspricht ungefähr der Formel  $[C_5H_8O_4(C_6H_{10}O_5)_2]_n$ .

Das Ammoniacum giebt bei der Destillation mit Wasserdampf 0,3 Proc. ätherisches Oel<sup>2)</sup>, das eine dunkelgelbe Farbe hat und einen Geruch besitzt, der sehr an den Rohstoff und Angelika erinnert. Es ist schwach rechtsdrehend, hat das specifische Gewicht 0,891 (15°), siedet von 250—290° und ist frei von Schwefel.

Hlasiwetz und Barth<sup>3)</sup> behandelten das Harz mit schmelzendem Kali und erhielten als Reactionsproduct Resorcin. G. Goldschmidt<sup>4)</sup> erhielt bei derselben Operation aus der marokkanischen Handelsorte (s. oben p. 204) neben Resorcin einen krystallisirten Körper  $C_9H_8O_5$ , der bei 265° schmilzt. Beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Eisenchlorid wird dieselbe prachtvoll roth gefärbt.

Die alkoholische Lösung des Reinharzes wird durch Bromnatriumlauge roth gefärbt, Eisenchlorid erzeugt eine rothviolette, Chlorkalklösung eine orange gelbe Färbung.

Verwendung. In der Medicin und zur Darstellung von Kitten.

Geschichtliches. Bei Dioscorides und Plinius kommt allerdings ein Ammoniacum vor; dasselbe scheint aber nach seiner Herkunft mit dem zuletzt beschriebenen marokkanischen Gummiharz übereinzustimmen. Die Kenntniss des persischen Ammoniakgummi lässt sich bis auf das neunte Jahrhundert zurück verfolgen. Es erscheint im Anfange des vierzehnten Jahrhunderts unter den Medicamenten der Schule von Salerno. Näheres hierüber bei Flückiger, l. c. p. 73 ff.

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland. XXXVI, p. 542 f. und p. 617—622. — Chem. Centralblatt. 1897, II, p. 979; 1898, I, p. 36.

2) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899, p. 755.

3) Liebig's Annalen. CXXXVIII (1866), p. 68.

4) Berliner Berichte. XI (1878), p. 850.

## 5) Terpentin.

Früher verstand man unter Terpentin den Balsam des in die Familie der Anacardiaceen gehörigen Baumes *Pistacia Terebinthus*. Diese Waare ist aber seit langer Zeit aus dem Handel verschwunden<sup>1)</sup>. Gegenwärtig belegt man die Balsame der Abietineen, also der Fichten, Tannen, Föhren u. s. w. mit diesem Namen.

Der Terpentin wird vorzugsweise in Europa und Nordamerika gewonnen. Was sonst noch, z. B. in Algier, im kälteren und im wärmeren Asien<sup>2)</sup> von diesem Körper erhalten wird, ist für den Welthandel bedeutungslos. — Von europäischen, Terpentin und gemeines Harz liefernden Bäumen sind zu nennen: die Fichte, *Picea excelsa*, welche in einigen Gegenden Deutschlands und im Norden Europas auf Harz ausgebeutet wird; die Tanne, *Ab. pectinata*, im Elsass; die Strandkiefer, *Pinus maritima*, in Frankreich und Portugal; die Schwarzföhre, *Pinus Laricio*, in Niederösterreich und einigen Gegenden Frankreichs; die Weissföhre, *Pinus silvestris*, in Deutschland und Galizien; endlich die Lärche, *Larix europaea*, vorzugsweise in Südtirol, aber auch in den französischen und italienischen Alpen. *Pinus Cembra* (Alpen, Karpathen, Altai) wird, soweit bekannt, nur in den Karpathen behufs Terpentingewinnung geharzt. — Die nordamerikanischen terpentinliefernden Bäume sind: *Abies balsamea* (»Balsam Fir«), *Pinus strobus* (Weymouth-Kiefer) und *P. resinosa* Ait., im nördlichen Nordamerika, besonders Canada; *Pinus Taeda* (»White Pine«, auch Lobolly-Fichte genannt) von Virginien südlich bis Florida und *Pinus palustris* (»Yellow Pine«, »Pitch Pine«, »Broom Pine«) von Carolina bis Florida. Die grösste Menge des amerikanischen Terpentins gewinnt man von *Pinus australis* und *Pinus Taeda*, und zwar an den atlantischen Küsten Nordamerikas, namentlich Carolinas, die geringste von *Pinus strobus*. Seit 1874 ist auch Florida für die Harzproduction von Bedeutung. In einzelnen Districten ist dieser Baum so harzarm, dass er gar nicht ausgebeutet wird. Auch *Pinus cubensis* (»Swamp Pine«,

1) In der jüngsten Zeit ist dieser Chios- oder cyprische Terpentin (Balsamum cypricum) wieder aufgetaucht, nachdem er von John und Clay neuerdings für medicinische Zwecke warm empfohlen wurde. Er wird, wie vor alter Zeit, auf der Insel Chios (Mastixinsel, südlich von Lesbos im Aegäischen Meere), ferner auf Cypern aus dem oben genannten Baume durch Rindeneinschnitte gewonnen. Nach Thistelton Dyer werden daselbst (im Districte Papho) die Stämme im Mai oder Juni angeschnitten; der ausfliessende Harzsaft wird colirt, mit etwas Wasser gekocht und dann geknetet. Th. Dyer, Notes on Cyprian Drugs. Pharm. Journ. and Transact. XVI (1886), p. 385 ff. S. auch Vogl, Commentar. II. 1892. p. 457. Daselbst auch eine Charakteristik des Chiosterpentins.

2) In Algier liefert *Pinus maritima*, in den Khasiabergen von Assam *Pinus khasiana*, in Birma *Pinus Merkurii* Terpentin und gemeines Harz.

liefert amerikanischen Terpentin. *Pinus Fraseri* in Pennsylvanien wird neben der schon genannten *Abies balsamea* als Stammpflanze des edelsten der Terpentine, des Canadabalsam, genannt<sup>1)</sup>.

Die genannten Bäume liefern nicht nur Terpentin, sondern auch alle jene Waaren, die man als Harzproducte bezeichnet, nämlich Fichtenharz, Colophonium, Terpentinöl, Schwarzpech u. s. w., die entweder aus Terpentin oder aus den erstarrten Harzen dieser Bäume dargestellt werden.

Der Terpentin entsteht theils in der Rinde, theils im jungen Holze der Abietineen. In der Rinde scheint es vorwiegend der Zellinhalt, nämlich die in den Zellen der verharzenden Gewebe vorkommenden Stoffe mit Einschluss der Stärkekörnchen, im Holzkörper zudem die Zellwand zu sein, welche das Material zur Harzbildung hergiebt. Die Harz- oder Balsamgänge der Abietineen, in welchen der Terpentin sich oft in Massen ansammelt und nach aussen oder nach dem Holzkörper hingeführt wird, finden sich in allen Bäumen dieser Familie, auch in der Tanne, wo man sie lange übersehen hat, bis Dippel auch hier diese Gebilde nachwies<sup>2)</sup>. Sie treten zum mindesten in der Rinde, oft aber auch im Holzkörper der Abietineen auf, und entstehen durch Trennung der betreffenden Gewebe kurz nach deren Anlage (schizogen) oder, besonders in älteren Rinden, durch Umwandlung ganzer Gewebspartien (lysigen).

Wenn die Menge des gebildeten Terpentins eine geringe ist, bleibt er dort liegen, wo er entstanden ist. Grössere Balsammassen werden hingegen stets nach anderen Orten hin von den Bildungsstätten aus geleitet. Gewöhnlich ergiesst sich der Terpentin über die Rinde der Harzbäume, so bei Fichten, Weiss- und Schwarzföhren. Bei der Weisstanne und der canadischen Balsamtanne sammelt er sich in sogenannten Harzbeulen der Rinde, bei den Lärchbäumen Südtirols in Hohlräumen des Holzkörpers an.

1) André-Michaux, Histoire des arbres forestières de l'Amérique septentrionale. I, p. 78 und 443. C. Mohr, Verbreitung der terpeninliefernden *Pinus*-Arten im Süden der Vereinigten Staaten. Pharm. Rundschau. New-York 1884. C. Mohr, The timber pines of the Southern United States. U. S. Depart. of Agric. Forest. Bull. Nr. 13. Washington 1896. Nach dem Census vom Jahre 1880 bedecken die vorzugsweise aus *Pinus australis* zusammengesetzten Wälder der Vereinigten Staaten 444000 Quadratmeilen, darunter in der atlantischen Region von Carolina bis Florida 38000 Quadratmeilen. Nach Mohr liefert gegenwärtig *Pinus palustris* die grösste Menge der nordamerikanischen Harzproducte. — Die in Amerika angewendeten englischen Namen für *Pinus palustris* (Mill.) und *australis* (Michaux) decken sich mehrfach. Diese beiden Bäume sind zum mindesten nahe verwandt und nach einigen Autoren geradezu identisch.

2) Bot. Zeitung. 1863. p. 253 ff.

Das Harz der Coniferen ist im Stamme und in der Wurzel dieser Gewächse ungleichmässig vertheilt. Den eingehenden Untersuchungen zufolge, welche über die Harzvertheilung im Stamme und in der Wurzel dieser Gewächse H. Mayr<sup>1)</sup> anstellte, ergeben sich folgende »Gesetze der Harzvertheilung«, welche nach der Ansicht des Autors wohl für alle Nadelholzarten Geltung haben dürften.

a) Den harzreichsten Theil der Bäume bildet das Wurzelholz, den harzärmsten das Holz des astlos gewordenen Stammes. Dem Wurzelholz kommt an Harzreichthum zunächst der Erdstamm oder Wurzelanlauf (bis 2 m über dem Boden), sodann das Astholz, dann der Bekrante, endlich der astlose Stamm.

b) Die Südhälfte des Stammes ist harzreicher als die Nordhälfte.

c) Die Harzmenge steigt mit dem Alter des Baumes.

d) Auf warmem Standort wird mehr Harz producirt als auf kaltem<sup>2)</sup>.

Die Terpentin- (bez. Terpentinöl-) und Harzmenge der verschiedenen Arten von Nadelbäumen ist verschieden. Genaue, auf alle harzliefernden Coniferen ausgedehnte vergleichende Untersuchungen über den Harzgehalt der einzelnen Arten und Formen fehlen noch, doch ist rücksichtlich unserer gewöhnlichen Nadelbäume sicher, dass Kiefer und Lärche am meisten, die Tanne am wenigsten Harz producirt, hingegen der Terpentin der beiden ersteren den geringsten, der Terpentin der letzteren den grössten Gehalt an Terpentinöl im Vergleich zum festen Harz aufweist.

Nach H. Mayr<sup>3)</sup> enthält ein Kubikmeter Splintholz des stehenden Baumes folgende Mengen von frischem Harz, beziehungsweise Terpentinöl.

Kiefer <sup>4)</sup>	. 24,4 kg Harz	33,4 Proc. Terpentinöl <sup>5)</sup>
Lärche . .	48,3 » »	38,2 » »
Fichte . .	9,4 » »	32,4 » »
Tanne . .	3,2 » »	60,0 » »

Der Autor hat ferner unter Berücksichtigung der Splintmenge als Ertrag für einen Durchschnittsbaum (von 1 cbm Inhalt des Schaftes) im ersten Jahre der Harznutzung folgende Mengen von Terpentin (frisches Harz oder Balsam) abgeleitet:

Kiefer	7,4 kg
Lärche	6,4 »
Fichte	3,4 »
Tanne	4,4 »

1) Das Harz der Nadelhölzer, seine Entstehung, Vertheilung, Bedeutung und Gewinnung. Berlin 1894.

2) l. c. p. 64 ff.

3) l. c. p. 84.

4) Es ist wohl immer *Pinus silvestris* gemeint, wenn auch nicht ausdrücklich gesagt.

5) Bezogen auf die Gewichtsmenge des frischen Harzes.

In analoger Weise hat Mayr für die nachstehenden Coniferen die folgenden Durchschnittswerthe berechnet<sup>1)</sup>:

<i>Pinus Khasiana</i>	7,0 kg
» <i>Merkusii</i>	6,0 »
» <i>australis</i>	4,2 »
» <i>austriaca</i>	3,8 »
» <i>maritima</i>	3,0 »
<i>Picea excelsa</i>	0,5 »

Der Harzgehalt einer Baumart hält sich innerhalb bestimmter Grenzen, und es schwankt die Harzproduction selbst einer und derselben Baumart je nach Alter, Standort und nach der Methode der Harzung. Nach Mayr ergibt sich für jeden Harzbaum eine einfache Beziehung zwischen Harzproduction und Klima des Standortes, welche dahin lautet, dass die Abnahme in der Harzmenge mit der Abnahme in der Wärme des Klimas genau parallel läuft<sup>2)</sup>.

Die Methode der Terpentingewinnung ist zunächst von den Entstehungs- und Ansammlungsorten des Balsams abhängig. Aber selbst bei einer und derselben Baumart ist je nach dem Lande die Art des Anschnittes, die Aufsammlungsweise u. s. w. verschieden. Ich lasse hier die wichtigsten der indess meist noch sehr unvollkommenen Methoden der Terpentingewinnung folgen<sup>3)</sup>.

Die Fichte wird nur verhältnissmässig wenig auf Terpentin ausgebeutet. Dieser ungemein häufig vorkommende Baum wird nur selten rationell »geharzt« und gewöhnlich nur das, was freiwillig ausfliesst, gesammelt. Im Grossherzogthum Baden werden die Fichten behufs Terpentingewinnung an mehreren, gewöhnlich an vier Stellen »angerissen«. Die Risse laufen der Stammrichtung parallel, sind etwa zollbreit und ragen acht bis sechzehn Jahreslagen tief in den Holzkörper der Bäume hinein. Der aus den Wundflächen fliessende Balsam wird in Körben angesammelt. Rationeller geht man nach Flückiger's Bericht

1) l. c. p. 83.

2) l. c. p. 83. Ueber die Beziehung des Standortes, des Klimas des Standortes etc. in Rücksicht auf den Ertrag der Schwarzföhre als Harzbaum s. die eingehenden Untersuchungen W. Stöger's in den Mittheilungen des österr. Forstvereins. Wien 1894.

3) Offic. österr. Bericht über die Pariser Weltausstellung (1867). Bericht von J. Wessely, Bd. V, p. 458 ff., und Bericht von J. Wiesner, Bd. V, p. 494 ff. — Flückiger, Die Harzgewinnung im badischen Schwarzwald. Buchner's Repert. XXII (1874). Oesterr. Bericht über die Pariser Ausstellung 1878. — Seckendorf, Beiträge zur Kenntniss der Schwarzföhre. Wien 1884. — H. Mayr, l. c. Einige Specialarbeiten werden weiter unten noch namhaft gemacht werden.

in einigen Theilen des badischen Schwarzwaldes, z. B. in Kniebis, bei der Harzung der Fichte zu Werke. Die Bäume werden in mässiger Höhe, so dass Leitern nicht verwendet werden müssen, mit einem besonderen Werkzeug, dem Harzbeil, bis ins junge Holz hinein nach verticaler Richtung angehauen. Die so entstandenen Wunden werden sieben bis acht Jahre offen gehalten. Das ausfliessende Harz wird mit dem Harzbeil herausgeholt. Behufs Herstellung der Harzproducte werden übrigens im Schwarzwalde auch französisches und amerikanisches Rohharz verwendet.

Die Strandkiefer, welche an den südwesteuropäischen und nordafrikanischen Küsten sehr häufig anzutreffen ist, wird entschieden am zweckmässigsten auf den Landes zwischen Bayonne und Bordeaux, auf einem etwa zwanzig Meilen langen und sieben bis zehn Meilen breiten Landstreifen, ausserdem noch in Portugal rationell geharzt. — Nach der französischen Harzungsmethode werden Bäume im Alter von zwanzig bis vierzig Jahren zwanzig bis vierzig Jahre hindurch, kräftige Individuen auch noch längere Zeit hindurch auf Terpentin ausgebeutet. Man macht zuerst an einer Seite des Baumes, einige Centimeter über dem Boden, einen der Länge nach gehenden, einige Centimeter breiten, concav in den Stamm eingreifenden Ausschnitt, welcher bis ins junge Holz hineinragt. Nach einigen Tagen wird diese Lache (*quarre*) nach oben hin verlängert und diese Procedur so lange wiederholt, bis die ganze Wunde eine Höhe von 0,5—0,8 m erreicht hat. In einigen Gebieten erweitert man die Wunden bis zu einer Länge von mehr als 3 m. Aus den frischen Schnittflächen quillt der Terpentin hervor. Im nächsten Jahre wird die Wunde auf der gegenüberliegenden Seite in gleicher Weise wie im Vorjahre beigebracht. Die folgenden Schnittwunden werden zwischen die schon bestehenden gestellt. Nach und nach vernarben die älteren Wunden soweit, dass hierdurch wieder Raum zu neuen Lachen gewonnen wird<sup>1)</sup>. Früher liess man den ausfliessenden Balsam über die ganze Wunde hinablaufen und fing ihn in einem am Boden aufgestellten Becken auf, wodurch beträchtliche Verluste an Terpentinöl eintraten. In

1) Es wird in den Landes ausser der geschilderten Methode, welche *gemmage à vie* genannt wird, auch noch eine andere angewendet, welche den bezeichnenden Namen *gemmage à mort* besitzt. Es wird jeder Baum gleich an vier Seiten angeschnitten, und zwar tiefer als bei der gewöhnlichen Harzungsart. Bei Anwendung dieser Methode liefert der einzelne Baum allerdings relativ viel Harz; allein nach 3—4 Jahren bringt der Baum kein Harz mehr hervor und muss gefällt werden. Es wird deshalb diese Methode gewöhnlich vor der beabsichtigten Fällung der Bäume practicirt. J. Oser, Bericht über eine Reise zum Studium der in Frankreich üblichen Harzung der *Pinus maritima*. Forst- und Jagdzeitung von Heyer. 1874. — Mathieu, Flore forestière. 1877. p. 573. — Croizette Desnoyers, Notice sur le gemmage du Pine maritime. 1878.

neuerer Zeit hat man nach den Vorschlägen von Hugues und Ader die Methode dahin abgeändert, dass man am Stamme, innerhalb des Bereichs der Schnittwunde, Thongeschirre beweglich anbringt, welche an der Stelle des jeweiligen Ausflusses des Terpentin befestigt werden und die man, um die atmosphärischen Niederschläge, welche den Terpentin trüben, und die directe Wirkung der Sonnenstrahlen, welche die Verdampfung des Terpentinöls beschleunigen, abzuhalten, mit Holzbrettchen möglichst vollständig überdeckt. Nach Ablauf von zwei Wochen wird der in den Thongefässen angesammelte Terpentin in grössere Gefässe übergefüllt. Im Sommer verlängert man die Wunden fortschreitend nach oben. Im Herbste werden die erstarrten Massen aufgesammelt<sup>1)</sup>. — Nach der portugiesischen Methode der Terpentingewinnung, welche in der Provinz Estremadura ausgeübt wird, verwundet man die Strandkiefern bloss an einer Seite. Die Schnittwunde nimmt etwas weniger als die halbe Breite des Stammes ein, geht ins junge Holz hinein, ist nach unten zu stumpfwinkelig, nach oben rund abgegrenzt. Die untere Grenze der Schnittwunde befindet sich einige Centimeter über dem Boden. Sie wird im ersten Jahre der Harzung nach und nach bis zu einer Höhe von 12 cm nach oben verlängert. In den folgenden Jahren erweitert man die erstjährige Wunde nach oben hin. Der Terpentin wird in beweglich befestigten Thongefässen aufgesammelt, die man stets an dem Orte des stärksten Ausflusses anbringt und mit Brettchen überdeckt, um Sonne und Regen abzuhalten.

Die Schwarzföhre wird vornehmlich in Niederösterreich auf Terpentin ausgebeutet. Am grossartigsten wird das Gewerbe der Harzung dieses Baumes in der Umgebung von Mödling, Baden und Guttstein ausgeübt. Die »Schälung« der Bäume beginnt zehn bis zwanzig Jahre vor dem Abtriebe. Die Föhren haben dann ein Alter von fünfzig bis hundert Jahren. Man beginnt damit, in den Baum, etwa einen Fuss über dem Boden, eine Höhlung (Grandel, auch Schrott genannt) recht kunstvoll auszustemmen, welche bestimmt ist, den ausfliessenden Terpentin aufzunehmen. Ueber der Höhlung, welche  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  der Stammbreite einnimmt, nimmt man Rinde und Splint nach und nach im ersten Jahre, bis zu einer Höhe von 15 Zoll, ab. Das Abnehmen von Rinde und jungem Holze geschieht durch einen eigenthümlichen gekrümmten Hammer (Dechsel). Der Terpentin fliesst aus den jüngsten Wundstellen stets am reichlichsten aus. In den nächstfolgenden Jahren verlängert man die Wunde nach oben um je 15 Zoll. Der Terpentin fliesst stets nur aus den frischen, nicht aus den vorjährigen Wunden aus. Dennoch

1) Ueber französische Harzung s. auch A. Renard in Beckurts' Jahresber. 1884.

erfolgt, obschon in den letzten Jahren der Harzung die jüngste Schnittwunde oft mehrere Klafter über dem Grandel liegt, stets im letzteren die Aufsammlung des Terpentins. Es ist leicht einzusehen, dass auf diesem langen Wege der Balsam viel von seinem werthvollsten Bestandtheil, dem Terpentinöl, einbüßen muss. Um nicht durch Abfluss des Terpentins nach der Seite hin allzu grosse Verluste zu erleiden, giebt man dem abfließenden Balsam durch schiefe in die Wundflächen eingelegte Holzspäne die Richtung nach dem Grandel hin. Man hat in neuerer Zeit verschiedene Versuche unternommen, um das in Niederösterreich altübliche Verfahren der Harznutzung der Schwarzföhre zu verbessern. Es wurden französische Harzer aufgenommen, um die anscheinend rationellere, bei Harzung der Strandkiefer übliche Methode auf die Schwarzföhre anzuwenden. Der Erfolg war ein negativer und man erhielt bessere Resultate nur durch Anwendung beweglicher Thongeschirre statt des Grandels zur Aufnahme des Terpentins<sup>1)</sup>. Die jährliche Production an Rohharz beträgt in Niederösterreich gegenwärtig 50 000 Metercentner (15 Proc. Terpentinöl, 48 Proc. Colophonium, 14 Proc. Brauerpech u. s. w.)<sup>2)</sup>. — Auch in Frankreich und auf Corsica wird nunmehr die Schwarzkiefer geharzt, aber nach der oben bei der Strandkiefer mitgetheilten Methode.

Die Lärche liefert einen Balsam, der im Handel unter dem Namen venetianischer Terpentim bekannt ist, in den Gewinnungsbezirken Tirols den Namen Largo oder Larget führt. Man gewinnt diesen Terpentim in Tirol (um Bozen, Meran und Trient; auch in der Umgebung von Mals) um Bricançon und im Thale St. Martin (Piemont, in der Nähe von Pignerolo). Ueber die tiroler Harzungsmethode der Lärche liegen interessante Beobachtungen von H. v. Mohl<sup>3)</sup> und I. Wessely<sup>4)</sup> vor. Es werden nach den genannten Beobachtern im Frühjahr die Hauptstämme der Bäume etwa 0,3 Meter über dem Boden tief angebohrt; das Bohrloch wird durch einen fest eingetriebenen Zapfen verschlossen und der sich nach und nach bildende Terpentim im Herbst aus dem Hohlraume herausgenommen. Das Bohrloch hat eine grösste Weite von etwa 3 cm und reicht bis ins Centrum des Holzkörpers hinein. Das Bohrloch geht also bis in den innersten Kern des Stammes; das Harz entsteht aber nur

1) S. hierüber W. Stöger, Ueber die Harzung der österr. Schwarzföhre. Mittheilungen aus dem forstl. Versuchswesen in Oesterreich. Bd. II (1884), p. 408 ff.

2) Nach gefälliger brieflicher Mittheilung des Herrn k. k. Oberforstrathes W. Stöger (15. Dec. 1899).

3) H. v. Mohl, Die Gewinnung des venetianischen Terpentins. Bot. Zeit. 1859. p. 329 ff.

4) J. Wessely, Die österr. Alpenländer und ihre Forste. 1853. p. 369. Die oben beschriebene Harzungsmethode scheint in neuerer Zeit keine Veränderung erfahren zu haben. Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. (1894.) p. 78.

im jungen Holze. Die Bohrlöcher werden den Winter über geschlossen gehalten. Jeder Baum liefert jährlich  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  Seidel (ca. 0,07—0,2 l) Terpentin. — Ueberall wo sonst noch die Lärche auf Terpentin ausgebeutet wird, werden tiefe Löcher in den Holzkörper gemacht, entweder mit dem Bohrer oder mit der Axt. Nach allen hierüber vorliegenden Daten scheint man aber an den übrigen Gewinnungsorten in einer keineswegs zweckmässigen Weise von der tiroler Methode abzuweichen, nämlich die Löcher unverschlossen zu lassen, wodurch nicht nur Verluste an Terpentinöl, sondern auch in Folge Zutrittes atmosphärischen Wassers Trübungen des Terpentins bedingt werden. In den piemontesischen Alpen lässt man die Löcher so lange offen, als Balsam herausfließt, und nimmt hierauf einen möglichst dichten Verschluss des Bohrloches vor. Man will bemerkt haben, dass ein 12—14 Tage andauernder Verschluss der Bohrwunde den Baum zu neuerlichem Abfluss des Balsams anregt.

Die Weisstanne ist in den meisten Gegenden, wo sie vorkommt, ein sehr harzarmen Baum. Im Elsass dagegen liefert dieser Baum relativ viel Terpentin, der unter dem Namen Strassburger Terpentin im Handel bekannt ist. Es sammelt sich der Balsam in Harzbeulen der Rinde an, aus welchen man ihn in nach der Oeffnung hin zugespitzte Gefässe ablaufen lässt, nachdem man den natürlichen Harzbehälter geöffnet hat<sup>1)</sup>. — Aehnlich so wird auch nach André-Michaux<sup>2)</sup> in Nordamerika (Maine und Canada) aus der Balsamtanne (*Abies balsamea*) der Canadabalsam gewonnen.

Nach dem letztgenannten Autor<sup>3)</sup> wird der amerikanische Terpentin in ähnlicher Weise dargestellt, wie in Niederösterreich, nur macht man dort an alten, umfangreichen Bäumen in die Harzbäume behufs Aufsammlung des Balsams 2—4 Löcher.

Um die möglichst grösste Menge an möglichst ölichem Terpentin zu gewinnen, müsste ein Verfahren der Harzung angewendet werden, bei welchem die Austrocknung des angeschnittenen oder angehauenen Holzes hintangehalten und die Verflüchtigung des Terpentinöls vermieden wird. Ein derartiges Verfahren wird aber bisher nirgends benutzt. H. Mayr hat sehr beachtenswerthe Vorschläge zur Abänderung der Harzungsmethode gemacht<sup>4)</sup>, auf die aber hier nicht eingegangen werden kann.

Die Terpentine sind dünn- oder dickflüssige Balsame. Man unterscheidet sie in feine und gemeine. Erstere sind klar oder nur schwach

1) H. v. Mohl, l. c. p. 344.

2) André-Michaux, l. c. p. 441.

3) l. c. p. 72 ff.

4) l. c. p. 87 ff.

getrübt und lassen sich dann leicht klären, letztere trübe. Die Trübung rührt entweder von eingeschlossenem Wasser her und lässt sich in diesem Falle schon durch Erwärmen beseitigen; oder aber der Grund liegt in reichlichem Auftreten von krystallisirter Abietinsäure, und derartig getrübe Terpentine werden durch Erwärmen nur noch trüber.

Venetianischer Terpentin (*Térébenthine de Venise* des französischen, Larch Turpentine des englischen Handels, *Terebinthina veneta* oder *T. laricina* der Pharmakopöen). Wie schon oben erwähnt, wird der Lärchenterpentin mit diesem Namen belegt. Im französischen Handel versteht man aber unter *térébenthine de Venise* eine bessere Sorte vom Balsam der Strandkiefer; angeblich jene klare Masse, welche aus den zur Aufbewahrung des Terpentin dienenden Tonnen aussickert<sup>1</sup>. — Echter Lärchenterpentin (Loriet, Gloriharz) zählt trotz einer gewöhnlich nur schwachen Trübung doch zu den feinen Terpentin. Niemals ist er farblos; seine Farbe liegt zwischen gelblich und bräunlich. Dieser Terpentin ist frei von allen krystallinischen Einschlüssen, seine Trübung wird durch kleine eingeschlossene Luftbläschen und Wassertröpfchen hervorgerufen. Er klärt sich in dünnen Schichten schon nach kurzer Zeit von selbst, in grösseren Massen allerdings erst nach längerem Lagern. Geklärt venetianischer Terpentin fluorescirt schwach (Flückiger). Das Harz des Lärchenterpentin dreht die Polarisationssebene nach rechts, das flüchtige Oel desselben hingegen nach links. Der Geruch dieses Balsams ist terpentinartig und erinnert nebenher an Muskatnuss und Citronen. Der diesem Terpentin stets eigene bittere Geschmack dürfte nach Flückiger's<sup>2</sup>) Vermuthung von Pinipikrin, einem in den Coniferen von Kawalir aufgefundenen Glycosid herrühren. Der Lärchenterpentin ist oft mit dem viel billigeren und geringeren gemeinen Terpentin verfälscht. Diese Verfälschung verräth sich häufig schon durch das Auftreten der wetzsteinförmigen Krystalle von Abietinsäure, welche in den ölarmen gemeinen Terpentin reichlich auftreten, in ölreichen aber fehlen können. Nach Flückiger lässt sich diese Verfälschung durch Schütteln des Terpentin mit 65procentigem Alkohol nachweisen. Ist gemeiner Terpentin vorhanden, so scheiden sich aus der Lösung alsbald Krystalle ab, was nicht eintritt, wenn unverfälschter Lärchenterpentin vorliegt.

Der Strassburger Terpentin (*Terebinthina argentoratensis*) gehört seiner Klarheit wegen zu den feinen Terpentin. Er hat einen angenehmen, citronenartigen Geruch und intensiv bitteren Geschmack. Obgleich dünnflüssiger als venetianischer Terpentin, trocknet er doch

<sup>1</sup>) Rapports du Jury intern. de l'Expos. 4862. II, p. 447.

<sup>2</sup>) Pharmakognosie. 3. Aufl. 4891. p. 79.

rascher als dieser ein. In vielen Eigenschaften stimmt der Strassburger Terpentin mit dem gleich zu betrachtenden Canadabalsam überein. Von diesem ist er aber nach Flückiger dadurch leicht und sicher zu unterscheiden, dass er mit Eisessig, Aceton und absolutem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar ist, was beim Canadabalsam nicht der Fall ist<sup>1)</sup>.

Der Canadabalsam (*Terebinthina canadensis*, *Balsamum canadense* der Pharmakopöen) ist der edelste aller Coniferen-Balsame. Er stammt von *Abies balsamea* (*Pinus balsamea*), z. Th., wie angegeben wird, auch von *Pinus Fraseri* (s. oben p. 171), vielleicht auch von *Abies canadensis* (»Hemlock Spruce«), kommt aus Canada und den Nachbarländern und wird hauptsächlich von Montreal und Quebec in den Handel gebracht. Von diesen beiden Handelsplätzen kommen derzeit jährlich 20—30000 kg Canadabalsam auf den Markt.

In der Provinz Quebec wird dieser Balsam hauptsächlich in den Lorenzbergen gewonnen, wo man zur Sommerszeit die am Stamme vorkommenden Harzbeulen ansticht und den ausfliessenden Harzsaft aufhängt. Nach zwei- bis dreijähriger Ruhe kann der Baum wieder angestochen werden. Die Jahresausbeute an Canadabalsam beträgt dort 13000—20000 kg<sup>2)</sup>. Im frischen Zustande ist dieser Balsam farblos, älter geworden nimmt er eine gelbliche Farbe an und erstarrt schliesslich; stets bleibt er jedoch klar. Auch im Mikroskope erscheint er völlig durchsichtig und homogen. Sein Geruch ist angenehm, balsamisch, sein Geschmack aromatisch und etwas bitter zugleich. Nach Flückiger<sup>3)</sup> beträgt seine Dichte bei 14,5° C. 0,9984. Von allen Terpentinen unterscheidet sich der Canadabalsam durch sein Lichtbrechungsvermögen. Kartoffelstärkekörnchen werden nämlich in allen Terpentinen undeutlich oder verschwinden darin fast völlig, während sie, in Canadabalsam eingelegt, mit grosser Schärfe hervortreten. Nur in sehr öltreichen Terpentinen sind diese Stärkekörnchen noch erkennbar (s. unten p. 217).

Zu den feinen Terpentinen (Venetianischer, Strassburger Terpentin und Canadabalsam) zählt man auch den Karpathischen Terpentin,

1) Dieser Terpentin, wegen seines feinen citronenartigen Geruchs in Frankreich Térébenthine au citron genannt, wird jetzt nur noch hier und dort in den Vogesen gesammelt. Die Ergiebigkeit der Bäume ist gering, die Gewinnungsart zeitraubend und umständlich, so dass dieser Terpentin nur eine locale Bedeutung besitzt. Was im Handel unter dem Namen Strassburger Terpentin (Térébenthine d'Alsace oder T. au citron im französischen, Strassburg Turpentine im englischen Handel) vorkommt, ist vielfach keine echte Waare. Nach Flückiger (l. c. p. 82) ist zuverlässige Waare nur von Droguisten in Colmar oder von Apothekern vogesischer Orte (Barr, Mutzig) zu beziehen.

2) Brunet, Collection of Canada balsam. Pharm. Journ. and Transact. VIII (1878). S. auch Botan. Jahresbericht. 1878.

3) Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie. 1869.

welcher in den Karpathenländern aus der Zirbelkiefer (*Pinus Cembra*) durch Rindenanschnitt gewonnen wird.

Gemeiner Terpentin (Térébenthine commune des französischen, Common Turpentine des englischen Handels, Terebinthina communis der Pharmakopöen). Je nach der Abstammung und der Gewinnungs- und Behandlungsweise variiren die Eigenschaften der käuflichen Terpentinarten. Manche sind dünn-, andere dickflüssig. Die letzteren sind oft so reichlich mit Krystallen von Abietinsäure durchsetzt, dass sie körnig erscheinen, was immer ein Anzeichen von geringem Gehalte an Terpentinöl ist. Der Gehalt der Terpentine an flüchtigem Oel, ihrem werthvollsten Bestandtheil, schwankt zwischen 8—33 Proc. Die Oelarmuth der Terpentine ist entweder natürlich oder künstlich hervorgerufen. Bezüglich der natürlichen, d. i. von der Baumart selbst abhängigen Oelmenge, wurde das Wichtigste bereits oben (p. 208) erwähnt. Es ist nach den Mittheilungen über die Gewinnung dieser Balsame aber auch wohl recht einleuchtend, dass je nach dem Verfahren selbst die Terpentine eines und desselben Baumes sehr verschiedene Mengen an

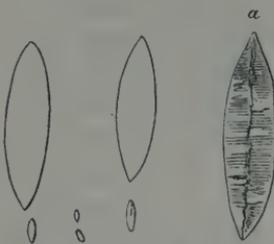


Fig. 53. Vergr. 300. Wetzsteinförmige Abietinsäurekrystalle aus Terpentin (Amerikanischer Terpentin). *a* Krystall, durch Einwirkung von Weingeist corrodirt.

Terpentinöl enthalten können. So z. B. müssen die in den ersten Jahren der Harzung eines Schwarzföhrenbaumes gewonnenen Terpentine öltreicher als die später gesammelten ausfallen, da der Terpentin im ersten Jahre nur eine geringe Strecke zurückzulegen hat, um ins »Grandl« zu kommen, während er in späteren Jahren aus sehr hochliegenden Wundflächen ausfließt und einen manchmal mehrere Meter langen Weg zurückzulegen hat, ehe er die in das Holz des Baumes geschnittenen Behälter erreicht. Auf dem langen Wege wird er aber begreiflicher Weise mehr an flüchtigem Oel einbüßen, als auf der kurzen Strecke. Es ist erwiesen, dass die Terpentine des Handels auch auf künstliche Weise eines Theils des flüchtigen Oels beraubt wurden. Die im österreichischen Handel unter den Namen dicker, goldfeiner und unechter Lärchenterpentin vorkommenden Sorten sind Balsame, von denen einige Procente Terpentinöl abdestillirt wurden<sup>1)</sup>.

Alle gemeinen Terpentine enthalten Krystalle von Harzsäuren (Abietinsäure). Die besten, öltreichsten Sorten wenig, die schlechten, ölarmen viel. Am raschesten findet man diese krystallisirten Harzsäuren im Polarisationsmikroskop. Die ölarmen Terpentine lassen im Mikroskop

1) Wessely, Ausstellungsbericht. p. 464.

schon direct eine Menge von Krystallen dieser Harzsäuren erkennen, welche stets eine eigenthümliche, wetzsteinartige Form zeigen (Fig. 53). Die Länge dieser Krystalle steigt bis auf 0,22 mm. Am schärfsten treten diese Krystalle hervor, wenn man zum Terpentin einen Tropfen Weingeist oder Terpentinöl fügt, wobei indess nach kurzer Zeit eine Corrosion der Krystalle eintritt. Im Polarisationsmikroskop zeigen die Wetzsteinformen concentrische Ringe. Kartoffelstärkekörnchen verschwinden, in ölarmer Terpentine eingelegt, fast völlig, während sie in öreichen, namentlich nachdem sie einige Zeit darin gelegen haben, noch nachweisbar sind.

Chemische Beschaffenheit der Terpentine. Terpentin<sup>1)</sup> kommt als ein Gemenge von Harz, Wasser und Terpentinöl aus dem Baum. Ein Theil des Harzes ist gelöst, ein Theil ungelöst; ein Theil des Gemenges verharzt an der Luft, indem eine Oxydation des Terpentinöls zu harzartigen Körpern vor sich geht. Der aus dem amerikanischen Terpentin auskrystallisirende Absatz ist wahrscheinlich identisch mit der aus dem Colophonium abscheidbaren Abietinsäure und die von den französischen Terpentine erhaltene krystallinische Aussonderung dürfte der aus Galipot gewonnenen Pimarsäure entsprechen<sup>2)</sup>.

Die Lösung der Terpentine in Alkohol reagirt sauer; die darin enthaltenen krystallisationsfähigen und amorphen Harze verhalten sich meist wie Säuren.

Die Menge des Terpentinöls der Terpentine beträgt gewöhnlich circa 15—30 Proc. Das frisch destillirte Oel ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch; so hat das französische Terpentinöl einen an Wachholder erinnernden Geruch, während das amerikanische Oel mehr colophoniumartig riecht. Nach Schiff<sup>3)</sup> verdankt das alte Terpentinöl seinen scharfen Geruch einem Aldehyd  $C_{10}H_{16}O_3$ , dessen Entstehung durch den Luftsauerstoff verursacht werden soll. Beim Verdunsten des Terpentinöls verharzt ein Theil unter Sauerstoffaufnahme und es bleibt eine klebrige Masse zurück, die bei weiterer Sauerstoffzufuhr einen spröden, colophoniumartigen Charakter annimmt.

Diese Oxydation geht besonders schnell bei Gegenwart von Wasser vor sich. Das Oel, das anfangs neutral reagirt, wird sauer, verharzt und wird, wie der technische Ausdruck lautet, »ranzig«.

Terpentinöl ist in 5—12 Th. 90 procentigen Alkohols löslich und es steigt die Löslichkeit mit zunehmendem Alter des Oels<sup>4)</sup>. Weiters ist

1) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 77. — K. Dieterich, Chem. Revue. IV (1897), p. 84.

2) Nach Kirnbach sollen Abietinsäure und Pimarsäure keineswegs auf bestimmte Coniferen beschränkt sein (Ber. d. Deutschen pharm. Ges. 1896. p. 64).

3) Berliner Berichte. XXIX (1896). Ref. p. 874. — Chem. Zeitung. XX (1896), p. 364.

4) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 298.

das Oel löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, Eisessig sowie in fetten Oelen. Bei der Fractionirung geht der grösste Theil des Oeles (75--80 Proc.) bei 155--162° über. Ein wichtiges Unterscheidungsmittel für die Terpentinölsorten ist ihr verschiedenes Drehungsvermögen; so ist beispielsweise das französische Product stark linksdrehend, das amerikanische meist schwach rechts und nur selten links drehend, während österreichische Oele sowohl Rechts- wie Linksdrehung zeigen.

Den Hauptbestandtheil des Terpentinöls bildet das Pinen<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{16}$ , welches in seinen zwei optisch activen Modificationen darin vorkommt. Amerikanische Oele bestehen zum grössten Theile aus d-Pinen, während französische Producte l-Pinen enthalten. Auch Camphen und Fenchon dürften Bestandtheile des Terpentinöls sein.

Specifisches Gewicht, Drehungsvermögen und Zusammensetzung der Terpentinöle verschiedener Provenienz sind in nebenstehender Tabelle (p. 249) angegeben.

Lärchenterpentin<sup>2)</sup> ist rechtsdrehend und liefert bei der Destillation 15--25 Proc. ätherisches Oel. E. Valenta<sup>3)</sup> hat einen sehr reinen aus Tirol stammenden Lärchenterpentin untersucht und in demselben ca. 15 Proc. Oel gefunden, welches bei 158° siedet. Der getrocknete Terpentin wurde vollständig entwässert und dann im Vacuum destillirt und so eine bernsteingelbe Masse von angenehmem Geruch erhalten. Das Harz löst sich grösstentheils in 95procentigem Alkohol. Der ungelöste Theil bildet eine braune sehr spröde Masse, welche von Kalilauge nicht angegriffen wird. Aus dem im Alkohol löslichen Theil liess sich Abietinsäure gewinnen. Canadabalsam enthält nach Flückiger ca. 24 Proc. ätherisches Oel, welches nach links dreht, während das Harz in Benzol gelöst rechtsdrehend ist. Das Harz ist zum grössten Theil in absolutem Alkohol, der Rückstand in Aether löslich. Nach Caillot soll sich aus dem Canadabalsam eine krystallisirte Substanz (Abietin) gewinnen lassen<sup>4)</sup>.

Strassburger Terpentin ist linksdrehend. Caillot erhielt aus demselben 10 Proc. eines krystallisirten Harzes (Abietin).

Russischer Terpentin aus *Pinus silvestris* wurde von W. Schkatelow auf die darin enthaltenen krystallisirten Säuren untersucht und wurden hierbei aus 4 kg Terpentin 300 g krystallisirbare Säure erhalten, die bei 143° schmolz. Letztere hat die Zusammensetzung  $C_{40}H_{56}O_5$ , und wird durch Chlorwasserstoff in eine isomere Verbindung

1) Wallach, Liebig's Annalen. CCXXVII (1885), p. 300.

2) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. p. 80.

3) Centralorgan für Waarenkunde und Technologie. Heft 4.

4) Nach älteren Angaben (Bonastre) enthält Canadabalsam eine kleine Menge einer kautschukartigen Substanz.

übergeführt. (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. I (1888), p. 477—86. Berl. Ber. XXI (1888). Ref. p. 645.)

Chios-Terpentin (s. oben p. 178) ist ein festes, grünelbes, an der Luft spröde werdendes Harz, das ca. 9—12 Proc. ätherisches Oel und 83—88 Proc. Harz enthält. (Monit. scient. [3] X, p. 1254; Jahresberichte. 1880, p. 1083.)

Durch Wasser lassen sich aus den Terpentinölen Bitterstoffe, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure extrahiren.

Terpentinölsorte	Spec. Gewicht	Drehungsvermögen	Zusammensetzung
1. Amerikanisches <sup>1)</sup> (aus Wilmington)	0,865—0,870	$\alpha_D = + 13^\circ 36'$ bis $+ 14^\circ 17'$	vorwiegend d-Pinen
2. Amerikanisches (aus Savannah)	—	$\alpha_D = + 9^\circ 30'$ bis $+ 12^\circ 4'$ $\alpha_D = - 0^\circ 40'$ bis $- 2^\circ 5'$	
3. Französisches	0,859—0,872	$\alpha_D = - 20^\circ$ bis $- 40^\circ$	l-Pinen d-Pinen l-Pinen
4. Oesterreichisches (Neustädter)	0,886	$\alpha_D = - 33^\circ$ bis $- 37^\circ$ $\alpha_D = + 3^\circ 46'$	
5. Terpentinöl aus venetianischem (Lärchen-) Terpentin	0,878	$\alpha_D = - 41^\circ$	Pinen
6. Oel aus Canadabalsam	—	linksdrehend	l-Pinen
7. Oel aus Strassburger Terpentin	0,861	—	Pinen
8. Chios-Terpentinöl <sup>2)</sup>	0,868—0,869	$\alpha_D = + 12^\circ 6'$ bis $+ 19^\circ 45'$	Pinen
9. Russisches Terpentinöl <sup>3)</sup>	—	—	Camphen

1) Da die amerikanischen Pinusarten sowohl rechtsdrehende wie linksdrehende Oele liefern, so ist das Drehungsvermögen des Terpentinöls des Handels stärker oder schwächer rechtsdrehend als oben angegeben wurde, oder sogar linksdrehend, je nachdem am Gewinnungsorte der eine oder andere Baum vorwiegt. (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 320.)

2) Chios-Terpentinöl (s. oben p. 178) aus *Pistacia Terebinthus* ist ein im Geruch an Macis und Campher erinnerndes Oel. (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. p. 651.)

3) Russisches Terpentinöl von *Pinus sibirica* wurde von Golubeff untersucht und aus der bei  $162^\circ$  siedenden Fraction ein optisch actives, bei  $30^\circ$  schmelzendes Camphen  $C_{10}H_{16}$  erhalten. Auch aus der bei  $230^\circ$  siedenden Fraction schied sich eine krystallisirte Substanz aus. (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. p. 328.)

Die käuflichen Terpentinöle sind häufig verfälscht und wurden hauptsächlich Petroleum und Harzöl in denselben nachgewiesen.

Analytisch unterscheiden sich nach K. Dieterich<sup>1)</sup> die Pinus- und Larixterpentine durch die Säurezahl: Pinusterpentine S.-Z. 107—113, Larixterpentine S.-Z. 66—68.

Aus Terpentin werden Terpentinöl und die unten zu nennenden Harzproducte dargestellt; er dient ferner zur Bereitung von Firnissen, Lacken, besonders von Schmelzlacken (Siegelack), Kitten und Harzseifen. Die feinen Terpentine finden eine medicinische Verwendung, werden aber auch technisch und zwar vornehmlich zum Auftragen von Lustrefarben auf Metall und Porzellan verwendet. Der Canadabalsam findet vielfache Anwendung zu optischen Zwecken und dient wegen seiner Klarheit auch zum Einschliessen mikroskopischer Präparate.

Historisches. Der Name Terpentin wurde im Alterthum nur für den Harzsaft von *Pistacia Terebinthus* angewendet. Was wir Terpentin nennen, war den Alten bekannt, wurde aber »resina« genannt. So noch bei Plinius. — Lärchenterpentin war schon Dioscorides und Plinius bekannt. — Ueber den Strassburger Terpentin berichtet Flückiger (l. c. p. 83), dass derselbe im sechzehnten Jahrhundert und wohl auch früher schon bekannt war, aber niemals einen beträchtlichen Handelsartikel gebildet hat. — Der Canadabalsam kam erst im achtzehnten Jahrhundert als Handelsartikel nach Europa, war aber schon durch Reisende im Anfange des siebzehnten Jahrhunderts bekannt geworden<sup>2)</sup>.

### 6) Gemeines Harz.

Alle oben bezeichneten Terpentinbäume liefern auch Harze, die man als gemeines Harz (Resina Pini der Pharmakopöen) oder, trotz der Verschiedenartigkeit der Abstammung, als Fichtenharz zusammenfasst. Ueber die verschiedenen Methoden der Harzgewinnung, ferner über die Höhe des Ertrages der verschiedenen Harzbäume an Harz wurde schon oben (p. 208 f.) abgehandelt. Das gemeine Harz ist entweder ein gewöhnliches Sammelproduct, welches aus den den Terpentinbäumen entquellenden Balsamen entsteht, indem das flüchtige Oel entweicht, oder muss als ein Kunstproduct angesehen werden, wenn es nämlich aus Terpentinen dargestellt wird, die man durch Abdestilliren ihres flüchtigen Oeles beraubte.

Zu den Sorten des gemeinen Harzes, welche einfach Sammelproducte sind, zählen beispielsweise das galizianische Weissföhrenharz, das natürliche Fichtenharz, das in manchen Gegenden Böhmens, z. B. um Karlsbad, gesammelte Wurzelpech (schwefelgelbe Harzplatten, die sich zwischen Rinde und Holz dicker Wurzeläste der Fichte ansammeln),

1) Helfenberger Annalen. 1896. p. 402.

2) Näheres hierüber bei Flückiger, l. c. p. 84.

der Waldweihrauch, ein beim Verbrennen angenehm riechendes Harz, das von jungen Föhren und Fichten in Tröpfchenform abfließt und vom Waldboden in Gestalt kleiner Körnchen aufgelesen wird, ferner jene stalactitischen Harzmassen, welche sich an den Wundflächen der Terpentinbäume ansammeln, die in Amerika Sarape, in Frankreich Galipot und Barras, in Niederösterreich Scharharz genannt werden, das auf dem Narbengewebe verletzter Schwarzföhren und anderer Nadelbäume (Lärche, Fichte u. s. w.) von mir aufgefundene eigenthümliche Harz, welches unten als Ueberwallungsharz beschrieben ist u. m. a.

Zu den künstlich gewonnenen Sorten des gemeinen Harzes gehören der gekochte Terpentin, das Weisspech oder Wasserharz und das Colophonium.

Das natürliche Fichten- und Föhrenharz bildet halbweiche bis harte, gelbliche oder bräunliche, selten röthliche Massen von eigenthümlichem, terpentinartigem Geruch und bitterem Geschmack. Es besteht aus einer homogenen, einfach lichtbrechenden Grundmasse, welche reichlich von krystallisirter Substanz (Abietinsäure) durchsetzt ist. Frisches Harz der Nadelbäume stimmt im specifischen Gewichte beiläufig mit Wasser überein<sup>1)</sup>).

Das Wurzelpech ist hart und spröde. Die Grundfarbe ist schwefelgelb. Stellenweise ist es röthlich gefärbt. Es ist reich an krystallisirter Substanz. Der Geschmack dieses Harzes ist rein bitter. An der Luft durch längere Zeit gelegene Stücke sind fast geruchlos. In verschlossenen Räumen durch mehrere Wochen aufbewahrt, lässt es jedoch einen eigenthümlichen, scharfen Geruch erkennen.

Das Ueberwallungsharz entsteht auf den bekannten Ueberwallungen verletzter Stämme oder Aeste unserer Nadelbäume und es geht die Entstehung dieses Harzes von dem Narbengewebe aus. Das Ueberwallungsharz der Schwarzföhre<sup>2)</sup> bildet entweder dünne Krusten oder knollen-

1) Eingehende Untersuchungen über das specifische Gewicht des Harzes der Nadelbäume hat H. Mayr (l. c.) angestellt. Die Schwankungen im specifischen Gewichte bei frischem Harz der Tannen, Fichten, Kiefern und Lärchen reichen nach den Untersuchungen des genannten Forschers von 0,985 (Harz der Tannerrinde) bis 1,043 (Harz aus dem Holze der Lärche). Das specifische Gewicht des Colophonium beträgt 1,094 \*). Aus seinen Beobachtungen folgert der Autor, dass Rindenharz leichter sei als Holzharz, und dass Splintharz leichter als Kernharz, ferner dass das Harz der Tanne am leichtesten sei; hierauf folge Kiefer, zuletzt Lärche.

2) Auf die Verschiedenheit des »Ueberwallungsharzes« von gemeinem Harz wurde zuerst von mir hingewiesen (Wiesner, Gummi und Harze. 1869, p. 143 ff.). Die merkwürdige chemische Verschiedenheit dieses Harzes gegenüber dem gemeinen Harze derselben Baumart hat Max Bamberger aufgedeckt, worüber weiter unten,

\*) Nach meinen Beobachtungen schwankt die Dichte des Colophonium zwischen 1,07—1,09 (Wiesner, in Dammer's Lexikon der Verfälschungen, Leipzig 1887. p. 358 und 363).

förmige, mehrere Centimeter im Durchmesser haltende Stücke. Frisch aufgebrochene Stücke glänzen bernsteinartig und sind von gelblicher Farbe. An der Luft wird es matt und nimmt eine röthliche, ins Violette geneigte Farbe an. Gepulvert wird es pfirsichblüthroth. Der Geruch ist angenehm und erinnert an die zimmssäureführenden Harze. Der Geschmack ist milde, aromatisch und nicht bitter. Dieses Harz ist reichlich mit Krystallen durchsetzt, welche besonders deutlich nach kurzer Einwirkung von Terpentinöl auf das Harz hervortreten und die Gestalt schieferrhombischer Tafeln haben.

Das Ueberwallungsharz der Fichte sieht conglomeratartig aus und setzt sich aus weissen, gelben und braunen Massen zusammen. Manche Partien erscheinen homogen. Gepulvert wird die Masse zimmtbraun. Es ist reich an tafelförmigen und wetzsteinförmigen Krystallen. Geruch ähnlich wie bei dem Ueberwallungsharz der Schwarzföhre.

Das Ueberwallungsharz der Lärche bildet halbkugelige oder auch grosse plattenförmige Stücke. Wegen Reichthum an ätherischem Oel erhärtet es sehr langsam. Auf frischer Bruchfläche ist es bernsteinartig. Es erscheint mit freiem Auge auf frischem Bruche entweder homogen oder marmorirt, nämlich rothbraun auf bernsteingelbem Grunde. Im Mikroskop erkennt man in einer homogenen Grundmasse zahlreiche Oeltröpfchen und nur wenig krystallisirte Einschlüsse in Form kleiner wetzsteinförmiger Krystalle. Behandelt man einen Splitter des Lärchenüberwallungsharzes mit Schwefelsäure, so erkennt man das Auftreten blauer und violetter Streifen in der harzigen Grundmasse. Der Geruch ist ähnlich dem der anderen Arten von Ueberwallungsharzen.

Der Waldweihrauch bildet kleine weissliche, gelbliche oder röthliche Körnchen, welche sich von dem gewöhnlichen Fichtenharz nur dadurch zu unterscheiden scheinen, dass sie weniger terpeninartig riechen.

Der gekochte Terpentin ist von mattgelber Farbe, hat nur wenig Geruch und Geschmack und besteht, mikroskopisch untersucht, aus feinen, zum Theil doppelt lichtbrechenden Körnchen. An der Luft dunkelt er stark nach, so dass grössere Stücke aussen wie mit einer bräunlichen Hülle umkleidet erscheinen. Diese Schicht, in welcher sich leicht Abietinsäurekrystalle nachweisen lassen, ändert sich bei langem Liegen an der Atmosphäre nochmals um, sie wird wieder lichter und nimmt einen starken, atlasartigen Glanz an.

---

bei Besprechung der Chemie der gemeinen Coniferenharze, das Wichtigste mitgetheilt werden wird. Im Anschluss an meine Beschreibung des Ueberwallungsharzes der Schwarzföhre (*Pinus laricio*) hat F. Krasser (Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wissenschaften. Bd. C, Juli 1894, und Bd. CVI, Juli 1897) die Ueberwallungsharze der Fichte (*Picea excelsa*), und der Lärche (*Larix europaea*) beschrieben. Ueber Harzbildung bei Ueberwallung s. auch H. Mayr, l. c. (1894), p. 37.

Das Weiss- oder Wasserharz (*résine hydraté*) unterscheidet sich von dem gekochten Terpentin schon durch seine lichtere Farbe und poröse Beschaffenheit, welche letztere auch schon für das freie Auge kenntlich ist. Aber auch ganz kleine Splitter lassen bei mikroskopischer Untersuchung Poren verschiedener Grösse erkennen (s. Fig. 54). Alle diese Poren sind mit Wassertröpfchen erfüllt. Die fast weisse Farbe dieser Harzsorte findet in dem reichlichen Auftreten fein vertheilten Wassers ihre genügende Erklärung. Beim Liegen an der Luft überzieht sich das Weissharz mit einer dunklen, transparenten Schicht, aus welcher das liquide Wasser geschwunden ist. Die Masse ist zusammengesintert und das darin

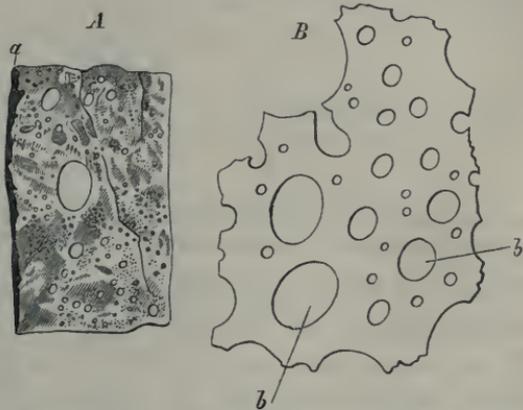


Fig. 54. Wasserharz (eine Sorte von Terpentin). A natürliche Grösse. a dunkle, wasserarme Hülle. B Vergr. 300. b mit Wasser erfüllte Hohlräume.

enthaltene Luftvolum ist beträchtlich kleiner, als das frühere Wasservolum war. Für die Werthbestimmung des Wasserharzes ist die Kenntniss des Wassergehaltes von Wichtigkeit. Da das Wasserharz noch Terpentinöl enthält, so kann eine genaue Wassergehaltsbestimmung nicht einfach durch Trocknen bei erhöhter Temperatur erfolgen, sondern muss direct (z. B. mittels Chlorcalciumrohrs) vorgenommen werden.

Der gekochte Terpentin enthält nur wenig, das Wasserharz hingegen grosse Mengen von tropfbarem Wasser. Die Gewinnungsweise dieser beiden Harzsorten erklärt uns diese Verschiedenheit. Erstere entsteht aus dem Terpentin, indem man dessen flüchtiges Oel abdestillirt, letztere wird hingegen durch Einrühren von Wasser in schmelzendes Rohharz gewonnen<sup>1)</sup>.

Das Colophonium ist eine von allen früher genannten völlig verschiedene Harzsorte. Sie entsteht aus gekochtem Terpentin oder Rohharz

1) Zu den gewöhnlich als Burgunderpech zusammengefassten Harzproducten gehören auch Handelswaren, welchen Wasser und andere nicht harzige Körper beigelegt werden. So kommt z. B. in England unter dem Namen Burgund Pitch ein Körper vor, der ein Gemenge von Colophonium, Fett (gewöhnlich Palmöl) und Wasser ist. Das Wasser ist darin wie im Wasserharz vertheilt und macht diesen Körper fast undurchsichtig (Hanbury und Flückiger, *Pharmacographia*. London 4879).

dadurch, dass man diesen Körper so lange schmilzt, bis er klar geworden ist. Das Klarwerden beruht auf der Ueberführung der krystallisirten Harzsäuren des Terpentinharzes in amorphe Producte. Je vollständiger die krystallisirte Substanz zerstört wird, desto durchsichtiger wird das Colophonium und für desto besser wird es gehalten. Die besten



Fig. 55. Vergr. 400. *a* Krystalle, *b* Krystallaggregate aus einem geringen (noch nicht völlig amorph gewordenen) Colophonium.

Sorten dieses Harzes sind völlig krystallfrei, in minderen lassen sich noch hier und dort Krystalle nachweisen (Fig. 55). Colophonium ist etwas schwerer als Wasser. Seine Dichte beträgt 1,07—1,09 (s. oben p. 221). — Das Colophonium zeigt verschiedene Farben, von blassgelblich angefangen bis zu einem tiefen, fast schwärzlichen Braun. Die Farbe scheint nicht nur von der Temperatur, bei welcher es erhalten wurde, sondern auch von der Abstammung beeinflusst zu werden. Es sind beispielsweise die skandinavischen Fichtenharze, obwohl bei niederer Temperatur geschmolzen, dennoch durch eine tiefe, fast schwärzliche Farbe ausgezeichnet<sup>1)</sup>. Colophonium erweicht bei 80° und schmilzt bei 90—100°. Terpentinöl wird von Colophonium mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten. Flückiger fand in einer harten Sorte noch 1,25 Proc. Terpentinöl. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol, auch in Aceton und Chloroform. Die Lösungen fluoresciren schwach.

Gemeines Harz unterscheidet sich von Terpentin nur durch den geringen Gehalt an ätherischem Oel.

Chemische Beschaffenheit des gemeinen Harzes (Resina Pini) und des Colophonium. Beim Verdunsten der flüchtigen Bestandtheile des Terpentins oder nachdem dieselben durch Abdestilliren gewonnen wurden, bleibt als fester Bestandtheil das gemeine Harz zurück. Im Wesentlichen ist also das gemeine Harz von dem Terpentin, aus dem es hervorgegangen ist, nur dadurch verschieden, dass ersteres keine oder nur kleine Mengen von Terpentinöl enthält, letzterer aber grosse Mengen, welche einen Theil seiner harzigen Bestandtheile in Lösung halten. Das gemeine Harz ist stets reich an krystallisirter Substanz. Durch Erhitzen entsteht aus demselben das wasserfreie, amorphe Colophonium, welches das wasserfreie, Protocatechusäure  $C_6H_3(OH)_2COOH$  enthaltende Harz des Terpentins darstellt<sup>2)</sup>. Je nachdem das gemeine

1) Offic. österr. Bericht u. s. w. Bd. V, p. 494.

2) K. Dieterich, Chem. Revue. IV (1897), p. 84.

Harz länger oder kürzer, stärker oder schwächer erhitzt wurde, geht es mehr oder minder vollständig in das amorphe Colophonium über.

Tschirch<sup>1)</sup> untersuchte die Harze von *Pinus palustris*, *P. silvestris*, *Abies pectinata*, *A. canadensis*, *Picea vulgaris* und *Larix decidua*, und fand, dass in diesen sowie in den Harzen anderer Coniferen (z. B. von *Damara alba* und *Callitris quadrivalvis*) sich stets mehrere Harzsäuren (sowohl krystallinische als amorphe) und Resene nachweisen lassen.

Colophonium löst sich leicht in absolutem Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Chloralhydrat<sup>2)</sup>. Von Petroläther wird das Harz nicht vollkommen aufgenommen.

Henriques<sup>3)</sup> fand das Colophonium esterfrei. Säureanhydride sind im Colophonium in grösserer Menge nicht vorhanden, sondern lediglich unverseifbare Bestandtheile und freie Harzsäuren. — Letztere lassen sich durch Petroläther in lösliche, normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen.

Ein durch heisses Wasser bereitetes, stark eingedampftes Extract reagirt sauer, besitzt einen herben Geschmack und wird auf Zusatz von Eisenchlorid anfangs grün, später blau gefärbt. Diese besonders deutlich bei dunklen Colophoniumsorten auftretende Färbung dürfte auf die Gegenwart von Brenzcatechin und Protocatechusäure zurückzuführen sein.

Die zuerst von Baup<sup>4)</sup> 1826 im Harz von *Pinus Abies* aufgefundene krystallisirte Säure Acide abiétique wurde von Maly<sup>5)</sup> Abietinsäure genannt. Zur Herstellung letzterer wird Colophonium mit 70 proc. Weingeist digerirt und der Rückstand aus 90 proc. Alkohol umkrystallisirt. Die aus verschiedenen Colophoniumsorten hergestellte Abietinsäure (oder Abietsäure) besitzt nach Mach<sup>6)</sup> die Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}O_2$  und schmilzt scharf bei 153—154° 7).

Reine Abietinsäure bildet farblose, zugespitzte Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in wässerigen Alkalien, Alkohol, Holzgeist, Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind.

1) Pharm. Zeitung. 1899. Nr. 77. Vortrag, gehalten bei der Münchener Naturforscherversammlung 1899.

2) Nach Mauch, l. c. (s. oben p. 443) p. 58 lösen sich gleich dem Colophonium alle übrigen Coniferenharze vollkommen in Chloralhydrat auf.

3) Chem. Revue. VI (1899), p. 111.

4) Ann. Chim. et Phys. XXXI, p. 108.

5) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Bd. XLIV, II. Abth. p. 421.

6) Monatshefte f. Chemie. XIV (1893), p. 486; XV (1894), p. 627.

7) Die Literatur über die Abietinsäure findet sich zusammengestellt in der Abhandlung von Mach, »Untersuchungen über Abietinsäure« (I. Mittheilung). Monatshefte f. Chemie. XIV (1893), p. 486.

Die Abietinsäure ist in der Literatur oft mit Pimarsäure (aus Galipot und Colophonium de Bordeaux) identificirt worden. Diese beiden Säuren sind aber nach den Untersuchungen von Vesterberg und Mach nicht nur nicht identische, sondern nicht einmal isomere Körper.

Nach Dieterich und Ducommun<sup>1)</sup> kann das Colophonium nicht, wie Maly meinte, als Anhydrid der Abietinsäure betrachtet werden, weil es weniger Kohlenstoff als diese enthält.

Der trockenen Destillation unterworfen, liefert das Colophonium eine grosse Anzahl verschiedener Producte, unter denen sich Oele befinden, die sich durch starken Geruch und Fluorescenz auszeichnen und welche unter dem Namen Harzöle als Schmiermittel Verwendung finden<sup>2)</sup>.

Die aus dem französischen Galipot abgeschiedene krystallisirte Pimarsäure ist nach den Untersuchungen von Vesterberg<sup>3)</sup> ein Gemenge von drei isomeren Säuren  $C_{20}H_{30}O_2$ . OH, welche im Galipot gleichzeitig vorhanden sind und sich durch Schmelzpunkt, Rotationsvermögen und Löslichkeit von einander unterscheiden. Von diesen drei Substanzen sind bis jetzt zwei genau untersucht und sollen die Eigenschaften derselben wie die der Abietinsäure in nachstehender Tabelle neben einander gestellt werden.

Säure	Formel	Schmelzpunkt	Drehungsvermögen	Krystallsystem
Abietinsäure	$C_{19}H_{28}O_2$	153—154°	$[\alpha]_D = -69,96^\circ$	triklin
Dextropimarsäure	$C_{20}H_{30}O_2$	240—241°	$[\alpha]_D = +59,2^\circ$	rhombisch
Lävopimarsäure ( $\beta$ -Pimarsäure)	$C_{20}H_{30}O_2$	440—450°	$[\alpha]_D = -27,2^\circ$	rhombisch?

Auch der amorphe Theil des gemeinen Harzes ist saurer Natur.

Nach Liebermann<sup>4)</sup> und Haller ist die Sylvinsäure verschieden von Pimarsäure, wohl aber als identisch mit der Abietinsäure anzusehen.

Das von Wiesner zuerst näher charakterisirte Ueberwallungs-

1) Étude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Inauguraldissertation. Berne 1883. p. 30. Auch Jahresberichte 1883, p. 1561.

2) Harzessenz heisst der bei etwa 300° übergehende Antheil, Harzöl das über 360° siedende Product. A. Künkler, Die Destillation der Harze und der Harzöle, die Raffination der Harzöle und Nebenproducte. Mannheim 1897. — F. Boley, Neuerungen und Verbesserungen in der Aufarbeitung von Rohterpentin und Harz. Leipzig 1899.

3) Berliner Berichte. XVIII (1885), p. 3334; XIX (1886), p. 2467; XX (1887), p. 3248.

4) Berliner Berichte. XVII (1884) p. 4885; XVIII (1885), p. 2466.

harz der Schwarzföhre wurde von M. Bamberger<sup>1)</sup> einem eingehenden Studium unterzogen.

Dieses Harz schmilzt bei ca. 400° und ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig, Amylalkohol, Aceton, theilweise in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, fast nicht in Petroleumäther. Die Säurezahl dieses Ueberwallungsharzes beträgt 447, die Methylzahl 50—55.

Durch Aether lässt sich dasselbe in zwei Antheile zerlegen, und zwar beträgt die Menge des darin löslichen  $\alpha$ -Harzes ca. 80 Proc., die des darin unlöslichen  $\beta$ -Harzes ca. 20 Proc. Das  $\alpha$ -Harz stellt ein röthlichweisses, amorphes Pulver dar, das leicht in verdünnter Kalilauge, Benzol und Toluol löslich ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit braunrother Farbe aufgenommen. (Methylzahl = 33.)

Das  $\beta$ -Harz ist eine ähnlich gefärbte, in Benzol und Toluol unlösliche Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv rother Farbe. (Methylzahl = 62.)

Das  $\alpha$ -Harz ist ein Ester und lässt sich durch Kalilauge in Kaffeesäure und Ferulasäure sowie in einen Harzalkohol, das Pinoresinol  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ , zerlegen, das sehr schöne rhombische, bei 122° schmelzende Krystalle bildet.

Ueberwallungsharz der Fichte<sup>2)</sup>. Die Löslichkeit dieses Harzes in den verschiedenen Lösungsmitteln ist dieselbe wie beim Harz der Schwarzföhre. Die Säurezahl beträgt 125—128, die Methylzahl 35.

Berlin hat wohl ein Gemenge von unreiner Paracumarsäure und Ferulasäure in den Händen gehabt. Bamberger<sup>3)</sup> fand, dass dieses Ueberwallungsharz sich auch durch Aether in zwei Fractionen trennen lässt. Das  $\alpha$ -Harz, das in einer Ausbeute von ca. 80 Proc. gewonnen wird, bildet ein fast weisses Pulver, das  $\beta$ -Harz ist ein brauner Körper und in einer Quantität von ca. 20 Proc. vorhanden.

Das  $\alpha$ -Harz ist ein Ester, und da es durch verseifende Mittel in Paracumarsäure, Abietinsäure und in Pinoresinol gespalten wird, hat man es als ein Gemenge von viel Abietinsäurepinoresinolester mit wenig Paracumarsäurepinoresinolester anzusehen.

1) Monatshefte f. Chemie. XII (1891), p. 444; XV (1894), p. 505; XVIII (1897), p. 484.

2) N. J. Berlin dürfte der erste gewesen sein, der über dieses Harz gearbeitet hat. Die unten citirten »Förhandl.« enthalten eine Arbeit dieses Forschers »Ueber das sogenannte Kauharz (Zuggkåda)«, in welcher über eine neue organische Säure berichtet wird. Dieses Kauharz dürfte mit dem Ueberwallungsharz der Fichte identisch sein.

Förhandl. vid. de Skandin. IIIge möte. Stockholm, Juli 1842. — Liebig's Annalen. LII (1844), p. 407.

3) Monatshefte f. Chemie. XII (1891), p. 444; XVIII (1897), p. 484.

Der in Aether unlösliche Antheil des Rohharzes scheint nicht esterartiger Natur zu sein und zeigt alle Reactionen, die Tschirch für die Tannole angiebt. Dieser Pinoresinotannol genannte Körper besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{30}O_6(OCH_3)_2$  und bildet eine in Alkohol leicht lösliche Kaliverbindung, während die des Pinoresinols darin unlöslich ist.

Ueberwallungsharz der Lärche<sup>1)</sup>. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Harzes sind ähnliche wie beim Harz der Schwarzföhre. Die Methylzahl beträgt 45. In derselben Weise, wie dies bei den zwei schon besprochenen Ueberwallungsharzen beschrieben wurde, lässt sich auch aus dem Lärchenharz durch verseifende Agentien, wie Kalilauge, ein Resinol [Lariciresinol  $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$ ] abscheiden; es bildet sehr schöne weisse Krystalle, die bei  $169^\circ$  schmelzen.

Anwendung. Gemeines Harz und Colophonium finden eine sehr vielseitige Anwendung zu Firnissen, zur Darstellung ordinärer Schmelzlacke (Siegellack u. s. w.), zu anderen Lacken, Kitten und Harzseifen. Sie werden auch zur Herstellung von sog. Harzleim zum Leimen des Papiers und zur Bereitung von Maschinenschmieren benutzt. Die gewöhnliche Verwendung des Brauer- und Bouteillenpeches und des Colophonium sind bekannt. U. a. dient das Colophonium auch zur Herstellung von trockener Maschinenschmiere und als Zusatz zum gekochten Leinöl in der Fabrication der Druckerschwärze. Neuestens ist von Zimmermann ein Verfahren angegeben worden, um durch Einwirkung von Kalk oder Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd u. s. w. auf schmelzendes oder gelöstes Harz die Härte und den Schmelzpunkt des Colophonium zu erhöhen. Dadurch wird dieses Harz einer lucrativeren Verwendung zugeführt, indem das so veränderte Harz als Ersatz für Copal benutzt werden kann<sup>2)</sup>. Colophonium findet in neuester Zeit bei den durch Zinkätzung vorgenommenen Reproductionsverfahren Verwendung<sup>3)</sup>. Die harzreichen Holzmassen, welche als Nebenproduct der Harzgewinnung aus den von den Bäumen abgekratzten Harzmassen (Scharharz) zurückbleiben und in Niederösterreich als »Pechgriffen« bezeichnet werden, dienen zur Darstellung von Leuchtgas und anderen Beleuchtungsstoffen, sowie zur Darstellung der Harzessenz (Pinolin) und der oben (p. 226) genannten Harzöle.

1) Bamberger und Landsiedl, Monatshefte f. Chemie. XVIII (1897), p. 484; XX (1899), p. 647 und 755.

2) L. E. Andès, Die Fabrication des Copallackes u. s. w. Wien, Pest und Leipzig 1895.

3) Alle auf die Verwendung von Harzen in der Photographie und bei Reproductionsverfahren bezugnehmenden, in diesem Abschnitte mitgetheilten, aus der Literatur in der Regel nicht zu entnehmenden Daten verdanke ich Herrn Professor J. M. Eder, Director des Instituts für Reproductionsverfahren und Photographie in Wien.

Geschichtliches. Das gemeine Harz war bereits den alten Römern und Griechen als *resina* bekannt und wurde sowohl gewerblich wie medicinisch verwendet. Die Nachrichten über dieses Product lassen sich bis auf Theophrast zurück verfolgen. Der auf ein Harz bezügliche Ausdruck »Kolophia« (nach der jonischen Stadt Kolophon) findet sich zuerst bei Dioscorides; es ist aber nicht gewiss, ob darunter unser heutiges Colophonium zu verstehen ist. Terpentinöl, durch Destillation erhalten, erscheint zuerst im Anfange des sechzehnten Jahrhunderts. Die amerikanische Harzindustrie begann schon im siebzehnten Jahrhundert und blühte bereits im Anfange des neunzehnten Jahrhunderts, wie dem Werke André-Michaux' (s. oben p. 207) zu entnehmen ist.

### 7) Mekkabalsam.

Die Stammpflanze dieses Balsams ist *Balsamodendron gileadense* Kth., eine baumartige Burseracee, welche dem arabischen Küstengebiet angehört. Die in unseren Handel<sup>1)</sup> kommende Sorte wird durch Auskochen der Zweige mit Wasser erhalten. Eine bessere Sorte, die aber im Orient bleibt, fließt aus Einschnitten, welche man jungen Zweigen oder Blüthenstielen beibringt, aus.

Der Mekkabalsam des europäischen Handels schmeckt etwas bitter, hat den Geruch von Terpentin und Citronen, die Consistenz der feinen Terpentine, eine braunröthliche Färbung und ist stets etwas trübe. Die besten, im Orient bleibenden Sorten dieses Balsams sind blassgelblich gefärbt und besitzen einen angenehmen balsamischen, an Citronen erinnernden Geruch und einen aromatischen, erwärmenden Geschmack. Alle Sorten sind anfänglich dünn-, später dickflüssig.

Mikroskopisch betrachtet erscheint der Mekkabalsam völlig klar und ohne alle festen Beimengungen. Auf Zusatz von Weingeist wird er milchig getrübt. Nunmehr erscheint er aus kleinen, in lebhafter Molekularbewegung begriffenen Kügelchen zusammengesetzt. Im Lichtbrechungsvermögen stimmt der Mekkabalsam so genau mit der Kartoffelstärke überein, dass die Körnchen derselben, in den Balsam eingelegt, fast gänzlich verschwinden. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um den Mekkabalsam auf seine Echtheit zu prüfen und um Verfälschungen desselben, namentlich mit fetten Oelen, aufzufinden. Schon ein mit wenigen Procenten

1) Mehrfach findet sich in der Literatur die Angabe, dass der Mekkabalsam bereits aus dem Handel verschwunden sei, oder doch keinen ständigen Handelsartikel mehr bilde. Mit Bezug auf diese Angaben verweise ich auf Gehe's Handelsbericht (Dresden 1896), wo ausdrücklich hervorgehoben wird, dass der Mekkabalsam auf dem europäischen Markte erscheint, häufig durch Pilger als Schmuggelergut nach Constantinopel und von hier aus in den übrigen europäischen Handel gelangt.

Oliven- oder Ricinusöl versetzter Mekkabalsam lässt die Stärkekörnchen der Kartoffel mit Deutlichkeit hervortreten.

Bonastre<sup>1)</sup> fand im Mekkabalsam 10 Proc. ätherisches Oel, 12 Proc. in Alkohol unlösliches und 70 Proc. darin lösliches Harz, sowie 4,0 Proc. Bitterstoff.

Der von Tschirch und Baur<sup>2)</sup> untersuchte Balsam besass einen angenehmen, an die Coniferenharze erinnernden Geruch und war klar löslich in Aether, Aetheralkohol, Aceton und Essigsäure, trübe in Alkohol, Petroleumäther, Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff.

Bei der Destillation des Balsams mit Wasserdampf wird ein anfangs farbloses, später gelblich werdendes ätherisches Oel erhalten, das bei der fractionirten Destillation zwischen 140 und 170° übergeht. Der Hauptantheil destillirt bei 153—157° über, ist farblos, dünnflüssig und besitzt den Geruch des Terpentinöls. Die Fraction zwischen 160—170° zeigt den Geruch nach gelben Rüben.

Die Untersuchung des vom ätherischen Oel befreiten Harzes macht es wahrscheinlich, dass letzteres nicht aus Estern besteht, sondern aus Harzsäuren oder Alkoholen (Tannole) und Resenen zusammengesetzt ist.

K. Dieterich<sup>3)</sup> hat die Constanten eines frischen und eines alten verharzten, nach Terpentin riechenden Mekkabalsams bestimmt und nachstehende Werthe gefunden:

	I	II
Säurezahl	39,84	60,77
Esterzahl	104,10	81,90
Verseifungszahl	140,94	142,67

Balsam I war dünnflüssig, klar und von sehr angenehmem Geruch, während der alte Balsam II ein trübes, dickflüssiges Aussehen und einen unangenehmen Geruch nach Terpentin besass. Mit dem Alter und Verharzen steigt die Säurezahl bedeutend.

Die besten Sorten dieses Balsams gelangen nicht zu uns. Der aus den Productionsländern nach Bombay gebrachte Mekkabalsam erscheint dort als Ka-tel und Duhnul-balsam<sup>4)</sup>. Die bei uns vorkommenden Sorten werden in der Parfümerie benutzt. Aus den Pharmakopöen der meisten europäischen Länder ist der Mekkabalsam verschwunden<sup>5)</sup>.

1) Journ. de Pharm. XVIII (1832), p. 94 und 333.

2) Archiv d. Pharm. CCXXXIII (1895), p. 210.

3) Pharm. Centralhalle (1899). Nr. 20, p. 314.

4) Sawer, British and Col. Dr. 1895. Bot. Jahresb. 1895. II, p. 351.

5) Vgl. Fristedt, Baume de Meque. Repert. de Pharmacie. 1876. p. 685.

## 8) Copaivabalsam.

Dieser Balsam (Baume de Copahu des französischen, Balsam Capivi oder Capivi des englischen Handels, Balsamum Copaivae der Pharmakopöen) stammt von mehreren südamerikanischen *Copaifera*-Arten. Die balsamliefernden Species sind bisher noch nicht genau ermittelt. Als sicher kann angenommen werden, dass der aus Venezuela stammende Maracaïbobalsam von *Copaifera Jacquinii* herrührt<sup>1)</sup>. Die Hauptmasse der Handelswaare soll von *C. Langsdorffii* abstammen, welcher Baum in Brasilien (Bahia, Ceara u. s. w.) massenhaft auftritt. Auch *C. coriacea* (Brasilien) und *C. guyanensis* (Guayana, Nordbrasilien) werden in verlässlichen Quellen als Stammpflanzen des Copaivabalsams bezeichnet. Hingegen ist es zweifelhaft, ob *C. rigida*, *oblongifolia*, *multijuga* und noch einige andere südamerikanische Species (s. oben p. 473) als Stammpflanzen dieses Balsams angesehen werden können.

Entstehung und Vorkommen in der Pflanze. Die Anwesenheit von Balsamgängen in der Rinde der *Copaifera*-Arten wurde zuerst

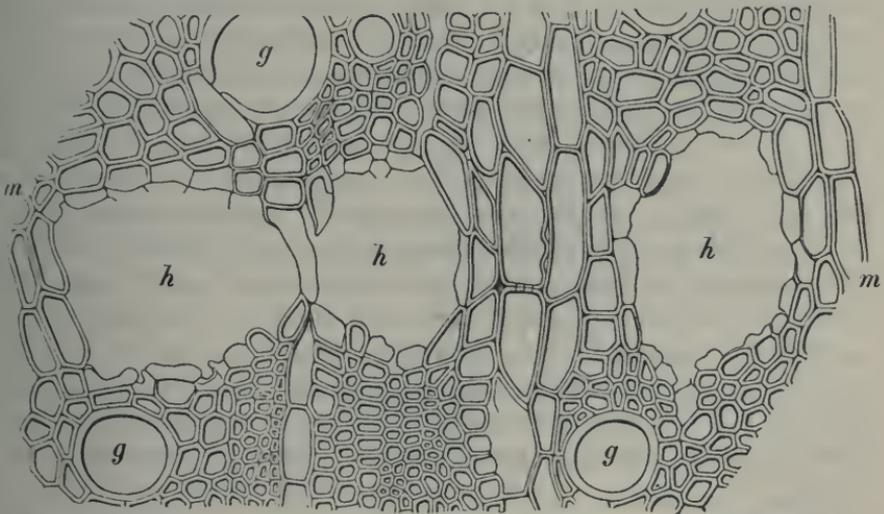


Fig. 56. Kleine lysigene Harzgänge (*h*) im Holze von *Copaifera Langsdorffii*. *m* Markstrahl. *g* Gefäss. (Nach Tschirch.)

von Berg constatirt, später hat Lanessan solche Gänge auch in der Peripherie des Markes der Stammpflanze aufgefunden. Der Balsam entsteht aber zweifellos im Holzkörper, und es hat bereits Herm. Karsten (1857) nachgewiesen, dass das Stammholz der balsamliefernden *Copaifera*-Arten von Balsamgängen durchzogen ist, welche Zollweite erreichen

1) Ernst, La Exposition nacional de Venezuela. Caracas 1886. p. 274.

können und den Stamm der ganzen Länge nach durchziehen<sup>1)</sup>. Nach den mikroskopischen Untersuchungen, welche Tschirch (1889) anstellte<sup>2)</sup>, sind diese Balsamgänge der *Copaifera*-Arten lysigener Natur (Fig. 56). Ihre Entstehung beginnt im Holzparenchym; die Harzmetamorphose ergreift aber später auch die Gefässe. Vereinzelt angelegte Balsamgänge werden durch Verharzung von Markstrahlen verbunden, woraus sich ihre oft enormen Querschnittsdimensionen erklären. Bei der Entstehung des Copaivabalsams geht die chemische Metamorphose der Zellhäute vom Zellinhalte aus und schreitet deshalb von innen nach aussen fort. Lange bleibt noch die Intercellularsubstanz, nämlich die äussersten Zelloberflächen, erhalten; endlich geht auch diese in Lösung über.

Gewinnung. Schon durch Martius und Schomburgk wurden wir mit der höchst einfachen Gewinnungsweise des Copaivabalsams bekannt. Nach ihren Angaben werden die Stämme bis ans Kernholz mit der Axt angehauen, worauf der Balsam schon nach wenigen Stunden pfundweise hervorquillt.

Neuere, von Cross herrührende, in Pará angestellte Beobachtungen bestätigen die älteren Angaben und erweitern dieselben durch folgende Details. In die hohen, bis sieben Fuss im Durchmesser haltenden Stämme wird mit der Axt eine »Kammer« eingehauen, welche durch das weisse, vier bis fünf Zoll dicke Splintholz in das röthlichbraune Kernholz hineinreicht. Die Grundfläche dieser Kammer hat einen Umfang von beiläufig einem Quadratfuss und ist nach vorn geneigt, damit der Balsam besser abfliessen könne. Mittels eines von Blättern umhüllten Rindenstückes wird der Balsam nach einem geräumigen Blechgefäss geleitet. Bald nach dem Anschnitt des Baumes stürzt der Balsam hervor und in kurzer Zeit beträgt die aus einer Kammer abfliessende Menge an 50 l. Das Hervorquellen des Balsams erfolgt ruckweise; nach kurzen Pausen giebt ein gurgelndes Geräusch, welches angeblich durch Platzen der Balsamgänge veranlasst wird, ein neuerliches Hervorbrechen der Flüssigkeit kund. Einzelne anscheinend ganz gesunde Bäume sind wenig ertragsfähig<sup>3)</sup>.

1) Botan. Zeitung. 1857. p. 316. Hier findet sich bereits eine Angabe von der enormen Menge des Balsams, welche der einzelne Baum liefert. Karsten sagt nämlich, dass aus einer einzigen Baumwunde gegen vierzig Flaschen Balsam hervorkommen.

2) Angewandte Pflanzenanatomie. I, p. 544.

3) Robert Cross, Report to the Under-Secretary of State for India. Acten des India Office. 1877. Botan. Jahresbericht. 1877. p. 835. Ueber die Ertragsmenge der Copaivabäume hat auch Engel (Zeitschrift der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. V. 1870) Mittheilungen gemacht. Ueber die Gewinnung des Copaivabalsams s. noch E. Aubert, Production du Copahu en Amazonas. Journ. de Pharm. et de Chimie. XII (1886), p. 309 ff., und Peckolt, Pharmaceut. Rundschau. 1892.

Die besseren Sorten des Copaivabalsams stammen aus Südamerika, geringere aus Westindien. Die grössten Mengen des südamerikanischen Copaivabalsams kommen aus den Häfen von Pará und Maranhao in den Handel und gelangen dorthin aus den Gebieten des Amazonas und Orinoco. Der Balsam von Maracaibo (im Staate Zulia in Venezuela) wird, neueren verlässlichen Angaben zufolge, bloss von dort ausgeführt, kommt aber eigentlich aus dem Innern von Venezuela. Ganz Venezuela producirt 61 000 kg Copaivabalsam im Jahre, davon werden jährlich 43 000 kg von Maracaibo ausgeführt<sup>1)</sup>.

Im Handel erscheint vorzugsweise dünnflüssiger Copaivabalsam; es giebt aber auch dickflüssige Sorten. Die dünnflüssigen Sorten sind im frischen Zustande hellgelb bis farblos, z. B. der aus Pará kommende Balsam, werden aber bei längerer Aufbewahrung dunkler, haben einen eigenthümlichen balsamischen Geruch und einen bitteren und scharfen Geschmack. Der dickflüssige Copaivabalsam ist goldgelb, erinnert im Geruche an Terpentin und schmeckt bitter und kratzend. Der Balsam von Maracaibo zeigt eine schwache Fluorescenz. Die Dichte des Copaivabalsams beträgt gewöhnlich 0,93—0,99. Der Copaivabalsam von Pará hat die geringste Dichte<sup>2)</sup>. Nach Pelletier<sup>3)</sup> scheidet sich am Boden eines Gefässes, in welchem dieser Balsam durch längere Zeit aufbewahrt wurde, eine Harzmasse ab, in welcher sechsseitige Tafeln und Prismen auftreten.

Der Copaivabalsam von Pará wird sowohl durch Weingeist als durch Ammoniak milchig getrübt. Die übrigen Sorten dieses Balsams lassen wohl stets, wengleich manche erst unter dem Mikroskop, nach Einwirkung der beiden Reagentien eine mehr oder minder ausgesprochene Trübung erkennen.

Alle Sorten von Copaivabalsam sind in Wasser so gut wie unlöslich. An siedendes Wasser giebt allerdings fast jede Sorte dieses Balsams einen Bitterstoff ab. Hingegen ist der Copaivabalsam vollständig löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Mit Magnesia und anderen alkoholischen Erden gemengt erhärtet er nach und nach.

Der Copaivabalsam stimmt im Lichtbrechungsvermögen mit den Stärkekörnchen der *Canna edulis* so nahe überein, dass dieselben, in die genannte Flüssigkeit eingelegt, verschwinden und erst bei starker Ablendung ihre Contouren in matten Linien erkennen lassen<sup>4)</sup>. Kar-

1) A. Ernst, l. c. p. 247.

2) Nach den genauen und umfassenden von Flückiger vorgenommenen Bestimmungen beträgt die Dichte des Copaivabalsams 0,935—0,998, schwankt aber in den extremsten Fällen zwischen 0,916 und 1,006.

3) Journ. de Pharmacie. VI, p. 315.

4) Wiesner, Gummi und Harze. p. 122.

toffelstärkekörnchen erscheinen im Copaivabalsam mit ziemlicher Deutlichkeit. Das Verhalten gegen *Canna*-Stärkekörnchen kann mit Vortheil benutzt werden, um die Echtheit des Copaivabalsams zu constatiren. Namentlich gelingt es leicht, Verfälschungen dieser Waare durch fette Oele mittels dieser Amylumsorte aufzudecken. Schon einige Procente von Ricinusöl<sup>1)</sup> im Copaivabalsam ändern dessen Lichtbrechungsvermögen so weit ab, dass selbst bei ganz schwacher Ablendung die *Canna*-Stärkekörnchen deutlich hervortreten.

Chemische Beschaffenheit des Copaivabalsams. Die Copaivabalsame<sup>2)</sup> sind Auflösungen von Harz in ätherischem Oel. Die Menge des letzteren beträgt je nach der Abstammung und dem Alter der Sorten 40—90 Proc.

Zur Gewinnung des Copaivabalsamöls<sup>3)</sup> wird hauptsächlich der Parábalsam benutzt, der von dünnflüssiger Beschaffenheit ist und die grösste Ausbente, ca. 60—90 Proc., an Oel liefert. Maracaïbobalsam hat eine dickere Consistenz und liefert ca. 40 Proc. Oel.

Copaivaöl aus Pará- oder Maracaïbobalsam ist eine farblose, gelbliche oder bläuliche Flüssigkeit, besitzt den charakteristischen pfefferartigen Geruch des Balsams und hat einen bitterlichen, kratzenden Geschmack. Specificisches Gewicht 0,900—0,910,  $\alpha_D = -7$  bis  $-35^\circ$ . Es siedet zwischen  $250$ — $275^\circ$  und wird von absolutem Alkohol völlig, von 90procentigem nicht vollständig aufgenommen.

Das nach dem Abdestilliren des ätherischen Oels zurückbleibende Harz ist in Alkohol, Benzol und Amylalkohol löslich. Der grösste Theil desselben, aus allen Sorten des Balsams erhalten, besteht aus amorphen Säuren. Hlasiwetz<sup>4)</sup> zählt diese Harze zu den Terpenharzen. — Brix<sup>5)</sup> hat aus Maracaïbobalsam zwei Hart- und ein Weichharz, sämmtlich amorph und von sauerem Charakter, isolirt.

Schweitzer<sup>6)</sup> gewann aus dem Copaivabalsam eine krystallisirte, bei  $116$ — $117^\circ$  schmelzende Substanz — die Copaivasäure, der nach H. Rose<sup>7)</sup> die Formel  $C_{10}H_{32}O_2$  zukommt; Oxycopaivasäure  $C_{20}H_{64}O_4$  wurde von Fehling<sup>8)</sup> in dem Absatz eines Parábalsams aufgefunden.

1) Der Brechungsexponent des Copaivabalsams beträgt gewöhnlich 1,540 und sinkt — nach umfassenden Untersuchungen zu urtheilen — nicht unter 1,508, während nach Brewster der Brechungsexponent des Ricinusöls 1,490 beträgt.

2) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. (1891.) p. 94.

3) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. Berlin 1899. p. 582.

4) Liebig's Annalen. CXLIII (1867), p. 342.

5) Monatshefte f. Chemie. II (1881), p. 515.

6) Poggendorf's Annalen. XVII (1829), p. 488; XXI (1834), p. 472.

7) Ebenda. XXXIII (1834), p. 36.

8) Liebig's Annalen. XL (1841), p. 410.

Strauss<sup>1)</sup> erhielt aus Maracaïbobalsam Metacopaïvasäure  $C_{22}H_{34}O_4$ , eine krystallisirte, bei  $205^\circ$  schmelzende Substanz.

Alle diese krystallisirten Harzsäuren schmecken bitter; es enthält aber der Copaïvabalsam ausserdem einen besonderen Bitterstoff.

Nach Tschirch<sup>2)</sup> zeigen nicht nur die Copaïvabalsamsorten unter sich, sondern auch die gleichen Namen tragenden chemische Unterschiede, was besonders beim Maracaïbobalsam beobachtet wurde. Der genannte Forscher hat aus Copaïvabalsamen nachstehende Säuren abgeschieden:

1. Aus Maracaïbobalsam eine bei  $89-90^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Metacopaïvasäure  $C_{14}H_{20}O_2$ , die verschieden von der Strauss'schen Verbindung ist und für welche letztere die Bezeichnung  $\alpha$ -Metacopaïvasäure vorgeschlagen wird.

2. Aus Parábalsam erhält man eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure I, die den Schmelzpunkt von ca.  $195^\circ$  zeigt und welche nicht identisch mit Fehling's Oxycolaïvasäure ist.

3. Aus demselben Balsam liess sich noch eine vorzüglich krystallisirende Säure IV abscheiden.

4. Maracaïbobalsam liefert eine sehr schön krystallisirende, der Illurinsäure ähnliche Harzsäure<sup>3)</sup>.

Verfälschungen. Copaïvabalsam wird ausser mit fetten Oelen s. oben p. 234) noch mit Terpentin, Colophonium, dem später zu betrachtenden Gurjunbalsam, mit Mineralölen, Paraffin und Vaseline verfälscht. Als Hauptverfälschungsmittel dient der Gurjunbalsam.

K. Dieterich<sup>4)</sup> hat die bisher gebräuchlichen Farbenreactionen und qualitativen Prüfungen behufs Werthbestimmung der Copaïvabalsame durch quantitative Methoden zu ersetzen versucht.

Nach Ermittlung der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl sowie des specifischen Gewichtes der Balsame kann man beurtheilen, ob dieselben alt, verharzt oder verfälscht sind.

Der Copaïvabalsam findet in der Lack- und Firnisfabrication, ferner zur Darstellung der Pauspapiere und in der Medicin Verwendung.

Geschichtliches. Der Copaïvabalsam ist als Heilmittel in Europa seit dem Anfange des siebzehnten Jahrhunderts bekannt, kam aber erst im achtzehnten Jahrhundert in allgemeinere medicinische Verwendung. Nachdem in Folge dessen grössere Quantitäten des Balsams nach Europa

1) Liebig's Annalen. CXLVIII (1865), p. 148.

2) Pharmaceutische Zeitung. 1899. Nr. 77. Vortrag, gehalten auf der Münchener Naturforscherversammlung 1899.

3) In der chemischen Literatur wird neuestens ein afrikanischer Copaïvabalsam besprochen. (S. hierüber: Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 584; Tschirch, Pharmaceutische Zeitung. 1899. Nr. 77.)

4) Helffenberger Annalen. 1897. p. 46—74.

gelangten und der Preis der Waare gesunken war, fand das in den Heimathländern längst zu häuslichem Gebrauche und gewerblich benutzte Product nach und nach Eingang in die Lack- und Firnisbereitung und schliesslich in die Papierfabrication.

### 9) Gurjunbalsam.

Diese dem Copaivabalsam nahestehende Waare ist auch als Gardschanbalsam, wood-oil, Holzöl bekannt und wird von den Pharmakopöen als Balsamum Dipterocarpi, B. Garjanæ oder B. Gurjunæ bezeichnet.

Es ist dies ein für Europa ganz moderner technischer Rohstoff und selbst als Medicinaldrogue gehört dieser Balsam zu den neueren Erwerbungen. Wenn derselbe auch in Indien und auf Java seit alter Zeit in gewerblicher Verwendung steht, so ist er in Europa doch erst durch Roxburgh<sup>1)</sup> näher bekannt geworden, gelangte aber erst viel später in den englischen Handel und ist erst seit etwa dreissig Jahren ein allgemein bekannter Handelsgegenstand.

Dieser Balsam stammt von mehreren südostasiatischen *Dipterocarpus*-Arten. Vornehmlich werden folgende Arten als Stammpflanzen des Gurjunbalsams genannt: *Dipterocarpus alatus* (Hinterindien), *angustifolius* (Hinterindien), *gracilis* (Java), *hispidus* (Ceylon), *zeylanicus* (Ceylon und Java), *incanus* (Java, desgleichen alle folgenden Arten), *litoralis*, *retusus*, *trinervis* und *turbinatus*<sup>2)</sup>.

In der regenlosen Zeit werden die Stämme der genannten Bäume angebohrt, worauf der Balsam massenhaft hervorquillt<sup>3)</sup>. Häufiger unterstützt man das Austreten des Balsams durch Einleitung eines Schwelungsprocesses, indem man die Stämme anschneidet und in der Nähe der Wundstelle am Boden ein Feuer anmacht<sup>4)</sup>. Jeder Baum giebt bei einmaligem Anschnitt bis 180 l Balsam.

Vom Copaivabalsam unterscheidet sich der Gurjunbalsam schon durch seinen dichroitischen Charakter: er ist grünlich im auffallenden, röthlichbraun im durchfallenden Lichte. Er fluorescirt mit grünlichem Lichte, was namentlich bei Verdünnung in Lösungsmitteln hervortritt. Gewöhnlich ist er trübe und erscheint nur in dünner Schicht klar. Nach Flückiger beträgt die Dichte des Gurjun 0,947—0,964, die des darin

1) Plants of the coast of Coromandel. III (1828).

2) S. hierüber Roxburgh, l. c. — Hanbury, Pharm. Journ. and Transact. XV. — Derselbe, Pharmacographia. (1879.) — Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. (1894.) p. 400.

3) So in Cochinchina. Rigal, Journ. de Pharmacie et de Chimie. X (1884).

4) Roxburgh, l. c. Die oft reproducirte Angabe, dass innerhalb einer weiten, in die Baumstämme eingebauenen Höhlung behufs Schwelung Feuer angemacht werde, scheint nicht richtig zu sein, ist jedenfalls nicht verbürgt.

enthaltenen ätherischen Oels 0,918. Er ist bitterer als Copaïvabalsam. Mit Wasser geschüttelt geht ein Bitterstoff in Lösung und die wässrige Flüssigkeit reagirt sauer. Engt man den wässrigen Auszug ein, so erhält man durch Gerbsäurelösung einen reichlichen weissen Niederschlag.

Gurjunbalsam mischt sich mit Chloroform und ätherischem Oel, ist hingegen in absolutem Alkohol nur theilweise löslich. Schon durch das Verhalten gegen Alkohol unterscheidet sich der Gurjunbalsam vom Copaïvabalsam.

Aehnlich wie Copaïvabalsam erhärtet auch der Gurjunbalsam mit alkalischen Erden.

Die Sorten des Gurjunbalsams sind dünn- bis dickflüssig und enthalten dementsprechend verschiedene Mengen von ätherischem Oel (45 bis 72 Proc.); sie sind durch ein sehr hohes Drehungsvermögen ausgezeichnet,  $\alpha_D = -35^\circ$  bis  $-130^\circ$ .

Gurjunbalsamöl siedet zwischen  $225-256^\circ$  und besteht aus einem Sesquiterpen  $C_{15}H_{21}$ <sup>1)</sup>. Werner erhielt aus dem Gurjunbalsam eine kleine Menge einer krystallinischen Säure, Gurjunsäure.

Flückiger gelang die Darstellung dieser Säure nicht. Tschirch<sup>2)</sup> gewann aus Gurjunbalsam eine sehr gut krystallisirende, von ihm Gurjuresinol genannte Säure, welche mit keiner der oben bei Copaïvabalsam erwähnten Säuren 4—4 identisch ist.

Der Gurjunbalsam wird in Europa so wie Copaïvabalsam technisch und medicinisch verwendet. Eine ausgedehnte Verwendung findet er in den Heimathländern als eine Art Lackanstrichmasse, welche in verschiedenem Grade verdickt, auch mit Farben innig gemengt, benutzt wird<sup>3)</sup>. Sehr stark wird der Gurjunbalsam zur Verfälschung von ätherischen Oelen verwendet.

## 10) Die Harze der Elemigruppe.

Man versteht unter Elemi (Elemiharz, Elemi des englischen und französischen Handels, Resina Elemi der Pharmakopöen) die an ätherischen Oelen mehr oder minder reichen Harze der Bursaceen.

Nach der Consistenz theilt man sie in balsamische, weiche und starre Elemisorten ein. Die balsamischen Elemi sind grünlich, die weichen gelblich, die starren gelb bis weiss. Anfänglich stets terpentinartig, gehen

1) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. Berlin 1899. p. 660.

2) Pharmaceutische Zeitung. 1899. Nr. 77.

3) Dem Gurjunbalsam verwandt ist das auf Borneo dargestellte Sindoröl und wohl auch der von G. Haussner beschriebene, auf Sumatra von einer Dipterocarpeen herrührende »Minjak-Lagam« (Archiv der Pharmacie. 1883). Auch der von der Caesalpinie *Hardwickia pinnata* in Canara und Travancore gewonnene, gleichfalls dichroitische Balsam scheint dem Gurjunbalsam nahe zu stehen (Vogl, l. c. p. 459).

sie nach längerer Aufbewahrung durch Abgabe von ätherischem Oel alle in die starre Form über.

Nach der Abstammung lassen sich folgende Elemisorten unterscheiden:

1. Manila-Elemi kommt von Luzon und anderen Philippinischen Inseln, reichlich von Bantangas auf Luzon, südlich von Manila. Die Abstammung ist unsicher. Der Baum *Arbol a brea* wird häufig als Stammpflanze bezeichnet. Aber dieser Baum ist botanisch nicht fixirt, indem unter *Arbol a brea* verschiedene Burseraceen (*Icica* und *Canarium*) verstanden werden. Die Stammpflanze soll die von Blanco beschriebene *Icica Abilo* sein<sup>1)</sup>. Es wird auch häufig eine *Canarium*-Art als Stammpflanze des Manila-Elemi bezeichnet<sup>2)</sup>.

Das Manila-Elemi ist weich, klebend, trübe, gelblich oder grünlich. Nach längerer Aufbewahrung erstarrt es zu einer lichtbräunlichen Masse, welche sehr reich an krystallinischer Substanz ist. Aber auch im weichen Harz sind schon reichlich Krystalle zu finden. Der Geruch ist fenchelartig, der Geschmack gewürzhaft, etwas bitter. Dieses Harz ist nicht selten mit Pflanzentheilen (Holz, Rinde) verunreinigt, auch mit Russtheilchen, welche von dem bei der Gewinnung angewendeten Schwelungsprocesse herrühren. Im Wiener Handel ist derzeit Manila-Elemi der einzige Repräsentant dieser Harzgruppe.

2. Elemi von Yucatan und Mexico. Angeblich von *Amprís Plumieri* herrührend<sup>3)</sup>. Jüngere Stücke grünlichgelb, alte kreidig; weicher stark als das folgende riechend.

3. Elemi von Rio. Stammt von *Icica Icicariba*. Fest; selbst lange gelagerte Stücke noch grünlichgelb. Riecht ziemlich stark, zugleich an Terpentin und Fenchel erinnernd. Nach Vogl (l. c.) kommt diese Elemisorte nicht mehr im europäischen Handel vor.

4. Elemi von Guayana. Stammt von *Icica viridiflora*. Hauptmasse weisslich, innen von grünlichen Bändern durchzogen, aussen schwärzlich angeflogen. Die weissliche Substanz erscheint schon dem freien Auge parallelfaserig. Die Fasern erweisen sich unter dem Mikroskop als nadelförmige Krystalle.

5. Elemi von Ocumé. Wird in Gabon gesammelt und stammt von einer nicht genau bestimmten *Bursera*-Art. Stimmt in allen Eigen-

1) Flora de Filipinas. Manila 1845. S. auch Bot. Jahresber. 1870. p. 217.

2) Eine Zusammenstellung aller bisherigen Versuche, das Manila-Elemi auf seine botanische Provenienz zurückzuführen, hat Vogl (Commentar zur österr. Pharmakopöe. 1892. p. 447) unternommen. Trimen, welchen ich während meines Aufenthaltes auf Ceylon in Peradenia besuchte (1893), bezeichnete mir *Canarium commune* als Stammpflanze des Manila-Elemi.

3) Berg, Pharmaceut. Waarenkunde. p. 572.

schaften mit dem zuletzt genannten Harz überein. Es bildet kleine, mit schwärzlichen Anflügen versehene Brocken. Keines der Elemiharze ist so unrein und so reichlich mit Pflanzenresten (Blatt- und Rindenstücken) durchsetzt als dieses.

6. Das Gomartharz wird auf Martinique und Guadeloupe von *Bursera gummifera* gewonnen. Es bildet grosse, aussen weissliche Stücke von geschichtetem Bau. Die innerste Masse ist grünlich oder gelblich. Die weisse Partie dieses Harzes erscheint schon dem freien Auge krystallinisch. Die Krystalle liegen senkrecht auf den Schichtengrenzen. In der grünlichen, noch etwas weichen Grundmasse lassen sich mikroskopisch grosse Krystalle nachweisen. Das Gomartharz riecht terpenartig, frisch aufgebrochen oder erwärmt kümmelartig<sup>1)</sup>.

Die festen Elemiharze sind durch Reichthum an krystallisirter Substanz ausgezeichnet. In den balsamischen Sorten lassen sich meist nur kleine Mengen von Krystallen nachweisen. Je weiter der Erstarrungsprocess der Burseraceenharze vorwärts schreitet, desto reichlicher treten sie auf. Es ist bemerkenswerth, dass man in den meisten Elemisorten selbst in sehr krystallreichen Splintern direct im Mikroskop dieses morphologische Verhältniss nicht nachweisen kann. Der Grund hiervon liegt in dem Umstande, dass die amorphe Grundsubstanz, in welcher die Krystalle eingebettet sind, im Brechungscoefficienten mit dieser sehr genau übereinstimmt, so dass es nicht zu einer optischen Differenzirung kommt. Behandelt man aber einen Splitter von Elemiharz auf dem Objectträger des Mikroskopes mit Weingeist, so löst sich die amorphe Grundmasse auf und es bleibt eine Unmasse von nadelförmigen oder prismatischen Krystallen zurück (Fig. 57). Im Polarisationsmikroskop sind begreiflicher Weise die Krystalle des Elemiharzes ohne alle Vorbehandlung leicht aufzufinden.

Alle festen Elemiharze sind durch eine sehr geringe Härte und durch Geschmeidigkeit ausgezeichnet. Ihre Härte ist nämlich noch geringer als die des Colophonium. Sie lassen sich mit dem Messer wie Speckstein

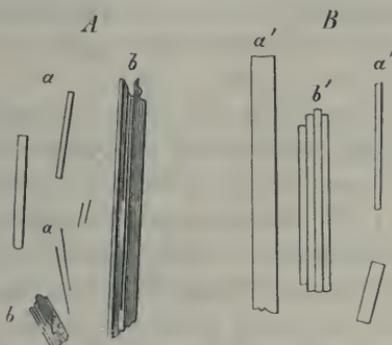


Fig. 57. Vergr. 300. A Krystalle (a) und Krystallgruppen (b) aus Elemi, nach Behandlung des Harzes mit Weingeist. B Krystalle (a') und Krystallgruppen (b') aus Gomartharz, nach Behandlung des Harzes mit Weingeist.

Alle festen Elemiharze sind durch eine sehr geringe Härte und durch Geschmeidigkeit ausgezeichnet. Ihre Härte ist nämlich noch geringer als die des Colophonium. Sie lassen sich mit dem Messer wie Speckstein

1) Ueber Elemiarten und deren Abstammung s. Hanbury und Flückiger, Pharmacographia, und Symes, Notes on Brazilian Drugs. Yearbook of Pharm. 1882. Auf einige in die Gruppe der Elemiharze gehörige, im Handel aber noch nicht erscheinende Producte ist oben (p. 476) hingewiesen worden.

schaben, eine Eigenthümlichkeit, die sie wohl kaum mit einem anderen Harze gemein haben. Der Geruch ist stets terpeninartig und erinnert je nach der Sorte noch zudem an Fenchel, Anis, Kümmel, Macis oder Citronen. Der Geschmack ist aromatisch, bitter und dabei etwas erwärmend. Nach Brisson beträgt die Dichte des Elemi 1,048, nach Pfaff 1,083. Die Unterschiede in der Dichte sind gewiss nicht nur in der Verschiedenheit der Sorten, sondern wohl auch im Grade der Erstarrung zu suchen.

Das Elemiharz erweicht nach Schrötter<sup>1)</sup> bei 80° C. und schmilzt bei 120° C. In Chloroform ist Elemi schon in der Kälte, in Weingeist erst in der Wärme löslich. Nach Mauch<sup>2)</sup> löst sich ein Theil Elemi in zehn Theilen 80 procentigen Chloralhydrats zu einer trüben Flüssigkeit auf.

Chemische Beschaffenheit. Manila-Elemi enthält bis ca. 30 Proc. ätherisches Oel, welches eine farblose oder hellgelbe Flüssigkeit von ausgesprochenem Phellandrengeruch darstellt. (Specifisches Gewicht 0,87 bis 0,94,  $\alpha_D = +44^\circ 3'$ .)

Der unter 175° siedende Theil enthält nach Wallach<sup>3)</sup> d-Phellandren  $C_{10}H_{16}$ , die Fraction zwischen 175—180° ca. 10 Proc. Dipenten  $C_{10}H_{16}$ . In dem von 279—280° übergehenden Antheile wurde von Schimmel & Co.<sup>4)</sup> ein inactives Oel aufgefunden, welches das specifische Gewicht 1,043 besitzt. Neben diesen Stoffen enthält das Oel noch Polyterpene und sauerstoffhaltige Producte, darunter einen krystallisirten Körper, der zum Amyrin in Beziehung stehen dürfte<sup>5)</sup>.

Der Hauptbestandtheil des Elemi ist ein amorphes Harz (50—60 Proc.), das in Weingeist reichlich löslich ist und theilweise saueren, theilweise alkoholischen (?) Charakter besitzt, dessen Zusammensetzung aber noch nicht ermittelt ist.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Theil des Elemiharzes ist von vielen Forschern untersucht worden. Baup, Flückiger, Buri und Hesse bezeichnen denselben als Amyrin.

Vesterberg<sup>6)</sup> fand, dass Manila-Elemi mit Alkohol angerührt unter dem Mikroskop zahllose prismatische Krystalle von Amyrin nebst Krystallen von Elemisäure erkennen lässt.

Amyrin ist ein Gemenge von zwei verschiedenen Alkoholen, welche

1) Poggendorff's Annalen. Bd. LIX, p. 68.

2) l. c. p. 67.

3) Liebig's Annalen. CCXLVI (1888), p. 233; CCLII (1889), p. 102.

4) Bericht von Schimmel & Co. October 1896. p. 95.

5) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. Berlin 1899. p. 643.

6) Berliner Berichte. XX (1887), p. 4242; XXIII (1890), p. 3486.

im Wege ihrer Acetylderivate getrennt werden können. Durch Verseifung letzterer erhält man zwei Verbindungen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, welche genannten Körper isomer sind und die Zusammensetzung  $C_{30}H_{49}OH$  besitzen.

Vesterberg gewann aus dem Elemiharz ca. 16,5 Proc. Amyringemenge (davon  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$   $\alpha$ -, das übrige  $\beta$ -Amyrin). Der Totalgehalt von Amyrin im Harz dürfte 20—25 Proc. betragen.

$\alpha$ -Amyrin  $C_{30}H_{49}OH$  ist rechtsdrehend, bildet lange feine Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Weingeist und Ligroin schwer löslich sind und den Schmelzpunkt  $180—184,5^{\circ}$  besitzen.

$\beta$ -Amyrin ist ebenfalls rechtsdrehend, gleicht sonst auch dem  $\alpha$ -Amyrin und schmilzt bei  $193—194^{\circ}$ .

Mit Phosphorpentachlorid erhitzt gehen die Amyrine in rechtsdrehende Kohlenwasserstoffe, die Amyrilene  $C_{30}H_{48}$  über, durch deren Oxydation mit Chromsäure Ketone (Aldehyde?) ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyron) entstehen, welche Substanzen nach Vesterberg<sup>1)</sup> gut krystallisirte Körper darstellen.

Den Amyrinen verwandte Alkohole kommen im Pflanzenkörper recht häufig vor. Erstere sind wahrscheinlich mit Cholesterin verwandt, denn mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure geben sie eine Farbenreaction, die der Cholesterinreaction Salkowsky's gleicht.

Die Amyrilene dürften der Classe der Triterpene angehören, da sie das dreifache Molekulargewicht der gewöhnlichen Terpene  $C_{10}H_{16}$  besitzen.

Baup isolirte aus dem Wasser, welches bei der Elemidestillation zurückblieb, Krystalle von moosähnlichem Aussehen, die er Bryoïdin und Breïdin nannte. Flückiger<sup>2)</sup> gelang es nicht, letztere Verbindung zu erhalten, wohl aber das Bryoïdin, das die Formel  $C_{20}H_{35}O_3$  besitzt und bei  $133,5^{\circ}$  schmilzt.

In den alkoholischen Mutterlaugen des Amyrins wurde von Buri<sup>3)</sup> eine geringe Quantität einer Säure — die Elemisäure  $C_{35}H_{56}O_4$  — aufgefunden, welche Verbindung glänzende, linksdrehende Krystalle darstellt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und bei  $215^{\circ}$  schmelzen.

Das Elemiharz enthält noch einen Bitterstoff<sup>4)</sup>, welcher sich aus den wässerigen Mutterlaugen, aus denen das Bryoïdin gewonnen wurde, als schmierige Masse abscheidet.

1) Berliner Berichte. XXIV (1894), p. 3836.

2) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. p. 87.

3) Jahresberichte. 1878. p. 983.

4) Bonastre, Journ. de Pharm. X (1824), p. 499.

Mit der Analyse des Elemi hat sich K. Dieterich<sup>1)</sup> eingehend beschäftigt.

Im Harz von *Icica heptaphylla* Aubl., auch Hyawagummi oder Conimaharz genannt, welches den Elemiharzen beizuzählen ist, finden sich geringe Mengen eines gelben ätherischen Oels<sup>2)</sup>, das beim Destilliren zwischen 260—270° übergeht. Die höchstsiedenden Theile haben eine bläulichgrüne Farbe.

Stenhouse und Groves<sup>3)</sup> isolirten daraus einen zu den Sesquiterpenen gehörenden Kohlenwasserstoff, Conimen C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (Siedepunkt 264°).

Aus der alkoholischen Lösung des Conimaharzes lässt sich das Icacin<sup>4)</sup> C<sub>46</sub>H<sub>76</sub>O oder C<sub>47</sub>H<sub>78</sub>O in sehr schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 475° gewinnen.

In seinen Eigenschaften steht das Icacin dem Amyrin sehr nahe.

Die Elemiharze werden in der Firniss- und Lackbereitung, besonders zur Erzeugung von Spirituslacken verwendet, häufig nur als Zusätze, um den Firnissen und Lacken die Sprödigkeit zu benehmen, ferner zu Filzarbeiten und in der Medicin, neuestens als Zusatz zu lithographischer Umdruckfarbe.

Geschichtliches. Die Entdeckung der neuen Welt hatte die Einführung zahlreicher neuer Naturproducte zur Folge, darunter auch Elemi. Es scheint, dass das amerikanische Elemi erst auf die Elemiarten der alten Welt geführt hat. Seit Anfang dieses Jahrhunderts sind in Europa allenthalben die südamerikanischen Sorten durch das Manila-Elemi verdrängt worden.

## 11) Mastix.

Die lange bekannte Stammpflanze dieses Harzes, *Pistacia lentiscus*, ist über die südeuropäischen und nordafrikanischen Küsten verbreitet. Dennoch kommt aller Mastix — und seit alter Zeit — bloss aus den Mastixgebieten von Chios, welche im südlichen und südwestlichen Theile dieser in türkischem Besitz befindlichen Insel gelegen sind. In der Umgebung von etwa zwanzig Dörfern (Mastixdörfern, Mastichochochia)<sup>5)</sup> wird eine baumartige, mit verhältnissmässig breiten Blättern versehene Varietät der *Pistacia lentiscus* (*P. l. var. γ Chiu DC.*) cultivirt, und

1) Ueber Elemi und verwandte Harze incl. Protium- (Almissega-) Elemi. (Pharmaceutische Zeitung. 4899. Nr. 77.) Vortrag, gehalten von K. Dieterich auf der Münchener Naturforscherversammlung 4899.

2) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 4899. p. 644.

3) Liebig's Annalen. CLXXX (4876), p. 253.

4) Hesse, Ebenda. CXCH (4878), p. 481.

5) Pauli, Die Insel Chios. Geogr. Ges. Hamburg 4883.

diese ist es, welche nicht nur des reichlichen Ertrags, sondern auch des ausgezeichneten Mastix halber ausschliesslich ausgebeutet wird. Diese Form, auf Chios mit dem Namen Schinos bezeichnet, war Duhamel bereits bekannt<sup>1)</sup>. Die gewöhnliche Form giebt kein brauchbares Harz; sie kommt auch auf Chios vor.

Die ersten Untersuchungen über das Vorkommen und über die Entstehung des Harzes in den Geweben der *Pistacia lentiscus* verdanken wir Unger<sup>2)</sup>. Aus seinen Beobachtungen geht hervor, dass sich das Harz in besonderen Harzgängen der Innenrinde bildet (Fig. 58). Diese Harzgänge liegen in der Innenrinde, nach aussen durch Bastbündel geschützt, welche

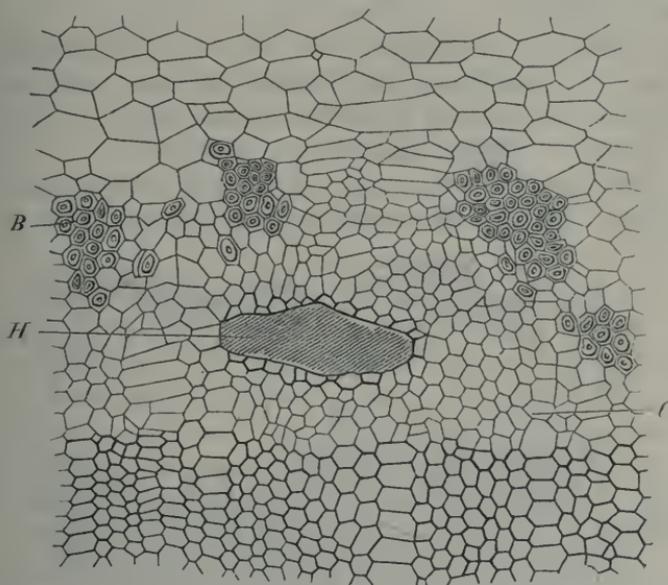


Fig. 58. Vergr. 170. Harzführendes Rindengewebe aus der Mastixpistacie.  
H Harzgang. B Bastbündel. C Cambium. (Nach Unger.)

von Parenchym und schliesslich von Periderm bedeckt sind. In Lücken, welche die dichten, wellenförmig verlaufenden Bastzonen freilassen, liegen die Harzgänge, welche hier nichts anderes sind als weite Interzellularräume, in denen sich keine Spur von Zellgewebsresten nachweisen lässt. Selbst in ganz jungen Stämmen erkennt man diese Harzgänge als weite, scharf gegen das benachbarte Gewebe abgegrenzte Lücken, in deren Harzsaft von Gewebsresten nichts zu entdecken ist. Der genannte

1) Beckmann, Waarenkunde. Göttingen 1793. p. 379, woselbst bereits ausführlich über Mastix berichtet wird.

2) Die Insel Cypern. Von Unger und Kotschy. p. 421 ff.

Forscher zieht daraus den gewiss vollkommen berechtigten Schluss, dass das Harz der *Pistacia lentiscus* nicht durch chemische Metamorphose aus Zellwänden hervorgeht, sondern im Innern der Zellen — wie neuere Untersuchungen lehren, der Secretionszellen, welche den Harzgang begrenzen — entsteht und in den Harzgang secernirt wird. Die Harzgänge, welche in der Rinde des Mastixbaumes vorkommen, sind somit schizogener Natur, was neuere entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen auch bestätigt haben<sup>1)</sup>. Durch Abfall von Borkenschuppen rücken die den Harzsaft führenden Intercellulargänge so sehr nach aussen, dass eine geringe Verletzung genügt, um das Harz zum Ausfluss zu bringen. Der Harzgehalt des Mastixbaumes ist auf die Rinde beschränkt. Nach Unger ist das Holz harzfrei.

Die anatomischen Verhältnisse der Rinde des Mastixbaumes, wie dieselben soeben nach Unger geschildert wurden, beziehen sich auf junge Aeste, deren Holz- und Rindennasse zusammen, wie sich Unger ausdrückt, etwa die Dicke eines Federkiels besitzen.

Die Rinde des Stammes wurde später von Möller<sup>2)</sup> eingehend studirt. Die Rinde eines schenkeldicken Stammes hat eine Dicke von 4 mm

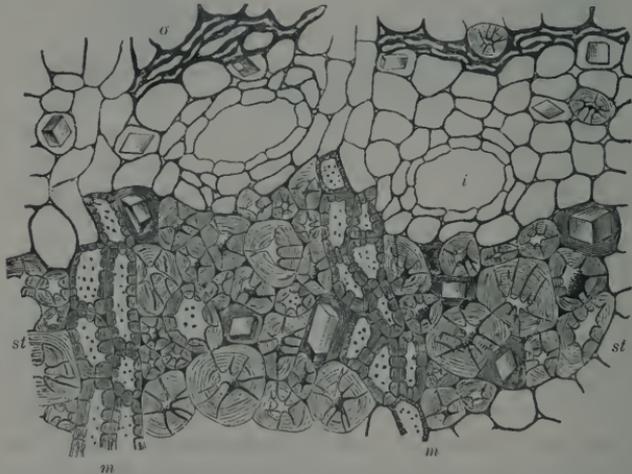


Fig. 59. Vergr. 300. Querschnitt durch die Innenrinde eines älteren (schenkeldicken) Stammes von *Pistacia lentiscus*. *st* Steinzellenplatten mit eingelagerten Krystallzellen. *m* Markstrahlen, zum Theil sklerotisch. Im Siebtheile des Gefässbündels zwei Secretträume *i* (Mastixgänge) und geschrumpfte Siebröhrenstränge  $\sigma$ . (Nach J. Möller.)

und ist von schülferigen, flachen, etwa millimeterdicken, unregelmässigen Borkenschuppen bedeckt. An das Periderm schliesst sich ein Phelloderm

1) Ueber die Entstehung des Mastixharzes s. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. I, p. 497. Ueber die anatomischen Verhältnisse des Stammes der *Pistacia lentiscus* s. Möller, Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882. p. 345.

2) l. c. p. 346 ff.

an, welches gleich dem ersteren aus etwa 10—12 Zellreihen besteht. Die Hauptmasse des Phelloderms ist gleichmässig sklerosirt. Im Phloëm fehlen die Bastfasern gänzlich. Die schon mit freiem Auge sichtbaren hellen Punkte sind Sklerenchymgruppen und bestehen aus verschieden gestalteten, isodiametrischen oder stäbchenförmigen, sehr stark verdickten Elementen. Die in den Sklerenchymmassen gelegenen Krystallzellen werden gleichfalls sklerotisch, die schizogenen Harzgänge bleiben aber von einer doppelten bis dreifachen Zone dünnwandigen Parenchyms umgeben. Der Inhalt der Krystallzellen besteht aus oxalsaurem Kalk, welcher gewöhnlich in Form von Einzelkrystallen, seltener in Drusenform auftritt. Die Harzgänge haben einen Durchmesser von 0,2 mm und führen einen blassgelben Inhalt, welcher an dem von Möller untersuchten, wahrscheinlich trockenen Material feinkörnig erschien. Die Siebröhren sind zu dünnen tangentialen Strängen geschrumpft (Fig. 59).

In kleinen Mengen fließt der Mastix freiwillig aus und erhärtet in Tropfenform an den Zweigen. Um grössere Mengen zu erhalten, müssen die Bäume angeritzt werden. Es werden in die Rinde der Bäume vom Grund an bis zu den Aesten zahlreiche neben einander stehende Längseinschnitte oder, was mit Rücksicht auf die Orientirung der Harzgänge noch rationeller scheint, kreuzweise<sup>1)</sup> angebrachte Schnitte mittels Messer gemacht, aus welchen alsbald der Harzsaft in grosser Menge ausströmt, zum Theil an den Wunden erhärtet, zum Theil auf den Boden fällt und zu Körnern erstarrt. Man hat früher den Boden, auf welchem die Bäume stehen, mit Wasser angenässt und später festgestampft, um ein von Erde möglichst freies Harz aufsammeln zu können<sup>2)</sup>. Gegenwärtig legt man, um eine noch reinere Waare zu erhalten, Steinplatten auf den Boden unter die Bäume. Wie eine unten zu erwähnende Besonderheit der Mastixkörner lehrt, fallen viele Harztropfen auf wahrscheinlich abgelöste, am Boden liegende Blätter des Mastixbaumes. Nach 2—3 Wochen ist das Harz so weit erstarrt, dass es gesammelt werden kann. Den besten Mastix nimmt man von den Zweigen ab und sammelt ihn in mit Papier oder Baumwollenzeug ausgelegte Körbchen. Die von den Steinplatten aufgelesenen Harzkörner geben eine zweite, die zwischen den Steinen auf der Erde liegenden Stücke bilden die dritte, am wenigsten reine, geringste Mastixsorte. Das Sammeln beginnt Mitte Juni und wird durch zwei Monate betrieben. Jeder Baum liefert 4—5 kg Mastix<sup>3)</sup>.

Die Körner des Mastix haben eine längliche oder rundliche Gestalt, einen Durchmesser von 0,5—2 cm, eine gelbliche oder grünliche, nach

1) Vogl, l. c. p. 446.

2) Beckmann, l. c. p. 580.

3) Heldreich, Die Nutzpflanzen Griechenlands. Athen 1862. p. 60. Vgl. auch Pasqua, Bull. della R. Soc. d' Orticolt. Firenze. VI (1884), p. 49.

Flückiger's Vermuthung von Chlorophyll herrührende Färbung<sup>1)</sup> und einen eigenthümlichen, an gelbe Rübe erinnernden Geruch und Geschmack. Der Geruch des Mastix mahnt auch an jenen des Galbanumharzes. Einzelne Körner sind goldgelb und zeigen stellenweise eine Neigung ins Pfirsichblüthenrothe. Die Körner sind stets mehr oder minder trübe und aussen wie bestäubt. Diese Oberflächenbeschaffenheit wird nicht etwa durch gegenseitiges Abreiben der Stücke hervorgerufen, sondern

beruht auf der Bildung einer Oberflächenschicht, welche theils durch Erstarrung der ursprünglich halbflüssigen Harzmasse, theils durch Zusammenziehung des erstarrten Harzes gebildet wird (s. oben p. 134 ff.). — An manchen abgeflachten Körnern sieht man den Abdruck einer durch scharf hervortretende Cuticula ausgezeichneten Oberhaut (Fig. 61 und 62). Durch vergleichende Untersuchung finde ich, dass dieser Abdruck von der oberen Oberhaut des Blattes der *Pistacia lentiscus* var. *Chia* herrührt (Fig. 60). Bemerkenswerth ist es, dass die Cuticula im Abdrucke mit weitaus grösserer Schärfe als

an der Oberhaut des lebenden Blattes hervortritt. Das Vorhandensein dieses Abdruckes beweist, dass Harztropfen des Mastixbaumes auf Blättern

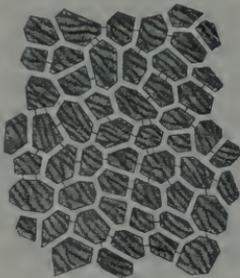


Fig. 60. Vergr. 150. Oberhaut vom Blatte der *Pistacia lentiscus*. Oberseite.

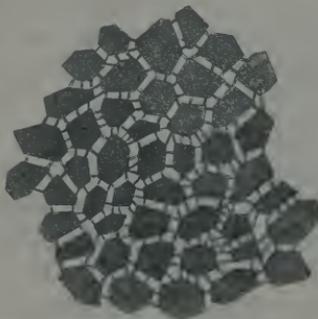


Fig. 61. Vergr. 200. Abdruck der oberen Oberhaut des Blattes von *Pistacia lentiscus* auf einem Mastixkorn. Tiefe Einstellung.

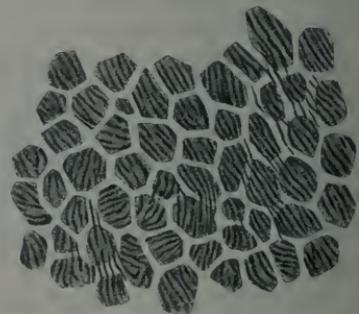


Fig. 62. Vergr. 200. Abdruck der oberen Oberhaut des Blattes von *Pistacia lent.* auf einem Mastixkorn. Hohe Einstellung.

desselben erstarren. Wahrscheinlich liegen die Blätter, auf welchen die Harztropfen erstarren, am Boden, unterhalb der Laubkrone, ob zufällig

4) Wie ich finde, so zeigt die weingeistige Lösung von grünlichen Mastixkörnern weder Fluorescenz noch das charakteristische Absorptionsspectrum des Chlorophylls, so dass die grünliche Farbe des Mastix nicht von Chlorophyll, sondern, wie bei zahlreichen andern Harzen (gewisse Sorten von Copal, Bernstein u. s. w.), von einer vom Chlorophyll verschiedenen grünen Substanz herrührt.

oder um zu verhindern, dass die Harztropfen auf der Erde erstarren, was zu starker Verunreinigung des Sammelproductes führen würde, bleibt einstweilen dahingestellt.

In der Härte steht der Mastix zwischen Dammar und Sandarak. Nach Pfaff beträgt die Dichte des Mastix 1,04, nach Schrötter und Brisson 1,07<sup>1)</sup>. Die frische Bruchfläche dieses Harzes ist muschelrig und glasglänzend. Beim Kauen bildet er eine teigige Masse. In warmem Aceton ist Mastix vollkommen löslich, die Lösung dreht nach rechts (Flückiger). In Alkohol ist Mastix nur theilweise, in Aether, Chloroform und Chloralhydrat vollkommen löslich<sup>2)</sup>. — Nach Johnston<sup>3)</sup> schmilzt der Mastix bei 100° C.; nach Schrötter<sup>4)</sup> erweicht er bei 80° und schmilzt unter beginnender Zersetzung zwischen 105—120° C.

Nach Henkel<sup>5)</sup> kommt von Afghanistan und Beludschistan eine geringe Mastixsorte von Bombay aus auf den Londoner Markt, welche von *Pistacia Khinjuk* und *P. cabulica* abstammt. Die besten Sorten dieses Bombaymastix sehen wie echter Mastix aus und lösen sich gleichfalls in warmem Aceton; die Lösung dreht gleich der Lösung des echten Mastix nach rechts. Dieser Mastix wird in Indien benutzt und heisst daselbst »Mustagirumi«. In Nordafrika wird auch das mastixähnliche Harz der *Pistacia Terebinthus* var. *atlantica* gesammelt und wie echter Mastix als Kauharz verwendet. — Farbloser Mastix gilt als die beste, stark gelb gefärbter als geringste Sorte. Geschätzt ist auch der grüne Mastix. Eine charakteristische Verfälschung des Mastix wurde von mir im Wiener Handel beobachtet; es war dies nämlich ein »grüner Mastix«, welcher durch Färbung von stark gelbem Mastix mittels Indigolösung erhalten wurde. Das Gelb des Mastix mischte sich mit dem Blau zu einem schön aussehenden Grün, wie ich es in dieser Intensität niemals an echtem Mastix bemerkte.

Chemische Beschaffenheit. Hlasiwetz<sup>6)</sup> zählt Mastix mit den Coniferenharzen zu den Terpenabkömmlingen. Der grösste Theil des Mastix löst sich in Weingeist (0,830 spezifisches Gewicht) und besitzt saure Eigenschaften, während der in Alkohol unlösliche Rückstand indifferenten Natur ist.

Warmes Aceton und Aether lösen das Harz vollständig, reichliche Mengen desselben werden von Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Terpentinöl und Nelkenöl aufgenommen.

1) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch u. s. w. IV, 2, p. 1826.

2) Mauch, l. c. p. 63.

3) Phil. Trans. 1839. p. 432.

4) Poggendorff's Annalen. Bd. LIX, p. 68.

5) Henkel, Die Naturproducte und Industrierzeugnisse im Welthandel. Erlangen 1868.

6) Liebig's Annalen. CXLIII (1867), p. 342.

Mastix giebt bei der Destillation 1—2 Proc. ätherisches Oel<sup>1)</sup>, das eine farblose, kräftig balsamisch<sup>2)</sup> riechende Flüssigkeit ist und als Hauptbestandtheil d-Pinen enthalten dürfte. Der Siedepunkt des Oels ist bei 155—160°, das spezifische Gewicht beträgt 0,858—0,868;  $\alpha_D = +22$  bis  $+28^\circ$ .

Johnston<sup>3)</sup> unterschied  $\alpha$ -Harz 80—90 Proc. (Mastixsäure  $C_{20}H_{32}O_2$ ), in kaltem Weingeist löslich, und  $\beta$ -Harz 10—20 Proc. (Masticin  $C_{20}H_{32}O$ ), in kaltem Weingeist unlöslich.

E. Reichardt<sup>4)</sup> hat altes und neues Mastixharz, welche in ihren Eigenschaften von einander abweichen, mit Benzin behandelt. Dieses Lösungsmittel nimmt von beiden Harzen Substanzen auf, welche bei der Elementaranalyse fast gleiche Zahlen gaben, die auf die Formel  $C_{10}H_{16}O$  hinweisen. Die in Benzin unlöslichen Fractionen zeigen verschiedene Zusammensetzung.

Sobald der in Benzin lösliche Theil des Harzes eingetrocknet längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, wird er rissig und spröde, und bei dessen Behandlung mit Benzin hinterbleibt in sehr verschiedener Menge, je nach der Dauer und Stärke der Oxydation, wieder der in Benzin unlösliche Theil.

Nach Reichardt lassen sich diese beiden Modificationen des Mastixharzes auf die oxydirende Wirkung der Luft zurückführen.

Wenn Mastix mit viel Wasser ausgekocht wird, so erhält man eine bittere, sauer reagirende Flüssigkeit, die durch Gerbsäurelösung stark getrübt wird. —

Der echte Chios-Mastix kommt über Triest, Marseille und London in den europäischen Handel und wird medicinisch, als Räuchermitel, ferner in der Lack- und Firnis fabrication verwendet. Auch dient er zur Erzeugung von Kitten (Mastixkitt). Unter anderem wird der Mastix stark zur Herstellung von Firnis für Holzvergoldung und in neuester Zeit als Zusatz zu photographischem Negativlack und als Decklack bei der Zinkätzung von Autotypen im Reproductionsverfahren benutzt. Die geringen Sorten dienen im Orient zur Herstellung eines alkoholischen Getränkes (Mastiki, Raky). Mastix ist ein seit Alters her bekanntes Kaurharz<sup>5)</sup>. Die jährliche Mastixproduction beläuft sich auf durchschnittlich 125 000 kg.

1) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. p. 650.

2) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, p. 64.

3) Philosophical Transactions of the Society of London. 1839, p. 120.

4) Archiv d. Pharmacie. XXVI (1888), p. 154—163; auch in den Berliner Berichten. XXI (1888), Ref., p. 304.

5) In Griechenland werden ausser Mastix noch andere Harze gekaut, ja selbst das bassorinreiche Gummi von *Atractylis gummifera* (s. oben p. 181), welches nach

Historisches. Mastix ist, wie die Schriften des Theophrast, Dioscorides und Plinius lehren, den alten Griechen und Römern bekannt gewesen. Eine grosse Bedeutung hatte er als werthvolles Handelsproduct (Medicinalwaare) im Mittelalter <sup>1)</sup>. Technisch ist er erst in diesem Jahrhundert in den Vordergrund getreten, wengleich dieses Harz auch schon im Mittelalter als Bilderfirniß Verwendung gefunden hat.

## 12) Sandarak.

Der Sandarak (Sandaraque, Sandarach; Resina Sandaraca der Pharmakopöen) kommt grösstentheils aus den nordwestafrikanischen Gebirgen, besonders von Algier in den Handel, woselbst er als terpeninartige Masse theils freiwillig, theils nach erfolgtem Anschneiden aus den Stämmen und Aesten der *Callitris quadrivalvis* <sup>2)</sup>, einer bis 6 m hohen, im nördlichen und nordwestlichen Afrika einheimischen Conifere, ausfliesst und alsbald erhärtet.

Eine in Südastralien vorkommende verwandte Conifere, *Callitris Preissii*, liefert dort ein dem Sandarak sehr nahekommendes Harz, welches unter dem Namen Pine gum in Paris im Jahre 1867 ausgestellt war und wohl schon Handelsgegenstand ist.

Ueber die Entstehung dieses Harzes ist nur wenig bekannt. Nach einigen Beobachtungen, welche ich an abgeschnittenen Stammstücken von *Callitris quadrivalvis* anstellte, entsteht es in der Rinde und ist wohl kaum als Product der chemischen Metamorphose von Geweben anzusehen <sup>3)</sup>.

Später hat Möller den anatomischen Bau der Rinde von *Callitris quadrivalvis* untersucht und gefunden, dass die Harzgänge dieses Baumes in der Innenrinde entstehen und thatsächlich schizogener Natur sind. Die junge Innenrinde besteht aus einem Siebtheil, dessen Elemente mit Krystallsand in den Wänden vollgepfropft sind und in tangentialen Reihen dünnwandige, verholzte Fasern führen. Die schizogenen Harzgänge entstehen in der Innenrinde in grosser Zahl; sie sind anfangs kugelförmig, später aber breiten sie sich stark in verticaler Richtung aus. Schon an

Landerer (Ueber den Akantomastix des Orients. Buchner's Repert. 1874, p. 437) auch zur Verfälschung des Mastix benutzt werden soll.

1) Ausführlich behandelt die interessante Geschichte des Mastix Flückiger (Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 117 ff.). Siehe auch Beckmann, l. c. Bd. I (1794) p. 373 ff.

2) Früher hielt man den Sandarak für das Harz von *Juniperus communis* oder *oxycedrus*. Erst Broussonet (Desfontaines, Flora Atlantica. p. 353) machte die Stammpflanze ausfindig.

3) Rohstoffe. 1. Aufl. p. 111.

0,6 mm dicken Stämmen bildet sich Borke<sup>1)</sup>. Das Holz dieses Baumes ist frei von Harzgängen.

Der Harzsaft fliesst schon bei geringen, spontan entstehenden Verletzungen der Rinde aus, doch werden überall, wo das Harz gesammelt wird, Stamm oder Aeste angeschnitten, wodurch eine grössere Ausbeute an Harz erzielt wird.

Der im Handel erscheinende Sandarak besteht aus rundlichen Körnern von 0,5—1,5 cm im Durchmesser oder länglichen, häufig stalaktischen Massen, welche eine Länge bis 3,5 cm erreichen. Die besten ausgelesenen Sorten bestehen aus durchsichtigen Thränen von weingelber Farbe. Die gewöhnlichen Sorten haben eine gelbliche Farbe und neigen oft in ein liches Rüthlichbraun. Wasserhelle Stücke sind selten<sup>2)</sup>. Die Oberfläche der Körner erscheint häufig wie mit einem weissen Staub überdeckt; aber auch hier wird, wie bei Mastix (vgl. oben p. 134), diese Oberflächenbeschaffenheit nicht durch Abreibung, sondern theils durch eigenthümliche Oberflächenbildung bei Erstarrung des Harzes, theils durch starke Zusammenziehung der äusseren Partien der bereits erstarrten Harzkörner hervorgerufen. Der Sandarak gleicht in der Härte dem Kauri-copal, ist härter als Mastix, ritzt diesen und auch Fraueneis. Die Dichte beträgt nach Brisson<sup>3)</sup> 1,092, nach Pfaff<sup>4)</sup> 1,05, nach Flückiger<sup>5)</sup> 1,066. Die frischen, schwach muscheligen gewölbten Bruchflächen sind glasglänzend. Beim Kauen bildet der Sandarak ein feines, nicht an den Zähnen haftendes Pulver und unterscheidet sich hierdurch sehr auffällig von dem ihm im Aussehen sehr nahe stehenden Mastix, der sich beim Zerkauen in eine teigige Masse verwandelt. Er hat nur einen sehr schwachen aromatischen Geruch und einen bitteren Geschmack.

Der Sandarak von *Callitris Preissii* besteht aus längeren und dickeren Körnern als das Harz von *Callitris quadrivalvis*. Er riecht angenehm balsamisch, stimmt aber in den übrigen äusseren und physikalischen Eigenschaften genau mit afrikanischem Sandarak überein<sup>6)</sup>. —

1) Möller, Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882. p. 17. — Nach N. J. C. Müller sollen hingegen in der Rinde des Sandarakbaumes lysigene Harzgänge vorkommen. Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Botanik. Bd. V, p. 17 des Separatabdruckes. S. auch Flückiger, l. c. p. 108.

2) In manchen Sorten von Sandarak hat man, wie in Bernstein und Copal, Insecteneinschlüsse gefunden, besonders schön erhaltene Ameisen (Vogl, l. c. p. 448).

3, 4) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch. IV. 2, p. 4834.

5) Pharmakognosie. 1. Aufl. p. 60. In der 3. Aufl. p. 109 ist als Dichte 1,666 angegeben, welcher Werth in andere Werke übergegangen ist (s. z. B. Vogl, l. c. p. 448), aber wohl auf einem Druckfehler zu beruhen scheint. Eine in meinem Laboratorium von Dr. Karl Linsbauer vorgenommene Bestimmung der Dichte eines alten, jahrelang gelagerten Sandarak gab den Werth 1,07.

6) Nach P. Maiden (Pharm. Journ. and Transact. T. XX, p. 362) sollen noch

Chemische Beschaffenheit des (afrikanischen) Sandarak.

Sandarak löst sich vollständig in 96procentigem Alkohol, ferner in Aether, Amylalkohol, Aceton und ätherischen Oelen wie Kümmelöl; sehr wenig wird er von Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Petroleumäther aufgenommen. Kochender Schwefelkohlenstoff löst bis gegen 30 Proc. des Harzes. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth gefärbt und lässt beim Verdünnen mit Wasser violette Blättchen ausfallen. Sandarak löst sich auch vollständig in 0,5- bis 1procentiger Kalilauge. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Sandarak s. Hirschsohn<sup>1)</sup>, Flückiger<sup>2)</sup> besonders Tschirch und Balzer<sup>3)</sup>.

Das durch Lösen in Alkohol und nachheriges Eingiessen in Wasser gereinigte Harz bildet ein weisses geruchloses Pulver, das von denselben Lösungsmitteln aufgenommen wird wie das Rohharz.

Sandarak enthält weder Ester noch indifferente Körper, sondern besteht hauptsächlich aus zwei freien Säuren, der Sandaracolsäure  $C_{13}H_{61}O_3(OH)(OCH_3)COOH$ , einer weissen krystallinischen, bei  $440^\circ$  schmelzenden Substanz, und der Callitrolsäure  $C_{64}H_{82}O_5(OH)COOH$ , die farblose, bei  $248^\circ$  schmelzende Prismen von Sargdeckelform bildet.

Beide Säuren sind in Alkohol, Aether, Aceton, verdünnter Kalilauge löslich, werden aber nicht aufgenommen von Benzol, Toluol, Petroleumäther und Chloroform. Callitrolsäure ist in concentrirter Kalilauge löslich, während Sandaracolsäure darin unlöslich ist.

Nach Tschirch und Balzer enthält Sandarakharz ca. 1 Proc. ätherisches Oel, das durch Wasserdampfdestillation gewonnen wurde. Das Sandarakharzöl hat eine bräunliche Farbe und einen angenehmen aromatischen, an Tannenduft erinnernden Geruch, wird in der Kälte dickflüssig und scheidet dann einen stearoptenartigen Körper ab.

Der im Sandarak enthaltene Bitterstoff lässt sich mit Wasser ausziehen. Durch Ausschütteln des letzteren mit Aether gewinnt man ein hellgelbes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte und dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Nach Tschirch und Balzer ist das Sandarakharz in nachfolgender Weise zusammengesetzt:

Die andern australischen *Callitris*-Arten (*C. verrucosa* und *cupressiformis*) Sandarak liefern. Später (Amer. Pharm. Journ. 1893) nannte derselbe noch folgende australische *Callitris*-Arten als sandarakliefernd: *C. Macleyana*, *Parlatorei*, *colunellaris*, *Muelleri* und *calcarata*.

1) Archiv d. Pharm. XI (1877), p. 62.

2) Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Berlin 1894. p. 109.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 289.

Sandaracolsäure (als Kalisalz aus der verdünnten kalischen Lösung durch Aetzkali abscheidbar). . . . .	85,00 Proc.
Callitrolsäure (bleibt bei der Abscheidung des Kalisalzes der Sandaracolsäure als Kalisalz in Lösung) . . . .	10,00 »
Wasser . . . . .	0,56 »
Asche . . . . .	0,10 »
Unreinigkeiten . . . . .	1,50 »
Verlust (incl. Bitterstoff und Oel). . . .	2,84 »
	100,00

Henriques<sup>1)</sup> und K. Dieterich<sup>2)</sup> fanden Sandarak mit Colophonium verfälscht.

Ueber das Harz von *Callitris Preissii* liegen noch keinerlei chemische Untersuchungen vor.

Der (afrikanische) Sandarak wird hauptsächlich von Mogador aus verschifft; geringer sind die von anderen marokkanischen Häfen (Casablanca und Mazagan) ausgeführten Mengen dieses Harzes. Von den marokkanischen Häfen kommt er vorzugsweise über Triest und Marseille in den europäischen Handel. Für den deutschen Handel ist Hamburg der Hauptplatz, wohin er aus Mogador kommt<sup>3)</sup>.

Der Sandarak dient in der Bereitung von Firnissen, u. a. zu Firnissen für Holzvergoldung, als Zusatz zu anderen Firnissen, um diesen Härte und Glanz zu geben, als Zusatz zu Kitten (z. B. zum Kitt für Wasserleitungsröhren) und vielfach zu photographischen Zwecken (als Kalt- und Warmlack, als Mattlack zu Retouche photographischer Negative und als Ueberzug von Glastafeln als Ersatz mattgeätzter Glastafeln), er bildet, gepulvert, das Radirpulver; auch wird er medicinisch benutzt.

Geschichtliches. Sandarak dürfte im Alterthum bereits bekannt gewesen sein, wenn gleich mit diesem Worte auch andere Körper zu verstehen waren (z. B. bei Aristoteles Realgar). Aber im Anfange unserer Zeitrechnung (z. B. bei Dioscorides) taucht er bereits bestimmt auf. Im Mittelalter war Sandarak nicht nur Medicinaldrogue, sondern stand auch zur Bereitung von Firnissen für Bilder u. s. w. in Verwendung.

1) Chemische Revue. VI (1899), p. 200.

2) Chemische Revue, I. c.

3) Gehe, Handelsbericht. Dresden, September 1892.

13) Dammar<sup>1)</sup>.

Obgleich das Wort »Dammar« oder »Damar«<sup>2)</sup> ein Collectivausdruck für zahlreiche indische Harze ist, so bezeichnet man doch im europäischen Handel als Dammar schlechthin (oder als Dammarharz, Resina Dammar) ein ganz bestimmtes, sowohl durch seine physikalischen Eigenschaften, als durch seine chemische Beschaffenheit ausgezeichnetes Harz, das eben so einen spezifischen Charakter an sich trägt, wie etwa Mastix oder Sandarak. Eine Verwechslung des Dammar mit einem anderen Harz ist bei Beachtung der naturhistorischen und chemischen Eigenschaften ganz ausgeschlossen.

Da dieses Harz eine ausgedehnte technische Verwendung findet und auch medicinisch benutzt wird (Pharm. Austr., Germ., Ross.), so bildet es einen nicht unerheblichen Handelsartikel.

Die Abstammung des Dammar ist heute unklarer als je.

Vor einigen Decennien nahm man als vollkommen sicher an, dass dieses Harz von *Dammara orientalis* Lamb. (= *Dammara alba* Rumph.

1) Ich bespreche die Frage der Abstammung des Dammar ausführlicher, als es sonst bei Erörterung der botanischen Provenienz eines Rohstoffes in diesem Werke Regel ist, weil die allenthalben in der Literatur zu findenden Angaben über Ableitung des Dammar von der Stammpflanze auf groben Irrthümern beruhen, welche einer Correctur dringend bedürftig sind. Während meines Aufenthaltes in Indien (Winter 1893/94) hatte ich Gelegenheit, mich von der Unrichtigkeit der herrschenden Ansicht zu überzeugen und einen Beitrag zur Kenntniss des wahren Sachverhaltes zu liefern (Ueber die Abstammung des Dammar. Jubelnummer der Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 1896, Nr. 4). Meine diesbezüglichen, selbstgesammelten Erfahrungen sind, neuerlich gesichtet und auf Grund eingeholter Erkundigungen erweitert, oben wiedergegeben.

2) Die malayische Bedeutung des Wortes Dammar habe ich nach Angabe der indischen Floristen (namentlich Miquel) sowohl in meinem Buche über Gummi und Harze (1869) als in der ersten Auflage dieses Werkes (1873) erörtert. Das Wort Dammar wird entweder als Ausdruck für Harz oder für Licht gebraucht. Alle jene Harze, welche als Leuchtstoffe dienen, werden im Malayischen Dammar genannt.

Um seitens eines Fachmannes sichere Auskunft über die Bedeutung des Wortes Dammar zu erhalten, wendete ich mich an meinen Collegen, Herrn Prof. Friedrich Müller, den inzwischen verstorbenen Vertreter der vergleichenden Sprachforschung an unserer Universität. Seiner Gefälligkeit verdanke ich folgende Aufklärung: Die ursprüngliche Bedeutung des Wortes Dammar ist Baumharz. Da die meisten Arten des Baumharzes zur Erzeugung von Fackeln gebraucht werden, so wurde das Wort auch gleichbedeutend mit Fackel. Im Javanischen dient »Dammar« zur Bezeichnung von Licht oder Lampe.

Eine sehr reichhaltige Sammlung von auf Java und in Niederländisch-Indien benutzten und als Dammar bezeichneten Harzen enthält das botanische Museum zu Buitenzorg auf Java. Herr Prof. Tschirch hat in seinem Werke »Indische Heil- und Nutzpflanzen« (Berlin 1892), p. 429 f., die Harze der Buitenzorger Sammlung mit Angabe der Stammpflanze namhaft gemacht.

= *Agathis loranthifolia* Salisb. = *Agathis Dammara* Rich.), der Dammarfichte oder Dammartanne, welche auf Java, Sumatra, Celebes und Borneo, ferner auf den Molukken und Philippinen vorkommt, abstamme. Dieser allgemein verbreiteten, aber, wie sich gleich zeigen wird, unrichtigen Meinung folgte auch ich sowohl in meinem Buche über Gummi und Harze, als auch in den »Rohstoffen«, der ersten Auflage dieses Werkes. So hat, um eine grosse Autorität auf dem Gebiete der Pharmakognosie zu nennen, A. Vogl in seinem classischen Commentar zur österreichischen Pharmakopöe auch in der letzten Ausgabe<sup>1)</sup> *Agathis loranthifolia* als Stammpflanze der Resina Dammar angeführt. Selbst Tschirch, welcher im Winter 1888/89 Indien bereiste, führt *Dammara alba* als Stammpflanze des Dammar an<sup>2)</sup>.

Die ersten Zweifel an der Richtigkeit der Herleitung des Dammarharzes wurden in mir durch eine interessante Schrift von H. van Heurck<sup>3)</sup> wachgerufen, in welcher als Stammpflanze des Dammar eine indische Juglandee, *Engelhardtia spicata* Bl., angeführt wird<sup>4)</sup>. A. Vogl bemerkt (l. c.), dass die Pharm. Germ. auch *Hopea micrantha* Hook. und *Hopea splendida* de Vriese als Stammpflanzen des Dammar anführe, und fügt sehr richtig hinzu: »Dass das Harz dieser Bäume jenem der Dammarfichten gleichkommen sollte, ist kaum anzunehmen.« Marmé führt in seinem Lehrbuch der Pharmakognosie<sup>5)</sup>, das einen Commentar zur Pharm. Germ. repräsentirt, an, dass Resina Dammar theils von *Dammara alba*, theils von den beiden eben angeführten Dipterocarpeen abstamme. Müller sagt in seiner Pharmakognosie<sup>6)</sup>: »Als Stammpflanzen des indischen Dammar werden angegeben Arten von *Dammara*, *Hopea* und *Engelhardtia*.«

Auf welche Quellen sich die Herleitung des Dammar von den beiden

1) Wien 1892.

2) l. c. p. 129. In seiner gemeinschaftlich mit G. Glimmann ausgeführten chemischen Untersuchung des Dammarharzes (Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. 1896, Nr. 51), welche monatelang nach meinem oben genannten Aufsatz erschien, halten die Autoren es für wahrscheinlicher, dass das von ihnen untersuchte Harz von einer Dipterocarpee als von einer Conifere abstamme.

3) Notions succinctes sur l'origine et l'emploi des drogues simples. Bruxelles 1876. p. 408.

4) In Miquel's Flora von Niederländisch-Indien (Suppl. I, p. 346) wird nur eine Species dieser Gattung, *Engelhardtia palembanica* Miq., genannt. Es wird a. a. O. nicht angegeben, ob dieser Baum ein Harz liefere. Was es mit der Herleitung des Dammar von einer Juglandee für eine Bewandniß habe, wird weiter unten auseinandergesetzt werden.

5) Leipzig 1886. p. 443.

6) Wien 1889. p. 395.

*Hopea*-Arten bezieht, konnte ich nicht eruiren<sup>1)</sup>. In Miquel's Werken über die indische Flora, wo man die betreffenden Daten am ehesten vermuthen sollte, habe ich nichts gefunden, auch nicht in der classischen Bearbeitung der indischen Dipterocarpeen von W. Burck<sup>2)</sup>. So viel ist aber doch für unsere Frage aus der Abhandlung Burck's zu entnehmen, dass die oben genannte, von de Vriese aufgestellte *Hopea splendida* gar keine einheitliche Species repräsentirt; vielmehr ist die de Vriese'sche Pflanze auf mehrere Species der Gattung *Shorea* zurückzuführen<sup>3)</sup>.

Eine sehr ausführliche literarisch-kritische Untersuchung über die Abstammung des Dammar hat Carl Müller<sup>4)</sup> geliefert, in welcher auf alle jene in der Literatur genannten Pflanzen, welche Dammar im Sinne der Malayan liefern, hingewiesen und gezeigt wird, dass hierzu Gewächse aus den Familien der Coniferen, Dipterocarpeen und Burseraceen gehören. So sorgfältig und kritisch C. Müller bei seinem Versuche, die Stammpflanze des Dammar der Pharmakopöen ausfindig zu machen, vorging, so gelangte er doch aus Mangel an einem materiellen Substrate zu einem ganz falschen Resultate, indem er am Schlusse seiner Abhandlung sagt: »Als Stammpflanze des Dammar (Pharm. Germ. III) ist in erster Linie *Agathis Dammara* Rich. zu nennen.« Und später: »Am empfehlenswerthesten wäre die Fassung des Artikels Dammarharz (in Pharm. Germ.): Resina Dammar — Dammarharz. Von *Agathis Dammara* C. L. Rich. stammende, gelblichweisse . . . Harzstücke.«

Trotz des Aufwandes an Fleiss und Gelehrsamkeit ist also C. Müller in den alten Irrthum verfallen, den Dammar (s. st.) von einer Conifere abzuleiten, von einem Baume, welcher ein ganz anderes Harz liefert, das, wie sich gleich herausstellen wird, mit dem Kaurieharz am meisten übereinstimmt und nach unserer heutigen Systematik der Rohstoffe in die Kategorie der Copale (Manila-Copal, s. diesen) zu stellen ist.

Während meines Aufenthaltes auf Java habe ich u. a. auch die Abstammung des Dammar aufzuklären getrachtet. Das Ergebniss meiner Studien war aber zunächst ein negatives, sofern ich mich nämlich davon überzeigte, dass das Harz der Dammartannen (*Dammara orientalis* Lamb.) in den wesentlichsten Eigenschaften den Harzen der australischen

1) Hierüber ist Aufklärung zu finden in der unten genannten Schrift von Carl Müller.

2) Annales du jardin botanique de Buitenzorg. Vol. VI. Leide 1887.

3) Burck, l. c. p. 237. Die de Vriese'sche Species *Hopea splendida* umfasst die gut charakterisirten Arten: *Shorea Martiana* Scheff. und *S. stenoptera* Burck.

4) »Ueber Dammar und dammarliefernde Pflanzen.« Berichte der Berliner Pharmaceutischen Gesellschaft. Bd. I (1994), p. 363—382. Bei Niederschrift meines oben genannten Aufsatzes war mir C. Müller's Abhandlung nicht bekannt.

Dammar- oder Copalbäume (*Dammara australis* Lamb. = Kauriefichte und *D. ovata* C. Moore) am meisten nahekommt.

Wie Miquel<sup>1)</sup> angiebt, fliesst das Harz der *Dammara orientalis* in grossen Massen aus den Stämmen hervor, oft massige Klumpen bildend, wird häufig durch die Flüsse fortgeführt und sammelt sich an den Ufern nicht selten in felsblockartigen Massen an. Daher denn auch der Name Dammar batu. Batu bedeutet im Malayischen Stein oder Fels; also wäre Dammar batu als Felsenharz (oder genauer: felsartig aussehendes Harz) zu übersetzen. Ich besitze derartigen Dammar batu von mehreren Orten Holländisch-Indiens, namentlich schöne Stücke aus Batjan (Molukken). Alle von *Dammara orientalis* stammenden Harze unterscheiden sich schon dadurch auffällig von Resina Dammar, dass sie selbst nach langer Aufbewahrung einen starken balsamischen Geruch besitzen, welcher sehr an den Geruch des Terpentins erinnert. Dieser Geruch kommt an allen, selbst jahrelang gelagerten Stücken besonders stark durch Reiben auf der flachen Hand zum Vorschein, während Resina Dammar selbst beim Reiben fast ganz geruchlos ist. Aber auch in allen anderen Charaktereigenschaften, welche unten beschrieben sind, unterscheidet sich das Harz der Dammartannen von Resina Dammar und stimmt in den wesentlichen Eigenschaften mit dem Harze von *Dammara australis* und *Dammara ovata*, also mit dem Kauriecopal (auch australischer Dammar genannt) und mit dem neucealedonischen Copal überein<sup>2)</sup>.

Auf der Rückreise von Java nach Europa hielt ich mich durch kurze Zeit in Padang auf Sumatra auf, wo ich, so gut es anging, Nachforschungen über den Dammar anstellte. In den Magazinen des grossen Kaufhauses Gebroeders Veth fand ich bedeutende Lager von Resina Dammar. Mein Wunsch, die Stammpflanze dieses Harzes zu sehen, konnte nicht erfüllt werden, da die betreffenden Bäume tief im Innern von Sumatra sich befinden, ich aber knapp vor meiner Abreise nach Europa, die ich nicht weiter verschieben konnte, stand. Meine Bitte um Laubsprosse, Blüten und Früchte des Dammarbaumes wurde wenigstens zum Theil erfüllt. Denn bald nach meiner Rückkehr nach Europa erhielt ich von Herrn Veth jun. zunächst Laubsprosse und ein junges Exemplar des Dammarbaumes, später auch Früchte. Schon das Laub lehrte, dass der Dammarbaum keine Juglandee sein konnte, da die übersendeten Laubsprosse einfache, die Juglandeen hingegen gefiederte Blätter besitzen<sup>3)</sup>. Der anatomische Bau der Vegetationsorgane lehrte

1) Flora von Nederl. Indië. II, p. 4070, und Suppl. I, p. 86. Vol. VI.

2) S. unten im Capitel Copal bei Manila-Copal.

3) Die von van Heurck und späteren versuchte Herleitung des Dammar von einer Juglandee (*Engelhardtia*) erklärt sich aus dem Umstande, dass Blume eine harzliefernde Dipteroearpee anfänglich als eine *Engelhardtia* auffasste und zu den

mit aller Bestimmtheit, dass die sumatraner Pflanze einer Dipterocarpeen angehöre. Die systematische Bestimmung auf Grund anatomischer Charaktere konnte um so leichter durchgeführt werden, als Burck (l. c.) die anatomischen Verhältnisse der Dipterocarpeen auf das eingehendste studirte, ja sogar die anatomischen Charaktere der Vegetationsorgane zur Begrenzung der Gattungen zu benutzen versuchte<sup>1)</sup>.

Auf Grund der anatomischen Charaktere, welche Burck zur Bestimmung der Dipterocarpeengattungen benutzte (Bau der Internodien, Zahl der im Mark auftretenden Harzgänge, Bau des Blattstieles) bildete ich mir die Ansicht, dass der Dammarbaum zur Gattung *Hopea*, in der dieser Gattung von Burck gegebenen Begrenzung, gehöre, obgleich ich mir nicht verhehlen konnte, dass einzelne den Blattstiel betreffende anatomische Kennzeichen, welche Burck rücksichtlich der Gattung *Hopea* fordert, an der fraglichen Pflanze nicht zu finden waren<sup>2)</sup>.

Da ein ausreichender Vergleich der genannten Laubsprosse mit dem Material des sonst so reichen Wiener Hofherbariums nicht zu bewerkstelligen war, sandte ich die Laubsprosse zunächst an Dr. Stapf nach Kew. Kew besitzt wohl die reichste Sammlung der bisher beschriebenen Dipterocarpeen. Nach eingehendstem Vergleiche der Padanger Pflanze (Laub) mit dem genannten reichen Material kommt Dr. Stapf zu dem Resultate, dass sich die Padanger Pflanze mit keiner der in Kew erhaltenen Dipterocarpeen identificiren lasse, dass sie aber am meisten der

Juglandeen stelle. Nachdem er seinen Irrthum erkannte, beschrieb er die Pflanze als *Shorea selanica* (Dipterocarpee).

1) Ueber die Anatomie der Dipterocarpeen s. auch Pierre, »Flore forestière de la Cochinchine.« Paris 1894.

2) Nach dem Burck'schen, auf anatomische Verhältnisse basirten Gattungsschlüssel der Dipterocarpeen sind die Harzgänge im Mark der Dipterocarpeen folgendermaassen vertheilt:

Ein Harzgang im Mark des Stammes (am	
Grunde des Internodiums) . . . . .	<i>Dryobalanops</i>
Drei Harzgänge im Mark des Stammes (am	
Grunde des Internodiums) . . . . .	<i>Hopea</i>
Zahlreiche Harzgänge im Mark des Stammes	
(am Grunde des Internodiums) . . . . .	<i>Shorea</i> und andere Gattungen.

Am Grunde des Internodiums kommen im Mark unserer Pflanze gewöhnlich drei Harzgänge vor, seltener vier, fünf oder sogar sechs, was auch im Verlaufe des Internodiums zu beobachten ist.

Ich habe in der oben genannten Abhandlung, da ich damals thatsächlich nur drei Harzgänge am Grunde des Internodiums im Mark gesehen habe, unseren Baum für eine *Hopea* gehalten. Die Untersuchung der mir viel später zugekommenen Früchte bewies aber, dass der sumatranische Dammarbaum der Gattung *Shorea* angehöre, was auch mit dem Ergebniss der nachträglichen anatomischen Untersuchung der Anatomie des Stammes im Einklange steht. . .

*Shorea selanica* Blume (= *Hopea selanica* Roxb.) nahe komme. Wie Dr. Stapf mir schreibt, unterscheidet sich die Padanger Pflanze von der *Shorea selanica* (aus dem Herbar von de Vriese) durch folgende wesentliche Merkmale: 1) durch den sehr viel längeren Blattstiel, 2) durch kürzere, weichere Behaarung, und 3) durch weiter von einander abstehende Tertiärnerven.

Ich habe später die Laubsprosse der Padanger Pflanze auch an Herrn Professor Vict. Schiffner in Prag, welcher die malayische Flora durch eigene Anschauung während eines längeren Aufenthaltes auf den Sundainseln kennen gelernt und sich

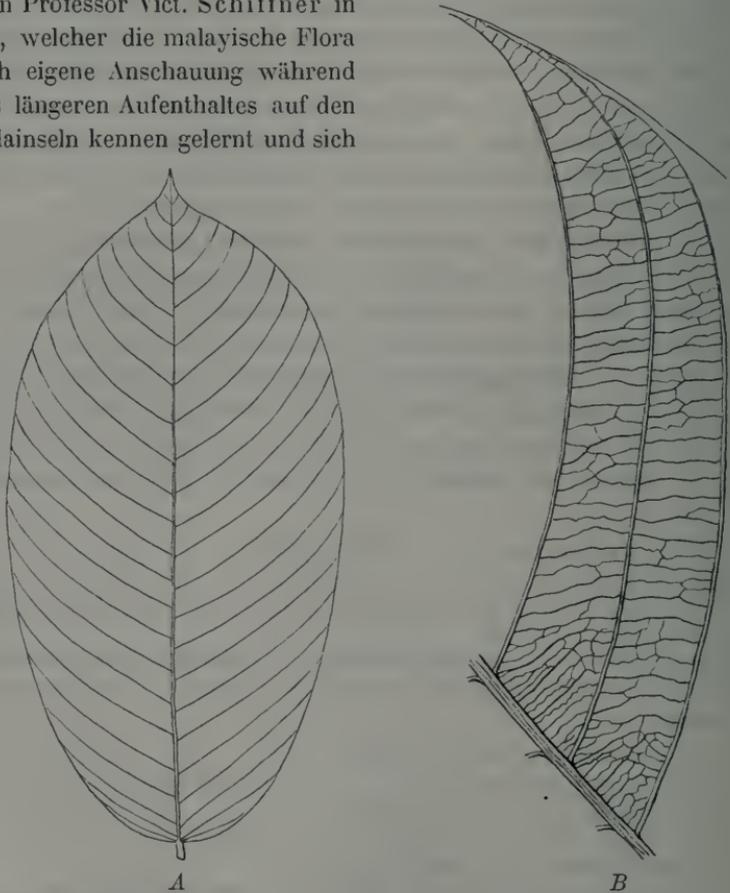


Fig. 63. A  $\frac{1}{3}$  nat. Grösse. Oberseite des Blattes des sumatranischen Dammarbaumes. Der ziemlich lange Blattstiel, welcher etwa den vierten Theil der Länge der Spreite einnimmt, ist in der Zeichnung nicht wiedergegeben. B etwas über natürliche Grösse. Ein Stück der Unterseite des Blattes.

viel mit dieser Flora beschäftigt hat, gesandt. Auch seine Ansicht geht dahin, dass die Padanger Pflanze eine *Shorea*, und zwar eine neue Species dieser Gattung bilde.

Von Herrn Veth jun. sind mir später, wie oben bereits erwähnt, auch junge Früchte des Dammarbaumes zugegangen, welche ich zum

Vergleiche an die beiden genannten Botaniker gelangen liess. Diese Früchte bildeten zunächst eine Bestätigung dafür, dass der sumatranische Dammarbaum einer Dipterocarpee angehöre. Sie lieferten aber auch eine Bestätigung der schon auf Grund der Laubsprosse gemachten Aufstellung, dass der genannte Baum einer *Shorea*, und zwar einer unbeschriebenen Species dieser Gattung angehöre, welche in den Verwandtschaftskreis der *Shorea selanica* Blume gehört. Die sehr charakteristische

Frucht des sumatranischen Dammarbaumes (Fig. 64) ist mit fünf Kelchblättern (Flügeln) versehen, drei (seltener zwei) grossen und zwei (seltener drei) kleinen. Die grossen erreichen eine Länge von 10 cm und eine Breite von 1,5 cm; die kleinen sind 3—6 cm lang und 0,3—0,6 cm breit. — Die Anatomie des jungen Stammes, der Blattstiele und der Lamina der Blätter des sumatranischen Dammarbaumes wurden eingehend studirt; ich kann aber auf

diese Verhältnisse hier nicht näher eingehen und beschränke mich auf die bildliche Darstellung eines Querschnittes eines jungen, noch von Oberhaut bedeckten Stengels (Fig. 66) und eines markständigen Harzganges (Fig. 65) des Dammarbaumes<sup>1)</sup>.

Eine genaue Beschrei-

bung des sumatranischen Dammarbaumes lässt sich auf Grund des vorliegenden Materiales, namentlich aus Mangel an Blüten und älteren Stämmen nicht geben; doch wird auf Grund der bisher festgestellten Kennzeichen dieses Baumes später eine Identificirung möglich sein. Prof.

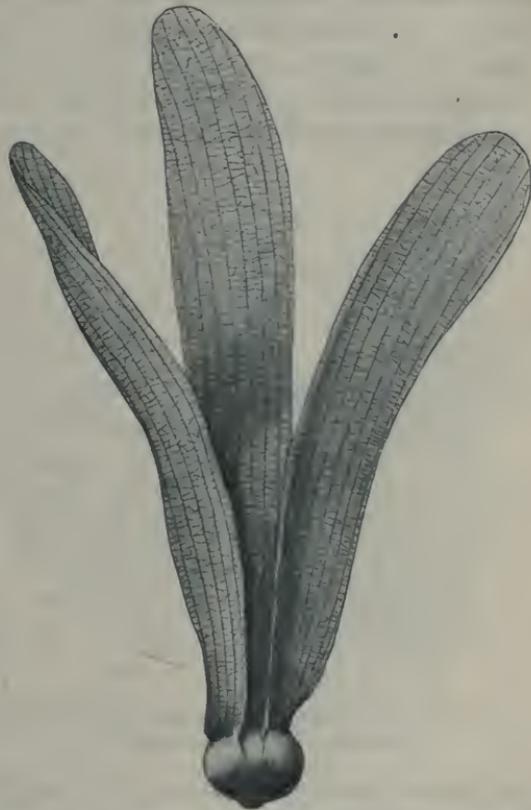


Fig. 64. Natürliche Grösse. Frucht des sumatranischen Dammarbaumes. In der Figur sind nur die drei grossen Kelchblätter (Flügel) zu sehen, die beiden kleinen Kelchblätter sind durch die grossen gedeckt.

1) Die anatomischen Verhältnisse des Stammes des sumatranischen Dammarbaumes hat Dr. W. Figdor in der österr. botan. Zeitschrift (1900) eingehend geschildert.

Schiffner hat die genannte Pflanze einstweilen mit dem Namen *Shorea Wiesneri* Schiffn. msc. belegt.

Ueber die Entstehung des Dammarharzes in den Geweben der Stamm-pflanze finden sich in der Literatur begreiflicherweise noch keine Daten vor, da bisher kein Botaniker die Stamm-pflanze vor sich hatte. Auch durch mein Untersuchungsmaterial wurde ich nicht in die Lage versetzt, die Entstehung des Dammarharzes verfolgen zu können. Die mir übersandten Stammgebilde der Pflanze hatten nur eine Dicke bis zu 15 mm. In diesem Stamme fanden sich aber nur medullare Harzgänge vor, welche zu 3—6 in der Peripherie des Markes gelegen waren. Obgleich secundäres Holz und secundäre Rinde an den dicksten Aesten meines Versuchsmateriales ziemlich stark entwickelt waren, liessen sich

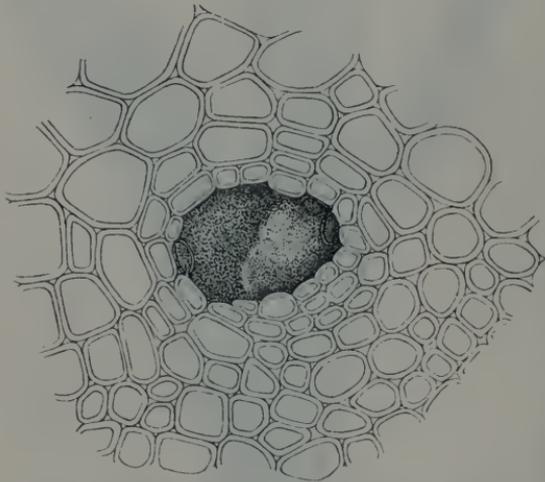


Fig. 65. Vergr. 400. Schizo-lysigener Harzgang im Mark des sumatranischen Dammarbaumes.

darin keine Harzgänge nachweisen. Dass Harzgänge im secundären Holze der Dipterocarpeen oft erst sehr spät gebildet werden, ist durch die Untersuchungen van Tieghem's<sup>1)</sup> bekannt geworden, und da zahlreiche auf Dipterocarpeen bezugnehmende Untersuchungen gelehrt haben, dass in der secundären Entwicklung des Stammes dieser Pflanzen intercellulare Harzbehälter im Holze auftreten<sup>2)</sup>, so ist wohl anzunehmen, dass die Harzgänge des sumatranischen Dammarbaumes im Holzkörper vorkommen dürften, aber erst sehr spät entstehen<sup>3)</sup>. Die von mir untersuchten (perimedullaren) Harzgänge werden schizogen angelegt, setzen sich aber lysigen fort, gehören also in die Kategorie der schizo-

1) Can. secrét. dans les Dipterocarpees. Journ. de Botanique. 1894. p. 378 ff.

2) Solereder, Systematische Anatomie. Stuttgart 1899. p. 459.

3) Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Harzbehälter des sumatranischen Dammarbaumes, abgesehen von den perimedullaren, der Rinde angehören. S. Brandis und Gilg, Bearbeitung der Dipterocarpeen in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien. III. 6 (1895), p. 245, wo es heisst, dass die harzigen Substanzen der Dipterocarpeen in verschiedenen, sowohl dem Holze als der Rinde angehörigen Behältern vorkommen können.

lysigenen Harzgänge (Fig. 65). Die Tendenz zu schizogenen Bildungen im Mark giebt sich nicht nur in den Harzbehältern, sondern auch in dem oft schizogen durchklüfteten Markparenchym zu erkennen.

Der Dammar bildet entweder grössere klumpenförmige Stücke oder Körner von 0,5—4 cm Durchmesser, oder endlich stalactitische Massen, welche an den Stämmen des Dammarbaumes zusammenflossen und hier erhärteten. Diese stalactitischen Massen sind oft von beträchtlicher Grösse. Ich erhielt aus Padang Dammarstalactiten, welche ca. ein halbes Kilogramm wogen. Dieses Harz ist entweder farblos oder gelblich gefärbt. Hier und dort erkennt man an dem Dammarharz wolkige Trübungen, die Oberflächen sind manchmal von bimssteinartigen Krusten überzogen, seltener kommen Gewebs einschlüsse vor; abgesehen hiervon ist der Dammar aber klar und durchsichtig. Die Härte ist eine geringe. Alle Copale, selbst die weichen, ferner Mastix und Fraueneis (Gyps) ritzen ihn. Indess ist er doch härter als Colophonium. Die Oberfläche des Dammars ist meist glatt. Sie wird schon durch Hinüberstreichen mit der warmen Hand trübe und etwas klebrig. Die frische Bruchfläche ist muschelförmig und glasglänzend. Frische oder nur durch kurze Zeit gelagerte Stücke riechen, auf der flachen Hand gerieben, eben noch wahrnehmbar, aber angenehm balsamisch; ältere Stücke sind beinahe geruchlos. Zerkaut zerfällt er

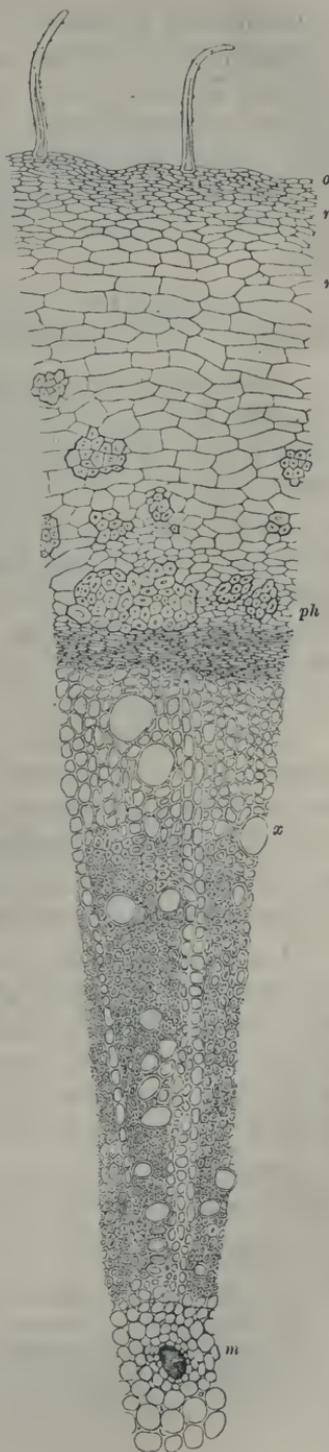


Fig. 66. Vergr. 80. Segment eines Querschnittes durch den jungen, noch mit Oberhaut versehenen Stamm des sumatranischen Dammarbaumes. *o* Oberhaut mit einzelligen, stark verdickten Haaren. *r* Rindenparenchym mit (in der Zeichnung nicht wiedergegebenen, erst bei stärkeren Vergrößerungen erkennbaren) nach innen zu stark verdickten Collenchymzellen. *ph* Phloem mit Bastbündeln. *x* Xylem. *m* Mark mit Harzgang.

in ein weisses, an den Zähnen haftendes Pulver. Die Oberflächenschicht ist ähnlich wie bei Mastix und Sandarak gestaltet, aber arm an Risslinien, während Erstarrungsfiguren häufig und deutlich ausgeprägt, meist gewunden erscheinen (Fig. 37, p. 435). Die Oberfläche der Harzstücke ist reich bedeckt von grobkörniger Staubmasse, welche durch gegenseitiges Abreiben der Stücke entstanden ist. Die Dichte des Dammars beträgt nach Biltz 1,04–1,05, nach Lucanus 1,06, nach Brandes 1,097 bis 1,423<sup>1)</sup>.

Nach Schrötter<sup>2)</sup> erweicht der Dammar bei 75° C., wird bei 100° dickflüssig, bei 150° dünnflüssig und klar.

Chemische Beschaffenheit. Tschirch und Glimmann<sup>3)</sup> fanden, dass der Dammar in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure völlig, in Aether, Alkohol, Toluol, Aceton, Anilin, Petroleumäther und Essigsäure sich nur theilweise löst.

In 80procentigem Chloralhydrat quillt der Dammar stark auf; aber selbst nach monatelanger Einwirkung geht nur sehr wenig in Lösung. Dadurch unterscheidet sich der echte Dammar auffällig von allen Coniferenharzen, also auch von den Harzen der *Dammara*-Arten (s. unten bei Copal), welche Harze sich in 80procentiger Chloralhydratlösung klar und vollkommen lösen<sup>4)</sup>.

Durch Destillation des Rohharzes mit Wasserdämpfen liess sich in geringer Menge ein ätherisches Oel gewinnen, das eine hellgelbe Farbe und pfefferähnlichen Geruch besass und bei 82° siedete.

Zur Herstellung des Reinharzes wurde Dammar mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei sich 33 Proc. in demselben als unlöslich erwiesen und als grauweisse, bimssteinähnliche Masse zurückblieben.

Aus dem in Alkohol löslichen Antheile des Dammarharzes wurde eine krystallinische Resinolsäure, die Dammarolsäure  $C_{54}H_{77}O_3(OH)(COOH)_2$  isolirt, die sich leicht in Alkohol und Aether löst. Ferner befinden sich noch im Reinharz zwei sehr indifferente Körper — Resene, von denen das  $\alpha$ -Dammar-Resen  $\frac{2}{3}$  des Harzes ausmacht. Das  $\beta$ -Dammar-Resen schmilzt bei 200° und ist nur in Chloroform löslich.

Das von Tschirch und Glimmann untersuchte Dammarharz setzt sich in nachstehender Weise zusammen:

1) Fortsetzung zu Gmelin's Handbuch der Chemie. IV. 4, p. 4753.

2) Poggendorff's Annalen. Bd. LIX, p. 72.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 585.

4) Mauch, l. c. p. 58 ff.

Dammarolsäure . . . . .	23,0 Proc.
Wasser . . . . .	2,5 »
Asche . . . . .	3,5 »
Unreinigkeiten . . . . .	8,0 »
$\alpha$ -Dammar-Resen (alkohollöslich) . .	40,0 »
$\beta$ -Dammar-Resen (alkoholunlöslich) .	22,5 »
Verlust (ätherisches Oel, Bitterstoff)	0,5 »
	<hr/>
	100,0

Nach älteren Angaben<sup>1)</sup> soll auch ein kleines Quantum Gummi im Dammar vorkommen.

Der Dammar bildet ein wichtiges Rohmaterial der Lack- und Firnis-fabrication. Die gewöhnlichen Dammarlacke sind Gemenge von Dammar, Terpentin und Terpentinöl; sie gehören zu den farblosesten aller Lacke, nehmen Farben leicht an und erhalten sich im gefärbten Zustande gut. Sogenannter wasserheller Copallack ist häufig Dammarlack<sup>2)</sup>. Zahlreiche Dammarfirnisse und Dammarlacke (Retouchiresenz, Mattolein, Grapholein u. s. w.) finden in der Photographie Verwendung. U. a. dient der Dammarlack seiner Klarheit und sonstigen Eigenschaften halber in ausgedehntem Maasse zur Einschliessung mikroskopischer Präparate. Dammar wird, wie bereits oben erwähnt, auch medicinisch benutzt.

In Betreff der im Indischen Archipel und zum Theil auch auf dem indischen Festlande als »Dammar« bezeichneten Harze sei hier Folgendes noch angemerkt:

Die wichtigsten und wohl auch die meisten dieser Harze lassen sich in folgende Gruppen bringen:

1) Dipterocarpeenharze, 2) Burseraceenharze, 3) Coniferenharze.

Die Dipterocarpeen, welche in Indien und auf dem Archipel Harze liefern (*Vatica*, *Shorea*, *Hopea*, *Vateria* u. s. w.) nähern sich am meisten dem echten Dammar; sie quellen in Chloralhydrat und lösen sich in dem Reagens nicht, wodurch sie sich von den Harzen der beiden anderen Gruppen unterscheiden.

Zu den Dipterocarpeenharzen gehört das oft beschriebene Saulharz von *Shorea robusta* (nördliches Indien, Java, Sumatra)<sup>3)</sup>.

Die als »Dammar« in Indien bezeichneten Burseraceenharze sind

1) Gmelin, Handbuch. VII. 4, p. 1735.

2) L. E. Andès, Fabrication der Lacke. Hartleben's Verlag, 1895. p. 347.

3) Roxburgh, Plants of the coast of Coromandel. III. — Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 114. — Cooke, Report of the Gums, Resins etc. London, India Museum, 1874. p. 90.

durchweg in die Kategorie der oben besprochenen Elemiharze zu stellen. Hierher gehört der oft genannte Damar itam (schwarzer Dammar), welcher anfänglich von *Dammara nigra* abgeleitet wurde, zweifellos aber von *Canarium*-Arten (*strictum*, *legitimum* und *rostratum*) abstammt. Nach älteren Angaben hat dieses Harz eine natürliche braune, an der Luft ins Schwarze übergehende Farbe, nach Henkel hingegen soll die schwarze Farbe die Folge einer bei der Gewinnung vorgenommenen Schwelung sein.

Das wichtigste von den in Indien als Dammar bezeichneten, von Coniferen herrührenden Harzen werden wir unten als Manilacopal (Harz von *Dammara orientalis*) kennen lernen. Hierher gehört auch das auf Sumatra gewonnene, von *Pinus Merkusii* herrührende Tusam-Harz<sup>1)</sup>. Die Ableitung des Damar selan (Dipterocarpeenharz) von Artocarpeen (*Artocarpus integrifolia*) hat sich als irrtümlich herausgestellt<sup>2)</sup>.

#### 14) Die Copale.

Mit dem Namen Copal (Kopal, auch Resina Copal oder Gummi Copal) belegt man alle natürlichen, harten, erst bei hoher Temperatur schmelzenden, im Aussehen dem Bernstein sich nähernden Harze. Die weicheren Sorten nennt man auch wohl »Anime«, welchen Namen die Copale im englischen Handel führen. Der Handelsname »Copal« ist indess so dehnbar geworden, dass es schwer halten würde, eine auch nur einigermaßen begrenzende Charakteristik alles dessen, was man im Handel Copal nennt — darunter auch Kunstproducte und manche weiche, eben noch knetbare Harze —, zu liefern. Wir müssen uns einstweilen mit obiger Begriffsbestimmung begnügen, welche doch im grossen Ganzen zutrifft.

Die Zahl der Baumarten, welche alle jene Harze liefern, die man als Copal zusammenfasst, ist zweifellos keine geringe. Aber nur ein Theil dieser Baumarten ist botanisch sichergestellt. Es stehen eben gerade der Ermittlung der Copalbäume beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Denn abgesehen von dem Umstande, dass man die Abstammung der Copale wie vieler anderer roher Pflanzenstoffe im Ganzen lange nicht genügend verfolgte und mithin in unserer Kenntniss sich Lücken vorfinden, welche sich schon hätten ausfüllen lassen und die in der Folge auch ausgefüllt werden dürften, ergibt sich rücksichtlich der Frage über die Abstammung mancher dieser Harze die grosse Schwierigkeit, dass

1) Miquel, Sumatra. p. 87.

2) Ueber in Indien und auf dem Archipel als »Dammar« bezeichnete Harze s. Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen. Berlin 1892, Carl Müller, l. c., und Mauch, l. c.

die Vegetation, welche sie producirt, an Ort und Stelle, wo diese Copale gefunden werden, zu Grunde gegangen ist. Es gilt dies gerade für die häufigste der guten Copalsorten, für die harten westafrikanischen, welche als recent-fossile Harze im Boden liegen. So sind wir also über die botanische Provenienz der Copale noch unvollständig unterrichtet.

In Bezug auf die geographische Provenienz der Copale herrscht manche Unsicherheit und Unklarheit, welche zumeist dadurch hervorgerufen werden, dass nicht wenige Copale mit unrichtigen Ortsnamen im Handel erscheinen. So wird der Sansibarcopal, welcher über Bombay verschifft wird, auch als Bombaycopal bezeichnet, oder dieselbe Copalsorte, sofern sie in Nordamerika gewaschen und geschält wird, als Salemcopal in Verkauf gebracht. Auch Madagascarcopal erscheint im Handel unter dem Namen Bombaycopal<sup>1</sup>). In neuerer Zeit kommen geringe westafrikanische Copale unter Handelsnamen vor, welche auf eine südamerikanische Herkunft schliessen lassen möchten (s. unten bei den südamerikanischen Copalen). Dass man die südostasiatischen, namentlich von den Philippinen, Molukken und Sundainseln in den Handel kommenden Copale als Manilacopal zusammenfasst, ginge noch an; es werden dieselben aber im Handel auch als westindischer Copal bezeichnet<sup>2</sup>).

Was in Bezug auf Abstammung und Herkunft der Copale genauer ermittelt wurde, wird unten bei Abhandlung der einzelnen Sorten mitgetheilt werden.

Einige allgemeine Bemerkungen über die Kennzeichen der Copale mögen hier vor der speciellen Schilderung ihrer Sorten Platz finden.

Für manche Copalsorten ist die Oberflächenbeschaffenheit sehr bezeichnend. Die meisten südamerikanischen und der Kauriecopal sind mit kreidigen Krusten bedeckt, unter welchen das eigentliche Harz als höckerige, im Querschnitte wellenförmig begrenzte Masse liegt. Noch charakteristischer ist die Oberfläche der Copale von Sansibar und Angola gestaltet. Sie ist mit dicht neben einander stehenden Wärczchen besetzt. Man hat dieser chagrinierten Oberfläche der genannten Copale den nicht unpassenden Namen »Gänsehaut« gegeben. Ueber das Zustandekommen dieser merkwürdigen, oft höchst regelmässigen Bildungen ist das Wichtigste schon oben (p. 433) mitgetheilt worden. Es ist ein Zusammenziehungs- und Abwitterungsprocess, durch welchen die »Gänsehaut« zu Stande kommt. Durch die relativ stärkere Zusammenziehung der Copale an der Oberfläche wird diese in Folge von Rissbildung gefeldert. Die Sprunglinien, welche die einzelnen Felder abgrenzen, sind in Folge

1) Stohmann in Muspratt's techn. Chemie. 4. Aufl. IV (1893), p. 39.

2) Andés und Fröhe, Lacke, Firnisse und deren Rohmaterialien. Wien 1874. Solche falsche Bezeichnungen sind, wie mir Herr L. E. Andés kürzlich mittheilte, auch jetzt noch im Gebrauche.

gleichmässiger Zusammenziehung der Oberflächenschicht ziemlich regelmässig vertheilt und häufig zu Sechsecken vereinigt. Innerhalb jedes Polygons wiederholt sich derselbe Process. Es entstehen nach innen und unten zu neuerdings kleine polyedrische Facetten, welche nach und

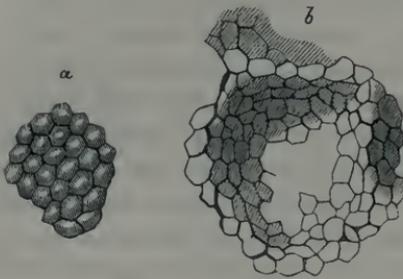


Fig. 67. Oberflächengestalt des Sansibar-copals. *a* mehrere Warzen bei 2-, *b* eine Warze bei 30maliger Vergrösserung.

nach mit mehr oder minder grosser Regelmässigkeit abfallen, wodurch schliesslich die primär entstandenen Facetten in terrassenförmig gestaltete Wärzchen verwandelt werden. Mit Zuhilfenahme des Mikroskops kann man sich von der Richtigkeit dieser Entstehungsweise überzeugen.

Da die Copale, abgesehen von charakteristischen Oberflächenbildungen einzelner Sorten, ein wenig unterscheidbares Aeussere darbieten, so habe ich schon vor Jahren versucht, eine naturhistorische Charakteristik derselben nach den bei Mineralogen üblichen Methoden zu ermöglichen, und habe in erster Linie getrachtet, Dichte und Härte der Sorten zu bestimmen<sup>1)</sup>.

Nach den damals (1869) in meinem Laboratorium von Meichl und Stingl ausgeführten Untersuchungen ergab sich, dass die Dichte der Copale, wenn auf die in ihnen enthaltene Luft keine Rücksicht genommen wird, sehr wenig Unterschiede zeigen, dass hingegen nach vollständiger Evacuierung die Dichten der Copale schwanken zwischen 1,062 und 1,149. Im grossen Ganzen sinkt die Güte der Copale mit der Zunahme des spezifischen Gewichtes. Doch giebt es in dieser Richtung mancherlei Ausnahmen. Hingegen ergab sich mit ziemlicher Sicherheit, dass die Güte des Copals als desto höher anzuschlagen ist, je geringer der Unterschied zwischen den Dichten des vollständig entgasten und des unveränderten Harzes sich gestaltet, wie folgende Zahlen lehren:

	Dichte vor dem Dichte nach dem		Differenz
	Evacuiren	Evacuiren	
Copal von Sansibar	1,067	1,068	0,001
» » Angola (sens. str.)	1,064	1,081	0,017
Brasilianischer Copal	1,018	1,082	0,064
Kauriecopal	1,050	1,115	0,065
Manilacopal	1,062	1,121	0,059

1) Wiesner, Gummi und Harze. p. 147.

Die von Bottler<sup>1)</sup> (1893) vorgenommenen Dichtebestimmungen der Copale schliessen sich methodisch genau an unsere Untersuchungen an und haben auch im Wesentlichen zu den gleichen Resultaten geführt.

Die Härte der Copale wurde in früheren Zeiten nur wenig beachtet, und es treten uns in den Härteangaben viele Widersprüche entgegen. Diese irrigen Angaben beruhten zum Theil auf falschen Bestimmungen der zum Versuche benutzten Copale, besonders auf dem Umstande, dass man die Härte der Copale durch die Copale selbst ermittelte. Diese Bestimmungsweise hatte wegen der grossen Sprödigkeit und der starken Adhäsion, welche sich bei dem Ritzen von einer Copalsorte durch die andere zu erkennen giebt, viele Fehler im Gefolge. Ich habe deshalb krystallisirte Minerale bestimmter Härte und andere, künstlich dargestellte, gut krystallisirende Substanzen als ritzende Körper in Anwendung gebracht. Ich fand, dass alle Copale von Kalkspath (Härtegrad = 3), ja sogar von dem merklich weicheren Kupfervitriol (Härte nach Naumann 2,5) geritzt werden, hingegen alle Copale den krystallisirten Gyps (Fraueneis; Härte nach Naumann 4,5) ritzen, bis auf den brasilianischen Copal, welcher entweder die Härte des Fraueneises hat oder vielleicht um eine Spur weicher ist. Es wurde auch gefunden, dass der Bernstein etwas härter als der härteste der Copale (Sansibarcopal) ist.

Ich habe damals (1869) folgende Härtescala der Copale aufgestellt: Copal von Sansibar (härtester), hierauf folgen: Mosambique, Sierra Leone (Kieselcopal), Gabon, Angola, Benguella, Kaurie- und Manilacopal, endlich südamerikanischer Copal<sup>2)</sup>.

Spätere Untersuchungen haben diese meine Beobachtungsergebnisse im Wesentlichen bestätigt und erweitert. Bottler<sup>3)</sup> (1893) stellte folgende Härtescala auf: Sansibar, Rothangola, Sierra Leone (Kieselcopal), Gelbbenguella, Weissbenguella, Congo, Manila, Weissangola, Kaurie, brasilianischer Copal von *Hymenæa*.

Andés (l. c.) stellte später noch eine reicher gegliederte Härtescala der Copale auf, welche wie bei meiner und der Bottler'schen mit Sansibar

1) Ueber physikalische Eigenschaften der Copale. Dingler's Polytechnisches Journal. CCLXXXVIII (1893).

2) Gummi und Harze. p. 447.

3) M. Bottler, l. c. p. 24 ff.

Die Angabe, der Sansibarcopal sei weicher als Steinsalz, beruht auf einer ungenauen Beobachtung. Wenn man den Sansibarcopal auf feinstem Schleifstein glattschleift und mit gelindem Druck über diese Fläche mit einer scharfen Kante eines Kalkspath-, Kupfervitriol- und Steinsalzkrystals fährt, so erkennt man (mit der Lupe), dass Kalkspath und Kupfervitriol geritzt haben, nicht aber Steinsalz. Trüberitzen kann man den Sansibarcopal durch Steinsalz, aber auch dieses kann durch Steinsalz trübe geritzt werden.

beginnt und mit brasilianischem Copal endet und 20 Glieder umschliesst.

Da, wie ich oben darlegte, die weichsten von den härtesten nur etwa um einen Grad der Mohs'schen Härtescala verschieden sind, so ist wohl für jeden in diesen Dingen Bewanderten klar, dass man zwischen diesen engen Grenzen durch Ritzversuche nicht sehr viele Glieder einschalten kann und hierzu die genauesten vergleichenden Versuche nöthig sind.

Für den praktischen Gebrauch wird man wohl kaum mehr als drei Grade der Härte aufstellen können, nämlich harte (Sansibar und verwandte, rother Angola und verwandte), mittelharte (Kaurie und Manila) und weiche (südamerikanische).

Für genaue Härtebestimmungen sind Vorsichten erforderlich, welche die mit diesem Gegenstande beschäftigt gewesenem Beobachter nicht immer in Rücksicht gezogen haben. Man darf die Ritzung nur unter Anwendung geringen Druckes vornehmen, muss mit scharfkantigen Krystallen operiren und muss sich mit der Lupe überzeugen, dass eine Furche durch das Ritzmittel gezogen wurde. —

Von Wichtigkeit für die Charakteristik der Copale, aber auch für die Beurtheilung ihres Werthes ist die Kenntniss ihres Schmelzpunktes. Je höher ihr Schmelzpunkt ist, als desto höher können sie im Allgemeinen bewerthet werden.

Die bisherigen Angaben über die Schmelzpunkte sind sehr wenig brauchbar; erstlich, weil häufig das auf seinen Schmelzpunkt geprüfte Harz hinsichtlich seiner Provenienz nicht oder nicht genau fixirt ist und die Handelsbezeichnungen der Copalsorten zu vielen Irrthümern Veranlassung geben, sodann, weil die Methode, nach welcher die Schmelzpunktbestimmung vorgenommen wurde, nicht näher charakterisirt wurde und wohl keine einheitliche war.

Um diesen Uebelständen abzuhelpen, habe ich Herrn Prof. Bamberger ersucht, nach einheitlicher Methode eine Reihe von ihrer Provenienz nach genau bestimmten Copalen auf ihren Schmelzpunkt zu prüfen.

Prof. Bamberger hat in Gemeinschaft mit G. Riedl die Schmelzpunktbestimmung durchgeführt und ist zu den in der unten mitgetheilten Tabelle enthaltenen Werthen gekommen.

Die Schmelzpunktbestimmung jeder einzelnen Copalsorte wurde auf zweierlei Art vorgenommen. Nach der einen Methode wurde der fein pulverisirte Copal in eine sehr dünnwandige, an einem Ende zugeschmolzene Capillare gebracht und die Schmelzpunktbestimmung im Anschütz-Schultz'schen Apparat ausgeführt. Als Schmelzpunkt wurde jene Temperatur angenommen, bei welcher die in der Capillare befindliche undurch-

sichtige Masse homogen durchscheinend wird. Dieser Temperaturgrad (unterer Schmelzpunkt) lässt sich mit grosser Schärfe beobachten. — Nach der zweiten Methode wurde ein grösseres Quantum des zerkleinerten Harzes in eine Eprouvete gebracht und eine vorsichtige Erhitzung im Metallbade vorgenommen. Wenn die Copalstückchen zusammenzukleben beginnen, erhält man beiläufig denselben Temperaturgrad wie nach der ersten Methode, aber minder genaue Werthe. Nun wurde im Metallbade weiter erhitzt, bis die Masse sich vollständig verflüssigte, was bei mehreren Copalsorten mit einer erkennbar beginnenden Zersetzung verbunden war, eine Erscheinung, welche mit Rücksicht auf die complexe Zusammensetzung dieser Harze aus Individuen von verschiedenem Schmelzpunkte kaum anders zu erwarten war und sich in einer oft nicht unbedeutlichen Verschiedenheit dieses oberen Schmelzpunktes zu erkennen gab. Für die Charakteristik der Copale ist der untere Schmelzpunkt, weil genauer zu ermitteln, wichtiger als der obere.

#### Schmelzpunktbestimmung einiger genau bestimmten Copalsorten.

Copalsorte	Unterer Schmelzpunkt	Oberer Schmelzpunkt	Bemerkungen
Brasilianischer	77°	115°	Von <i>Hymenæa Courbaril</i> .
Kamerun	96	110	Von <i>Copaifera sp.</i> } Aus dem Berliner
Kamerun	110	120	Bot. Provenienz } unbekannt. } Botanischen Museum.
Manila	103	120	Von Batjan (Molukken).
Manila	103	120	Käufliche Sorte.
Kaurie	111	115—140	Käufliche Sorte.
Harter Angola	125		Käufliche Sorte.
Sansibar	139	160	Unreifer, gegrabener («Chakazzi»).
Sansibar	158	340—360	Reifer, gegrabener.
Lindi	143	340	Aus Lindi in Deutsch-Ostafrika.

Da die Güte der Copale von der Höhe des Schmelzpunktes abhängt und dieser für die Sorten — innerhalb bestimmter Grenzen — constant ist, so ist es begreiflich, dass die Schmelzpunktbestimmung einen sehr wichtigen Behelf für die Unterscheidung der Copale bildet.

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal der Copale bilden die Löslichkeitsverhältnisse, auf welche unten in der chemischen Charakteristik dieser Harze noch mehrfach zurückzukommen sein wird. Hier möchte ich nur auf die Thatsache aufmerksam machen, dass im Chloral-

hydrat ein Mittel gegeben ist, um bestimmte Copalsorten rasch und sicher zu erkennen. Die von Coniferen herrührenden Copale (Manila und Kaurie) lösen sich in Chloralhydrat wie alle Coniferenharze völlig auf, während die von Trachylobien herrührenden Harze (Sansibarcopal) und alle von Dipterocarpeen sich ableitenden Copale in dem Reagens unlöslich sind. (Mauch, l. c.)

Auch Geruch und Geschmack leisten bei der Unterscheidung der Copale wichtige Dienste.

Fast alle Copale zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie, in fein zertheiltem Zustande in Wasser liegend, nur eine überaus träge Molekularbewegung zeigen. Nur die weichsten aller Copale, nämlich der Manila- und der südamerikanische Copal, lassen, ähnlich den meisten anderen Harzen, eine ziemlich lebhaftere Molekularbewegung erkennen.

#### a) Die ostafrikanischen Copale.

Diese Copale werden an der Südostküste Afrikas zwischen dem 5. und 15. Grade südl. Br. gegraben. Sie kommen hier massenweise, besonders zwischen Pangane und Cap Delgado, in den jüngsten Erdschichten vor, und zwar innerhalb eines schmalen Küstensaumes, dessen Breite anderthalb Meilen nicht überschreitet. Diese Copalsorten kommen vornehmlich als Sansibar- und Mosambiquecopal im europäischen und amerikanischen Handel vor. Grosse Massen dieses Harzes gelangen auf ostindischen Schiffen nach Europa, daher kommt auch der Name ostindischer oder Bombaycopal. In neuerer Zeit wird der Copal von Sansibar von einigen Hamburger Handelshäusern, welche daselbst Filialen haben, direct nach Europa gebracht<sup>1)</sup>.

Die Abstammung der ostafrikanischen Copale ist erst in neuerer Zeit, nach langen, mühevollen Untersuchungen, zuletzt unterstützt durch einige glückliche Funde, vollständig aufgeklärt worden. Es ist leicht einzusehen, dass die Herleitung fossiler Harze — die ostafrikanischen Harze werden mit zureichenden Gründen als recent-fossil angesehen — ihre besonderen Schwierigkeiten hat. Anfangs leitete man diese Copale von Hymenæen ab, ein Irrthum, auf den Welwitsch<sup>2)</sup> zuerst aufmerksam machte. Die von Klotzsch auf Grund von Aufzeichnungen, welche von Peters herrühren, aufgestellte Hypothese, dass die ostafrikanischen

1) Worlée, Ueber die verschiedenen Sorten von Copal. Polytechn. Centralblatt. 1864. p. 325. — L. E. Andés, Ueber die ostafrikanischen Copale. Wochenschrift des niederöstr. Gewerbevereins. 1884. Nr. 34. — Stephan, Ueber den Sansibarcopal. Bern 1893.

2) Welwitsch, Observations on the Origin and the Geographical Distribution of the Gum Copal in Angola, West Tropical Africa. Journ. of the Linnean Society. IX, p. 287 ff.

Copale von *Trachylobium mossambicense* Klotzsch (= *T. Hornemannianum* Hayne) abstammen, hatte entschieden unter allen bis dahin gemachten Annahmen die grösste Berechtigung und hat sich später auch als vollkommen richtig erwiesen.

Nach Kirk<sup>1)</sup>, welcher mehrere Jahre an der Sansibarküste das Vorkommen und die Entstehung des dortigen Copals untersuchte, ist der dort mit dem Namen »M'ti Sandarusi« bezeichnete Baum identisch mit *Trachylobium mossambicense* Klotzsch. Aus dem Stamme und den Aesten dieses Baumes fliesst ein Harz aus, welches gesammelt und unter dem Namen »Sandarusi ya m'ti« in den Handel gebracht wird. Die Engländer nennen dieses Harz Baumcopal (Copal from the tree). Er wird nach Bombay und andern Häfen Indiens gebracht, ist aber bisher nicht im europäischen Handel erschienen. Für die Ableitung der Stammpflanze des gegrabenen Sansibarcopals ist aber der Baumcopal, dessen botanische Provenienz nunmehr ausser Zweifel steht, von Wichtigkeit geworden. Denn schon im Beginne seiner Studien (Anfangs der siebziger Jahre) fand Kirk gewisse Aehnlichkeiten zwischen dem Baumcopal und dem gegrabenen Copal. Im Jahre 1876 hatte Kirk das Glück, im gegrabenen Sansibarcopal Blätter, Blütenknospen und Blüten von *Trachylobium mossambicense* aufzufinden, womit die Frage über die Abstammung des Sansibarcopals erledigt erscheint<sup>2)</sup>.

In neuester Zeit sind Berichte über den ostafrikanischen Copalbaum und über das Vorkommen des auf dem südostafrikanischen Festlande und auf Madagascar im Boden auftretenden Copals eingelaufen, welche die älteren diesbezüglichen Angaben im Wesentlichen bestätigen und in manchen Punkten ergänzen<sup>3)</sup>. Nach Stuhlmann ist das Copalgebiet, nach Beobachtungen, welche nördlich vom Rufidji angestellt wurden, offen. arm an Vegetation; der Copalbaum findet sich insbesondere in der Nähe von Wasserläufen vor, ist aber wahrscheinlich daselbst in Folge von Klimaänderungen stark zurückgegangen und beinahe im Absterben begriffen. In diesem offenen Gebiete, besonders an Stellen, welche aus leichtem Sandboden bestehen, findet man in einer Tiefe von 0,5—1 m fast immer Copal. Perrot constatirt, wie früher Kirk, die Uebereinstimmung des Copalbaumharzes mit dem gegrabenen Copal; zwischen beiden bestehen nur graduelle Unterschiede. Die Umwandlung des frischen Baumharzes in (recent-fossilen) Bodencopal scheint, besonders in lockerem

1) Journ. of the Linnean Society. XI (1871), p. 4 und 479 ff.; XV (1877), p. 234 ff.

2) S. hierüber auch Gilg, Ueber die Stammpflanze des Sansibarcopals. Notizblatt des königl. botan. Gartens in Berlin. 1896. Nr. 6.

3) Stuhlmann, Deutsches Colonialblatt. 1898. p. 693. — Warburg, Ueber Sansibarcopal, nach Berichten von Perrot in Lindi, in der Zeitschrift für tropische Landwirthschaft. III (1899), p. 264.

Sandboden, rasch vor sich zu gehen, schon zu Lebzeiten der als riesengross bezeichneten Bäume. So kann also eine Neubildung des Copal in verhältnissmässig kurzer Zeit stattfinden. Perrot's Meinung geht dahin, dass die Abnahme der Copalbäume hauptsächlich in der von den Eingeborenen zu bestimmtem Zwecke vorgenommenen Entindung, welche den baldigen Tod der Bäume zur Folge hat, und in oft colossalen Waldbränden begründet sei.

Ueber die Entstehung des ostafrikanischen Copals in den Geweben der Stammpflanze verdanken wir Alfr. Stephan<sup>1)</sup> einige Beobachtungen. Er untersuchte die anatomischen Verhältnisse der Zweige von *Trachylobium verrucosum* Gärt. und *T. mossambicense* Klotzsch, fand zwischen beiden keinen Unterschied und constatirte, dass sich das Harz in schizogen angelegten Behältern des Stammes bilde.

Im Handel von Sansibar werden drei Arten von Copal unterschieden, der Baumcopal (Sandarusi ya m'ti), der Chakazzi und der gegrabene Sandarusi.

Die drei genannten Copalarten unterscheiden sich von einander durch Alter und Vorkommen. Der Baumcopal ist der jüngste, er wird in der Regel vom Baume gebrochen. Hierauf folgt dem Alter nach der Chakazzi, sodann der echte (reife) Sansibarcopal.

Der Chakazzi findet sich flach am, oder seicht im Boden, an Stellen, wo der Copalbaum noch vorkommt, aber zumeist schon im Rückgange begriffen ist. Nach Kirk gelangt der Chakazzi dadurch in den Boden, dass abgestorbene Bäume allmählich an Ort und Stelle zu Grunde gehen, entweder verfaulen oder von Ameisen vernichtet werden. Die von Holz und Laub zurückbleibende moderige Masse überdeckt dann häufig das vollkommen resistente Harz. Tiefer im Boden liegt der eigentliche (reife) Sansibarcopal, welcher hier zusammengeschwemmt wurde und von Sand und Erde überlagert ist. Der echte (recent-fossile) Sansibarcopal liegt mehr oder minder tief im Boden, an freien Stellen, an welchen der Copalbaum längst zu Grunde gegangen ist.

Nach den Berichten von Elton<sup>2)</sup>, welcher die Copalfelder von Kwale besuchte, ist der Vorgang der Copalgräberei ein sehr einfacher. Zwanzig oder dreissig Leute, gewöhnlich den benachbarten Stämmen angehörig, aber auch freie Männer, theilen unter sich den Boden in Parzellen (claims). Es ist baumloses Terrain, aber in der Nähe der Bäche stehen noch die Copalbäume, welche die Mächtigkeit einer englischen Eiche erreichen können. Jede Parzelle wird auf ihre Ertragsfähigkeit geprüft, indem an

1) Ueber den Sansibarcopal. Dissertation. Bern 1893.

2) J. F. Elton, Travels and researches among the lakes and mountains of Eastern and Central Africa. Edited and completed by Coterill. London 1879. p. 78 ff.

fünf verschiedenen Punkten Löcher von zwei Fuss Tiefe in den Boden gegraben werden. Ist das Resultat ein günstiges, so wird die ganze Parcellen bis zu einer Tiefe von drei Fuss vollständig abgegraben und die Copalstücke aus dem Boden herausgenommen. Das Sammelproduct kommt auf den (afrikanischen) Markt; es ist ein Gemenge von »Chakazzi« und fossilem Harz. Der Käufer scheidet das fossile Harz von dem noch jungen Copal. Nur das erstere gelangt in den europäischen und amerikanischen Handel<sup>1)</sup>. Die jährliche Copalausfuhr aus Sansibar beträgt durchschnittlich eine halbe Million Kilogramm.

Die nachfolgend mitgetheilten Daten beziehen sich auf den echten, gegrabenen Sansibarcopal, im Handel kurzweg Sansibarcopal genannt.

Die Copale von Sansibar bilden Körner oder platte Stücke bis zu einem Durchmesser von 20 cm<sup>2)</sup>. Im unveränderten Zustande sind sie von einer mit Sand untermengten Verwitterungskruste überdeckt. Diese Kruste ist opak; das Innere jedes Kornes ist hingegen klar und durchsichtig, blassgelblich bis braunröthlich gefärbt.

Der im europäischen und amerikanischen Handel vorkommende Sansibarcopal ist von der Verwitterungskruste bereits befreit, er ist, wie man sich ausdrückt, »gewaschen« oder »geschält und gewaschen«. Das Entschälen und Waschen des Sansibarcopals wird in den europäischen Niederlagen an der afrikanischen Küste, aber auch in einigen Hafenstädten Europas und immer noch in beträchtlichem Maasse in Nordamerika (»Salempopal«) vorgenommen. Dieser Reinigungsprocess ist zum Theil ein mechanischer, zum Theil ein chemischer. Es werden nämlich die dem Copal aussen anhaftenden erdigen Theile der Verwitterungskruste, so gut es geht, ohne den reinen Kern der Copalstücke zu verletzen, abgekratzt und die »entschälten« Harzmassen dann mittels Soda- oder Potaschelösung von den noch zurückgebliebenen Verwitterungsproducten befreit (»Waschen des Copals«).

Anderen Angaben zufolge<sup>3)</sup> wird bei rationellem Betriebe des Waschens

1) Nach Gilg (Notizblatt des Berliner bot. Gartens. 4897. p. 464) soll Chakazzi schon stark eingeführt werden und erscheint bereits auf dem europäischen Markt. Nach Mittheilungen, welche ich Herrn L. E. Andès verdanke, kommt Chakazzi im Wiener Handel nicht vor. Ich habe zwischen echtem Sansibarcopal manchmal relativ weiche Copalstücke von relativ niederem Schmelzpunkte und dunkel bernsteingelber Farbe, aber von bedeutender Durchsichtigkeit gefunden, welche ich für Chakazzi halte, der in Folge unvollkommener Auslese dem Sansibarcopal beigemengt erscheint.

2) Noch grössere Stücke sind Seltenheiten. Ein 39,5 cm langes, nicht abgeplattetes Stück sah ich in der Sammlung des Herrn L. E. Andès. Es zeigte an beiden Enden kleine Bruchflächen, woraus sich ergibt, dass dieses Harzstück noch eine grössere als die angegebene Länge besessen haben musste.

3) Nach Aufzeichnungen des Herrn L. E. Andès, welche er mir freundlichst zur Benutzung überliess.

der Sansibarcopal fast vollständig gereinigt, d. i. der eigentliche harzige Kern freigelegt, so dass es nur geringer mechanischer Nachhilfe bedarf, um ihn in völlig blankem Zustande dem Handel übergeben zu können. Um den Copal rationell zu waschen, muss derselbe erst durch Siebung je nach der Grösse der Körner in mehrere Partien gesondert werden. Was durch Siebe mit 4 cm Maschenbreite hindurchgeht, wird nicht gewaschen, weil der Verlust zu gross wäre. Je grosskörniger die zu waschenden Partien sind, desto länger müssen sie der Einwirkung der Waschflüssigkeit ausgesetzt werden. Diese Waschflüssigkeit ist entweder eine verdünnte Kali- (oder Natron-) Lauge oder eine Sodalösung. Im ersteren Falle werden auf 100 Theile Wasser 5 Theile concentrirter Lauge genommen, im letzteren Falle auf 100 Theile Wasser 7 Gewichtstheile krystallisirter Soda. Das Waschen wird in Holzbottichen unter fortwährendem Umrühren vorgenommen. Wenn die Krusten sich durch Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit abgelöst haben, spült man die Stücke in Wasser ab und legt sie auf mit Colirtuch überspannte Rahmen zum Trocknen aus. Die einzelnen Stücke werden mit Bürsten oder, wenn nothwendig, durch Entfernung von Krustenresten mittels Messer gereinigt.

Der gewaschene Copal ist gewöhnlich durch chagrinierte Oberfläche («Gänsehaut») ausgezeichnet. An keiner anderen Copalsorte tritt diese merkwürdige Sculptur so scharf hervor wie beim Sansibarcopal. Doch kann zu langes Waschen die Wärzchen auch bis zur Unkenntlichkeit entfernen. Die Wärzchen haben einen Durchmesser von 4—3, gewöhnlich von beiläufig 4,5 mm. Hin und wieder ist die Facettirung sehr fein, eben noch für das freie Auge erkennbar, und die einzelnen Facetten haben dann einen Durchmesser, welcher bis auf 0,2 mm sinkt. Die Dichte beträgt 4,068. Der Sansibarcopal ist der härteste aller Copale, doch etwas weicher als Bernstein<sup>1)</sup>. Der Bruch ist flach, die Bruchfläche glasglänzend, stellenweise matt. Mit der Nadel geritzt, erhält man auf frischer Bruchfläche Strichlinien, welche selbst bei Betrachtung mit der Lupe splitterfrei erscheinen. Dieser Copal hat bei gewöhnlicher Temperatur keinen Geruch. Stark durch längere Zeit auf der flachen Hand gerieben, macht sich ein zarter, balsamischer Geruch bemerkbar. Gekaut zerfällt er in ein feines Pulver, welches an den Zähnen nicht haftet. Ueber seinen Schmelzpunkt s. oben p. 269.

Der Copal von Mosambique stammt nach Gilg von demselben Baume wie der Sansibarcopal<sup>2)</sup>. Diese beiden Copale stimmen in ihren

1) Gummi und Harze. p. 447.

2) Notizblatt des Berliner botan. Gartens. 1897. Nr. 9. Der Copalbaum von Mosambique und Sansibar soll mit *Trachylobium verrucosum* Gärt. und diese Species mit *T. mossambicense* und *Hornemannianum* übereinstimmen. Aber Klotzsch

Eigenschaften nahe überein. Der erstere bildet flache Körner oder Platten bis zu einer Länge von 5 cm. Die vorherrschende Farbe ist weingelb, doch kommen auch röthliche Stücke vor. Die Facettirung der Körneroberfläche ist minder regelmässig als beim Sansibarcopal, auch ist er weniger rein als dieser und häufig von Gasblasen und fremden Bestandtheilen durchsetzt. Die Dichte beträgt 1,069, die Härte ist eben noch merklich geringer als die des Sansibarcopals. Der Bruch ist flachmuschelig, die frischen Bruchflächen glänzend. Die mit der Nadel auf frischer Bruchfläche hervorgebrachten Strichlinien sind bereits etwas splitterig. Dieser Copal wird an der Küste von Mosambique und südlich davon gegraben.

Ueber den Copal von Madagascar liegen nur mangelhafte Beobachtungen vor. Die Stücke erreichen einen Durchmesser bis 40 cm und sind häufig an einer Seite flach, an der anderen gewölbt, manchmal tropfig. Die Oberfläche ist nur stellenweise mit Würzchen besetzt<sup>1)</sup>. Nach gewöhnlicher Angabe soll er mit dem Sansibarcopal übereinstimmen, nach anderer steht er höchstens auf der Stufe des Copals von Mosambique<sup>2)</sup>. In Bezug auf die Abstammung dieses Copals herrscht die Ansicht vor, dass er von demselben Baume wie die beiden vorher genannten Copale herrühre<sup>3)</sup>.

In jüngster Zeit ist eine neue ostafrikanische Copalsorte in den Handel eingetreten, der Inhambanecopal, welcher in einigen Districten Mosambiques und des Nyassalandes gewonnen wird. Die Stammpflanze dieses vom Baume abgenommenen Harzes ist wahrscheinlich *Copaifera Gorskiana*, welche auf einer Strecke von 200 englischen Meilen waldbildend auftritt. Die Eingeborenen kauen und verwenden anderweitig dieses Harz seit langer Zeit. Sie nennen es Staka oder Stakate, die Zulu nennen es Inthlaka. Seit dem Jahre 1886 soll dieser Copal ausgeführt werden<sup>4)</sup>. Die Angaben über die Eigenschaften dieses Harzes widersprechen sich mehrfach. Es soll schon in siedendem Wasser schmelzen, nach anderer Angabe aber erst bei 260°<sup>5)</sup>. Die einen bezeichnen

unterschied den madagassischen Copalbaum (*T. Hornemannianum*) von der von ihm beschriebenen Art (*T. mossambicense*). Vgl. die Note 3.

1) Stohmann, l. c. IV (1893).

2) Nach den Erfahrungen des Herrn L. E. Andès.

3) S. hierüber Gilg, l. c. Ferner Perrott, Tropenpflanzen. III, p. 266. Dasselbst findet sich die Angabe, dass sowohl die Eingeborenen auf Madagascar als auf dem Festlande nur einen Copalbaum kennen und mit demselben Namen belegen. Der Autor weist aber doch auf kleine Unterschiede zwischen dem madagassischen und dem Copalbaum von Sansibar hin, welche darauf hinauslaufen, dass *Trachylobium verrucosum* und *T. mossambicense* doch nicht völlig identisch seien.

4) Kew Bull. 1888. p. 281 ff. Nach Dyer (Journ. Linn. Soc. XX) dürfte der Inhambanecopal auch von *Copaifera (Copaiba) Mopane* herrühren.

5) Gilg in Chem. Rev. über Fett- und Harzindustrie. V (1898), p. 175.

ihn als wohlriechend, die anderen als geruchlos, gleich dem Sansibar-copal, mit dem er nach einer Angabe grosse Aehnlichkeit haben soll.

Deutsch-ostafrikanische Copale. Zu den Producten, welche man aus diesem deutschen Colonialgebiete in den Handel zu bringen versucht, gehören auch einige Copale<sup>1)</sup>. Unter diesen scheint vor allem der Lindicopal einige Beachtung zu verdienen. Derselbe stammt von demselben Baume, welcher auch die früher genannten ostafrikanischen Copale liefert. Er wird in erheblichen Mengen in Lindi, insbesondere auf dem Wamueraplateau gegraben. Dieses fossile Harz hat eine röthliche Farbe und bildet Klumpen im Gewichte bis 2 kg<sup>2)</sup>. Was im Wiener Handel als Lindicopal erscheint, stimmt mit den hier vorkommenden Sorten des Madagascarcopals überein<sup>3)</sup>, nur ist die Farbe gewöhnlich dunkler und seine Körner häufig grösser<sup>4)</sup>. Die von mir untersuchten Sorten von Lindicopal, welche hier zu Copallacken bereits verarbeitet werden, bestehen aus Körnern und geschiebeartigen Stücken. Eine Sorte bestand aus rothen Stücken (in der Farbe des rothen Angolacopals), eine andere setzte sich aus grünlichen und gelblichen Stücken zusammen. Die Körner der rothen Sorte waren mit einer kleinfacettirten, rothbraunen, zerreiblichen, die Stücke der gelben Sorte mit einer papierdünnen, weisslichen, zusammenhängenden Verwitterungskruste bedeckt. Gemeinschaftlich ist der muschelige Bruch, der helle Glasglanz der frischen Bruchfläche, fast splitterfreie Strichlinie und ein beim Reiben hervortretender schwacher balsamischer Geruch. Ueber den Schmelzpunkt des Lindicopals s. oben p. 269.

1) Deutsch-ostafrikanische Copale werden von E. H. Worlée in Hamburg importirt, und aus denselben u. a. in Berlin Copallacke erzeugt. Der Tropenpflanzer. I (1897), p. 45.

2) Engelhardt, Das Hinterland von Lindi in Deutsch-Ostafrika. Deutsches Colonialblatt. 1897. Nr. 42. — Der Tropenpflanzer. I (1897), p. 88 ff.

3) Nach Mittheilungen des Herrn L. E. Andés.

4) Aus Lindi kommen noch andere Copale, welche aber für den Handel noch von ganz untergeordneter Bedeutung sind, nämlich einige nicht fossile Harze, welche gleicher Abstammung sind wie der fossile, nämlich der harte gelbe Baumcopal von Lindi (wahrscheinlich dem »Chakazzi« entsprechend), der weiche gelbe Baumcopal von Lindi und der weisse Baumcopal von Lindi, auch Kugelcopal von Lindi genannt. (Die drei letzteren stimmen wohl mit dem Baumcopal von Sansibar überein). Der weisse ist der geringste, unreinste und weichste; er ist oft noch gar nicht zu Harz erstarrt und bildet dann eine weiche, noch knetbare Masse. Die erstgenannte Sorte soll im Handel auch als Bombay Amber erscheinen. Im Wiener Handel kommen diese Copalsorten nicht vor. — Unter den aus Lindi kommenden Copalen befindet sich noch eine Sorte, welche nach Gilg mit den vier eben genannten keinerlei Uebereinstimmung besitzt und von einem ganz anderen Baume herzurühren scheint. Tropenpflanzer. I (1897), p. 88 ff.

## b) Westafrikanische Copale.

An der Westküste Afrikas, welche weitaus reicher an Copal ist als die Südostküste, wird dieses Harz auf einer etwa 700 geogr. Meilen langen Küstenstrecke zwischen dem 8. Grad n. Br. und dem 44. Grad s. Br. gegraben. Der Copal findet sich hier in einer oberflächlich liegenden, aus Mergel, Sand und Lehm bestehenden Bodenschicht in einer Tiefe bis zu 10 Fuss<sup>1)</sup> vor. Die wichtigsten westafrikanischen Copal-districte sind: Sierra Leone (nördlichster Bezirk), Accra, Benin, Kamerun, Gabon, Loango, Congo, Angola und Benguella (südlichster Bezirk) (siehe Fig. 68).

Während der ostafrikanische Copal schon seit langer Zeit Gegenstand des europäischen Handels ist, wird der westafrikanische erst seit dem Jahre 1820 nach Europa gebracht. Anfänglich waren die

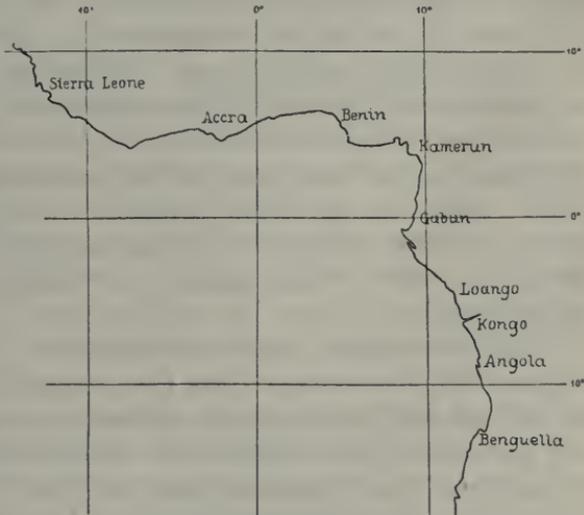


Fig. 68. Kärtchen zur Erläuterung des Vorkommens der Copale an der Westküste von Afrika.

von Westafrika exportirten Copalmengen ganz unerhebliche, und erst in den vierziger Jahren wurden sie zu einem bedeutenden Handelsartikel<sup>2)</sup>. Nunmehr haben sie in Folge der Massenhaftigkeit der Production bei durchschnittlich genügender Qualität an Bedeutung für die Lackfabrication die ostafrikanischen Copale weit überflügelt, wenn auch selbst ihre besten Sorten an Güte den Sansibarcopal nicht erreichen.

Die Hauptmenge des westafrikanischen Copals kommt von Angola und Benguella. Schon am Ende der sechziger Jahre wurden nach Welwitsch jährlich von dort aus allein 2 Mill. Pfund Copal in den Handel gebracht, welche Menge sich in der letzten Zeit geradezu vervielfacht hat.

Ueber die Abstammung der westafrikanischen Copale ist man noch im Unklaren. Von Daniell<sup>3)</sup> ist vermuthungsweise ausgesprochen

1) Welwitsch, l. c.

2) 1825 kamen 833, zwanzig Jahre später bereits 768000 engl. Pfund westafrikanischer Copal nach Europa. Welwitsch, l. c. p. 294.

3) Pharm. Journ. and Transact. 1857. XVI, p. 367.

worden, dass *Guibourtia copallifera* und vielleicht noch einige andere diesem Baume nahestehende Arten einen Theil der westafrikanischen Copale (nämlich die in Sierra Leone gefundene Sorte) liefern. Welwitsch, einer der genauesten Kenner der westafrikanischen Flora, ist, trotzdem er sich sehr bemühte, die Stammpflanze der Copale von Angola und Benguella ausfindig zu machen, hierüber zu keinem positiven Resultate gekommen<sup>1)</sup>.

Der westafrikanische Copal wird wie der an der südostafrikanischen Küste gegrabene als recent-fossil betrachtet. Das massenhafte Vorkommen von Copalen in den jüngsten Erdschichten der genannten Küstengegenden, das rollsteinartige Aussehen vieler Copalstücke, namentlich des Copals von Sierra Leone, der erwiesenermassen durch die Flüsse Pongas und Malaenzi nach der Küste geführt wird<sup>2)</sup>, macht es wahrscheinlich, dass die Bäume, welche den Copal lieferten und wahrscheinlich noch immer liefern, nicht der Küstenflora angehören, sondern tief im Innern des Landes zu suchen wären, von wo aus ihre Harze durch den Regen und durch Flüsse zu der Küste gelangten und vielleicht noch immer dorthin geführt werden.

Die Aufsammlung des westafrikanischen Copals geschieht durch Neger, welche die Harze aus der Erde lesen und waschen. Die Copalsucher sammeln gleichzeitig auch Färberflechten (*Rocella tinctoria* etc.) und arabisches Gummi, welches nach Welwitsch nicht selten dem westafrikanischen Copal beigemischt sein soll. Die Copale von Gabon (Gabun) und Loango gelangen vornehmlich in den französischen Handel, die grossen Copalmassen von Angola, Benguella und Congo gingen in der Mitte dieses Jahrhunderts zum grossen Theile direct nach Nordamerika, zum geringen Theile nach Lissabon und anderen europäischen Hafenstädten; jetzt bilden sie sowohl für den alten wie für den neuen Continent das wichtigste Material an harten Copalen zur Lackfabrication.

Schon Daniell hat darauf aufmerksam gemacht, dass sehr wesentliche Unterschiede zwischen den Copalen von Nord- und Südguinea bestehen. Von den ersteren unterscheidet er zwei Sorten, die allerdings sehr von einander verschieden sind, und die auch unten als junger Copal und Kieselcopal von Sierra Leone beschrieben werden. Zu den letzteren rechnet er die Copale von Congo, Angola und Benguella. Es ist aber zu bemerken, dass die Copale der genannten drei Orte nicht nur in ihren Eigenschaften sehr übereinstimmen, sondern es ist auch von Welwitsch darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Copalwäschereien von Angola häufig Copale von Congo und Benguella beziehen

1) Ueber die bis jetzt versuchten, zum Theil sehr abenteuerlichen Herleitungen der westafrikanischen Copale s. Gummi und Harze, p. 154 ff.

2) Welwitsch, l. c.

und umgekehrt, so dass man diese Copale füglich in eine Art zusammenfassen muss. Die Copale von Angola, Congo und Benguella sind hier als Copal von Angola vereinigt, eine von Welwitsch zuerst vorgeschlagene Bezeichnung. Die Copale von Gabon und Loango finde ich unter einander und von den übrigen westafrikanischen Copalen so verschieden, dass sie im Nachfolgenden als besondere Sorten aufgeführt werden müssen.

Junger Copal von Sierra Leone. Diese Copalsorte wird nach Daniell von lebenden Stämmen der *Guibourtia copallifera* abgenommen. Sie besteht aus kugel- oder tropfenförmigen Stücken von 1—3 cm Durchmesser. Ihre Dichte beträgt 1,06. In der Härte stimmt sie mit den südamerikanischen Copalen überein. Ihre Masse ist trübe und gelblich. Geruch schwach, Geschmack eben merklich. Diese Copalsorte, im Werthe nur den südamerikanischen gleichzustellen, kommt wohl nur im englischen Handel vor.

Kieselcopal von Sierra Leone. Dieser Copal hat die Form von Rollsteinen. Die Stücke messen 2—3 cm im Durchmesser, sind weiss oder farblos bis gelblich, sehr homogen, durchscheinend bis durchsichtig, aussen rauh, seltener mit einer papierdünnen, opaken Kruste bedeckt. Dieser Copal ist völlig geruch- und geschmacklos, er ist der härteste von allen westafrikanischen Copalen, seine Dichte beträgt 1,09. Die Strichlinien stimmen mit jenen des Mosambiquecopals überein.

Der Copal von Gabon. Er besteht aus runden, fast immer etwas abgeplatteten Stücken von 1—8 cm Durchmesser. Die Oberfläche ist meist glatt, manchmal stellenweise mit einer sehr dünnen, kroidigen Kruste bedeckt, welche von astartig verzweigten, mit erhabenen Rändern versehenen Sprunglinien durchsetzt ist (Fig. 69). Die Körner sind weingelb, stellenweise blutroth und trübe, minder durchsichtig und homogen als die vorigen. Die Dichte der Körner beträgt, vor Entfernung der Luft, 1,073. Die Bruchflächen sind muschelrig, stellenweise splitterig, im frischen Zustande glasglänzend. Die Strichlinien sind auf frischer Bruchfläche glatt, auf alten Flächen splitterig. Beim Zerkauen haftet das Pulver schwach an den Zähnen, was mit Ausnahme des jungen Copals von Sierra Leone keine einzige der bisher beschriebenen Copalsorten erkennen lässt.

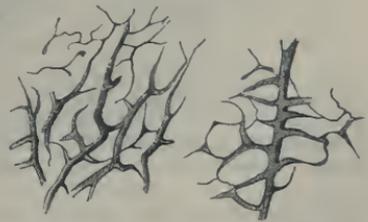


Fig. 69. Natürliche Grösse. Sprunglinien auf der Oberfläche des Copals von Gabon.

Copal von Loango. Dieser Copal kommt in Bruchstücken vor, welche schliessen lassen, dass die natürlichen Stücke eine Länge von

mehreren Decimetern erreichen können. Nach der Farbe unterscheidet man eine weisse (C. blanche de Loango) und eine rothe (C. rouge de L.) Sorte. Erstere besteht aus farblosen oder weissen bis gelblichen, letztere aus röthlichen oder bräunlichen Körnern oder aus gelblichen, röthlich oder bräunlich gefleckten Stücken. Der rothe Copal von Loango ist geschätzter als der weisse, wegen grösserer Härte, Durchsichtigkeit und Homogenität. Die Oberfläche dieser Copale ist entweder gänzlich glatt oder hückerig. Die Dichte beträgt 1,064. Die Bruchflächen sind muschelrig, stark glänzend, die Strichlinien splitterfrei. Das Pulver haftet beim Kauen fast gar nicht an den Zähnen.

Copal von Angola<sup>1)</sup>. Ueber die Abstammung der Copale, welche in diese Gruppe zusammengefasst werden, ist fast nichts bekannt. Es ist schon erwähnt worden, dass sich Welwitsch vergebens bemühte, die Stammpflanze des Copals von Angola und Benguella ausfindig zu machen. Hingegen ist es in jüngster Zeit den Bemühungen Gilg's gelungen, nachzuweisen, dass der weisse aus Congo kommende Copal von *Copaifera Demeusii* Harms abstamme<sup>2)</sup>. Es soll indess am Congo noch ein anderer, der *Copaifera* nahe verwandter Baum (*Cynometra sessiliflora* Harms) eine Copalsorte liefern<sup>3)</sup>. Der Angolacopal bildet runde, kugel- oder knollenförmige, seltener plattenförmige Stücke. Letztere sind häufig gewölbt und sammelten sich zweifels- ohne an den Rinden der Stamm- bäume an. In der Handelswaare kommen diese plattenförmigen Stücke meist nur im zerschlagenen Zustande vor. Die gewöhnlich im Handel erscheinenden Körner oder knollenförmigen

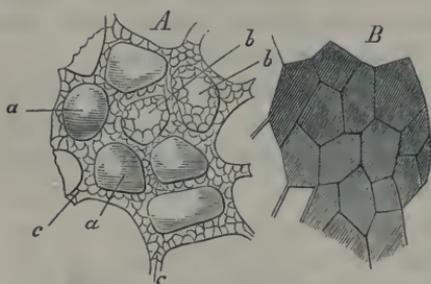


Fig. 70. Natürliche Grösse. Oberflächenform des Angolacopals. A entkrustete Stelle. a, a glatte Erhabenheiten. b, b facettirte Erhabenheiten. c, c facettirte Furchen zwischen den Erhabenheiten. B erdige Kruste.

Stücke haben einen Durchmesser von 3—8 cm. Nach Welwitsch werden jedoch auch kindskopfgrosse, 3—4 Pfund schwere Stücke manchmal ausgegraben. Die natürlichen Stücke sind mit einer 0,5—1,5 mm dicken erdigen, schmutzig weissen bis bräunlichen Kruste überdeckt, welche meist polygonal zerklüftet ist und unter welcher ähnlich wie beim Sansibarcopal facettartige Bildungen auftreten (Fig. 70). Die Wäzchen des Angolacopals sind aber weit

<sup>1)</sup> Collectivbezeichnung für die Copale von Angola, Benguella und Congo; s. oben p. 279.

<sup>2, 3)</sup> Gilg in der Chemischen Revue über Fett- und Harzindustrie. V (1898), p. 175.

grösser als jene der ostafrikanischen Copale, ihre Länge beträgt nämlich 4—12 mm. Homogene Stücke kommen selten vor, meist sind die Körner und Bruchstücke dieser Copalsorte getrübt, von Gasblasen durchsetzt, von Sprüngen durchzogen und umschliessen nicht selten Rindenstücke. Dieser Copal ist theils ungefärbt, theils gelblich, röthlich oder bräunlich gefärbt. Die farblosen oder wenig gefärbten Sorten sind trübe, die deutlich gefärbten klar, durchsichtig und verhältnissmässig homogen. Die letzteren stehen deshalb höher im Preise als die ersteren. Auf frischen Bruchflächen sind die Strichlinien glatt, an alten etwas splitterig. Die Dichte liegt zwischen 1,062 und 1,081.

Nach Welwitsch erhält man durch Sortirung aus dem Sammelproducte vier Sorten, nämlich 1) Gomma Copal vermellia (red copal gum), 2) G. C. amarella (yellow c. g.), 3) G. C. bianca (whitish c. g.), und 4) G. C. picada. Die rothe Sorte ist dreimal so theuer als die weisse. Die vierte Sorte besteht aus erdigen Bruchstücken der drei übrigen.

Von der westafrikanischen Goldküste (circa 5° n. Br., englischer Besitz) kommt nach England und auch auf den Continent der Accracopal, welcher aus zumeist grossen, häufig knochenförmig gestalteten Stücken besteht. Er ist von weisslicher Farbe und mit weisser Verwitterungskruste bedeckt, besitzt keine Facettirung und ist geruch- und geschmacklos. Dieser Copal nähert sich in den Eigenschaften dem weissen Loangocopal.

Schwer zu unterscheiden von den schon abgehandelten Sorten der westafrikanischen Copale sind jene Sorten, welche als Benin- und Congocopal in neuerer Zeit im Handel erschienen sind<sup>1)</sup>.

Unter den aus Westafrika kommenden Copalen ist auch noch der Kugelcopal zu nennen, welcher im Handel auch als Glas- oder westindischer(!) Copal bezeichnet wird. Er kommt aus den portugiesischen Colonien Novo redondo, Alto dante u. s. w., hat Aehnlichkeit mit dem Kieselcopal, ist aber weicher als dieser. Stohmann bezeichnet ihn mit dem Namen weisser Angolacopal, worunter aber auch härtere Handelsorten verstanden werden<sup>2)</sup>.

Ich füge hier einige Bemerkungen über Kameruncopal an, da ich Originalproben dieser Sorte besitze, welche ich der Güte des Herrn Prof. Engler verdanke<sup>3)</sup>. Die Stücke sind rundlich, knollenförmig,

1) Ueber Benin- und Congocopal s. Andès und Froebe, Ueber Lacke und die zu ihrer Fabrication verwendeten Rohmaterialien. Wien 1874. — L. E. Andès, l. c. p. 73; über Kameruncopal: Tropenpflanzer. I, p. 45.

2) Die Angaben über den Charakter dieses Harzes weichen nicht unbeträchtlich von einander ab. S. hierüber Andès und Froebe, l. c., und Stohmann, l. c.

3) Dieser Copal, aus der Sammlung des Berliner botanischen Museums, wurde in Malimba (Kamerun) von Joh. Braun gesammelt und stammt, wie die Etiquette angiebt, wahrscheinlich von einer *Copaifera*- (*Copaiba*-) Art ab.

häufig warzig, auch zusammengefloßen, von grünlicher bis topasgelber Farbe. Die Oberfläche ist entweder matt, oder das Harz ist von einer feinen, papierdünnen, manchmal auch etwas dickeren weisslichen Verwitterungskruste bedeckt. Facettenbildung wurde nicht beobachtet. Bruch muschelrig, frische Bruchfläche durchaus glasglänzend. Strichlinien auf frischer Bruchfläche fast splitterfrei, auf alter splitterig. Die Härte ist gleich der des Steinsalzes. Dichte nach Entfernung der Luft 1,08. (Schmelzpunkt s. oben p. 269.) Zerfällt gekaut in ein feines, geschmackloses Pulver, welches nicht an den Zähnen haftet. Beim Reiben auf der flachen Hand giebt sich ein deutlicher balsamischer, etwas terpentinartiger Geruch zu erkennen.

Nach Henriques wurden im nördlichen Kamerungebiete (im Dikulludorfe bei Bimbia) sehr grosse Mengen dieser Copalsorte aufgedeckt, welche gerne gekaut wird und sich gut verwerthen lässt<sup>1)</sup>.

Die harten Sorten des westafrikanischen Copals sind, wie bereits bemerkt, stets mit einer mehr oder weniger stark entwickelten Verwitterungskruste bedeckt; sie kommen zum Theil bereits im gewaschenen Zustande nach Europa, zum Theil aber auch im rohen Zustande und werden erst hier, und zwar vom Lackfabrikanten selbst gewaschen<sup>2)</sup>. In Wien wird keine mechanische Schälung vorgenommen, sondern die Befreiung von der Verwitterungskruste durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge ausgeführt.

### c) Der Kauriecopal.

Diese in neuerer Zeit in grossen Massen nach Europa gebrachte Copalsorte (Kaurieharz, Cowrie, Cowdee) wird theils in Neuseeland, theils in Neucaledonien gesammelt. Ersteres Land liefert die grössere Menge dieses Harzes. Hier steht nach v. Hochstetter<sup>3)</sup> ausschliesslich auf der nordwestlichen Halbinsel der Nordinsel zwischen 34,5—37,5° s. Br. der Baum (Yellow pine), welcher den Copal liefert. Es ist *Dammara australis*. Das Harz tritt aus den Zweigen und Stämmen aus und fliesst an den Wurzeln in grossen Klumpen zusammen. Ueberall am und theilweise im Boden, wo ehemals Kauriewälder standen, findet sich das Harz massenhaft vor. Im Boden liegt es oft in der Tiefe von mehreren Fuss, theils in vereinzelt (nach Griffin bis centnerschweren) Klumpen, theils in ganzen Nestern, welche manchmal beim Pflügen oder bei der Drainage des Bodens zum Vorschein kommen. Das frische, aus den Zweigen und Stämmen herausfliessende und alsbald erstarrende Harz hat noch wenig

1) Gilg in der Chemischen Revue über Fett- und Harzindustrie. V (1898), p. 177.

2) Nach Mittheilungen des Herrn L. E. Andés.

3) Neuseeland. Stuttgart 1863. p. 138 ff. S. auch Griffin, The Kaurie Gum of New Zealand. Pharm. Journ. and Transact. 1881. p. 989.

Ähnlichkeit mit dem Kauriecopal; es ist weich und milchig trübe, von copalartigem Aussehen. Dieses frische Harz wird von den Ureinwohnern Neuseelands gekaut. Handelsgegenstand ist nur das im Boden liegende recent-fossile Harz dieses Baumes<sup>1)</sup>. Die Ausfuhr betrug im Jahre 1880 5500 Tonnen, wovon mehr als 60 Proc. nach den Vereinigten Staaten gelangten.

Das neucealedonische Kaurieharz stammt von der auf den Gebirgen Kanalas (Nordostcaledonien) häufigen *Dammara ovata*.

Der Kauriecopal bildet meist ansehnliche Knollen. Die Färbung ist eine sehr wechselnde (weisslich, gelblich, rauchgrau, licht- bis tiefbraun) und an den einzelnen Stücken oft sehr ungleichartige. Auch die Durchsichtigkeit ist an verschiedenen Stellen eines und desselben Stückes oft eine sehr verschiedene. Gestreifte und wolkig getrübte Stellen sind fast an jedem Stücke zu sehen. Das neuseeländische Kaurieharz hat meist eine bräunliche, das neucealedonische meist eine gelbliche bis weissliche Farbe. Oberflächlich sind alle Kauriecopale von einer bis fingerdicken Verwitterungskruste von opakem Charakter bedeckt. Am neuseeländischen Harz ist diese Kruste kreidig, am neucealedonischen bräunlich oder schwärzlich, stellenweise metallisch schillernd. An manchen Stücken geht die Masse des Harzes ganz allmählich in die Verwitterungskruste über. Wenn sich diese Deckschicht scharf vom Kerne abhebt, sind ihre Contouren stets zackig oder wellenförmig. Die Dichte des neucealedonischen Copals beträgt 1,115, die des neuseeländischen 1,109. Frische Bruchflächen sind muschelrig und fettglänzend. Auf frisch angebrochenen Flächen ritzt die Nadel glatt, an alten Flächen stark splitterig. Alle Kauriecopale haben einen intensiven und angenehm balsamischen Geruch und einen gewürzhaften Geschmack. Zerkaut haftet das Pulver dieser Harze an den Zähnen.

Eine geringe, schlackig oder kreidig aussehende Sorte von Kauriegunmi führt den Namen Bush-Gum<sup>2)</sup>. Kauriestaub, mittels hydraulischer Pressen zu Klumpen gepresst, kommt neuestens als Block-Kowrie Gum im Handel vor<sup>3)</sup>.

1) Nach Griffin (l. c.) hat es den Anschein, als wenn auch das Harz der lebenden Bäume als Kaurieharz in den Handel gelange. Er macht auf die erschreckende Abnahme der Kauriefichtenbestände aufmerksam und beklagt es, dass zur Erhaltung und Vermehrung dieses nützlichen Baumes nichts geschieht. Ueber Kaurieharz s. auch Gellatly, Kaurie Resin. Referat in Bot. Jahresbericht. 1887. II. p. 501. Die jährliche Ausfuhr wird auf 5000 Tonnen geschätzt.

2, 3) Andès, l. c. p. 78.

d) Manilacopal<sup>1)</sup>.

Manilacopal ist ein Collectivausdruck für mittelharte, von den Sunda-inseln (Sumatra, Java, Borneo, Celebes), Philippinen (insbesondere Luzon mit der Hauptstadt Manila) und Molukken (Amboina, Ternate, Batjan u. s. w.) in den Handel gebrachte Harze, welche in ihren Eigenschaften auf gemeinsame Abstammung hinweisen, weil ihre allerdings mehrfach wechselnden Eigenthümlichkeiten durch allmähliche Uebergänge verbunden sind.

Das mit diesem Namen bezeichnete Harz kommt aber auch unter anderen Bezeichnungen im Handel vor, z. B. als Borneo-, Singapore-, Philippinen- und indischer Copal.

Unter den mittelharten bis weichen Copalen wird derzeit kein einziger in der Fabrication der Copallacke so häufig angewendet als Manilacopal; er repräsentirt überhaupt die gemeinste Sorte von Copalen, welche sich gegenüber den gleichfalls massenhaft in den Handel gebrachten harten westafrikanischen Copalen durch grosse Billigkeit auszeichnet<sup>2)</sup>.

Fast alle Autoren leiten diesen Copal von *Vateria indica* L. (= *V. malabarica* Blume), einer indischen Dipterocarpee, ab<sup>3)</sup>. Ich selbst habe in der ersten Auflage dieses Werkes dieser allgemein verbreiteten Angabe zugestimmt. Während meines Aufenthaltes in Indien und auf den Sunda-inseln (1893/94) liess ich mir die mir längst zweifelhaft gewordene Abstammung des Manilacopals und einiger anderer vegetabilischer Rohstoffe angelegen sein.

Vor allem möchte ich hervorheben, dass der Verbreitungsbezirk der angeblichen Stamm-pflanze des Manilacopals mit den Herkunftsländern

1) Da diese für die Industrie sehr wichtige Copalsorte sowohl rücksichtlich der Abstammung als der Eigenschaften bisher nur eine mangelhafte, in den Hauptpunkten auf Irrthümern beruhende Behandlung gefunden hat, so habe ich dieselbe hier eingehender bearbeitet.

2) S. das Preisblatt des Hamburger Exporthauses Schütz & Co. vom 12. October 1899. 400 kg Manilacopal kosten 50—130 Mark, Congo 200, Madagascar 240 Mark.

3) van Heurck führt in dem Cataloge seiner Sammlung (Notions succinetes etc. s. oben p. 234) bei Manilacopal an: *Dammara alba*? Ausser dieser Vermuthung finde ich, abgesehen von einigen gleich zu nennenden Ausnahmen, rücksichtlich der Abstammung des Manilacopals stets *Vateria indica* als Stamm-pflanze genannt. Dass diese Herleitung falsch ist, wurde mir schon vor etwa zwölf Jahren klar, als ich der Abstammung des Dammar nachzugehen begann. In dem für Dammer's Lexikon der Verfälschungen (Leipzig 1887) über Copal geschriebenen Artikel habe ich *Vateria indica* als Stamm-pflanze des Manilacopals fallen gelassen und habe zum erstenmale versucht, *Dammara orientalis* als Stamm-pflanze des Manilacopals aufzustellen. Diese meine Angabe ist in mehrere neue Werke übergegangen, so z. B. in Hanausek's Neubearbeitung der Waarenkunde von Erdmann-König. 12. Aufl. p. 354.

dieses Harzes nicht zusammenfällt. *Vateria indica* bewohnt das indische Festland, und zwar Vorderindien, von Canara (an der Malabarküste) bis Travancore (in der Präsidentschaft Madras), während, wie schon erwähnt, der Manilacopal von den Sundainseln, den Molukken und Philippinen kommt. Authentische Proben vom Harze der *Vateria indica* im India Museum zu London stammen von Madras, Travancore, Mysore und einigen anderen Orten Vorderindiens<sup>1)</sup>.

Meine Studien über die Herkunft des echten Dammar des europäischen Handels (s. oben p. 253 ff.) haben mich auch mit der Stammpflanze des Manilacopals bekannt gemacht. Während meines Aufenthaltes auf Java und Sumatra hatte ich vielfach Gelegenheit, *Dammara orientalis* und seine Producte zu sehen. Sofort konnte ich erkennen, dass das Harz dieses Baumes nicht mit dem Resina Dammar unseres Handels übereinstimmt. Das Harz der *Dammara orientalis* liess sich mit keinem der bekannten Harze besser als mit dem Kauriecopal (von *Dammara australis*) vergleichen. Es stimmt mit demselben im Aussehen, in der Härte und im Geruche am meisten überein.

Die Verbreitung der *Dammara orientalis* steht im vollen Einklange mit der Herkunft des Manilacopals. Dieser Baum ist nämlich auf dem Indischen Archipel heimisch, insbesondere auf den Sundainseln, den Molukken und Philippinen, und fehlt auf dem indischen Festlande. Der genannte Baum ist in seiner Heimath stark verbreitet, und er ist einer der harzreichsten Bäume, die überhaupt existiren.

Da der Dammar s. st. nicht von diesem Baume abstammt, so muss man fragen, welches Harz es ist, das dieser Baum liefert. Die vorhandene Literatur giebt darauf keine Antwort. Meine Untersuchungen, über welche ich gelegentlich des Nachweises der wahren Stammpflanze des echten Dammar kurz berichtete<sup>2)</sup>, lassen sich dahin zusammenfassen, dass das für Europa so wichtige Handelsproduct, welches wir seit langer Zeit als Manilacopal bezeichnen, das Harz von *Dammara orientalis* ist.

Wie Miquel<sup>3)</sup> angiebt, fliesst das Harz der *Dammara orientalis* in grossen Massen aus den Stämmen hervor, vereinigt sich stellenweise (besonders an den Wurzeln) in grossen Klumpen, wird häufig durch die Flüsse fortgeführt und sammelt sich nicht selten an den Ufern in felsblockartigen Massen an. Daher denn auch der malayische Name Dammar batu (s. hierüber oben p. 256). Diesen Dammar batu hat man

1) Cooke, Report on the gums, resins etc. in the India Museum. London 1874. p. 89.

2) Wiesner, Ueber die Abstammung des Dammar. Zeitschr. des allg. österr. Apothekervereins. 1896. Jubelnummer (Nr. 4).

3) Flora van Nederlandsch-Indië. III, p. 1070, und Supplem. I, p. 86 (Vol. VI).

nun für den Dammar des europäischen Handels gehalten; er ist aber von dem Dammar des europäischen Handels gänzlich verschieden und ist vielmehr, was merkwürdiger Weise gänzlich übersehen wurde, nichts anderes als Manilacopal.

Ehe ich auf die specifischen Eigenschaften des Manilacopals eingehe, möchte ich zeigen, dass sich durch ein einfaches von Mauch<sup>1)</sup> angegebenes Mittel die Harze der Dipterocarpeen von denen der Coniferen unterscheiden lassen. Die ersteren lösen sich in Chloralhydrat nicht, die letzteren leicht und vollständig darin. Damit ist zunächst ein Mittel gegeben, um zu entscheiden, ob *Vateria indica* als Stammpflanze des Manilacopals angesehen werden könne. Gleich dem Kauriecopal löst sich auch der Manilacopal in Chloralhydrat auf. Ich bemerke, dass Mauch<sup>2)</sup> das Harz von *Vateria indica* in seinem Verhalten zu Chloralhydrat geprüft hat; es zeigte im Reagens allerdings Aufquellung, nicht aber Lösung<sup>3)</sup>. Ich habe eine grosse Zahl von Proben des käuflichen Manilacopals und aus Java mitgebrachtes Harz von *Dammara orientalis* in Bezug auf das Verhalten zu Chloralhydrat geprüft und alle diese Producte in dem genannten Reagens löslich gefunden, womit ein neuerlicher Beweis geliefert ist, dass *Vateria indica* nicht die Stammpflanze des Manilacopals sein könne<sup>4)</sup>.

Wie nahe der Manilacopal dem Kauriecopal steht, geht aus dem Umstande hervor, dass gegenwärtig im Wiener Handel ein Manilacopal als eine Sorte von Kauriecopal erschienen ist<sup>5)</sup>. —

1) Ueber physik.-chem. Eigenschaften des Chloralhydrats u. s. w. Dissertation. Strassburg 1898.

2) l. c. p. 64.

3) Auch Mauch (l. c. p. 63) hält den Manilacopal, wie alle anderen Autoren, für das Harz von *Vateria indica*. Das von ihm untersuchte Harz (mit der Bezeichnung Dammar, Copal Manilla) kann mit jenem Handelsproduct, welches Manilacopal heisst, nicht identisch gewesen sein.

4) Bei der enormen Verwirrung der Copal-Terminologie (s. oben p. 265) ist es nicht unmöglich, dass in Sammlungen, vielleicht ab und zu sogar im Handel unter dem Namen »Manilacopal« ein ganz anderes Harz als das von *Dammara orientalis* vorkommt. Dies ist beispielsweise der Fall gewesen bei jenem Harz, welches Mauch untersuchte. Wahrscheinlich lag dort der Fall so, dass das betreffende Product als Harz der *Vateria indica* in die Sammlung gelangte, aber dann mit dem Namen »Manilacopal« bezeichnet wurde, da in allen einschlägigen Werken zu lesen ist, dass *Vateria indica* Manilacopal liefere. Ich habe nicht nur zahlreiche Sorten von Manilacopal von meiner Reise mitgebracht, zudem von Dr. Th. Adensamer mehrere auf den Molukken (Batjan) gesammelte sog. Manilacopale erhalten, überdies alle hier erhältlichen Sorten dieses Handelsproductes, endlich die Sorten des Manilacopals aus den Wiener Sammlungen (darunter Proben aus dem Wiener pharmakognostischen Institute, welche ich Herrn Prof. v. Vogl verdanke); ich habe darunter kein einziges gefunden, welches in (concentrirter) Chloralhydratlösung sich nicht aufgelöst hätte.

5) Ich verdanke Proben von diesem als Kauriesorte verkauften Manilacopal

Die Grösse der natürlichen Stücke variirt sehr. Im Handel erscheint er häufig in Form von Bruchstücken, welche mehrere Centimeter im Durchmesser aufweisen. Dies lässt schliessen, dass die natürlichen Stücke sehr beträchtliche Dimensionen annehmen können, was ja aus der Miquel'schen Beschreibung des Harzes von *Dammara orientalis* hervorgeht. Nach Andès kommen im Handel hin und wieder Stücke vor, welche ein Gewicht von 40 kg erreichen<sup>1)</sup>. Doch finden sich auch feinkörnige Sorten vor; ja in neuester Zeit kommt dieser Copal auch in gemahlenem Zustande auf den Markt.

Die natürliche Form der Stücke ist klumpig, knollenförmig, auch tropfsteinartig. In der Regel besteht die Handelswaare aus Bruchstücken, so dass sich die natürliche Gestalt der Stücke nicht mehr beurtheilen lässt.

Die Oberfläche der Manilacopale ist stets im Vergleiche zur Innenmasse matt. Eine eigentliche Verwitterungskruste, wie sie sich an den gegrabenen ost- und westafrikanischen Copalen und auch am Kauriecopal findet, kommt beim Manilacopal nicht vor. Indess zeigt die Oberflächenschicht namentlich bei den trüben, milchigen Sorten einige charakteristische Besonderheiten. Die Oberflächenschicht solcher Copale wird beim Liegen bis zu einer Tiefe von einigen Millimetern dunkler in Folge eines später zu erörternden Sinterungsprocesses. Aber diese dunklere Schicht wird oberflächlich, wie es scheint durch gegenseitige Abreibung der Stücke, weiss. Doch bedeckt manchmal eine weissliche oder gelbliche etwa papierdünne Verwitterungsschicht die natürlichen Stücke, welche wahrscheinlich in Folge lange andauernder Einwirkung der Luft und des Wassers beim Fortschwimmen der Stücke durch Bäche oder durch Regen sich gebildet hat.

Die Farbe des Manilacopals variirt ausserordentlich. Gewöhnlich ist dieser Copal bernsteingelb mit einer Neigung ins milchweisse, bräunliche, rauchgraue. Doch geht die Farbe auch ins honiggelbe, honigbraune, tiefbraune, auch ins schwärzliche und grünliche. Ein und dasselbe Stück ist oft verschiedenfarbig, wolkig, achatartig gestreift. Durch Liegen an der Luft werden alle milchig getrübten Sorten dunkler, was sich namentlich an Bruchstücken leicht verfolgen lässt. Im Innern opak und weiss, fast wie Milch, werden sie beim Lagern an der Luft oberflächlich dunkel. Bei mikroskopischer Untersuchung erkennt man, dass die milchig getrübte Innenmasse von zahllosen kugelförmigen oder ellipsoidischen, von einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit (Harzlösung

---

Herrn L. E. Andès. Im Aussehen und im Geruche ist dieses Harz von echtem Kaurie kaum zu unterscheiden.

1) Die Fabrication der Copallacke. 4895. p. 79.

in ätherischem Oel) erfüllten Hohlräumen durchsetzt ist<sup>4)</sup>. Beim Liegen an der Luft verschwindet die Flüssigkeit, das Harz sintert zusammen zu einer dem freien Auge homogen erscheinenden Masse, welche bei mikroskopischer Untersuchung farblos, stellenweise aber gelb und braun gefleckt sich darstellt. Stellenweise erscheinen die Stücke des Manilacopals klar und fast farblos. Völlig klare Stücke habe ich aber nie gesehen.

Der Bruch ist muschelrig. Die frische Bruchfläche zeigt in der Regel ausgesprochenen Fettglanz. Nur alte, lange gelagerte Stücke bieten Uebergänge von Fett- zu Glasglanz dar. Die mit der Nadel geführten Strichlinien sind stets splitterig, es gilt dies sowohl für das milchig getrübe (öhlhaltige) als für das vollkommen homogen und durchsichtig gewordene Harz.

Die Härte stimmt bei den verschiedensten Sorten überein. Sowohl die milchigen (öhlhaltigen) als die homogen gewordenen (öhlfreien) Sorten ritzen den Gyps. Nur muss man den Ritzversuch mit scharfkantigen Splintern des Harzes vornehmen. Mit dem Steinsalz stimmen die verschiedenen Sorten des Manilacopals nahe überein; sie sind um eine eben noch erkennbare Spur weicher als jenes. Schmelzpunkt s. oben p. 269.

Der Geruch des Manilacopals ist auffallend, und tritt besonders scharf hervor, wenn man das Harz auf der Handfläche reibt. Der Geruch ist angenehm balsamisch, erinnert an den Geruch der gewöhnlichen Coniferenharze, ist aber viel angenehmer. Vom Geruch des Kaurieharzes ist er kaum zu unterscheiden.

Der Geschmack ist schwach aromatisch. Beim Kauen haftet das Harz an den Zähnen.

#### e) Die südamerikanischen Copale.

Die Copale Südamerikas stammen durchwegs von noch jetzt lebenden Bäumen ab. Sie werden entweder von den Rinden der Stammbäume abgenommen oder von den Wurzeln, an denen sie sich oft massenweise ansammeln, abgelöst. In ersterem Falle sind sie nicht selten von

---

4) Farblose Flüssigkeitseinschlüsse habe ich im Manilacopal nicht gefunden. Nach Andès (l. c. p. 74) soll der Manilacopal bis 42 Proc. Wasser enthalten. Auf meine Veranlassung hat Herr Prof. Bamberger von seinem Assistenten, Herrn F. Böck, eine Untersuchung der Menge des Wassers und des ätherischen Oels eines frischen, im Innern noch milchweissen Manilacopals vornehmen lassen, wobei das Wasser direct durch Gewichtszunahme eines Chlorcalciumrohres ermittelt wurde. Die Wassermenge betrug nur etwa 4 Proc., die Menge des ätherischen Oels etwa 2 Proc. Im Wassergehalt ergab sich ein erkennbarer Unterschied zwischen der äusseren (braunen) und der inneren (milchweissen) Harzmasse; erstere enthielt 0,80, letztere 0,96 Proc. Wasser.

Rindenstücken durchsetzt, und zeigen eine glatte Oberfläche, im letzteren Falle sind sie von einer Kruste überdeckt.

Als Stamm bäume dieser Copale werden mehrere *Hymenaea*-, *Trachylobium*-, *Vouapa*- und *Icica*-Arten bezeichnet, ferner zwei botanisch noch nicht genau bestimmte brasilianische Bäume, der Jutaica und der Angico. Dass einige südamerikanische Copale von *Hymenaea*-Arten abstammen, ist nicht zweifelhaft; aber es scheint, als würde man die copalführenden Species dieser Gattungen noch nicht ausgemittelt haben. Dass die in der brasilianischen Provinz Amazonas, ferner in Guayana und Venezuela <sup>1)</sup> vorkommende *Hymenaea Courbaril* und die in Parahiba do Norte verbreitete *H. stilbocarpa*, Copale liefern, kann mit Sicherheit angenommen werden. Hingegen sind die Angaben, dass *Trachylobium*-Arten, z. B. *T. Hornemannianum* <sup>2)</sup>, südamerikanische Copale liefern, gewiss irrthümlich. Denn *Trachylobium* ist ein auf die alte Welt beschränktes Genus <sup>3)</sup>; und speciell die zuletzt genannte Species ist die Stammpflanze des Sansibarcopal. Nach allem, was wir über die Harze der *Icica*-Arten <sup>4)</sup> (Elemi und Tacamahac) wissen, ist die Herleitung der südamerikanischen Copale von diesen Gewächsen (*Icica Copal*, *I. heptaphylla* u. s. w.) als höchst ungewiss zu bezeichnen <sup>5)</sup>. Dass auch *Vouapa phaseocarpa* Mart. brasilianischen Copal liefert, wie Henkel angiebt <sup>6)</sup>, muss einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Von allen Copalen Südamerikas kommt entschieden das Harz der *Hymenaea Courbaril* am häufigsten im Handel vor. Hier folgt dessen Beschreibung. Dieses Harz besteht aus knollenförmigen bis 40 cm im Durchmesser haltenden Stücken. Nach Fragmenten zu urtheilen, dürften aber manche Stücke noch grössere Dimensionen haben. Dieser Copal ist von einer höchstens 2 mm dicken weissen, kreidigen, innen grauweissen hyalinen Kruste bedeckt. Die Oberflächenform der Stücke ist unregelmässig höckerig; im Querbruch erscheint sie oft schön wellenförmig. Die Farbe geht von Gelb bis in ein tiefes Grün (bouteillengrün) und namentlich sind es die dunkelgrünen Stücke, die sich durch hohe

1) In Venezuela ist *Hymenaea Courbaril* häufig, das Harz wird hier wie in Brasilien »Resina de algarrobo« genannt. S. hierüber A. Ernst, Exposition nacional de Venezuela. Caracas 1884. p. 268.

2) Hayne, Darstellung und Beschreibung der Arzneigewächse. Leipzig 1856. Bd. IX, Nr. 17 und 18.

3) Gilg, Ueber die Stammpflanze des Sansibarcopals. Notizblatt des Berliner bot. Gartens. I, p. 200.

4) Die Ableitung der brasilianischen Copalsorten von *Icica heptaphylla* Aubl. ist gewiss unrichtig. Das Harz dieses Baumes ist höchstwahrscheinlich identisch mit jenem Harze, welches in Brasilien Almasca heisst.

5) Näheres hierüber s. Gummi und Harze, p. 165.

6) Neues Repert. XIII.

Klarheit und Homogenität auszeichnen. Die Dichte beträgt 1,082. Schmelzpunkt s. oben p. 269. Die Bruchfläche ist entweder eben oder nur schwach gekrümmt, glatt und fettglänzend. Die Strichlinien sind sowohl auf frischer als alter Bruchfläche splitterfrei. Dieser Copal zeigt noch einen gewissen Grad von Weichheit, indem seine frischen Bruchflächen, mit Leinen- oder Baumwollenzug gerieben, matt werden. Der Geruch ist unangenehm leimartig, der Geschmack deutlich bitter. Gekaut wird das Harz weich und haftet stark an den Zähnen.

Für den Continent haben die südamerikanischen Copale gar keine Bedeutung, sollen hingegen in England als eine amerikanische Animesorte Verwendung finden. Unter den österreichischen Handelssorten finden sich allerdings einige, welche auf südamerikanische Provenienz hindeuten; z. B. die Sorten Brasil und Demerara (Guayana), welche aber nichts anderes als geringe westafrikanische Sorten sind<sup>1)</sup>. —

In diesem, den Copal betreffenden Capitel ist oftmals auf die unrichtigen, zu Verwechslungen Veranlassung gebenden Bezeichnungen der Copalsorten hingewiesen worden. Wenn nun auch in obiger Darstellung mehrfach eine schärfere Fassung des Umfanges und Begriffes der Copalarten durchgeführt werden konnte, so scheint es doch, wenigstens für den wissenschaftlichen Gebrauch, z. B. bei späteren Untersuchungen über physikalische und chemische Eigenschaften der Copale empfehlenswerth, diese Arten nach der Stammpflanze zu benennen, also den Sansibarcopal und die anderen ostafrikanischen Copale gleicher Abstammung als *Trachylobium*-Copal, den brasilianischen als *Hymenaea*-Copal, u. s. w. Kaurie- und Manilacopal als *Danmara*-Copal zusammenzufassen, wäre nur consequent; da aber der Ausdruck Dammar als Bezeichnung für Harze schon so viel Verwirrung angerichtet hat, so scheint es zweckmässig, dieses Wort als Bezeichnung für das Dammarharz zu belassen und die beiden zuletzt genannten Copale als *Agathis*-Copale zu vereinigen (vgl. p. 170).

Chemische Beschaffenheit. Kauriecopal. Nach Bottler<sup>2)</sup> quillt der ungeschmolzene Copal in Alkohol auf und ist darin grösstentheils klar löslich; Aether löst dieses Harz theilweise; mit einem Gemisch von Alkohol und Aether erzielt man eine fast vollständige Lösung. Chloroform, Aceton, Benzol, Methylalkohol nehmen wenig von diesem Copal auf. Gerösteter und geschmolzener Copal verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit dem ungeschmolzenen sehr ähnlich.

Manilacopal. Der ungeschmolzene Copal löst sich in Alkohol nahezu, in Aether-Alkohol bei erhöhter Temperatur vollständig auf.

1) Nach gefälliger Mittheilung des Herrn L. E. Andés.

2) Dingler's Polytechnisches Journal. CCLXXXVII (1893), p. 88.

Aether rein und campherhaltig sowie Campheröl nehmen das Harz grösstentheils auf. Chloroform und Methylalkohol lösen wenig, in Benzolgemisch löst sich der Manilacopal grösstentheils trübe auf. Gerösteter und geschmolzener Copal verhielten sich ähnlich.

Nach Friedburg<sup>1)</sup> lösen Anilin und seine Homologen, sowie Nitrobenzol, Phenol, Cineol den Copal (welchen?) ohne jede Vorbereitung, d. h. ohne früheres Schmelzen. Benzaldehyd löst anfangs Copal vollständig, gleich nachher verdickt sich die Flüssigkeit zu einer bernsteingelben Masse. Eisessig und Chloroform lösen Copal theilweise, Schwefelkohlenstoff verwandelt denselben in eine plastische Masse, die beim Trocknen zerbrechlich wird. Unter den ätherischen Oelen ist nach Draper<sup>2)</sup> das Cajeputöl das beste Lösungsmittel der Copale. In Leinöl ist Copal (welcher?) unlöslich, hingegen in Ricinusöl löslich. Die Lösung mischt sich mit Weingeist, beim Stehen scheidet sich aber ein Theil des Harzes wieder aus<sup>3)</sup>. Nach Violette<sup>4)</sup> wird Calcuttacopal in Leinöl und Terpentinöl löslich, wenn man ihn früher in verschlossenen Gefässen auf 350—400° C. erhitzte.

Nach Bottler<sup>5)</sup> kann man für Copale folgende Löslichkeitscala bei Anwendung der gewöhnlichen Lösungsmittel aufstellen: 1) Weiss Angolacopal — am löslichsten —, 2) Manilacopal, 3) Kauriecopal, 4) Congocopal, 5) Sierra Leonecopal, 6) Hymenæacopal B, 7) Gelb Benguellacopal, 8) Hymenæacopal A, 9) Roth Angolacopal, 10) Weiss Benguellacopal, 11) Kieselcopal, 12) Sansibarcopal — am schwersten löslich<sup>6)</sup>.

Von Filhol ist auf die interessante Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass der Kohlenstoffgehalt von im gepulverten Zustande aufbewahrten Copalen geringer wird und derartige aufbewahrte Copale mit der Zeit in Alkohol, Aether und Terpentinöl völlig löslich werden.

Nach Kressel<sup>7)</sup> zeigt ein guter, nahezu farbloser Sansibarcopal nachstehende Zusammensetzung: C 79,12, H 10,06, O 10,81.

Beim Behandeln des Copals mit Aether hinterbleibt ein Rückstand (64,5 Proc.), der durch Erhitzen löslich wird. Bei vorsichtigem Erhitzen entweicht ein Gasgemenge bestehend aus 44 Proc. Sumpfgas, 23,5 Proc. Kohlensäure und 35 Proc. Kohlenoxyd. Nach Kressel ent-

1) Chemisches Centralblatt. 1894. I, p. 443.

2) Chem. News. 1862. p. 184.

3) Stickel, Journ. f. prakt. Chemie. IX, p. 466.

4) Compt. rend. LXIII, p. 464.

5) Dingler's Polytechnisches Journal. CCLXXXVIII (1893), p. 22.

6) Ueber die Löslichkeit der Copalsorten nach Mauch in Chloralhydrat siehe oben p. 270.

7) Dingler's Polytechnisches Journal. CCLXXXVIII (1893), p. 167. — Chemisches Centralblatt. 1892. II, p. 636.

stehen beim Erhitzen des Copals und des unlöslichen Bestandtheiles Körper, die an Kohlenstoff reicher, an Sauerstoff ärmer sind als die Ausgangsproducte, aber gleichen Wasserstoffgehalt besitzen.

Die chemischen Individuen, welche die Copale constituiren, sind, abgesehen von den auf Sansibarcopal bezugnehmenden, weiter unten angeführten von Tschirch und Stephan herrührenden Untersuchungen, wohl noch nicht isolirt worden. Was man als Harze der Copale anspricht, dürften wohl noch Gemenge verschiedener Körper sein. Neben den Harzen hat man in den weichen Copalen noch kleine Mengen von ätherischen Oelen nachgewiesen. Die Elementaranalyse hat folgende Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffmengen in den Copalen constatirt.

C	79,35 bis 80,66
H	9,90 » 10,78
O	8,77 » 10,40

Unverdorben<sup>1)</sup> hat im Copal fünf verschiedene Harze aufgefunden, von denen drei in Weingeist löslich, zwei darin unlöslich sind. Aehnliche aber nicht gleiche Ergebnisse erhielt Filhol. Die Unterschiede in den Resultaten beider Forscher beruhen, da sie nach gleicher Methode arbeiteten, zweifelsohne in der Verschiedenheit des Untersuchungsmateriales. Nach Filhol's Untersuchungen ist es wahrscheinlich, dass die Harze des Copals sich nur im Sauerstoffgehalt unterscheiden und in den Lösungsmitteln desto leichter auflösen, je reicher sie an Sauerstoff sind.

Tschirch und Stephan<sup>2)</sup> untersuchten einen Sansibarcopal und fanden, dass sich dieser theilweise in Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform, Petroleumäther, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Amylalkohol, reichlich in Mischungen von Alkohol mit Aether, Benzol oder Chloroform, vollständig bei längerer Digestion in 96 procentigem Alkohol und Schwefelsäure löst.

Das mit Alkohol gereinigte Harz bildet einen weissen Körper, der von obengenannten Lösungsmitteln reichlicher als das Rohharz aufgenommen wird und aus dem sich zwei Säuren, die Trachylolsäure  $C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2$  und die Iso-Trachylolsäure  $C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2$  gewinnen liessen, Substanzen, die weisse Pulver vom Schmelzpunkt  $165^{\circ}$  und  $105-107^{\circ}$  darstellen.

Copal enthält ferner noch zwei Resene, von denen das  $\alpha$ -Copal-Resen  $C_{41}H_{68}O_4$  bei  $75-77^{\circ}$ , das  $\beta$ -Copal-Resen  $C_{25}H_{38}O_4$  bei ca.  $140^{\circ}$  schmilzt.

1) Schweigger, Journ. f. Chem. LIX, p. 460 ff.

2) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 552.

Aus Sansibarcopal liess sich noch ein schwach gelb gefärbter Bitterstoff gewinnen, der in Wasser und Alkohol löslich, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte und nicht zur Klasse der Glycoside gehört.

Das im Copal enthaltene ätherische Oel ist schwach gelb gefärbt, dickflüssig und von harzartigem Geruch. Bei der fractionirten Destillation geht die Hauptmenge zwischen 200—245° über.

Unter den Producten der trockenen Destillation des Rohharzes finden sich Milchsäure und ein Kohlenwasserstoff  $C_7H_{12}$ , der bei 150 bis 151° siedet.

Sansibarcopal enthält nach Tschirch und Stephan:

Trachylolsäure . . . . .	80,00 Proc.
Iso-Trachylolsäure . . . . .	4,00 »
Resene ( $\alpha$ - und $\beta$ -Copal-Resen) . . . . .	6,00 »
Verunreinigungen . . . . .	0,42 »
Asche . . . . .	0,12 »
Bitterstoff, ätherisches Oel, Verluste	9,46 »
	100,00

Bottler<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von Kalilauge auf verschiedene Copalsorten studirt und gefunden, dass der Sansibarcopal sich sowohl gegen alkoholische als wässerige Alkalien viel resistenter erweist, wie die westafrikanischen Copale. Letztere, mit Ausnahme des Weiss Benguellacopals, liessen sich fast vollständig verseifen und aus den Lösungen der Alkaliresinate konnten die Harzsäuren ausgefällt werden. Nach Bottler bestehen diese Copale zum grössten Theile aus Harz- oder Resinolsäuren; geringe Mengen ätherischer Oele und Farbstoffe sind auch vorhanden. Weiss Benguellacopal und Congocopal enthalten ausser freien Harzsäuren auch Resene wie der Sansibarcopal, aber in geringerer Quantität.

Nach Friedburg wirkt ein Gemenge von Dichromat und Schwefelsäure sehr heftig auf Copal (welchen?) ein und entwickelt einen Geruch nach den trockenen Blättern von *Asperula odorata*. Permanganat wirkt in der Siedehitze oxydirend. Schwefel bewirkt in siedendem Copal Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Die Destillation von Kauriecopal ergab nach Wallach und Rheindorff<sup>2)</sup> ein dickflüssiges, fluorescirendes Oel<sup>3)</sup>, aus welchem mit Wasserdampf ein leicht bewegliches Oel (22 Proc. des Harzes) gewonnen wurde. Letzteres enthielt ca. 25 Proc. Pinen  $C_{10}H_{16}$ , reichliche Mengen von Dipenten, ferner ein Product, das dem Isopren ähnlich ist, und einen sauerstoffhaltigen Körper.

1) Dingler's Polytechnisches Journal. CCCVI (1897), p. 212. — Chemische Revue. V (1898), p. 13. Ref.

2) Liebig's Annalen. CCLXXI (1892), p. 308.

3) Friedburg. Journ. Americ. Chem. Soc. New York. 1890. p. 285.

Nach O. Rössler<sup>1)</sup> lässt sich Copal und Bernstein dadurch unterscheiden, dass letzterer stets schwefelhaltig, ersterer aber schwefelfrei ist. —

Im Handel erscheinen auch manche Kunstproducte als Copal. Es sind durchweg aus pulverigen Copalabfällen durch Zusammenschmelzen erhaltene Producte. Hierher gehört z. B. Morgan's Sierra Leone Block-Copal, ein hellgrauer, krystallinisch aussehender Körper, welcher, angeblich aus Abfällen von Sierra Leone-Copal, durch heisses Wasser und Anwendung von Druck zu einer compacten Masse zusammengeschmolzen wird<sup>2)</sup>.

Der Copal bildet eines der wichtigsten Rohmaterialien zur Darstellung von Lacken und Firnissen. In Chloroform oder Benzol gelöster Copal wird als Kaltlack in der Photographie verwendet. Um die Löslichkeit des Harzes in den genannten Mitteln zu befördern, wird der Copal vorher geschmolzen. Grössere, durchsichtige und homogene Stücke des Sansibarcopals werden so wie Bernstein zu Dreh- und Schnitzarbeiten verwendet. Nach Welwitsch lässt sich der Angolacopal hierzu gleichfalls verwenden.

Ueber die Geschichte des Copals liess sich nur sehr wenig ermitteln. Nach Th. Schreger<sup>3)</sup> bezeichnen die Indianer alle durchsichtigen Harze mit dem Worte Copalli. Nach J. A. H. Murray<sup>4)</sup> ist Copalli ein mexikanisches (aztekisches) Wort, für Weihrauch gebraucht, Copalliquahuitl so viel wie Harzbaum (zuerst bei Molina). Wahrscheinlich wurden süd- und centralamerikanische Harze, welche den Namen Copalli führten, früh nach Europa gebracht und zu Lacken und Firnissen verwendet, und man hat dann andere, für den gleichen Zweck benutzte Harze ebenso bezeichnet, woraus der internationale Ausdruck Copal entstanden sein dürfte. In Europa war Copal am Ende des vorigen Jahrhunderts, wahrscheinlich aber schon viel früher, ein bekanntes, gewerblich verwendetes Harz.

## Anhang.

### Japanischer Lack.

Im Anschluss an die Copale, diese wichtigsten Rohmaterialien der Lackfabrication, sei hier in Kürze jenes Rohstoffes gedacht, welcher zur Verfertigung der berühmten japanischen Lackarbeiten dient. Dieses Rohmaterial hat nunmehr auch für die europäische Industrie Bedeutung erlangt, indem jetzt sehr erhebliche Quantitäten desselben nach England

1) Archiv d. Pharm. CCXXXVII (1899), p. 239. — Chemisches Centralblatt. 1899. I. p. 1292.

2) L. E. Andés, l. c. p. 76.

3) Encyclopädie von Ersch und Gruber. XIX (1829), p. 246.

4) Dictionary. II. Oxford 1893. p. 967.

und Deutschland gebracht und zur Herstellung werthvoller Lackarbeiten verwendet werden<sup>1)</sup>.

Die japanischen Lackarbeiten sind bekannt genug. Kein anderer Lack ist durch so grosse Härte, durch so schönen Glanz und durch so grosse Widerstandskraft gegen hohe Temperaturen und gegen lösende Agentien ausgezeichnet, wie der japanische. Besonders merkwürdig ist seine Resistenz gegenüber lösenden Reagentien; er ist, wie H. W. Vogel sich ausdrückt, »säure- und alkoholfest« und findet deshalb nicht nur zu feiner Lackarbeit Verwendung, sondern wird vielfach als Ueberzug von Gefässen und Apparaten benutzt, welche technischem Gebrauche dienen und insbesondere in der Photochemie Verwendung finden.

Der japanische Lack ist allerdings eine chinesische Erfindung, welche aber von den Japanern zu so grosser Vollkommenheit gebracht wurde, dass die japanischen Lackarbeiten die chinesischen weit überflügeln.

Ueber den japanischen Lack finden sich in der Literatur viele unrichtige Angaben, und namentlich wird die Herstellung des Rohlackes als Geheimniss hingestellt, während nach verlässlichen, auf Autopsie beruhenden Berichten die Erzeugung des Rohlackes in Japan ganz offen betrieben wird und in allen Einzelheiten bekannt geworden ist<sup>2)</sup>.

Der japanische Lack (von den Japanern *urushi* genannt) darf seinem Wesen nach nicht mit unseren Lacken verglichen werden, welche Gemische von Harzen und bestimmten Lösungsmitteln sind, er ist vielmehr ein unmittelbares Naturproduct (Wagener). Man unterscheidet in Japan den Rohlack und den gereinigten Lack.

Der Rohlack ist der Harzsaft des Lackbaumes *Rhus vernicifera* (jap.: *Urushi-no-ki*), welcher in China, Japan und in Indien (Nepal, Kumaon, Gurhwal) wild wächst und in China und Japan in ausgedehntem Maassstabe cultivirt wird. Die bedeutendsten Lackbaum-Districte liegen in Japan zwischen dem 36. und 39. Grad n. Br. Diese Bezirke liefern etwa 75 Proc. des gesammten japanischen Lackes.

Wenn der Baum einen kräftigen Stamm entwickelt hat, wird er mittels eines Ritzmessers verwundet. Man bringt einen horizontal laufenden, etwa 2 mm breiten »Gürtelschnitt« an, welcher durch die äussere

1) Die Verwendung des japanischen Lackes in der europäischen Industrie geht von einer japanisch-englischen Gesellschaft aus. Die mit letzterer in Verbindung stehende *Rhus-Compagnie*, anfangs zu Feuerbach bei Stuttgart, seit Mai 1899 in Frankfurt a. M., beschäftigt sich mit dem Import japanischen Lackes und mit dessen Einführung in die deutsche Industrie.

2) Ueber den japanischen Lack und dessen technische Anwendung s. hauptsächlich: Wagener in *Dingler's Polytechn. Journal*. CCXVIII (1875). — Rein, Das japanische Kunstgewerbe. *Oesterr. Monatsschrift für den Orient*. 1882. — Rein, Japan nach Reisen und Studien. Bd. II. Leipzig (Engelmann) 1886. p. 400 ff.

Rinde bis in den Bast hinein reicht. Diese Gürtelschnitte werden oftmals wiederholt. An den Ritzwunden tritt alsbald eine Emulsion hervor, niemals aber in so grosser Menge, dass man dieselbe in Gefässen auffangen könnte. Diese Emulsion muss vielmehr mit einer Art Spatel oder Löffel aus den schmalen rinnenförmigen Rindenwunden herausgekratzt werden. Der Arbeiter sammelt die Masse in einem aus Holz oder Bambusrohr verfertigten Behälter.

Der so erhaltene Rohlack (Ki-urushi) bildet eine grauweisse, mehr oder weniger dickflüssige Emulsion; er wird vom Frühling bis zum Herbst gesammelt. Brauchbar ist schon das dünnflüssige Frühlingsproduct, aber besser ist die Herbsternte; am höchsten wird der im Hochsommer gesammelte Lack geschätzt.

Die geringste Sorte bildet jener Lack, welcher aus abgehackten Aesten durch Wärme oder durch Auskochen in Wasser gewonnen wird.

Die starken Rindenverletzungen greifen den auf Lack ausgebeuteten Baum so an, dass er endlich keinen Saft mehr hervorbringt. Der erschöpfte Baum wird geschlagen. Ein Baum liefert im Durchschnitt 53 ccm oder 54 g Rohlack. Die Dichte des Rohlackes ist nämlich nur um geringes erheblicher als die des Wassers. Nach den von Korschelt<sup>1)</sup> ausgeführten Bestimmungen beträgt die Dichte des Rohlackes 1,0020 bis 1,0379.

Der Rohlack wird in Kübeln (Taru) versendet, deren Dauben aus Sugu-Holz (Holz von *Cryptomeria japonica*) angefertigt und mit Bambusreifen verbunden sind. Der Verschluss dieser Kübel, welche je 3,7 kg Rohlack enthalten, ist ein sehr vollkommener.

Das Reinigungsverfahren, durch welches der Rohlack in gereinigten Lack (Ki-shō-mi) umgewandelt wird, besteht darin, dass der erstere durch ein eigenthümliches Pressverfahren von Unreinigkeiten befreit wird. Man presst den Rohlack nach einigen Angaben durch einen Baumwollen- oder Hanfstoff, nach anderen durch das bekannte japanische Papier, welches aus den Bastfasern der *Broussonetia papyrifera* besteht und in vielen seiner Formen einen gewebeartigen Charakter an sich trägt<sup>2)</sup>. Der gereinigte Lack hat eine graue bis lohbraune Farbe und besitzt Syrupconsistenz. Die Dichte ist von der des Rohlackes nicht verschieden. Ein schwacher, »süsslicher« Geruch soll diesem Lack eigenthümlich sein.

Nach den mikroskopischen, von Rein<sup>3)</sup> angestellten Untersuchungen

1) Korschelt und H. Yoshida, The Chemistry of Japanese Lacquer. Transact. As. Soc. Japan. XII, p. 182 ff.

2) Diese geschmeidigen Papiersorten werden in Japan vielfach so benutzt wie bei uns Gewebe, z. B. als Taschentücher.

3) l. c. p. 410.

bildet der gereinigte Lack bei stärkerer Vergrößerung eine bräunliche Masse mit eingestreuten grösseren und kleineren Kügelchen. Die grösseren Kügelchen sind nur spärlich vertreten, erscheinen farblos und hell und lösen sich in Wasser auf. Die kleineren Kügelchen werden durch Wasser nicht verändert, aber durch absoluten Alkohol in Lösung übergeführt.

Nach Rein lösen sich vom japanischen Lack 60—80 Proc. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Harze, nämlich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, auf. Dem Wasser gegenüber verhält sich der Lack nicht vollständig indifferent; nach längerer Zeit extrahirt Wasser einige Procente fester Substanz.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung des japanischen Lackes ist folgendes festgestellt worden. Die Wassermenge beträgt 10 bis 34 Proc. Die Hauptmasse (60—80 Proc.) des Lackes bildet die Lacksäure (Urushinsäure =  $C_{14}H_{18}O_2$ ). Nebenher treten noch 3—6 Proc. Gummi auf, welches mit dem arabischen Gummi identisch sein soll, endlich 1—3 Proc. eiweissartiger Körper und eine kleine Menge einer flüchtigen Substanz, eine flüchtige Säure, welche die giftigen Eigenschaften des japanischen Lackes bedingen soll. Ein kleines Quantum von fettem Oel kommt im japanischen Lack auch vor, es rührt aber nicht vom Lackbaume her, sondern gelangt durch die während des Gebrauchs häufig mit Oel bestrichenen Instrumente in den Lack. Bei der Erhärtung des Lackes erfolgt unter Sauerstoffaufnahme eine Umwandlung der Lacksäure in Oxyllacksäure von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{18}O_3$ . Die Lacksäure geht nicht als solche bei Sauerstoffzutritt in Oxyllacksäure über. Hierbei betheiligen sich vielmehr als Ferment die im Lack stets vorkommenden eiweissartigen Körper (Korschelt).

Das Lackiren wird nicht unter Zuhilfenahme künstlicher Wärme vorgenommen, auch die Sonnenwärme wird vermieden. Es erfolgt bei  $10—25^{\circ} C$ . Die Temperatur von  $30^{\circ}$  soll bei dieser Procedur nicht überschritten werden. —

Von der Rhus-Compagnie in Frankfurt a. M. wurde mir auf mein Ansuchen der von ihr verwendete japanische Lack in kleiner Menge zur Verfügung gestellt. Nach den mir von der genannten Firma gemachten Mittheilungen stammt dieser Lack von *Rhus vernicifera*, wird aus Japan importirt, soll aber mit dem gewöhnlichen gereinigten Lack der Japaner nicht übereinstimmen, wengleich er unter allen von der Rhus-Compagnie in den Handel gesetzten Producten dem echten japanischen Lack am nächsten steht. Wodurch sich der mir übermittelte Lack von dem echten Lack der Japaner unterscheidet, wurde mir nicht bekannt gegeben.

Dieser japanische Lack<sup>1)</sup> — ich nenne ihn zum Unterschiede vom

1 Die mir zur Verfügung gestellte Menge des Rhuscompagnie-Lackes war nur

echten japanischen Lack: Rhuscompagnie-Lack — bildet eine graugelbliche, syrupdicke Flüssigkeit, welche gleich dem echten japanischen Lack sich an der Luft rasch in eine bräunliche und später schwärzliche Masse verwandelt. Während aber der echte japanische Lack selbst im feuchten Schranke in 4—2 Tagen vollkommen eintrocknet, tritt bei dem Rhuscompagnie-Lack selbst nach Wochen keine völlige Erstarrung ein. In der Wärme des Luftbades tritt allerdings rasch das Eintrocknen ein, wodurch der Rhuscompagnie-Lack sich vom echten japanischen Lack unterscheiden würde; denn nach allen Berichten über die Herstellung der japanischen Lackwaaren wird erhöhte Temperatur zum Festwerden des Lackes nicht angewendet.

Der Rhuscompagnie-Lack sinkt im Wasser unter, seine Dichte beträgt bei 20°C. 1,057<sup>1)</sup>, er vertheilt sich in Chloralhydrat und bildet nach einiger Zeit eine klare braune Lösung, auf welcher eine überaus feinkörnige russartige Masse schwimmt. In absolutem Alkohol lösen sich ca. 55,4 Proc. auf. Es scheint überhaupt in Betreff der Löslichkeit in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln kein Unterschied zwischen dem echten japanischen Lack und dem Rhuscompagnie-Lack zu bestehen. Hingegen finde ich, dass der Rhuscompagnie-Lack im Mikroskope ein anderes Bild darbietet, als der echte japanische Lack nach Rein's oben mitgetheilte Beschreibung. Unterm Mikroskop erscheint der erstere nämlich als eine klare farblose Flüssigkeit, in welcher dicht nebeneinander überaus kleine Kügelchen liegen, welche zweifellos Tröpfchen sind, da sie nach längerem Liegen des Präparates zu grösseren Tropfen zusammenfliessen. Diese grösseren Tropfen sind zum grösseren Theile lichtbräunlich und nehmen immer mehr und mehr eine dunklere Färbung an, zum geringen Theile sind und bleiben diese grösseren Tropfen farblos. Zwischen den früher genannten feinen Tröpfchen erscheinen in der farblosen flüssigen Grundmasse feste, anscheinend ungeformte farblose Körper, welche im Polarisationsmikroskope aufleuchten. Nach längerem Liegen des Präparates scheiden sich Krystalle aus, welche dem hexagonalen System anzugehören scheinen. Beim Erstarren der Masse nimmt die Menge der Krystalle zu. Die früher genannten ungeformt erscheinenden doppeltbrechenden Körper scheinen mit den ausgeschiedenen Krystallen substanziell identisch zu sein.

Lässt man den Rhuscompagnie-Lack erhärten, so bekommt man unterm Mikroskop dasselbe Bild, welches echter (einfacher, dunkler, nicht

---

eine sehr kleine, so dass die Bestimmung der Dichte und Löslichkeit in Alkohol nicht wiederholt und überhaupt nur eine sehr unvollkommene Charakteristik dieses Körpers geliefert werden konnte.

1) Nach einer pyknometrisch von Dr. Karl Linsbauer im Wiener pflanzenphysiologischen Institut ausgeführten Bestimmung.

besonders gefärbter) japanischer Lack darbietet. Man sieht nämlich eine in dünner Schicht bräunliche durchscheinende Masse, welche sich aus überaus feinen, stellenweise zu stengeligen oder verästelten Massen zusammengesetzten erscheinenden Körnchen zusammensetzt. In beiden festgewordenen Lacken erscheinen Krystalle, welche im Polarisationsmikroskop hell aufleuchten; doch ist die Menge der doppelbrechenden Substanz in beiden Lacken eine geringe im Vergleich zur amorphen Grundsubstanz. Der festgewordene Rhuscompagnie-Lack verhält sich dem Chloralhydrat gegenüber nahezu wie der echte (festgewordene) Japanlack. Die Hauptmasse dieser Lacke bleibt ungelöst; ein kleines Quantum löst sich und giebt eine gelbräunliche Lösung. Es löst sich vom festen Rhuscompagnie-Lack etwas mehr im Chloralhydrat als vom festen Japanlack auf. Bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen ist die aus ersterem bereitete Lösung bedeutend dunkler gefärbt.

Nach Ausweis der Orcinprobe ist im Rhuscompagnie-Lack kein Gummi enthalten. Da häufig angegeben wird, dass der auffällige Farbenübergang von lichtgrau in braun und schwarz beim Erhärten des japanischen Lackes unter Mitwirkung des Lichtes erfolge<sup>1)</sup>, habe ich mit dem mir übersandten Lack einige Versuche angestellt, welche entscheiden sollten, ob das Licht bei dieser Farbenänderung thatsächlich theilhaftig ist, und im Bejahungsfalle, welche Antheile des Lichtes diese Farbenänderung bewirken. Es wurde der Lack auf vier Glasplatten in gleich dicken Schichten aufgetragen. Je eine dieser Glasplatten wurde überdeckt: die erste mit einem Glascylinder, die zweite mit einem undurchsichtigen Recipienten, die dritte mit einer Senebier'schen Glocke, welche mit Kupferoxydammoniak gefüllt war, endlich die vierte mit einer eben solchen, aber mit einer Lösung von doppelchromsaurem Kali gefüllten Glocke. Diese beiden doppelwandigen Glasglocken wurden benutzt, um zu entscheiden, ob die starkbrechbaren oder die schwachbrechbaren Strahlen des sichtbaren Sonnenspectrums bei dem genannten Prozesse sich ausschliesslich oder hervorragend theilhaftig. Alle vier Recipienten standen in hellem diffusem Tageslichte an einem Südfenster. Nachdem der unter dem Glassturze befindliche Lack eine braunschwarze Farbe angenommen hatte, was nach einer halben Stunde der Fall war, wurden die drei andern Recipienten abgenommen, wobei sich herausstellte, dass der unter diesen befindliche Lack genau dieselbe Farbe angenommen hatte, wie der dem vollen Lichte ausgesetzt gewesene Lack. Aus diesem Versuche ergiebt sich, dass das Licht bei der während der Erstarrung des Rhuscompagnie-Lackes sich vollziehenden Farbenänderung nicht theilhaftig ist. Es ist zum mindesten wahrschein-

<sup>1)</sup> Rein, l. c. p. 442.

lich, dass der echte Japanlack unabhängig vom Lichte seine merkwürdige Farbenänderung vollzieht.

### 16) Guajakharz.

*Guajacum officinale*<sup>1)</sup>, eine baumartige, in Westindien verbreitete, auch im Norden Südamerikas vorkommende Zygophyllee, ist die Stammpflanze dieses Harzes. Das Guajakharz, im französischen Handel Résine de Gayac, im englischen Handel Guaiacum Resin, in den Pharmakopöen Resina Guajaci genannt, findet sich nur im Kernholze des Baumes vor (Lignum sanctum-Holz), welches sich durch seine eigenthümliche dunkle Farbe von dem in gewöhnlicher lichter Holzfarbe erscheinenden Splinte abhebt. Das Kernholz des Guajakbaumes enthält etwa fünfundzwanzig Procent Guajakharz. Obgleich *Guajacum officinale* weit verbreitet ist und das Lignum sanctum-Holz in vielen Verbreitungsgebieten des Baumes (St. Domingo, Cuba, Venezuela, Columbien u. s. w.) gewonnen und in grossem Maasstabe ausgeführt wird, ist die Guajakharzgewinnung doch sehr beschränkt. Die Hauptmasse des Harzes wird auf der Insel Gonaïve (an der Westküste von St. Domingo, Port-au-Prince gegenüber) gewonnen. Kleine Quantitäten des Harzes finden sich an seiner Entstehungsstätte, nämlich in den älteren Schichten des Holzes abgelagert, und treten im halbflüssigen Zustande auch nach aussen. Dieses freiwillig sich ansammelnde Harz bildet aber nur kleine Körner. Grössere Stücke entstehen nach künstlicher Verletzung des Stammes durch Einschnitte. So erhaltene Stücke können einen Durchmesser von mehreren Centimetern erreichen. Das Guajakharz des Handels setzt sich aber nur selten aus den am Stamme erhärteten Körnern zusammen; fast immer wird es künstlich aus dem Guajakharze dargestellt. Die Gewinnung wird meist in der Weise ausgeführt, dass man der Länge nach durchbohrte Stamm- oder Aststücke über freiem Feuer ausschmilzt, die schmelzende Harzmasse in Calebassen, in neuerer Zeit auch in grösseren Gefässen, sammelt und erhärten lässt. Seltener bereitet man dieses Harz durch Auskochen zerkleinerten Guajakholzes mit Salzwasser, wobei es sich an der Flüssigkeitsoberfläche ansammelt, von wo es abgeschöpft und erstarren gelassen wird, oder durch Extraction mittelst Weingeist.

Das Guajakharz erscheint im Handel in zwei Sorten, als Guajak in Körnern und Guajak in Massen. Erstere Sorte, ein Sammelproduct, ist

1) Das Guajakholz stammt zum grösseren Theil von *Guajacum officinale*, zum geringeren von *Guajacum sanctum*, welcher Baum in Westindien und im südlichen Florida vorkommt. Das aus letztgenannter Species gewonnene Harz scheint sich, so viel bis jetzt bekannt, von dem Harze des *Guajacum officinale* nicht zu unterscheiden. Auch im Stamme von *G. sanctum* ist nur das Kernholz harzführend; der Harzgehalt des Kernes ist aber beträchtlich geringer als bei *G. officinale*.

seltener als letzteres, welches, wie schon erwähnt, entweder durch Ausschmelzen oder Auskochen erhalten wird. Beide Sorten sind nur wenig von einander verschieden. Der Guajak in Körnern besteht aus runden unregelmässigen Stücken, welche einen Durchmesser von 4—3 cm haben, und ist häufig mit Rindenstücken durchsetzt. Der Guajak in Massen erscheint in Form grosser Blöcke oder in unregelmässigen Bruchstücken, in welchen manchmal Gewebstücke des Guajakholzes eingebettet sind. Alle übrigen Eigenschaften stimmen an beiden Sorten überein.

Frisch aufgebrochen hat dieses stets spröde Harz eine rothbraune oder braunschwarze, mehr oder minder stark ins Grünliche geneigte Farbe. Längere Zeit an der Luft gelegene Stücke lassen diesen grünlichen Ton stärker hervortreten. Das Grünwerden des Guajakharzes wird durch das Licht begünstigt und tritt besonders stark an dem Lichte ausgesetztem gepulvertem Harze hervor. Oxydirenden Einflüssen ausgesetzt oder mit Chlor, Jod oder Brom behandelt, wird das Pulver des Harzes blau gefärbt, desgleichen mit Eisenchlorid nach Befeuchtung mit Weingeist. Das Guajakharz ist nicht völlig opak, vielmehr an den Kanten durchscheinend. Obgleich die darin enthaltene Guajaksäure krystallisirt, erscheint es doch amorph. Der Glanz der frischen Stücke ist ein sehr lebhafter. Mikroskopische Splitter sind von blassgrünbräunlicher Farbe und völlig durchsichtig. Das Strichpulver hat eine graubraune Farbe. Die Dichte beträgt 1,22<sup>1)</sup>. Der Geruch ist schwach und eigenthümlich, der Geschmack ist kratzend. Beim Kauen erweicht das Harz und haftet mehr oder minder stark an den Zähnen.

Das Guajakharz verstärkt bei erhöhter Temperatur seinen eigenthümlichen Geruch und lässt gleichzeitig auch einen Beigeruch von Benzoë erkennen. Aether, Alkohol, Chloroform und Alkalien lösen es leicht und vollständig, Benzol, fette und ätherische Oele viel schwieriger auf. In Chloralhydrat löst es sich relativ leicht und wird die Lösung des Guajakharzes in diesem Mittel von Schaer statt alkoholischer als Reagens empfohlen. Nach R. Mauch löst sich ein Gewichtstheil Guajak in 7—8 Gewichtstheilen 80 procentiger wässriger Chloralhydratlösung. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit rother Farbe auf. Die Lösung des Guajakharzes in Alkohol (Guajaktinktur) hat eine braune Farbe, und wird wie das feste oder gepulverte Harz durch oxydirende Mittel (Chromsäure, Ozon u. s. w.) oder durch Einwirkung von Chlor, Jod oder Brom, desgleichen durch Eisenchlorid blau gefärbt. Diastase und überhaupt alle Fermente (Enzyme) bläuen die Guajaktinktur. Am Lichte verliert dieselbe

1 Flückiger (Pharmakognosie. 3. Aufl. 1892. p. 412) hat die Dichte des Guajakharzes, welches er durch Extraction mittels Weingeist von 0,830 specifischem Gewicht darstellte, gleich 1,25 gefunden. Der Schmelzpunkt dieses Harzes liegt beiläufig bei 95° C.

die Fähigkeit, durch reducirende Mittel gebläut zu werden. Gebläute Guajaktinktur wird durch reducirende Mittel entfärbt.

Chemische Beschaffenheit. Aus der alkoholischen Lösung des Harzes lässt sich nach Hlasiwetz<sup>1)</sup> die Guajakharzsäure<sup>2)</sup>  $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$  gewinnen, welche weisse, glänzende Blättchen bildet, die bei  $86^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind.

Die Guajaconsäure  $C_{20}H_{22}O_3(OH)_2$ , welche zuerst von Hadelich aus dem Harz isolirt wurde und dessen Hauptbestandtheil bildet, wird als weisses, amorphes Pulver erhalten, das bei  $74-76^\circ$  schmilzt. Neben den genannten zwei Säuren findet sich noch die Guajacinsäure (Beta-harz)  $C_{20}H_{19}O_4(OH)_3$  vor, die ein hellbraunes Pulver darstellt. Thierry hat in dem Harze noch die Guajaksäure (Guajacylsäure)  $C_6H_8O_3$ , einen in glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, isolirt, welcher aber von Doebner und Lücker<sup>3)</sup> in natürlichem Guajakharz (Resina Guajaci naturalis) nicht aufgefunden werden konnte; sie gewannen ferner aus dem Guajakharz das Guajaköl (ca. 0,7 Proc.), ein dickflüssiges, hellgelbes, ätherisches Oel, das einen höchst eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzt und nicht destillirbar ist.

Das Guajakgelb  $C_{20}H_{20}O_7$ , das in einer Menge von ca. 0,7 Proc. im Harz vorhanden ist, bildet blassgelbe, harte Octaëder, die bei  $145^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether sowie viel heissem Wasser löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit kornblumenblauer, in Alkalien mit gelber Farbe.

Doebner und Lücker fanden in einem von Gehe bezogenen Harz folgende Procentmengen der Hauptbestandtheile:

In Alkohol löslicher Theil (Extract)	{	Guajakharzsäure . . .	41,15	Proc.
		Guajaconsäure . . .	50,00	>
		Guajacinsäure ( $\beta$ -Harz)	14,75	>
In Alkohol unlöslicher Theil	{	Remanenz . . . . .	24,96	>
		hiervon {Asche	2,10	Proc.
		Gummi	9,64	>
		Verlust . . . . .	2,14	>
				100,00

Von besonderer Wichtigkeit sind die Zersetzungsproducte des Guajakharzes und seiner Bestandtheile. Das Rohharz liefert bei der trockenen

1) Liebig's Annalen. CXII (1859), p. 482; CXIX (1861), p. 206; CXXX (1864), p. 346.

2) Herzig, Monatshefte f. Chemie. III (1882), p. 822. — Herzig und Schiff. Ebenda. XVIII (1897), p. 714; XIX (1898), p. 95.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 590.

Destillation nach Deville und Völckel Guajol, welches, wie Herzig<sup>1)</sup> nachwies, identisch mit dem von Lieben und Zeisel<sup>2)</sup> dargestellten Tiglinaldehyd (Dimethylacrolein)  $\text{CH}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CHO}$  ist und eine farblose, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $116^\circ$  darstellt. Weiter bilden sich noch Guajacol<sup>3)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ , Kreosol<sup>4)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{OCH}_3)$  und das krystallisirte Pyroguajacin<sup>5)</sup>  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ , welches in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $180-183^\circ$  krystallisirt und bei der Zinkstaubdestillation Guajen  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  liefert.

Bei der trockenen Destillation der Guajakharzsäure erhielt Hlasiwetz Guajacol und Pyroguajacin, aber kein Tiglinaldehyd, welche letztere Verbindung von Doebner und Lückner in den Destillationsproducten aufgefunden wurde<sup>6)</sup>. Guajaconsäure giebt dieselben Zersetzungsproducte wie die Guajakharzsäure, und Guajacinsäure liefert Tiglinaldehyd, Kreosol und bis  $300^\circ$  siedende dunkle Oele (Doebner und Lückner<sup>7)</sup>).

Seit einiger Zeit kommt im Handel auch ein angeblich aus Peru stammendes aromatisches Guajakharz (Resina Guajaci peruviana aromatica) vor, welches in der Parfümerie angewandt wird; es weicht in den Reactionen so sehr vom echten Guajakharz ab, dass seine Abstammung von *Guajacum officinale* zum mindesten sehr zweifelhaft ist.

Das Guajakharz wird medicinisch und vielfach als Reagens verwendet, zum Nachweis von Fermenten (Enzymen), von Blut (Alménische Blutprobe) u. s. w.

Geschichtliches. Die ersten Nachrichten über Guajakharz finden sich in einer Schrift Ulrich v. Hutten's aus dem Anfange des sech-

1) Monatshefte f. Chemie. III (1882), p. 118.

2) Berliner Berichte. XIV (1881), p. 932.

3) Völckel, Liebig's Annalen. LXXXIX (1854), p. 345.

4) Hlasiwetz und Nachbaur, Liebig's Annalen. CVI (1858), p. 339 und 382; CXIX (1864), p. 277.

5) Herzig und Schiff, Monatshefte f. Chemie. XIX (1898), p. 101.

6) Herzig und Schiff konnten das Guajol (Tiglinaldehyd) nicht in den Destillationsproducten der Guajakharzsäure nachweisen [Monatshefte f. Chemie. XVIII (1897), p. 749].

7) Doebner versuchte die Harzsäuren des Guajakharzes aus ihren Spaltungsproducten synthetisch aufzubauen, nachdem bereits früher v. Baeyer harzartige Substanzen durch Condensation von Aldehyden mit Phenolen erhalten hatte. Nach Doebner gehören die genannten Harzsäuren einem im Pflanzenreiche ziemlich zahlreich vertretenen Typus von Harzen an — dem Typus der Phenolharze, welche als Condensationsproducte von Phenolen mit Aldehyden oder anderen Radicalen anzusehen sind. Zu den Phenolharzen können alle jene Harze gezählt werden, welche beim Schmelzen mit Alkalien Phenole wie Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin oder Phenolsäuren wie Paraoxybenzoesäure und Protocatechusäure liefern [Archiv. d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 643].

zehnten Jahrhunderts. In medicinischer Verwendung steht dasselbe erst seit dem siebzehnten Jahrhundert.

### 17) Gummilack.

In Bezug auf seinen chemischen Charakter nimmt, wie weiter unten näher dargelegt werden soll, der Gummilack eine ganz besondere Stellung ein. Während bei den anderen Harzen aromatische Säuren harzbildend auftreten, ist es hier eine Fettsäure (Aleuritinsäure), welche die Rolle der aus dem Benzol sich ableitenden Säuren der gewöhnlichen Harze spielt. Man hat deshalb, sehr bezeichnend, den Gummilack ein Fettharz genannt.

Der Gummilack, auch Lackharz oder auch kurzweg Lack, Resina laccae, im französischen Handel résine laque, im englischen Handel Gum lac genannt, bedeckt in mehr oder minder mächtigen Krusten die jungen Zweige verschiedener indischer Bäume. An dem im Handel erscheinenden rohen Gummilack oder Stocklack (von den Engländern stielac, von den Franzosen laque en baton genannt) sind fast immer noch die Stämmchen, an denen sich dieses Harz ansammelt, zu finden.

Ueber die Gummilackbäume herrscht noch nicht die gewünschte Klarheit. Nach den morphologischen Charakteren der Stammgebilde zu urtheilen, an welchen sich der Stocklack ansammelt, scheint *Croton lacciferus* ein sehr gemeiner Lackbaum zu sein. Dieser Baum wird auch gewöhnlich als Gummilackbaum oder doch wenigstens in erster Linie als solcher hingestellt. Nach Ball<sup>1)</sup> soll sich an dem Khusumbaume (*Schleichera trijuga Willd.*, einer Sapindacee) besonders oft und reichlich Gummilack ansammeln. Derselbe Autor giebt auch an, dass sich an den Zweigen dieses Baumes die besten Sorten von Stocklack bilden. Sehr häufig werden auch *Ficus*- (und *Urostigma*-) Arten als Gummilackbäume bezeichnet, insbesondere *F. indica*, *religiosa*, *bengalensis* und *laccifera*, ferner *Urostigma rubescens*<sup>2)</sup>. Als Gummilackbäume werden sonst noch genannt: *Anona squamosa*<sup>3)</sup>, *Ziziphus Jujuba* und *Butea frondosa*, ferner eine noch nicht beschriebene Weide, Durian genannt, von welcher neben der schon erwähnten *Urostigma*-Art auf Sumatra der Gummilack abgenommen wird<sup>4)</sup>.

Die Stämmchen, auf welchen der Gummilack lagert, sind ganz unverletzt, auch steht das aufgelagerte Harz mit keinerlei Secretbehältern

1) Proceedings of the American Pharm. Assoc. (1880).

2) Miquel, Sumatra. p. 90. S. ferner Engler-Prantl, Pflanzenfamilien. III, 4 (1894). Moraceen, bearbeitet von Engler. p. 92.

3) Forner, Studien über den Stocklack. Archiv der Pharmacie. Bd. CCXXXVII (1899).

4) Miquel, l. c.

der Stammgewebe in offener Communication. Man sieht also, dass dieses Harz nicht an den Stammtheilen, an welchen es vorkommt, entstanden, sondern an anderen Stellen gebildet ist, hier sich bloss abgelagert hat. Auch ist, was aber wenig wahrscheinlich ist, angenommen worden, dass der Stocklack ein blosses thierisches Ausscheidungsproduct bilde.

Es ist hinlänglich bekannt, dass die Gummilack-Schildlaus (*Coccus lacca Kerr*)<sup>1)</sup> es ist, welche durch ihren Stich die Entstehung des Gummilackes hervorruft. Der Einstich erfolgt mittels langer scharfer Rüssel, offenbar in die noch ganz jungen, saftigen Triebe. Aus diesen quillt der Harzsaft in Massen heraus, fliesst nach den älteren Trieben hinab, umhüllt diese in mehr oder minder mächtigen Schichten und erhärtet dieselbst.

Bloss die befruchteten, stets ungeflügelten Weibchen rufen den Harzausfluss hervor. Im Monat Januar sammeln sich die Weibchen, und zwar noch vor der Befruchtung, an den jungen Zweigenden oft so massenhaft an, dass die Zweige roth bestäubt aussehen, und erwarten hier die anfliegenden Männchen. Nun erfolgt seitens der befruchteten Weibchen der Anstich und bald darauf quillt die Harzmasse hervor und umhüllt die Thierchen, welche mittlerweile so anschwellen, dass weder ihre Fühler, noch ihre Füsse und Schwanzborsten mehr zu sehen sind. Die von den Insecten befallenen jungen Zweige verlieren alsbald ihre Blätter und sterben ab. Im Monat März ist der Harzausfluss beendet und die Harzmassen sind starr geworden. Innerhalb der Harzmassen entwickeln sich im Leibe jeder Schildlaus 20—30 Thierchen, welche in den Monaten October oder November, den Rücken ihrer Mutter durchbrechend, austreten und aus cylindrischen in den Gummilack gebohrten Löchern hervorkommen. Vom Monat Februar angefangen wird das Harz gesammelt. Es wird entweder sammt den Zweigen von den Bäumen abgebrochen, so entsteht der Stocklack (Stangenlack), oder es werden die Harzkrusten von den Zweigen abgebrochen; sie bilden den Körnerlack.

Die undurchbohrten Gummilack-Sorten sind intensiver gefärbt und im Handel gesuchter als die durchbohrten. Man hat früher auf stark gefärbten Rohstoff ein grösseres Gewicht gelegt, als dies jetzt der Fall ist. Der aus dem rohen Stocklack extrahirbare Farbstoff<sup>2)</sup> hat durch

1) J. Kerr, *Coccus Lacca*. Philosoph. Transact. T. LXXI (1784). — Burmeister, Handbuch der Entomol. II. *Coccus Lacca*. p. 75 (1835). Diese Species ist später als *Carteria Lacca Signoret* (1864), *Blanchard* (1883), *Commstock* (1884) genauer beschrieben worden. S. Targioni Tozzetti in der unten citirten Abhandlung.

2) In den Heimathländern wird, wie seit alter Zeit, noch viel Farbstoff gewonnen. Der Stocklack wird von den Zweigen abgelöst, die gekörnte Masse im Wasser mit den Füßen getreten, wodurch den Körnern anhaftende, von den Insecten herrührende Verunreinigungen beseitigt werden. Dieser Körnerlack kommt in den

die Fabrication der Theerfarben sehr an Bedeutung verloren, wie ehemals der Carminlack (Cochenillelack) in dem aus dem Gummilack-Farbstoff dargestellte Lac-dye einen starken Concurrenten gefunden hat. Da die Darstellung des Lac-dye nicht mehr so sehr wie früher rentirt, so sammelt man an vielen Orten den Gummilack erst nach dem Auskriechen der Weibchen bez. Ausfliegen der Männchen, wodurch die Production dieses Harzes sehr gesteigert werden soll. Durchlöcherter Stocklack ist jetzt viel häufiger als früher im Handel zu finden<sup>1)</sup>.

Die Gangesländer, ferner Siam und Anam liefern die grössten Mengen dieses Handelsartikels. Die besten Sorten kommen aus Bengalen und Irawaddy, von wo aus sie zum Theile nach China und Japan, zum Theile nach Europa und Amerika exportirt werden. Der Hauptausfuhrhafen der Gummilacke ist Calcutta. Auch Sumatra (Padang) liefert und exportirt Gummilack<sup>2)</sup>.

Die Entstehung des Gummilacks ist noch unaufgeklärt, und es lassen sich hierüber kaum mehr als Vermuthungen aussprechen<sup>3)</sup>. Es ist viel darüber gestritten worden, ob der Gummilack ein pflanzliches oder ein thierisches Product sei. Die ältere Ansicht geht dahin, dass dieses Harz gleich allen andern Harzen von der Pflanze erzeugt werde. Den entgegengesetzten Standpunkt nimmt Stillmann<sup>4)</sup> ein, welcher behauptet, man habe es hier mit einem thierischen Producte zu thun. Die Wahrheit liegt aber wohl in der Mitte. Dass der Farbstoff des rohen Stocklacks, welcher mit dem Cochenillefarbstoff (Carmin, Farbstoff des *Coccus cacti* L.) von den anschwellenden Weibchen gebildet werde, haben die Zoologen längst erkannt<sup>5)</sup>, aber auch die Gegenwart von wachsartigen und glutenartigen Substanzen weist auf thierischen Ursprung, während die eigentlichen harzartigen Körper des Gummilackes Producte sind, welche durch den Reiz des stechenden Insects auf die noch zarten Pflanzentheile in diesen erzeugt werden und ganz oder vorwiegend pflanzlicher Art sind. Diese kaum abzuweisende Ansicht, dass der Gummi-

Handel oder wird in den Heimathländern auf eigenthümliche Weise vorerst vom Farbstoff getrennt. Man kocht unter Zusatz von aus Asche bereiteter Lauge den in Wasser gewaschenen Körnerlack aus und fällt aus der durch Abseihen gereinigten Lösung den Farbstoff durch saure Flüssigkeiten aus. In Europa erfolgt die Extraction des Farbstoffes mit kohlen-sauren Alkalien und die Ausfällung durch Alaun, wodurch eine dem Carminlack analog zusammengesetzte Farbe (ein Thonerdelack, der oben genannte Lac-dye, gewonnen wird.

1) Bosisto, Schellackgewinnung. Bot. Jahresberichte. II (1886), p. 348.

2) Miquel, l. c. p. 90.

3) Vgl. Wigand in Pringsheim's Jahrb. III, p. 468. und Wiesner, Gummi und Harze. p. 444.

4) Archiv d. Pharm. CCXVIII (1884).

5) Burmeister, l. c. p. 75.

lack theils thierischen, theils pflanzlichen Ursprungs ist, wird von Tschirch und Farner vertreten.

Die Schichten, welche der Gummilack an den damit fest verbundenen Zweigen bildet, haben eine Dicke von 3—8 mm. An einzelnen Stellen der Zweige sammelt sich aber das Harz in grossen Massen an, und erreicht dann nicht selten eine Mächtigkeit von mehreren Centimetern. Solche Gummilackmassen werden fast immer von Rinden- und Zweigstücken durchsetzt. Die Farbe des Gummilacks ist eine lichtbräunliche bis tiefbraunrothe. Je heller die Stücke gefärbt sind, desto durchscheinender sind sie. Die dunklen sind, selbst in dünnen Schichten, für das freie Auge undurchsichtig. Mikroskopische Splitter sind immer durchscheinend und zeigen einen gelblichen Farbenton. Die Dichte des Gummilacks ist nach Brisson<sup>1)</sup> gleich 4,139. In der Härte liegt dieses Harz zwischen Fraueneis und Steinsalz. Durch Bruch entstehen glatte, glänzende, wenig gekrümmte Flächen. Im Vergleiche zu den übrigen Harzen ist der Gummilack eher zähe als spröde. Kleine Stücke, z. B. mikroskopische Schnitte, lassen sich mit dem Messer ganz gut vom Gummilack abtragen. Er ist geruch- und geschmacklos.

Der Gummilack dient, wie schon erwähnt, zur Darstellung von Lacc-dye, aber auch noch zu anderen, jetzt freilich in Abnahme gerathenden Farben, ferner wird aus diesem Harze der Schellack (Lacque plate des französischen, shellac des englischen Handels) gewonnen, eine Waare, welche man auch den Rohstoffen beizählt, weshalb er hier nicht übergangen werden soll.

Der Gummilack wird entweder direct zur Schellackbereitung benutzt oder, wie schon bemerkt, vorher des grössten Theiles des darin vorkommenden Farbstoffs beraubt; im ersteren Falle entstehen sehr dunkle, im letztern mehr oder minder lichte Schellacksorten. Die Gewinnung dieses Körpers läuft immer darauf hinaus, die leicht schmelzbaren Harze des Gummilacks von den schwer schmelzbaren und den Verunreinigungen zu trennen. Erstere bilden den Schellack. In Indien zerkleinert man den Stocklack, bringt ihn in schmale Säcke, windet selbe, nachdem man die Temperatur bis zum Flüssigwerden der Masse gebracht hat, was bei etwa 440° C. erfolgt, aus, und lässt die ablaufende Masse auf Pisangblätter laufen, auf welchen das geschmolzene Harz erstarrt. Im zerkleinerten Zustande bildet dieser Körper den Schellack. In neuerer Zeit erfolgt das Ausgiessen des Gummilackes behufs Schellackgewinnung auf Metallplatten. Der Schellack besteht aus kleinen, einige Millimeter dicken, unregelmässig begrenzten scharfeckigen durchscheinenden Plättchen von licht- oder dunkelbräunlicher Farbe. Er erscheint im Handel auch in Form

1) Gmelin, l. c. IV. 2, p. 4824.

von Klumpen (Klumpenlack) oder in Form langer, weiss gebleichter oder künstlich gefärbter Stangen (gesponnener Schellack).

Wohl zu unterscheiden von dem vorgeführten gemeinen oder indischen Gummilack ist jener Gummilack, welcher auf Madagascar gewonnen wird. Es ist dies ein wachsreicher Körper, welcher als Litin-bistic seit langer Zeit bekannt ist<sup>1)</sup>. Das Insect, welches diesen Gummilack erzeugt, ist *Gascardia madagascariensis* Targ. Tozz.<sup>2)</sup>. Die Pflanze, auf welcher der madagassische Gummilack erzeugt wird, ist noch nicht genau bekannt; nach einer im Laboratorium Guignard's von Radais ausgeführten anatomischen Untersuchung gehört diese Pflanze zu den Lauraceen (Perseaceen). Nach M. A. Gascard<sup>3)</sup> kommt dieser Gummilack in ähnlicher Form wie der indische Gummilack auf der Stammpflanze vor, in Massen, welche die Grösse eines Taubeneies erreichen. Er hat eine graugelbe Farbe und löst sich z. Th. in kaltem Alkohol auf (57 Proc.), der Rest ist Wachs. Das Harz enthält etwas Ameisensäure und stickstoffhaltige Säuren. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali entstehen Ammoniak und verschiedene Säuren, darunter Oxal- und Buttersäure. Weitere Untersuchungen über diesen Gummilack werden von dem Autor in Aussicht gestellt.

Chemische Beschaffenheit des indischen Gummilacks. Der Gummilack besteht aus Wachs, Farbstoff, Reinharz und Verunreinigungen. Das Wachs geht bei Behandlung des Rohharzes mit Petroleumäther in Lösung und bildet eine dunkelgelbe, amorphe Masse, welche nach R. Benedikt und Ulzer<sup>4)</sup> aus ca. 50 Proc. freien Wachsalkoholen (Ceryl- und Myricylalkohol) besteht; die übrige Menge der Alkohole ist nach Gascard<sup>5)</sup> an Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Oel-, Cerotin- und Melissinsäure) gebunden.

Das technische Schellackwachs, das bei der fabrikmässigen Auflösung des Schellacks in Soda abfällt, besteht nach R. Benedikt und Ulzer aus freien Wachsalkoholen (Ceryl-Myricylalkohol) ca. 40 Proc. Wachs und einem in siedendem Alkohol unlöslichen Körper. Das Wachs ist aus Estern der genannten zwei Alkohole mit Abietinsäure zusammengesetzt, somit als ein Harzwachs anzusehen.

Farbstoff. Aus vom Wachs befreitem Gummilack liess sich durch warmes Wasser der Roh-Farbstoff gewinnen, der auch von R. E. Schmidt aus Lac-dye hergestellt und untersucht wurde. Der reine Farbstoff,

1) Flacourt, Histoire de la grande isle de Madagascar. 1664.

2) Ad. Targioni Tozzetti, Sopra una lacca del Madagascar. Bull. della Soc. entom. ital. Firenze. 1894. p. 425.

3) M. A. Gascard, Contribution à l'étude des Gommessuques des Indes et de Madagascar. Paris 1893.

4) Monatshefte f. Chemie. IX (1888), p. 579.

5) Journ. de Chim. et Pharm. 1893. p. 365.

Laccainsäure  $C_{16}H_{12}O_8$ , der sich in einer Menge von 10,4—13,2 Proc. im Lac-dye vorfindet, ist ein bräunlichrothes, krystallinisches Pulver.

Harz. Das Reinharz wurde von Tschirch und Farner<sup>1)</sup> aus dem von Wachs und Farbstoff befreiten Stocklack hergestellt und bildet ein amorphes hellbraunes Pulver, dessen ätherunlöslicher Antheil bei der Verseifung<sup>2)</sup> in die Aleuritinsäure  $C_{12}H_{25}O_2COOH$  und einen Harzalkohol zerfällt. Erstere schmilzt bei  $101,5^\circ$  und krystallisirt in rhombischen Blättchen, letzterer bildet eine zähe schmierige Masse, welche die typischen Reactionen für die Resinotannole zeigt.

Der ätherunlösliche Theil des Reinharzes ist daher als der Resinotannolester der Aleuritinsäure<sup>3)</sup> anzusehen.

Der ätherlösliche Antheil des Reinharzes besteht vorwiegend aus freien Fettsäuren, dann aus geringen Mengen eines wachsartigen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpers von intensivem Schellackgeruch und saurer Natur; ferner ist eine resenartige Substanz (1,5 Proc. des Rohproductes) und das Erythrolaccin<sup>4)</sup>  $C_{14}H_8O_5 + H_2O$  (ca. 1 Proc. des Reinharzes) vorhanden. Der letztgenannte Körper, der die schön gelbe Farbe des Schellacks bedingt, krystallisirt in goldgelben rhombischen Blättchen, sublimirt in prächtig rothen Nadeln und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigsäure mit goldgelber, in Alkalien mit sehr schön violetter Farbe.

Im Gummilack ist ausserdem noch ein krystallisirender Bitterstoff vorhanden.

Benedikt und Ehrlich<sup>5)</sup> erhielten durch Behandlung des vom Wachs befreiten Schellacks mit Alkalien eine balsamartige Masse, den flüssigen Schellack  $C_{16}H_{72}O_{12}$ , der, mit unverändertem Schellack gemischt, plastisches Harz von jedem erwünschten Grade der Weichheit liefert.

Gbleichter Schellack wird durch die Einwirkung von Chlor auf denselben hergestellt, welch letzteres das Erythrolaccin entweder zerstört oder verändert. Das vom Schellackwachs befreite Harz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in reichlicher Menge Azelaänsäure  $COOH(CH_2)_7COOH$  (20 Proc.) nebst nicht unbeträchtlichen Mengen von buttersäureartig riechenden Stoffen, welche die Vermuthung von Preschern,

1) Archiv d. Pharm. CCXXXVII (1899), p. 35.

2) Bei der Verseifung des Esters dürften neben der Aleuritinsäure noch andere Fettsäuren abgespalten werden. Ulzer und Defris fanden im Schellack bei 70 Proc. freie Säuren (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887. p. 24).

3) Nachdem bei fast allen Harzen nur aromatische Säuren als harzesterbildend beobachtet wurden, nennen Tschirch und Farner Gummilack ein »Fettharz«, da die Aleuritinsäure eine Fettsäure ist (s. oben p. 309).

4) Das Erythrolaccin dürfte zu den Oxymethylanthrachinonen gehören und zeigt Beziehungen zum Chinalizarin.

5) Monatshefte f. Chemie. IX (1888), p. 157.

dass der Gummilack in naher Beziehung zu den Fettsubstanzen stehe, bestätigen.

Nach Tschireh und Farner hat der Stocklack folgende procentische Zusammensetzung:

Wachs (Myricyl- und Cerylalkohl frei und gebunden an Melissin-, Cerotin-, Oel- und Palmitinsäure) . . . . .	6,0 Proc.
Farbstoff (identisch mit Schmidt's Laccain-säure) . . . . .	6,5 »
Reinharz { ätherunlösliches 65 Proc. } . . . . .	74,5 ».
{ ätherlösliches 35 » }	
Rückstand (Sand, Holzstücke, Insectenhäute)	9,5 »
Wasserverlust u. s. w. . . . .	3,5 »
	100,0

Sowohl Gummilack als Schellack werden mit Colophonium verfälscht. Schon in den Productionsländern soll eine Verfälschung des Schellacks mit Terpentin und Colophonium vorgenommen werden<sup>1)</sup>, was aber mit Rücksicht auf die Seltenheit der gemeinen (terpentinliefernden) Coniferenharze und den sonstigen Reichthum an anderen Harzen in Indien nicht sehr wahrscheinlich ist. Dass aber der im Kleinhandel so häufige Schellack mit Colophonium verfälscht wird, ist oft constatirt worden. Der Nachweis geschieht gewöhnlich durch Petroläther, welcher nur 1—2 Proc. Schellack, hingegen 90 Proc. Colophonium auflöst, oder durch wasser- und alkoholfreien Aether, welcher Colophonium vollständig, hingegen von Schellack nur 5—6 Proc. in Lösung bringt<sup>2)</sup>.

Der Schellack dient zur Darstellung von Weingeistfirniss und Spirituslacken, insbesondere zu Polituren (Tischlerpolitur), ferner zur Bereitung von Schmelzlacken (Siegellack u. s. w.), Kitten, sog. Marineleim, zu Filzarbeiten in der Hutfabrication und in der Appretur von Geweben (s. Kick-Gintl's Techn. Wörterbuch). Neuestens wird er zur Herstellung des sog. Schwimmlackes im Licht- und Steindruck angewendet (Albert, Der Lichtdruck an der Hand- und Schnellpresse. 1898. p. 438) und in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung als photographischer Negativlack, welcher die erwünschte Eigenschaft, in der Kälte klar aufzutrocknen, besitzt.

Der Gummilack ist in den Heimathländern seit alter Zeit bekannt. Auch die Farbstoff- und Schellackgewinnung aus Gummilack ist eine

1) Andés, Firnissfabrication. 1895. p. 448.

2) Ueber die mechanische Scheidung des Schellacks von zugesetztem Colophonium zur quantitativen Bestimmung der Verfälschung s. Wiesner in Dammer's Lexikon der Verfälschungen. Leipzig 1887. p. 338.

alte indische Erfindung. Seit wann diese Rohstoffe in Europa Verwendung finden, konnte ich nicht eruiren.

### 17) Perubalsam.

Dieser Balsam erscheint im Handel auch unter den Namen Baume de St. Salvador oder Baume de Pérou (in Frankreich), Balsam of Peru (in England) und Balsamum Indicum nigrum (in den Pharmakopöen).

Früher hielt man *Myroxylon peruiferum* für die Stammpflanze dieses Balsams. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass *Myroxylon Pereiræ* als wahre Stammpflanze des Perubalsams bezeichnet werden müsse.

Dieser Baum hat einen engen Verbreitungsbezirk, er ist nämlich auf einen Theil der Balsamküste des centralamerikanischen Staates St. Salvador (Costa del Balsamo) beschränkt, wächst aber nicht unmittelbar an der Küste, sondern tiefer landeinwärts, entweder geschlossene Bestände bildend, oder mit anderen Baumarten vergesellschaftet<sup>1)</sup>.

Aller im Handel erscheinende Perubalsam kommt von dem zwischen Libertad und Acahuatla gelegenen Theile der Balsamküste. Sonsonate ist der Mittelpunkt der Balsamgewinnung. Es sollen allerdings einige andere im Norden Südamerikas vorkommende *Myroxylon*-Arten ein ähnliches Product liefern. Nach Dorat ist dies aber sehr zweifelhaft. Sollten in der That solche Balsamsorten ausserhalb der Balsamdistricte St. Salvadors gewonnen werden, so sind selbe doch für den Handel bis jetzt ohne alle Bedeutung geblieben.

Gewinnung des Perubalsams. Nach Dorat's Mittheilungen befinden sich an der Balsamküste zahlreiche Ansiedelungen (Pueblos), in welchen die Bäume der Umgebung auf Balsam ausgebeutet werden. Die grösste Ausbeute, nämlich 7000 kg Balsam im Jahre, liefert die Ansiedelung Chiltiuapan, wo 2600 Bäume der Balsamgewinnung dienen.

Zur Zeit der Besitznahme des Landes durch die Spanier wurde ein sehr barbarisches, freilich sehr erfolgreiches Verfahren zur Gewinnung dieses Balsams in Anwendung gebracht. Die Bäume wurden, wahrscheinlich nach vorhergegangenen Verletzungen (s. unten bei Entstehung des Perubalsams), gefällt und das junge Holz ausgekocht. Hätten gesetzliche Anordnungen der Ausübung dieser Methode nicht alsbald ein Ziel gesetzt, so wären die Balsambäume vielleicht bald von der Erde verschwunden<sup>2)</sup>. — Gegenwärtig, wie seit alter Zeit her, wird der Perubalsam auf eine ganz eigenthümliche, von den Ureinwohnern des Landes erfundene Weise

1) Genaue Angaben über das Gewinnungsgebiet des Perubalsams rühren von Dr. Dorat, Arzt in Sonsonate, her, welche namentlich durch Hanbury (Science Papers, herausgegeben von Ince. London 1876) bekannt geworden sind.

2) Vgl. Hanbury, l. c., auch früher, Pharm. Journ. and Transact. 1863.

dargestellt, die wir durch Dorat kennen lernten. Die Stämme der Balsambäume werden an vier Seiten mit Hämmern oder Beilen so lange geklopft, bis sich die Rinde an den betreffenden Stellen vom Holzkörper abgelöst hat. Es muss stets dafür Sorge getragen werden, dass breite Rindenstreifen ganz unverletzt bleiben. Nach einigen Tagen wird die gelockerte Rinde durch Harzfackeln angebrannt, bis eine schwache Verkohlung eingetreten ist. Die angebrannte Rinde fällt nun von selbst ab, oder wird künstlich entfernt. Sobald aus dem entblössten Holzkörper eine gelbliche, duftende Flüssigkeit hervorzutreten beginnt, werden die Wundstellen des Baumes mit Zeuglappen bedeckt und diese so lange mit den Stämmen in Berührung gelassen, bis sie mit Balsam vollgetränkt sind. Die Lappen werden sodann sorgfältig abgenommen und in irdenen, zum grössten Theil mit Wasser gefüllten Gefässen ausgekocht, wobei der Balsam mit dunkelbrauner Farbe als syrupdicke Flüssigkeit sich am Boden ansammelt. Der so gewonnene Balsam heisst im Lande Balsamo di trapó. Eine ziemlich grosse Menge von Balsam erhält man auch durch Auswinden der Fetzen.

Die Balsamgewinnung beginnt mit dem Eintritt der regenlosen Zeit, also im November oder Dezember, und dauert bis Mai. Innerhalb dieser Zeit kann von einem und demselben Baume der Balsam mehrmals in der schon angeführten Weise aufgesammelt werden.

Trotz des schweren Angriffes des Baumes durch Klopfen und Anbrennen sollen rationell geschwelte Bäume dreissig Jahre hindurch noch eine rentable Ernte, nämlich jährlich im Durchschnitt 2,5 kg Balsam liefern.

Vorkommen und Entstehung des Perubalsams in den Geweben der Stammpflanze. Nach übereinstimmenden Berichten kommen weder in der Rinde noch im Holze von *Myroxylon Pereira* Secretbehälter oder balsamführende Zellen vor. Nach Flückiger<sup>1)</sup> ist weder das Holz noch die Rinde dieses Baumes aromatisch. Vogl<sup>2)</sup> konnte weder im Holze noch in der Rinde der von ihm untersuchten *Myroxylon*-Arten Balsambehälter nachweisen. J. Möller<sup>3)</sup> untersuchte von Tschirch aus Java mitgebrachte Zweige von *Myroxylon Pereira*; aber auch er hat in Holz und Rinde dieser Zweige Balsambehälter vergebens gesucht.

Nach II. Trog sollen allerdings im primären Antheil der Rinde dieses Baumes Secreträume vorkommen, die aber mit der ersten sich bildenden Borke abgestossen werden<sup>4)</sup>. Diese auf den ersten Blick sehr befremdlichen Thatsachen sind von J. Möller (l. c.) dahin gedeutet worden, dass

1) Pharmakognosie. 3. Aufl. 1891. p. 137.

2) Commentar. 1892. p. 464.

3) Zeitschr. des allg. österr. Apothekervereins. 1896. Ueber Storax Sep.-Ab. p. 27.

4) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 95.

der Perubalsam gleich dem Storax (s. unten p. 323) gar nicht normal in den betreffenden Stammpflanzen entstehe, vielmehr eine nach Verletzung sich einstellende pathologische Bildung repräsentire. —

Der auf die oben angegebene Weise gewonnene Balsam, der schwarze Perubalsam des Handels, wird entweder gleich oder, wenn man bessere Sorten erzielen will, nach mehrtägigem Stehen in die zum Transporte bestimmten Gefässe gebracht. Früher kam der Balsam nur in Tecomates, d. i. eine Art Calabasse (Flaschenkürbis, die Frucht von *Crescentia cucurbitina*) in den Handel; in neuerer Zeit werden jedoch häufiger künstliche Behälter, nämlich mit Leder umhüllte Thongefässe oder Büchsen aus Eisenblech zur Emballirung verwendet. Gegenwärtig wird sowohl die von England als die von Hamburg versendete Waare auf den Continentalmarkt in flaschenartigen prismatischen Blechbehältern gebracht, welche etwa 12 kg Balsam fassen.

Eine geringe Sorte von Perubalsam (Balsamo de Cascaru) wird durch Auskochen der nach dem Anbrennen des Stammes sich loslösenden Rindenstreifen gewonnen. Dieser Balsam wird von dem Balsamo de trapó wohl unterschieden, diesem aber sehr häufig zugesetzt, wodurch die Qualität des in den Handel gebrachten Balsams begreiflicher Weise herabgesetzt wird. Ausser dem schwarzen Perubalsam erscheint in kleinen Quantitäten auch ein weisser Perubalsam (Balsamo blanco, B. catolico), welcher nach Hanbury durch Auspressen aus den Früchten von *Myrocydon Pereira* gewonnen wird.

Der weisse Perubalsam ist eine angeblich blassgelbe, etwas trübe Substanz von angenehmem Geruche nach Vanille und Steinklee, und bitter gewürzhaftem Geschmack<sup>1)</sup>.

Der schwarze Perubalsam hat das Aussehen eines Syrups, ist aber dennoch ziemlich dünnflüssig. In dünner Schicht ist er tief honiggelb, in Massen braunschwarz mit einem mehr oder minder lebhaften Stich ins Rothe. Der Geruch ist sehr angenehm und erinnert an Benzoë und Vanille. Der Geschmack ist anfangs milde, später scharf und kratzend. Dieser Balsam sinkt, wie schon oben erwähnt, in Wasser unter; seine Dichte beträgt 1,14—1,15, nach Flückiger bis 1,16. — Die besten Sorten erweisen sich, selbst bei mikroskopischer Untersuchung, als völlig homogene Flüssigkeiten. Mindere Sorten sind trübe und klären sich nur langsam und nie vollständig<sup>2)</sup>.

1) Dieser sogenannte weisse Perubalsam ist goldgelb und von halbflüssiger Beschaffenheit. Im europäischen Handel scheint er derzeit nicht vorzukommen. Wohl aber gelangen nach Flückiger (Pharmakognosie. 2. Aufl. p. 145) Früchte von *Myrocydon Pereira* nach Europa und werden hier in der Parfümerie angewendet.

2) Nach Mittheilungen der commerciell-statistischen Beilage zum Preiscurant von Gehe & Comp. (Dresden, 1869) kommen alle Perubalsamsorten trübe an und klären sich erst beim Lagern.

Ein sog. trockener Perubalsam (Oppobalsam siccum v. Balsamum peruvianum siccum) erschien früher nicht selten im Handel, scheint aber jetzt, wenigstens aus dem europäischen Handel, verschwunden zu sein. Aus dem gewöhnlichen Perubalsam konnte derselbe durch Lagerung nicht entstanden sein, da dieser selbst nach langjähriger Aufbewahrung nicht erhärtet. Man hat diesen trockenen Perubalsam für eingetrockneten weissen Perubalsam gehalten (Stohmann, l. c. p. 17); es ist aber wahrscheinlicher, dass derselbe nicht von *Myroxylon Pereira*, sondern von einer anderen, mit dieser verwandten *Myroxylon*- oder *Myrospermum*-Art abstammt.

**Chemische Beschaffenheit.** Der Perubalsam reagirt sauer. Mit Wasser geschüttelt erhält man einen sauer reagirenden, Zimmtsäure führenden Auszug. Mit absolutem Alkohol, ferner mit Amylalkohol, Aceton und Chloroform mischt er sich klar. In Chloralhydrat ist er leicht löslich. Gleiche Theile von 80procentigem Chloralhydrat und Perubalsam mischen sich ohne jede Ausscheidung<sup>1)</sup>. Sehr wenig löslich ist der Perubalsam in Petroleumäther. Merkwürdig ist das Verhalten dieses Balsams gegen Schwefelkohlenstoff. Mit dem dritten Theile von Schwefelkohlenstoff mischt er sich klar, bei einem nur etwas grösseren Zusatz scheidet sich eine schwarzbraune, harzartige Masse aus. Mit fetten Oelen, Terpentinöl und Copaivabalsam ist er nur zum Theile klar mischbar. Er lässt sich klar nur mit höchstens 50 Proc. fettem Oel, 25 Proc. Copaivabalsam und 12 Proc. Terpentinöl mischen. — Der Perubalsam hält sich Jahre lang, ohne Krystalle abzuscheiden oder zu erhärten. Beim Erhitzen entzündet er sich und brennt mit russender Flamme (Stohmann). Dieser Balsam ist schon vielfach chemisch untersucht worden; seine Zusammensetzung ist complicirt und variabel.

Seinen Hauptbestandtheil bildet das Perubalsamöl, von Fremy<sup>2)</sup> Cinnamein<sup>3)</sup> genannt; es verleiht dem Balsam die flüssige und ölige Beschaffenheit. Dasselbe ist eine farblose, in Aether und Alkohol lösliche, aromatisch schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1, welche selbst bei  $-20^{\circ}$  noch nicht fest wird. Bei der Fractionirung geht bei  $298-302^{\circ}$  fast die ganze Menge des Oeles über. Nach Kraut<sup>4)</sup> besteht dasselbe zum grössten Theile aus Benzoësäure-Benzylester  $C_6H_5CO-O-CH_2C_6H_5$  und nur zum kleinsten aus Zimmtsäurebenzylester  $C_6H_5CH=CH-CO-O-CH_2C_6H_5$ . Auch freie Zimmtsäure wurde in dem Cinnamein nachgewiesen. Die genannte Zusammensetzung wurde

1) Mauch, l. c. p. 73.

2) Ann. XXX, p. 326.

3) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 140.

4) Liebig's Annalen. CVII (1858), p. 208; CLII (1869), p. 129.

durch eine neue Arbeit von Tschirch und Trog<sup>1)</sup> über den Perubalsam bestätigt.

E. Schmidt<sup>2)</sup> hat Vanillin in einer Menge von 0,046—0,05 Proc. in dem Balsam aufgefunden.

Thoms<sup>3)</sup> wies in dem Cinnamēn des Perubalsams ausser den bereits genannten Körpern noch eine cumarinähnlich riechende Substanz nach, welche auch in mehreren echten Handelssorten aufgefunden wurde.

Dieselbe ist eine Flüssigkeit, hat alkoholischen Charakter, besitzt die Formel  $C_{13}H_{22}O$ , wird von Thoms Peruviol genannt, ist optisch activ und zeichnet sich durch einen angenehm honigartigen Geruch aus.

Thoms schied aus Perubalsam Säuregemische ab, die vorwiegend Benzoësäure enthielten, worin aber die Menge der Zimmtsäure nicht so gering war, wie aus den Arbeiten anderer Forscher hervorgeht. Das Verhältniss der in echtem Perubalsam vorkommenden Zimmtsäure zu Benzoësäure entspricht annähernd 40 : 60.

Das im Balsam vorhandene und aus demselben durch Schwefelkohlenstoff abgeschiedene Reinharz, das Peruresin, ist nach den Untersuchungen von Tschirch und Trog ein Ester, der bei 70—80° schmilzt und ein schwach aromatisch riechendes Pulver darstellt, das sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton und in den Alkalien, wenig in Aether, nicht in Petroleumäther löst.

Das Reinharz lässt sich durch Natronlauge verseifen und liefert als Spaltungsproducte Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie einen Harzalkohol von Gerbstoffnatur, das Peruresinotannol  $C_{15}H_{19}O_4.OH$ , ein hellbraunes, geruchloses Pulver, das in Alkohol, Eisessig, Aceton, Cinnamēn und Alkalien löslich ist.

Nach K. Dieterich<sup>4)</sup> ist der Perubalsam um so besser, je reicher er an riechenden und aromatischen Stoffen und je ärmer er an Harzestern ist. Gewöhnliche Handelsproducte geben 65—75 Proc. aromatische Stoffe (Cinnamēn u. s. w.) und 20—28 Proc. Harzester. Zu ähnlichen Resultaten kam Thoms<sup>5)</sup> bei Untersuchung eines echten Balsams von San Salvador. (Cinnamēngehalt ca. 61 Proc. Harzester ca. 20 Proc.)

Tschirch und Germann<sup>6)</sup> haben den sogenannten weissen Perubalsam, der durch Auspressen der Früchte von *Myroxylon Peryre* gewonnen wird, auf seine Zusammensetzung untersucht. Es wurden ca.

1) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 70.

2) Jahresberichte. 1885. p. 324.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXVII (1899), p. 271.

4) Helfenberger Annalen. 1897. p. 66.

5) Berichte der Deutsch. pharm. Ges. VIII (1893), p. 264—281.

6) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 641.

2 kg der Früchte aufgearbeitet, Samen und Fruchtschalen gesondert, um die fetten Bestandtheile von den harzigen zu trennen.

Die Samen tragen an ihrer Oberfläche ca. 4 Proc. Cumarin-Krystalle. Das Fett der Samen besteht aus Glycerinestern der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure. Aus dem alkoholischen Extracte der Hülsen wurde ein wachsartiger, bei 95° schmelzender Körper, das Myroxocerin  $C_{12}H_{20}O$ , ferner Gerbstoffe und Glucose gewonnen. Die harzigen Bestandtheile des Extracts liessen sich durch verdünnte Kalilauge trennen und zwar enthält der kalilösliche Theil einen in weissen Blättchen krystallisirenden Körper, das Myroxofluorin  $C_{42}H_{64}O_{10}$ , welcher mit conc. Schwefelsäure eine rothgelbe stark fluorescirende Flüssigkeit giebt, und das Myroxol  $C_{46}H_{68}O_{10}$ , das Alkoholcharakter zeigt. Der in Kalilauge unlösliche Antheil des Harzes besteht aus Myroxoresin  $C_7H_{10}O$ , welcher mit conc. Salpetersäure Pikrinsäure liefert. Die mit Alkohol vollständig ausgezogenen gepulverten Hülsen gaben an Aether das Myroxin  $C_{23}H_{36}O$  ab.

Stenhouse<sup>1)</sup> isolirte aus weissem Perubalsam Myroxocarpin<sup>2)</sup>  $C_{24}H_{34}O_3$ , eine bei 115° schmelzende, sehr gut krystallisirende Substanz. Die Früchte von *Myroxylon Percivæ* enthalten also keine im gewöhnlichen Perubalsam vorkommenden Bestandtheile.

Die Rinde von *Myroxylon Percivæ* enthält nach den Untersuchungen von Tschirch und Trog<sup>3)</sup> Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, nicht verseifbares »Harz«, alles aber nur in sehr geringer Menge.

Verfälschungen. Perubalsam ist eine werthvolle Waare und deshalb vielen Verfälschungen ausgesetzt. Am häufigsten wird er mit fettem Oel (insbesondere mit Ricinusöl), Terpentinöl, Copaivabalsam, Benzoë und Storax verfälscht. Das Verhalten des Perubalsams zu Lösungsmitteln kann häufig mit Vortheil zum Nachweis dieser Verfälschungen benutzt werden. Nach Mauch (l. c.) ist Chloralhydrat ein gutes Mittel, um Ricinusöl in Perubalsam zu constatiren. Perubalsam mischt sich klar mit 80 Proc. Chloralhydrat, Ricinusöl ist darin aber nur schwer löslich. Ein Balsam, der mit mehr als 8 Proc. Ricinusöl verfälscht ist, giebt mit 5 Theilen 80procentigem Chloralhydrat nur eine trübe Mischung. Da Perubalsam sich in Petroleumäther nur sehr wenig löst, hingegen Terpentinöl und Copaivabalsam von diesem Lösungsmittel leicht und klar aufgenommen werden, so lässt sich auch dieses Mittel zum Nachweis von Verfälschungen heranziehen. Zum Nachweis der Echtheit des Perubalsams dient auch das oben genannte Verhalten des unverfälschten

1) Pharm. Journ. and Transact. X (1850), p. 290.

2) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. p. 145.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 93.

Perubalsams zu Schwefelkohlenstoff. Zum Nachweis der Verfälschungen sind zahlreiche, oft ganz unzureichende Verfahrensarten angegeben worden<sup>1)</sup>. Dieterich<sup>2)</sup> hat in der Bestimmung des Gehalts an Cinnamonen und Harzester nach Feststellung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl ein vorzügliches Mittel gefunden, den Perubalsam auf seine Reinheit und auf seinen Werth zu prüfen.

Verwendung. Der Perubalsam findet ausgedehnte Anwendung in der Parfümerie. Er dient auch zur Bereitung des Chrimas der katholischen Kirche und, statt Vanille, als aromatischer Zusatz zu geringen Chocoladesorten.

Geschichtliches. Der Perubalsam ist eine Erfindung der Ureinwohner der Balsamküste St. Salvadors, wurde nach der Besitznahme Centralamerikas durch die Spanier (im Anfange des sechzehnten Jahrhunderts) in Europa bekannt und hat sich bald darauf im Arzneischatz der europäischen Länder eingebürgert. Seines lieblichen Geruches halber fand er auch bald in die Parfümerie Eingang.

### 18) Tolubalsam.

Die Stammpflanze des Tolubalsams (Baume de Tolu des französischen, Balsam of Tolu des englischen Handels, Balsamum Tolutanum v. Resina Tolutana der Pharmakopöen) ist *Myroxylon toluiferum*, eine im nordwestlichen Theile Südamerikas vorkommende, baumartige, dem Perubalsambaume nahe verwandte Papilionate. Nach Bericht des Pflanzensammlers John Weir (1864) werden in die Rinde der Bäume zahlreiche Einschnitte in Form eines nach oben offenen Winkels gemacht und am unteren Ende der Wunde wird ein Bohrloch angebracht, aus welchem alsbald ohne Mithilfe künstlicher Wärme der Balsam hervorquillt, welcher zunächst in am Baume angehängten ausgehöhlten Kürbisfrüchten<sup>3)</sup> angesammelt, hierauf aber in aus Thierfellen hergestellte Behälter überfüllt wird. So gelangt der Tolubalsam an verschiedene am Magdalenenstrom befindliche Orte, wo eine neuerliche Ueberfüllung in Blechbüchsen vorgenommen wird. Von diesen Orten geht der Balsam den Magdalenenstrom hinab nach den Hafenorten (Savanilla u. s. w.), von wo er in den

1) Verlässliche Daten finden sich bei A. Kremel, Prüfung der Balsame und Gummiharze. Pharm. Post. Wien 1886. S. auch Mac Ewan, Pharm. Journ. and Transact. XV (1884), p. 238. Speciell über den schwierigen Nachweis von Storax im Perubalsam s. Stohmann in Muspratt's Techn. Chemie. 4. Aufl. IV (1893), p. 23. Geordnet und gesichtet finden sich die Nachweisungen der Verfälschungen des Perubalsams bei A. Vogl, Commentar. 1892. p. 461 ff.

2) Helfenberger Annalen. 1897. p. 66 und 60.

3) Diese Kürbisfrüchte werden im Lande Concolito genannt; daher der ältere, ausser Gebrauch gekommene Name Balsamo de concolito für diese Handelswaare, welcher in den Heimathländern indess noch immer gebraucht wird.

Welthandel eintritt. Mindere Sorten werden erhalten, indem man den Balsam auf Blättern verschiedener Monocotyledonen (*Maranta* u. s. w.) erstarren lässt.

Die Gewinnung des Tolubalsams wird im Gebiete des Magdalenenstromes betrieben, vornehmlich bei Mercedes, Plato und Turbaco, im beschränkten Maasse auch bei Tolu, ferner auch westlich von Cartagena zwischen den in den Magdalenenstrom einmündenden Flüssen Cauca und Zenu. Die Einsammlung erfolgt in der Zeit von Juli bis spätestens April.

Der Tolubalsam des Handels ist gewöhnlich halbweich, rothbräunlich; er erweicht schon in der Hand und lässt sich dann wie Wachs kneten. Dünne Schichten des Balsams sind durchscheinend bis auf kleine dunkle Pünktchen, welche, im Mikroskop gesehen, als Gewebsreste sich kundgeben. Der Geruch ist angenehm, feiner und lieblicher als der des Perubalsams, an Vanille erinnernd; der Geschmack ist aromatisch, dabei aber doch etwas kratzend und säuerlich. Mit der Zeit erstarrt der Tolubalsam



Fig. 71. Vergr. 200. Zimmtsäure-Krystalle des Tolubalsams, bei Betrachtung eines dünnen Splitters, welcher in Olivenöl eingelegt wurde.

völlig und wird zu einer spröden rothbraunen Masse von 1,2 spec. Gewicht, welche schon bei 30° erweicht und bei 60—65° schmilzt. Mit Wasser behandelt erhält man einen sauer reagirenden Auszug. Aus einem mit kochendem Wasser erhaltenen Extracte scheiden sich Zimmt- und Benzoësäure aus. Die erstarrte Masse liefert ein blassgelbes Pulver.

Im Mikroskop erkennt man, dass der Tolubalsam aus einer homogenen Grundmasse besteht, in welcher Krystalle (Zimmtsäure und Benzoësäure) und Gewebsreste eingeschlossen sind. Die Krystalle erkennt man sehr deutlich im polarisirten Lichte, die Zimmtsäurekrystalle werden besonders deutlich bei Behandlung eines Splitters oder dünnkneteten Stückes des Balsams mit Weingeist, welcher die homogene Grundmasse und selbst die Benzoësäure rascher als die Krystalle der Zimmtsäure angreift. Die Krystalle sind monoklinische, etwas corrodirt Prismen. Die im Tolubalsam eingeschlossenen Gewebsreste sind sehr verschiedener Art; gewöhnlich bestehen sie aus dem Gewebe des Holzkörpers der Stammpflanze<sup>1)</sup>. Man kann die Gewebsbestandtheile am besten ersichtlich machen, wenn man die Probe auf dem Objectträger mit rectificirtem Alkohol versetzt, wobei die harzigen Antheile des Balsams aufgelöst werden. — Bei der Behandlung des weichen Tolubalsams mit Weingeist verwandelt sich die Grundmasse

1) Näheres hierüber in: Gummi und Harze. p. 176.

in kleine Kügelchen, welche in der Flüssigkeit lebhaftere Molekularbewegung zeigen. Der starre Tolubalsam wird hingegen hierbei in eine weiche homogene Masse verwandelt.

Erhitzt man den Balsam auf dem Objectträger durch kurze Zeit, so sublimirt ein Theil der Krystalle am Rande des Deckgläschens in Form feiner Nadeln, ein anderer Theil krystallisirt in der Harzmasse heraus und erscheint hier in Gestalt kleiner, langgezogener, sechsseitiger Tafeln.

**Chemische Beschaffenheit.** Der Tolubalsam ist in Alkohol, Aether, Aceton und Alkalien vollkommen löslich. Sehr bemerkenswerth ist, dass er von ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig angegriffen wird, wodurch es leicht möglich ist, die häufig vorkommende Verfälschung mit Colophonium nachzuweisen.

Die charakteristische kirschrothe Färbung, welche beim Lösen von Tolubalsam in conc. Schwefelsäure entsteht und die auch bei der gleichen Einwirkung auf Toluresinotannol eintritt, beruht auf einer Sulfonirung des Harzalkohols<sup>1)</sup>.

Mit Kaliumpermanganat erwärmt, giebt der Balsam starken Bittermandelölgeruch, was auf einen Gehalt an Zimmtsäure schliessen lässt. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Balsams mit Eisenchlorid erhält man eine sehr schöne grüne Färbung, welche auf Anwesenheit von Gerbstoff deutet.

Nach Busse<sup>2)</sup> enthält der Tolubalsam Harz, freien Benzylalkohol, freie Zimmtsäure, freie Benzoësäure, sowie Zimmtsäure-Benzylester und Benzoësäure-Benzylester, also dieselben Körper, die bereits Kraut im Perubalsam nachgewiesen hatte, nur in geringerer Menge und in anderen Verhältnissen.

Tschirch und Oberländer<sup>3)</sup> fanden ca. 7,5 Proc. einer sauren, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die aus den genannten zwei Estern besteht, von denen aber der Benzoësäure-Benzylester vorwiegt. Freier Benzylalkohol konnte von diesen Forschern in dem von ihnen untersuchten Balsam nicht nachgewiesen werden. Durch die verschiedene Menge der beiden Ester unterscheidet sich der Tolubalsam von Perubalsam. Tschirch und Oberländer isolirten aus dem Tolubalsam ca. 0,05 Proc. Vanillin, welcher Körper schon früher von E. v. Schmidt<sup>4)</sup> darin nachgewiesen wurde. Freie Zimmtsäure und freie Benzoësäure, von denen jedoch die erstere überwiegt, kommen in einer Quantität von

1) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 591.

2) Berliner Berichte. IX (1876), p. 833.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 559.

4) Ebenda. CCXXIV (1886), p. 534. — Jahresberichte. 1886. p. 400.

12—15 Proc. vor. Im Perubalsam konnte von Tschirch und Trog keine freie Benzoësäure aufgefunden werden. Die Verunreinigungen (Holzrückstände u. s. w.) betragen im Tolubalsam ca. 3 Proc.

Die Menge des Reinharzes (Toluresin) beläuft sich auf etwa 80 Proc. Es ist ein gelbes, sehr schwach, aber angenehm riechendes Pulver, das leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, theilweise in Chloroform und Aether, gar nicht in Benzol und Petroleumäther löslich ist. Bei Luftzutritt färbt sich das gelbe Harz rosenroth. Letzteres ist ein Ester und wird durch verseifende Mittel in Zimmtsäure und Benzoësäure, sowie einen Harzalkohol, das Toluresinotannol  $C_{16}H_{14}O_3(OCH_3)OH$ , ein dunkelbraunes, neutral reagirendes Pulver gespalten, das Gerbstoffnatur zeigt und sich in Aceton, Eisessig, Ammoniak, leicht löst. Von Chloroform, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff wurden nur Spuren aufgenommen.

Bei der Destillation des Tolubalsams mit Wasserdampf erhält man 1,5—3 Proc. Oel<sup>1)</sup> vom spec. Gew. 0,945—1,09 und dem Drehungsvermögen  $\alpha_D = -0^\circ 58'$  bis  $+0^\circ 54'$ . Der Geruch desselben ist angenehm und erinnert an Hyazinthen. Das Oel ist noch nicht genau untersucht. Der um  $170^\circ$  siedende elemiartig riechende Kohlenwasserstoff ist nach Kopp ein Terpen (Phellandren<sup>2)</sup>). Wahrscheinlich dürften in dem Oele auch Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzylester enthalten sein, nachdem dasselbe eine hohe Verseifungszahl (ca. 180) zeigt und sich aus der Verseifungslauge krystallinische Säuren (vermuthlich Zimmtsäure und Benzoësäure) abschieden liessen.

Tschirch und Oberländer<sup>2)</sup> untersuchten die Rinde von *Myroxylon toluiferum* und fanden darin Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, Zucker und Cumarin, aber keinen im Balsam nachgewiesenen Körper.

Verwendung: Zu Parfümeriezwecken und in der Medicin.

Geschichtliches. Im Heimathlande seit alter Zeit besonders zu Heilzwecken verwendet, wurde der Tolubalsam erst am Ende des sechzehnten Jahrhunderts in Europa bekannt. Im Jahre 1581 erhielt Clusius, damals in österreichischen Diensten, während seines Aufenthaltes in London vom Hofapotheker der Königin Elisabeth dieses damals noch äusserst seltene und kostbare Product und brachte es nach Wien. Es war dies wohl der erste Tolubalsam, welcher auf dem Continente erschien. Am Ende des siebzehnten Jahrhunderts war Tolubalsam in England schon stark verbreitet, in Frankreich aber noch selten. Im achtzehnten Jahrhundert war er in Europa allenthalben bekannt und von da an datirt seine allgemeine Verwendung in der Medicin und in der Parfümerie.

1) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 586.

2) Archiv d. Pharm. CCXXXII (1894), p. 592.

## 19) Storax.

Der Storax wurde früher von einigen Styraceen abgeleitet. Die Untersuchungen Hanbury's haben aber ergeben, dass dieser Balsam von *Liquidambar orientalis*, also von einem Gewächse, welches früher zu den Balsamifluen gezogen wurde, jetzt in die Familie der Hamamelideen gestellt wird, herrührt.

Dieser Baum erreicht zumeist eine Höhe von 40—44 m und erinnert im Habitus an Ahorn oder Platane. In grösseren Waldbeständen kommt er nur in der kleinasiatischen Landschaft Karien vor, im Districte Mutesche, wo der mit diesem Baum bestockte Bezirk etwa eine Fläche von 600 qkm einnimmt. Es ist dies der einzige Fleck Erde, auf dem der Storax als Handelswaare gewonnen wird<sup>1)</sup>. Besonders zu Budrun, dem alten Halikarnassos, bei Melasso, Giova, Mughla und Ulla finden sich beträchtliche Liquidambarwäldchen<sup>2)</sup>. Mughla bildet den Mittelpunkt der Storaxgewinnung.

Die Gewinnung des Storax wird von nomadisirenden Turkomanen (Yuruks) in sehr einfacher Weise betrieben, über welche wir zuerst durch Hanbury<sup>3)</sup> genauer unterrichtet wurden, nachdem früher vom Thatsächlichen weit abliegende Angaben im Umlauf waren. Man löst zuerst die ältere Rinde ab und wirft sie als werthlos bei Seite. Die junge Rinde wird gesammelt, in Kesseln mit Wasser gekocht, wobei sich flüssiger Storax abscheidet. Die Rinde wird hierauf in aus Thierhaaren erzeugten Säcken abgepresst, wobei gleichfalls noch flüssiger Storax gewonnen wird. Aus den Pressrückständen wird die später noch zu erwähnende Weihrauchrinde erzeugt. Weitere Angaben über die Storaxgewinnung liefert Sawyer<sup>4)</sup>, welche im Wesentlichen mit Hanbury's Darstellung übereinstimmen, nur wird bemerkt, dass die äussere Rinde nicht werthlos, sondern auch balsamhaltig ist und zu Räucherungen Verwendung findet.

Einen neueren Bericht über die Storaxgewinnung verdanken wir J. Möller, welcher (l. c.) eingehende Angaben hierüber von H. Masso-

1) J. Möller, Ueber Liquidambar und Storax. Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 1896. Jubelnummer (1 und 3). Vereinzelt tritt der Baum im Orient und auf dem umliegenden Archipel in weiterer Verbreitung auf.

2) Vgl. Scherzer, Smyrna. Wien 1873. — Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 127.

3) Pharm. Journ. and Transact. XVI (1857) und Science Papers desselben Autors, p. 140, woselbst auch die Stammpflanze des Storax abgebildet ist. Hanbury stützt seine Mittheilungen über die Storaxgewinnung auf die Angaben von Maltass und McCraith in Smyrna und Campbell in Rhodus.

4) Odorographia. London 1892.

pust in Triest, wo sich der Hauptsitz des Storaxhandels befindet, und von A. Casilli in Rhodus erhielt. Aus dem Berichte des ersteren sei folgendes hervorgehoben. Die Entrindung geschieht in der Zeit, in welcher der Baum im vollen Saft steht, nämlich von Juli bis September. Die Schälung erfolgt in der Weise, dass mit einem scharfen Instrumente Streifen abgelöst werden, welche aus Borke und lebender Rinde bestehen. Von dem in Quadranten getheilten Stamme wird jährlich ein Viertel der Rinde abgenommen. Nach der vollständigen Entblössung des Holzkörpers wird der Baum gefällt, der durch Stockausschlag sich verjüngt. Die abgenommene Rinde wird in Bündel vereinigt. Die gebündelte Rinde wird durch Kochen in reinem Quellwasser<sup>1)</sup> erweicht, in aus Ziegenhaar angefertigte Säcke gethan und ausgepresst. Der abgepresste Balsam sammt schmutzigröthlichem Wasser fliesst in vorgelegte Behälter, in denen sich der Storax nach einiger Zeit zu Boden setzt. Der so gewonnene Storax wird zum Zwecke des Transportes in Fässer gethan, welche zu einem Fünftel mit Wasser gefüllt sind, um den Storax weich zu erhalten und die Verflüchtigung seines Aromas hintan zu halten. Vor dem Verkaufe wird das Wasser aus dem Fasse abgelassen und der Storax so lange mechanisch bearbeitet, bis das ganze Wasser abgelaufen ist. Der Pressrückstand wird getrocknet und bildet die Weihrauchrinde. In Triest wird er aber auch noch zur Darstellung des weiter unten beschriebenen Storax calamitus verwendet. — Nach Casilli wird der Storaxbaum gegen Ende des Frühlings durch Einschnitte verletzt. Die Abnahme der Rinde behufs Balsamgewinnung beginnt im August und wird mit Ausnahme des Januar den ganzen Winter fortgesetzt. Dass der ganze Stamm der Bäume geschält werde, findet auch in diesem Berichte Bestätigung. Hier taucht wieder die ältere Angabe auf, dass die frisch abgenommene Rinde vor dem (Auskochen und) Abpressen zuerst über kleinem Feuer erwärmt werde, wobei ein Theil des Storax austreten soll.

Man sieht, dass vollkommene Klarheit über die Bereitung des Storax noch nicht gewonnen wurde, ja die folgenden Angaben über die Entstehung des Storax in den Geweben der Stammpflanze werden lehren, dass unter der sogenannten Rindenschälung der Storaxbäume eigentlich eine Splinterschälung zu verstehen sei, d. h. dass behufs Balsamgewinnung das junge Holz abgenommen werden müsse, welches der Einfachheit des Verfahrens halber sammt der darüber stehenden Rinde vom Stamme getrennt wird.

1) Der im Storax häufig nachgewiesene Gehalt an Kochsalz lässt annehmen, dass an Gewinnungsorten, welche am Meere gelegen sind (z. B. Giova), Meerwasser zum Auskochen des Storax verwendet wird.

Entstehung und Vorkommen des Storax in den Geweben der Stammpflanze. In jungen Zweigen von *Liquidambar orientalis* lassen sich nur im Mark Secretbehälter nachweisen<sup>1)</sup>. Nach Lanessan<sup>2)</sup> sollen diesen markständigen Secretbehältern später in der Rinde ähnliche Bildungen nachfolgen, welche gleich jenen als lysigen bezeichnet werden. Barthelemy<sup>3)</sup> giebt an, dass die Bildung des Balsams sowohl im Holze als in der Rinde vor sich gehe.

Nach den eingehenden Untersuchungen, welche J. Möller<sup>4)</sup> über die Anatomie der Storaxbäume und über den Storax angestellt hat, entsteht der genannte Balsam im normalen Zustande des Baumes weder in der Rinde noch im Holze und lassen sich, abgesehen vom Mark, im Stamme keinerlei Secretbehälter nachweisen. Die Balsamgänge entstehen erst nach Verletzungen. Es scheint jede, wenn nur nicht zu starke Verletzung zur Balsambildung zu führen. Sowohl durch Rindeneinschnitte als durch Angriff der Rinde mittels Hammerschläge und Reibung wird die Bildung von Balsamgängen eingeleitet<sup>5)</sup>.

Auf Möller's Veranlassung sind von L. Planchon in Montpellier Versuche über die Entstehung des Storax angestellt worden, welche zu den eben mitgetheilten Resultaten führten.

Die mikroskopische Untersuchung der verletzten Stämme lehrte, dass immer nur im Holze, niemals in der Rinde Balsamgänge angelegt werden. Die Anlage der Balsamgänge beginnt schizogen, setzt sich aber alsbald lysigen fort. Es fallen alle Elemente des jungen Holzes der Umwandlung anheim; am längsten widerstehen die Markstrahlen, aber schliesslich werden auch sie vollständig aufgelöst.

Die Untersuchungen Möller's<sup>6)</sup> lehren erstens, dass die Entstehung des Storax ein pathologischer Process ist, ferner, dass das junge Holz von *Liquidambar orientalis* die einzige Entstehungsstätte dieses Balsams bildet, dass also zu dessen Gewinnung das junge Holz verwendet werden muss, während nach allgemein in der Literatur zu findenden Angaben die Rinde das zur Storaxbereitung dienende Rohmaterial bilden soll.

1) J. Möller, Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 4879.

2) Histoire des drogues. I, p. 494.

3) Contribution à l'étude du Styrax. Montpellier 1895.

4) In der zuerst (p. 324) genannten Abhandlung.

5) Wahrscheinlich wird auch bei anderen Harzbäumen eine analoge Harz- oder Balsambildung durch Verletzung eingeleitet. So spricht J. Möller die Vermuthung aus, dass der Perubalsam in analoger Weise wie der Storax entstehe. P. Nottberg (Experimentaluntersuchungen über die Entstehung der Harzgallen. Dissertation. Bern 1897. p. 45) findet ähnliche Entstehungsverhältnisse auch bei der Tanne.

6) Zuletzt hat Möller die Ergebnisse seiner Untersuchungen, durch Abbildungen illustriert, in dem Aufsätze »Nouvelles recherches sur l'origine du Storax« (XII. Congr. intern. de Médecine à Moscou. Sect. IV. 1897) mitgetheilt.

Ganz belanglos ist indess die Rinde für die Balsamgewinnung nicht, da aus dem jungen Holze doch etwas Balsam in die Rinde sickert, welcher theilweise gewonnen wird, theilweise im Pressrückstand zurückbleibt und dann als aromatischer Bestandtheil in der Weihrauchrinde verbleibt.

Möller hat die gleiche Art der Entstehung des Balsams auch für *Liquidambar styraciflua* (l. c.) nachgewiesen<sup>1)</sup>.

Sorten des Storax. Der durch Ausschmelzen in Wasser erhaltene Storax ist der flüssige Storax des Handels (*Styrax liquidus*), aus welchem zwei Kunstproducte, der Storax in Körnern und der gemeine Storax (*Styrax calamitus*), dargestellt werden.

Der flüssige Storax bildet eine breiartige, von dunklen Punkten durchsetzte Masse, welche einen angenehmen, vanilleartigen, beim Erwärmen zimmtartigen Geruch, einen kratzenden Geschmack hat, und etwas schwerer als Wasser ist. Nach längerer Aufbewahrung wird er zäher, homogener, wohlriechender; die anfangs graue Farbe wird dunkler, bräunlich und zieht etwas ins Grünliche. Auch wird er beim Lagern klarer, was theils auf das Entweichen des in feinen Tröpfchen suspendirten Wassers, theils auf Absatz vegetabilischer Beimengungen zurückzuführen ist; er behält aber stets eine gewisse Klebrigkeit. Anfangs enthält der flüssige Storax bis 22 Proc. Wasser, welches, wie schon oben (Anmerkung p. 322) angedeutet, häufig etwas Kochsalz aufgelöst enthält.

Der flüssige Storax scheint im frischen Zustande eine völlig homogene Masse zu bilden, welche sich jedoch unter dem Mikroskop in eine Unzahl kleiner Balsamkügelchen, in Tropfen von wässriger Consistenz, und in Krystalle von Zimmtsäure auflöst. Nebenher treten auch vegetabilische Gewebsreste darin auf. Erwärmt man solchen Balsam auf dem Objectträger, so krystallisirt beim Erkalten aus der Masse das Styracin in Form feiner Krystallnadeln heraus, während Zimmtsäure in Form von Tafeln und Prismen erscheint. Flückiger fand im flüssigen Storax stark verdickte Baströhren. Es kommen aber auch noch andere von der Stammpflanze herrührende Gewebsbestandtheile im flüssigen Storax suspendirt vor, und es kann nunmehr, nachdem wir über die Entstehungsstätte und die Gewinnungsart des Storax unterrichtet sind, nicht Wunder nehmen, dass auch dem Holze von *Liquidambar orientalis* angehörige Bestandtheile sich hin und wieder in dieser Drogue

1) *Liquidambar styraciflua* ist ein Charakterbaum Centralamerikas und des ganzen atlantischen Nordamerikas. Dieser Baum liefert den amerikanischen Storax, das Southern sweet gum, welches von Guatemala bis Illinois als Kaumittel dient [Niedenzu in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien. III. 2 (1891), p. 124]. Obgleich das sweet gum in mehreren amerikanischen Pharmakognosien als Heilmittel angeführt wird, ist dasselbe doch nicht Gegenstand des Handels (J. Möller, l. c.).

vorfinden. — Flüssiger Storax, welcher lange aufbewahrt wurde, lässt keine Balsamkügelchen mehr erkennen. Er besteht vielmehr aus einer homogenen, durchscheinenden, hellbraunen Grundmasse, in welcher grosse monoklinische, etwas corrodirtete Krystalle von Zimmtsäure und kleine Krystallnadeln von Styracin eingebettet sind. Wenn ein solcher alter Storax kurze Zeit auf dem Objectträger erhitzt und hierauf rasch abgekühlt wird, so bildet sich am Rande des Deckglases ein reichlicher Beschlag von Zimmtsäure- und Styracinkrystallen.

Das durch hochprocentigen Weingeist extrahirte Harz des flüssigen Storax löst sich in der Kälte in Aether-Chloroform und Aether, in der Wärme auch in fetten Oelen vollständig auf.

Storax in Körnern. Diese Sorte besteht aus bei gewöhnlicher Temperatur starren, künstlich erzeugten Körnern von länglicher Form und wenigen Millimetern Querdurchmesser. Die Farbe der Körner ist braunschwarz, ihre Oberfläche glatt und glänzend. Im Geruch und Geschmack stimmt er mit flüssigem Storax überein. Zwischen den Fingern gehalten, werden die Körner zuerst klebrig, dann weich. Im mikroskopischen Verhalten stimmt er mit dem durch lange Zeit aufbewahrten flüssigen Storax nahe überein; er ist ärmer an Zimmtsäurekrystallen als dieser.

Gemeiner Storax (*Styrax calamita*, Storax calamitus) ist ein Kunstproduct, und zwar ein Gemenge geringerer Sorten von flüssigem Storax mit verschiedenen trockenen Pflanzengeweben, als: ausgeschmolzene Rinde nebst anhängendem Splintholz von *Liquidambar orientalis*, Sägespäne gemeiner europäischer Laubhölzer, ausgesottene Zimtrinde von *Cinnamomum zeylanicum* und *C. Cassia*) u. s. w. Diese Sorte von Storax wird vorzugsweise in Triest bereitet. Die ausgeschmolzene und abgepresste Rinde von *Liquidambar orientalis* bildet die Weihrauchrinde oder Cortex Thymiamatis des Handels, welche aber nur in geringer Menge auf den Markt gebracht wird<sup>1)</sup>.

Der gemeine Storax bildet eine feuchte, braunschwarze, humusartige Masse, welche mit der Zeit heller braun und, je nach ihrer Güte, grössere oder kleinere Mengen von Zimmtsäure- und Styracin-Efflorescenzen erkennen lässt. Der Geruch ist storaxartig, doch tritt hier der Zimmtgeruch stärker hervor. Die geringen Sorten des gemeinen Storax haben einen unangenehmen, moderigen Beigeruch. Die beigemengten Pflanzengewebe sind direct im Mikroskop nicht kenntlich, da sie mit den harzigen Substanzen innig verbunden sind. Kocht man diesen Storax aber mit

1) Ueber Cortex Thymiamatis, welche zum Räuchern Verwendung findet, siehe Flückiger, Pharmakognosie. 4. Aufl. p. 85. — Berg, Pharmaceutische Waarenkunde. p. 597. Sehr ausführlich wurde dieselbe von J. Möller (Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 4896) beschrieben.

hochprocentigem Alkohol aus und behandelt die Gewebstücke mit verdünnter Chromsäure, der etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, so treten ihre Structurverhältnisse mit Deutlichkeit hervor.

Auch andere *Liquidambar*-Arten liefern wohlriechende, balsamische Harze, so die oben bereits berührte Art *L. styraciflua*, ferner *Altingia excelsa* Noran. (= *Liquidambar Altingianum* Blume; der Rasamala) auf Java und Sumatra und *L. tricuspis* Miq. auf Sumatra. Ersterer liefert das Harz Kindaï, letzterer einen Balsam, der auf Sumatra Sigedungdung und Macendung genannt wird<sup>1)</sup>. Auch in Hinterindien liefert der Rasamala einen Balsam, welcher in Indien zu medicinischen Zwecken benutzt wird<sup>2)</sup>.

Unter Storax (*Storax officinalis*) verstand man in früheren Zeiten andere balsamische Harze, die von *Styrax officinalis* herrührten, von welchem Baum irrthümlich auch jetzt noch manchmal der Storax des gegenwärtigen Handels hergeleitet wird<sup>3)</sup>. —

Der Storax löst sich vollständig in Aether, unvollständig in Alkohol; die Lösungen reagiren sauer.

Chemische Beschaffenheit. Die Hauptmasse des Storax<sup>4)</sup> besteht aus den Zimmtsäureestern verschiedener Alkohole; so wurde schon 1827 von Bonastre daraus das Styracin (Zimmtsäurezimmtester) gewonnen, das in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 44° schmelzen. Miller<sup>5)</sup> hat aus dieser Drogue den Zimmtsäurephenylpropylester, welcher eine geruchlose, dickliche Flüssigkeit darstellt, und den Zimmtsäureäthylester isolirt. Ob auch Zimmtsäurebenzylester<sup>6)</sup> im Storax vorkommt, ist noch nicht sichergestellt.

Die Hauptbestandtheile des letzteren sind nach Miller zwei alkoholartige Körper,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Storesin<sup>7)</sup> (Storesinol)  $C_{36}H_{57}O_2 \cdot OH$ , welche vorwiegend als Zimmtsäureester (Zimmtsäurestoresinester) und in unter-

1) S. hierüber Junghuhn, Java. I, p. 322; Miquel, Sumatra, p. 88; ferner Gummi und Harze, p. 179.

2) Pharmacopoeia of India, 1868, p. 88. — Cooke, l. c. p. 147.

3) Ueber die gegenwärtig bedeutungslos gewordenen Storaxsorten der Alten s. Gummi und Harze, p. 180. Dasselbst auch der Hinweis, dass einige Autoren den Storax von *Styrax officinalis* ableiten. Auch jetzt wird manchmal, selbst in angesehenen Schriften, der officinelle Storax von dieser Pflanze abgeleitet. So z. B. in Engler's Syllabus, 1898, p. 170, wengleich daselbst sehr richtig als Stammplanze des *Styrax liquidus Liquidambar orientalis* genannt wird (p. 127).

4) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Aufl. p. 129.

5) Liebig's Annalen, CLXXXVIII (1877), p. 484.

6) Laubheimer, Liebig's Annalen, CLXIV (1872), p. 289.

7) Körner giebt dem von ihm hergestellten Storesin die Formel  $C_{30}H_{50}O_4$ , jässt es aber unentschieden, ob es neben dem Miller'schen Producte vorhanden ist oder sich aus demselben bildet (Freiburger Dissertation, Stuttgart 1880).

geordneter Menge in Form der Natriumverbindung  $C_{36}H_{57}O_2 \cdot ONa$  sowie in ungebundenem Zustande vorhanden sind.

Das  $\alpha$ -Storesin ist eine amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 160 bis 168°, liefert eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Kaliumverbindung  $C_{36}H_{57}O_2 \cdot OK$ ; das  $\beta$ -Storesin bildet weisse Flocken, die bei 140—145° schmelzen, und giebt ein amorphes Kalisalz, das in Wasser leichter löslich als das des  $\alpha$ -Storesins ist. Nach Tschirch stellen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Storesin nur zwei verschieden stark gereinigte Formen desselben Körpers dar.

Miller konnte nicht entscheiden, ob im Storax Vanillin enthalten sei; der sichere Nachweis für die Anwesenheit dieses Aldehyds im Storax ist später K. Dieterich<sup>1)</sup> gelungen.

Ausser der in den Estern gebundenen Zimmtsäure kommt diese Säure im freien Zustande neben sehr wenig Benzoësäure im Storax vor. C. Liebermann<sup>2)</sup> fand in der Zimmtsäure aus Storax Isozimmtsäure<sup>3)</sup>, welche Verbindung wasserhelle, bei 57° schmelzende Krystalle liefert.

Mylius<sup>4)</sup> gewann aus dem in Petroleumäther löslichen Antheile des Storax das Styrogenin  $C_{26}H_{40}O_3$ , eine bei 350° schmelzende krystallisirende Substanz, die von Chloroform reichlich aufgenommen wird. Nach Miller finden sich noch im Storax Harz und Kautschuk vor.

Storax liefert bei der Destillation mit Wasser 0,5 Proc., bei Anwendung gespannter Dämpfe ca. 1 Proc. ätherisches Oel<sup>5)</sup>. Dieses ist eine hellgelbe bis dunkelbraune, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,89—1,1 und dem Drehungsvermögen  $\alpha_D = -3$  bis  $-38^\circ$ . Storaxöl destillirt unter theilweiser Zersetzung zwischen 150 bis 300° und hinterlässt Zimmtsäure im Rückstand. Das Oel enthält Styrol, welches schon von Bonastre<sup>6)</sup> aus amerikanischem Storax gewonnen wurde und eine inactive, bewegliche, stark lichtbrechende, bei 144° siedende Flüssigkeit bildet.

van't Hoff<sup>7)</sup> gewann aus Storaxöl ca. 0,4 Proc. Styrocamphen  $C_{10}H_{16}O$  oder  $C_{10}H_{18}O$ , welche Substanz die Drehung des ätherischen

1) Helfenberger Annalen. 1896. p. 50. — Chemische Revue. 1897. p. 48.

2) Berliner Berichte. XXIII (1890), p. 155.

3) Die Isozimmtsäure ist eine labile Modification der Zimmtsäure, besitzt die stereochemische Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ | \\ COOH-C-H \end{array}$$

und ist zuerst in den Alkaloiden der Coca-

blätter aufgefunden worden.

4) Berliner Berichte. XV (1882), p. 945.

5) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. p. 546.

6) Journ. de Pharm. XIII (1827), p. 149; XVII (1831), p. 338.

7) Berliner Berichte. IX (1876), p. 5.

Oels bedingt. Weiter finden sich noch im Oel die mehr oder weniger flüchtigen Zimmtsäureester des Storax.

Amerikanischer Storax<sup>1)</sup> enthält nach Miller<sup>2)</sup> Styracin und Zimmtsäurephenylpropylester, während Zimmtsäureäthyl- und Zimmtsäurebenzylester fehlen. Auch isolirte Miller daraus ein Storesin, das grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Balsams von *Liquidambar orientalis* besitzt. Bonastre erhielt bei der Destillation eines frischen Balsams 7 Proc. Oel, welches letzteres nach Miller im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Storaxöl rechtsdrehend ( $\alpha_D = +16^\circ 33'$ ) ist und Styrol und einen optisch activen, nach Terpentinöl riechenden, nicht näher studirten Körper enthält<sup>3)</sup>.

Die annähernde procentische Zusammensetzung<sup>4)</sup> des Storax ist nachfolgende:

Styracin (Zimmtsäurezimmtester) . . . . .	5—10 Proc.
Zimmtsäurephenylpropylester . . . . .	ca. 10 »
Zimmtsäure-Storesinester . . . . .	10—20 »
$\alpha$ - und $\beta$ -Storesin (theils gebunden an Zimmtsäure, theils als Natriumver- bindung, theils frei) . . . . .	ca. 50 »
Zimmtsäure <sup>5)</sup> . . . . .	2—5 »
Styrol . . . . .	2—3 »
Vanillin <sup>6)</sup> . . . . .	0,15 »

Zur Werthbestimmung<sup>7)</sup> von Storax schlägt K. Dieterich<sup>8)</sup> vor, die Menge des Wassers, der Asche, des in Alkohol löslichen und unlöslichen Antheils festzustellen, ferner die Säure-, Ester- und Verseifungszahl zu bestimmen. Die Handelssorten sollen zumeist verfälscht sein.

Der Storax findet in der Parfümerie und in der Medicin Verwendung. Ausserdem kann er als ausgiebige Quelle zur Darstellung der Zimmtsäure benutzt werden.

Geschichtliches. Der Storax der Alten, dessen Theophrast und Herodot Erwähnung thun, ist zweifellos ein von *Styrax officinalis*

1) Flückiger, Archiv d. Pharm. CCXX (1882), p. 646.

2) Ebenda. CCXX (1882), p. 648.

3) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. p. 549.

4) Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie. VI (1898), p. 4375.

5) Die Gesamtausbeute an Zimmtsäure kann 12 Proc., ja nach Löwe bis 23 Proc. betragen [Archiv d. Pharm. CXXXIX (1857), p. 493; Jahresberichte. 1855. p. 17].

6) K. Dieterich, Helfenberger Annalen. 1896. p. 52.

7) Evers, Pharm. Zeitung. 1896. Nr. 81.

8) Helfenberger Annalen. 1896. p. 403; 1897. p. 99. — Pharmaceutische Centralhalle. 1899. Nr. 28 und 29.

herrührendes festes, harziges Product gewesen. Dieses Product ist seit langer Zeit aus dem Handel verschwunden, wenn es auch zu localem Gebrauche in der griechischen Kirche und in den Moscheen noch hier und dort in Kleinasien gesammelt wird<sup>1)</sup>. Die mittelalterlichen Daten über Storax sind dunkel; es ist nicht recht zu entscheiden, ob unter den damals als Storax bezeichneten Producten noch das Harz von *Styrax officinalis* oder schon der Balsam von *Liquidambar orientalis* gemeint ist. Das erstgenannte Harz scheint bis ins Mittelalter hinein oder auch noch später in medicinischer Verwendung gestanden zu sein. Es ist wahrscheinlich, dass die festen Storax-Arten der älteren Zeit von *Styrax officinalis*, hingegen jene, welche ausdrücklich als flüssiger Storax bezeichnet wurden, von *Liquidambar orientalis* herrührten, also bereits unserem Storax entsprachen. Unter dieser Voraussetzung, welche die Zeitgrenze für das Auftauchen unseres Storax nichts weniger als zu weit zurückversetzt, wäre derselbe im siebzehnten Jahrhundert in Europa erschienen. In dieser Zeit tritt, wie die Pharmakopöen der damaligen Zeit lehren<sup>2)</sup>, flüssiger Storax als Bestandtheil von Medicamenten auf<sup>3)</sup>.

## 20) Benzoë.

Dieses Harz erscheint im französischen Handel als Benzoin, im englischen als Gum Benjamin und in den Pharmakopöen als Resina Benzoë.

Man hat bis in die neuere Zeit *Styrax Benzoin* (= *Benzoin officinale*) als die ausschliessliche Stamm-pflanze der Benzoë angesehen. Dieser im indischen Florengebiete auftretende Baum gehört in die Familie der Styraceen.

Als durch die Untersuchungen von Kolbe und Lautemann<sup>4)</sup> gezeigt wurde, dass neben den bis dahin bekannt gewordenen benzoë-säureführenden Benzoësorten des Handels auch andere vorkommen, welche Zimmtsäure enthalten, und berichtet wurde, dass diese letzteren auch einen anderen Charakter an sich tragen als die gewöhnlichen, wurde mehrfach, sehr bestimmt zuerst von Henkel<sup>5)</sup>, die Frage aufgeworfen, ob die zimmtsäureführenden Sorten dieses Harzes gleicher Abstammung seien wie die benzoë-säureführenden. Diese Ansicht vertrat, namentlich

1) Journ. de Pharm. XXIX (1876), p. 244.

2) S. z. B. Schroeder's Pharmacopoeia medico-chymica. 4649.

3) Auf Grund eines chinesischen Berichtes stellt Flückiger (Pharmakognosie. 4894. p. 433) die Meinung auf, dass unser Storax in Vorderasien bereits im siebenten Jahrhundert unserer Zeitrechnung bereitet wurde.

4) Annalen der Chemie und Pharmacie. 4860 und 4864.

5) Canst. Jahresber. 4861. — Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 4865.

bezüglich der Siambenzoë, auch Flückiger<sup>1)</sup>, und Holmes<sup>2)</sup> sagt, die Stammpflanze der letzteren sei von *Styrax Benzoin* verschieden; sie besitze andere Blätter und einen anderen Fruchtknoten. Auch rückichtlich der Padangbenzoë wird behauptet, dass sie nicht von *Styrax Benzoin* abstamme. Aber nach Treub<sup>3)</sup> ist die Stammpflanze dieser Benzoëart von der der übrigen sumatranischen Benzoëarten nicht verschieden.

Dass auch die zimmtsäureführenden Benzoëarten von *Styrax Benzoin* abstammen, habe ich<sup>4)</sup> schon vor längerer Zeit zu zeigen versucht. Mein Untersuchungsmaterial bestand aus einer zimmtsäureführenden Benzoë von Singapore und mit Blättern, Blüten und Früchten versehenen Herbarexemplaren jener (cultivirten) Bäume, welche dieses Harz lieferten. Ein Vergleich der Pflanze mit *Styrax Benzoin* zeigte eine so vollständige Uebereinstimmung, dass selbst die Annahme, man hätte es in der Benzoëpflanze von Singapore mit einer Varietät des genannten Baumes zu thun, ohne Berechtigung wäre. Nach diesem Sachverhalte hat die Meinung, die zimmtsäurehaltigen Benzoësarten würden nicht von *Styrax Benzoin* abstammen, ihre Berechtigung verloren, und es ist wohl als gewiss anzunehmen, dass die alte Ansicht über die botanische Provenienz der Benzoë auch heute noch richtig ist<sup>5)</sup>.

Der Benzoëbaum kommt in einem grossen Theile Hinterindiens, namentlich in Cambogia, Siam und Cochinchina vor, und ist auch über Sumatra, Java und Borneo verbreitet. Die zur ergiebigen Gewinnung der Benzoë erforderliche Cultur der Bäume wird in den genannten Ländern Hinterindiens, ferner auf Sumatra, in neuerer Zeit auch in Singapore betrieben. Die grösste Menge dieses Harzes liefert Sumatra, be-

1) Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 120, wo es heisst: »Dagegen ist zu vermuthen, dass die Benzoë von Penang an der Strasse von Malakka einen anderen Ursprung habe (als die gewöhnliche Benzoë), und zweifellos ist dies der Fall bei der so abweichenden Sorte von Siam.« Bezüglich der ersteren spricht Flückiger die Vermuthung aus, dass sie von *Styrax subdenticulata* Miq. abstamme.

2) Pharm. Journ. and Transact. 1894. p. 548.

3) Botan. Jahresber. 1892. II, p. 379.

4) Mikr. Unters. (Stuttgart 1872), in dem Capitel: Die Benzoë von Singapore, p. 87—93.

5) Der Gehalt der Benzoëarten an Benzoësäure und Zimmtsäure scheint für die Sorten der Benzoë und für deren Herkunft nicht so entscheidend zu sein, als früher angenommen wurde. Kolbe und Lautemann entdeckten (1860) in Siam- und Penangbenzoë Zimmtsäure, aber Hirschsohn (1877) hat in Siambenzoë keine Zimmtsäure gefunden, dasselbe giebt auch Aschoff an. Moody (1888) fand in zahlreichen Benzoëarten verschiedener Provenienz Benzoë- und Zimmtsäure. Nach späteren Untersuchungen enthalten die ordinären Benzoësarten mehr Benzoësäure, die feinen (mandelreichen) mehr Zimmtsäure (Vogl, Commentar. 1892. p. 451). S. auch unten im Capitel: Chemische Beschaffenheit der Benzoë.

sonders die Küste von Palembang. Die Benzoëpflanzungen stehen auf Reisfeldern in den Küstengegenden, während die wildwachsenden, gleichfalls exploitirten Bäume im Innern der Insel in einer Seehöhe von 300 bis 1000 Fuss vorkommen<sup>1)</sup>.

Auf Singapore, wo die Engländer die Benzoëgewinnung betreiben, stehen nur angepflanzte Bäume in Verwendung.

Vorkommen und Entstehung der Benzoë in den Geweben der Stammpflanze. Die Untersuchungen, welche ich über die Ent-

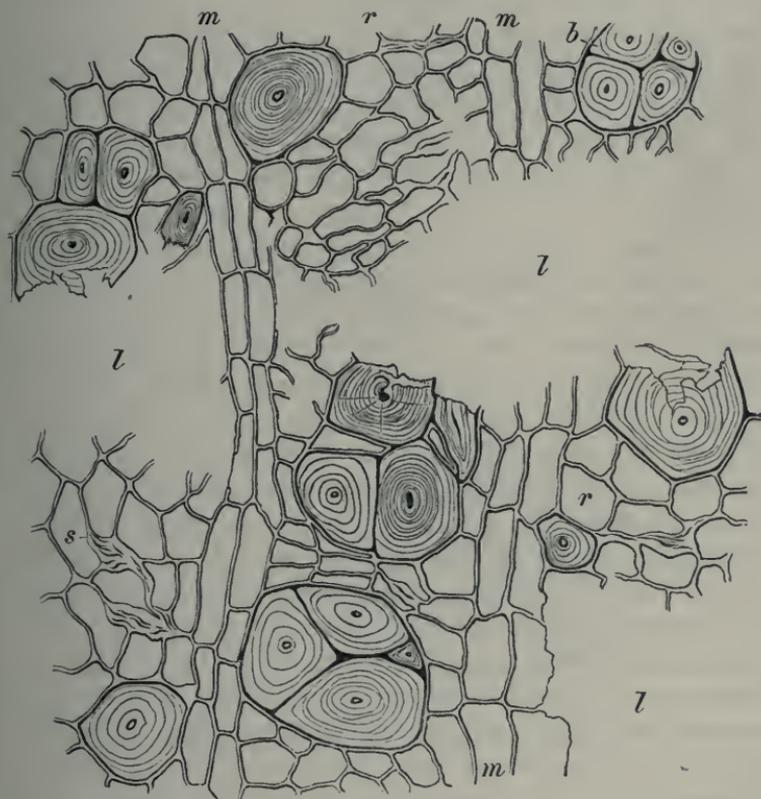


Fig. 72. Lysigene Harzhöhlen aus der Rinde von *Styraz Benzoë* nach Entfernung des Excretes durch Alkohol. *m* Rindenstrahlen. *r* Phloëparenchym, *b* Bastzellen. *s* oblitterirte Siebbündel. *l* Harzlücken. (Nach Tschirch.)

stehung des Benzoëharzes in den Geweben der Stammpflanze anstellte, haben die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass das Harz der Benzoë nicht aus einem bestimmten, sondern aus mehreren verschiedenen Geweben der Stammpflanze hervorgeht. Die Hauptmasse des Harzes entsteht in der Mittelrinde. Hier ist auch die Entstehungsstätte der

1) Miquel, Sumatra. p. 72 ff.

Zimmtsäure zu suchen. Aber auch aus den Markstrahlen des Holzes und Bastes entsteht ein Theil des Harzes, und selbst die Aussenrinde nimmt Antheil an der Bildung des Benzoëharzes, sofern nämlich hier die Hauptmasse des Farbstoffes gebildet wird<sup>1)</sup>.

Später hat Tschirch<sup>2)</sup> die Entstehung des Benzoëharzes in den Geweben der Stammpflanze genauer untersucht und ist im Wesentlichen zu den gleichen Resultaten gelangt. Er fand aber weiter noch, dass sowohl in der Rinde als im Holze die Verharzung der Gewebe in den Markstrahlen beginnt und in der Rinde von den Markstrahlen auf das Phloëparenchym übergeht und endlich sogar die Bastzellen und die Sklerenchymelemente ergreift, welche bei der Umbildung wie angefressen erscheinen. Im Holze verbreitet sich die Verharzung der Membranen von den Markstrahlen über Holzparenchym, Libriform und über die Gefässe. Die Auflösung der Membran geht von aussen nach innen vor sich (Fig. 72).

Gewinnung der Benzoë. Wie bei allen harzliefernden Bäumen fliesst auch aus den Stämmen der Benzoëbäume eine kleine Menge des Harzes freiwillig aus. Will man grössere Mengen von Benzoë gewinnen, so müssen die Bäume angeschnitten werden. Nach älteren Angaben werden die Stämme der Benzoëbäume vom 5. oder 6. Lebensjahre an bis zu ihrem 20. Jahre alljährlich von der Krone an schief nach unten hin angeschnitten, eine Procedur, die man in jedem Jahre mehrmals wiederholt<sup>3)</sup>. Nach Marsden<sup>4)</sup> beginnt man auf Sumatra die Harzbäumchen anzuschneiden, wenn sie ihr 7. Lebensjahr erreicht haben. Die Stämmchen haben dann einen Durchmesser von 7—8 Zoll. Die Harzung besteht auf Sumatra einfach darin, dass in den Stamm Einschnitte gemacht werden. Die besten Producte erhält man in den ersten drei Jahren der Benutzung eines Baumes. Nach 10—12 Jahren liefern die Bäume ein so dunkles und wenig riechendes Harz, dass dasselbe nicht mehr als Handelswaare dienen kann. — Auch nach Duplessy werden die Producte der späteren Ernten dunkler. — Nach Miquel (l. c.) schneidet man auf Sumatra die Benzoëbäume jährlich viermal an.

1) Näheres über die Anatomie des Stammes von *Benzoïn officinale* und über die Entstehung des Harzes in den Geweben der Stammpflanze s. Wiesner, Mikr. Unters. Benzoë von Singapore. p. 89 ff.

2) Angewandte Pflanzenanatomie. I (1889), p. 545. S. auch F. Lüdy, Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung. Berner Dissertation. Berlin 1893. Dasselbst wird wahrscheinlich gemacht, dass das Benzoëharz aus Gerbstoff hervorgeht. (Vgl. Wiesner, Gummi und Harze. p. 69, wo die Anschauung begründet wird, dass eine Reihe von Harzen Gerbstoffen ihr Entstehen verdanke.)

3) Duplessy, l. c. II, p. 352.

4) The history of Sumatra. London 1814.

Die erhaltenen Producte sind, namentlich nach dem Alter der Bäume, verschieden. Die besten, von jüngeren Bäumen herrührenden Benzoösorten werden auf Sumatra als »Kopf«, die geringen, von alten Bäumen stammenden als »Fuss« bezeichnet. Analoge Bezeichnungen sind dort auch für andere Producte, z. B. für die Sorten des Camphers, im Gebrauche. Die rohe Benzoö wird in Matten verpackt und den Hafenplätzen Sumatras zugeführt.

Zur Zeit, als das Benzoöharz in Europa begehrt zu werden begann, ging man sehr barbarisch bei dessen Gewinnung zu Werke, indem man die Benzoebäume einfach fällt und das aussen an Rindenverletzungen vorkommende und das zwischen Rinde und Holz zusammengeflossene Harz sammelte. Nach und nach hat man dieses verschwenderische Verfahren verlassen; aber nach Schomburgk wurde noch in neuerer Zeit (1862) diese Gewinnungsart practicirt. Man geht aber jetzt, wenn man die Bäume fällt, viel rationeller als früher zu Werke. Man gewinnt durch Anschnitt aus den jungen Bäumchen schöne, helle Mandelbenzoö (s. unten), und später, wenn der Baum 20—25 Jahre alt geworden ist und nur mehr ein dunkles Harz liefert, fällt man ihn und beraubt ihn seines ganzen ausgeschiedenen Harzes.

Nach Capitän Hicks werden die in den nördlichen Loasstaaten die Siambenzoö liefernden Bäume in den Monaten April und Mai behufs Harzgewinnung angeschnitten. Die beste Sorte von Siambenzoö, von welcher aber 1893 nur circa 20 Tonnen ausgeführt wurden, heisst in England »Bold blocky almondi«; sie stammt aus einem eng begrenzten Gebiete, aus Luang Prabang, am Ostufer des Mekong im französischen Hinterindien, und geht über Bangkok nach England<sup>1)</sup>. —

In den Handel kommt die Benzoö sehr häufig in Kisten, welche von der Harzmasse fast vollkommen erfüllt sind. Diese rationelle Verpackungsart ist aber nur möglich, wenn die Benzoö erweicht wird. In den Hafenplätzen Sumatras, welche Benzoö ausführen, wird diese Erweichung entweder in der Sonnenhitze oder durch künstliche Wärme vorgenommen. Die Benzoö kömmt aber auch umhüllt mit Palmen- und anderen Monocotyledonenblättern, oder in Jute- und andere Säcke verpackt im Handel vor. Abdrücke von Blättern und groben Geweben und anhaftende Gespinnstfasern sind deshalb an der Handelswaare nicht selten zu finden. Die besten Sorten (»Thränen«) werden sorgfältig verpackt, um ein Zusammenfliessen der natürlichen Stücke möglichst zu verhindern. —

Im Handel erscheint die Benzoö entweder in Form loser, homogener

<sup>1)</sup> Bunsen, The Trade of Siam. For. and Col. Offic. Reports. London 1895. S. auch Kew Bulletin. 1895.

Stücke (Thränen) oder als Mandelbenzoë. Letztere besteht aus einer porösen, dunkeln, meist loh- oder chocoladebraunen, manchmal im Aussehen an Colophonium erinnernden Grundsubstanz, in welcher runde, glattbegrenzte, homogene Körner (Mandeln) von lichter Farbe eingebettet sind. Grundsubstanz und Mandeln bestehen sowohl aus isotroper als anisotroper Substanz; erstere prävalirt. In einigen Sorten erscheint die anisotrope Substanz in Form gut ausgebildeter Krystalle. Die Mandeln sind milchweiss, nicht selten etwas gelblich, fleischröthlich oder bräunlich gefärbt. Der Geruch ist aromatisch, zumeist angenehm, indess nicht bei allen Benzoësorten derselbe. Der Geschmack ist aromatisch, stets etwas süsslich und kratzend. In geringeren Sorten finden sich häufig Reste von Pflanzengeweben.

Im Handel unterscheidet man seit langer Zeit nach dem Aussehen drei Benzoësorten, nämlich Thränen-, Mandel- und gemeine oder Blockbenzoë.

Benzoë in Thränen. Diese Sorte bildet lose, thränenförmige, oder platte und etwas gewölbte Stücke (Siambenzoë), welche einen Durchmesser von 3, seltener von 4—5 cm erreichen. Anfänglich sind die Thränen rein weiss, später werden sie gelblich, röthlich oder sogar bräunlich, behalten dabei aber ihr opalartiges Aussehen. Frisch aufgebrochen sind sie, wenn aussen auch tief gefärbt, im Innern sehr häufig noch rein weiss.

Mandelbenzoë. Die Mandeln dieser Sorte stimmen mit den Thränen der erstgenannten Sorte überein. Ihre Länge beträgt meist 0,5 bis 1 cm. Seltener gleichen sie in der Grösse den Thränen. Die Grundsubstanz ist röthlichbraun gefärbt und feinkörnig. Sowohl die Grundsubstanz als die Mandeln sind ziemlich reich an krystallisirter Substanz. In den Mandeln einiger Sorten sind Krystalle nachweisbar. Die besten Arten von Mandelbenzoë kommen aus Siam.

Die gemeine Benzoë ist ihrer Structur nach eine Mandelbenzoë, unterscheidet sich aber von der vorher beschriebenen Sorte durch die dunkle Farbe und dadurch, dass sie minder rein ist und in grossen Blöcken in den Handel gebracht wird, weshalb sie auch den Namen Blockbenzoë führt. Im Innern ist diese Sorte reichlich mit Pflanzenresten durchsetzt. Aeusserlich zeigt sie oft den Abdruck von Monocotyledonenblättern oder Packtuch, je nachdem sie in sogenanntem Schilf oder in Jutesäcken dem Transport übergeben wurde. Diese Abdrücke fehlen der gemeinen Sumatrabenzoë, welche in Kübeln oder Kisten dem Handel übergeben wird. Die Mandeln sind, wenigstens aussen, von dunkler, bräunlicher Farbe. Die Grundsubstanz bildet eine theils körnige, theils colophoniumartige und dann häufig von ziemlich grossen Poren durchsetzte Masse. Die Menge der Mandeln ist bei dieser Sorte

kleiner als bei der vorigen. In den Mandeln kommt mehr anisotrope Substanz als in der Grundsubstanz vor. Hier erscheint die anisotrope Substanz zum grössten Theil in Form nadelförmiger oder prismatischer Krystalle von Benzoësäure.

Nach der Herkunft werden im Handel drei Hauptarten unterschieden: die edelste aller Benzoësorten, die Siambenzoë, durch angenehmen, vanilleartigen Geruch ausgezeichnet; die Penangbenzoë, welche einen storaxartigen Geruch besitzt und auch sonst sich der häufigsten von allen Benzoësorten, der Sumatrabenzoë, nähert.

Die Benzoësorten schmelzen gewöhnlich zwischen 80 und 90° C., die Siambenzoë schon bei 75° C. Die Grundsubstanz hat stets einen höheren Schmelzpunkt als die Mandeln derselben Sorte.

In neuerer Zeit wird von den Engländern auch in Singapore Benzoë gewonnen. Diese Sorte ist durch einen angenehmen, vanilleartigen Geruch ausgezeichnet. Die besten Qualitäten derselben sind schöne Mandelbenzoë, mit milchweissen, aussen etwas fleischfarbigen Mandeln und lohbrauner Grundsubstanz. In den Mandeln erkennt man unter dem Mikroskop nach kurzer Einwirkung von Weingeist spiessige Krystalle von Zimmtsäure.

Seit den sechziger Jahren wird auch in Brasilien (Bahia formosa) aus *Styrax Benzoin* Benzoë gewonnen und soll bereits einen erheblichen Handelsartikel bilden<sup>1)</sup>. —

Chemische Beschaffenheit der Benzoë. Nach Flückiger<sup>2)</sup> löst sich die Siambenzoë bei gelinder Wärme bis auf einen geringen Antheil in Schwefelkohlenstoff, während Sumatrabenzoë an diesen fast nur Benzoësäure abgibt.

Unverdorben zerlegte das Sumatrabenzoëharz in drei Fractionen, in ein  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Harz (Benzoresine). Das  $\gamma$ -Harz kann der Benzoë durch kochende Sodalösung entzogen werden, der zurückbleibende Theil wird mit Aether digerirt, der die  $\alpha$ -Fraction löst, das in diesem Unlösliche stellt das  $\beta$ -Harz vor.

Tschirch und Lüdy<sup>3)</sup> sowie Denner<sup>4)</sup> klärten die Constitution dieser Harze auf und zeigten, dass dieselben hauptsächlich aus einem Gemisch von wenig Zimmtsäurebenzoresinolester mit viel Zimmtsäuresumaresinotannolester bestehen.

Durch Verseifung dieser Ester entstehen die entsprechenden Säuren und die Harzalkohole, das Benzoresinol  $C_{16}H_{25}O.OH$  und das

1) Das Kaiserthum Brasilien bei der Pariser Weltausstellung. Rio de Janeiro 1867. p. 84.

2) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 422.

3) Archiv d. Pharm. CCXXXI (1893), p. 43.

4) Pharm. Centralhalle. 1887. p. 527.

Sumaresinotannol  $C_{18}H_{19}O_3 \cdot OH$ . Das erste bildet feine weisse Nadeln, die bei  $274^{\circ}$  schmelzen, und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Toluol und Essigsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv carminrother Farbe. Das Resinotannol stellt ein hellbraunes Pulver dar, das sich in Alkohol schwieriger löst als das Benzoresinol.

Die drei Harze Unverdorben's sind nach den genannten Untersuchungen nichts anderes als Gemische von mehr oder weniger stark verseiften Zimmtsäuresumaresinotannol- und Zimmtsäurebenzoresinolestern, und zwar ist das in Aether lösliche  $\alpha$ -Harz der weniger stark verseifte Ester, während das  $\gamma$ -Harz am meisten gespalten ist, da es durch Behandeln mit Sodalösung gewonnen wurde. Durch anhaltendes Kochen mit letztgenanntem Reagens lassen sich alle drei Harze in die  $\gamma$ -Fraction überführen und geben, mit Kalilauge und Kaliumpermanganat erhitzt, die Bittermandelölreaction, ein Beweis für die Gegenwart von Zimmtsäure.

Nach Tschirch und Lüdy enthält die Sumatrabenzoe nachfolgende Körper<sup>1)</sup>: freie Benzoësäure, wenig freie Zimmtsäure und Styrol, ferner:

		Spuren von Benzaldehyd,
		» » Benzol,
ca.	4 Proc.	Vanillin,
»	4 »	Zimmtsäurephenylpropylester,
»	2—3 »	Styracin (Zimmtsäurezimmtester),
»	75 »	Reinharz (Benzoresin),
»	14—17 »	holzige Verunreinigungen.

Das reine Sumatrabenzoeharz (Benzoresin) besteht aus

7,4 Proc.	Zimmtsäurebenzoresinolester	$C_{16}H_{25}O_2 \cdot C_9H_7O$ ,
92,6 »	Zimmtsäuresumaresinotannolester	$C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_9H_7O$ .

Aus diesen Estern lassen sich deren Spaltungsproducte in nachfolgenden Quantitäten abscheiden:

5,2 Proc.	Benzoresinol,
64,5 »	Resinotannol,
30,3 »	Zimmtsäure.

Nach Tschirch und Lüdy<sup>2)</sup> weisen die geringeren Sorten von Sumatrabenzoe einen grösseren Gehalt an Zimmtsäure auf als die feineren, während ihr Benzoësäuregehalt vermindert erscheint.

Die wichtige Entdeckung von Hlasiwetz, dass sich aus Bittermandelöl ein dem Benzoeharz sehr ähnlicher Körper darstellen lässt,

1) Denner fand in der Sumatrabenzoe Zimmtsäure-Benzyläther.

2) Archiv d. Pharm. CCXXXI (1893), p. 502.

hat die Frage aufgeworfen, ob in der Benzoë nicht Bittermandelöl vorkomme. Bei Untersuchung der Singaporebenzoë erhielt Wiesner ein negatives Resultat. Tschirch und Lüdy geben hingegen an, im Sumatrabenzoëharz Spuren von Benzaldehyd aufgefunden zu haben.

Wiesner hat auch Blätter, Blüten, Früchte, Rinde und Holz von *Styrax Benzoin*, freilich nur in getrocknetem Zustande, auf Bittermandelöl geprüft, jedoch ohne Erfolg. Auch die von Tschirch und Lüdy vorgenommene Untersuchung der Rinde von *Styrax Benzoin* ergab, dass kein in der Benzoë vorhandener Körper in der unverletzten Rinde des benzoëliefernden Baumes enthalten ist.

Das Siambenzoëharz besteht aus einem Gemenge von Benzoë-säuresiariresinotannolester und Benzoësäurebenzoresinolester, welches Gemisch bei der Verseifung in seine Componenten zerlegt wird. Von den hierbei entstehenden Alkoholen ist das Benzoresinol mit dem in der Sumatrabenzoë enthaltenen identisch, das Siariresinotannol  $C_{12}H_{13}O_2 \cdot OH$  ist ein braunes Pulver, dessen Löslichkeitsverhältnisse mit dem des Sumaresinotannols übereinstimmen. Beide Resinotannole lösen sich in einer concentrirten Natriumsalicylatlösung.

Nach Tschirch und Lüdy<sup>1)</sup> enthält die Siambenzoë 0,3 Proc. einer neutralen, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die sich als ein Benzoësäureester erwies, dessen Alkohol noch nicht genau ermittelt werden konnte. Ferner enthält sie 0,15 Proc. Vanillin, freie Benzoë-säure und 4,6—3,3 Proc. holzige Verunreinigungen.

Die Hauptmasse der Siambenzoë bildet das früher genannte Ester-gemisch, welches aus

38,2	Proc.	Benzoësäure,
56,7	>	Siariresinotannol,
5,4	>	Benzoresinol

besteht. Tschirch und Lüdy konnten in den von ihnen untersuchten Siambenzoësorten weder freie noch als Ester gebundene Zimmtsäure nachweisen. Nach K. Dieterich<sup>2)</sup> ist indess die Annahme, dass alle Siambenzoësorten zimmtsäurefrei seien, nicht mehr aufrecht zu halten, da ein Normalmuster des genannten Harzes eine deutliche Zimmtsäure-reaction gab (vgl. oben p. 337).

Sowohl die Sumatra- als die Siambenzoë werden durch Colophonium, Dammar, Storax, Terpentin u. s. w. verfälscht, und können solche Zusätze durch Bestimmung der Constanten, wie Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie des in Alkohol löslichen Antheiles und des Aschen-gehaltes quantitativ ermittelt werden (K. Dieterich)<sup>3)</sup>.

1) Archiv d. Pharm. CCXXXI (1893), p. 461.

2) Helfenberger Annalen. 1897. p. 90.

3) Helfenberger Annalen. 1897. p. 76—93.

Die Benzoë wird in der Parfümerie in ausgedehntem Maassstabe verwendet, und zwar zur Reinigung thierischer Fette, welche zur Aufnahme von Blüthengerüchen bestimmt sind, ferner zu wohlriechenden Essenzen, Pomaden u. s. w. Sie wird ferner benutzt zur Darstellung von Anilinblau. In neuerer Zeit findet sie im Zeugdruck und in der Firnis-fabrication zur Parfümierung von Spirituslacken und Firnissen Verwendung. Auch bildet sie einen Bestandtheil jener Körper, welche zur Herstellung photographischer Negativlacke dienen. Seit langer Zeit wird sie in der Medicin (zur Bereitung von Tinctura Benzoës u. s. w.) benutzt. Die officinelle Benzoëssäure wird durch Sublimiren aus roher Benzoë gewonnen.

Geschichtliches. Den alten Römern und Griechen war die Benzoë unbekannt<sup>1)</sup>. In Europa ist sie noch im fünfzehnten Jahrhundert eine Kostbarkeit: die ägyptischen Sultane sendeten »Benzui«<sup>2)</sup> als Geschenk an die Dogen von Venedig, an die Königin von Cypern (Caterina Cornaro)<sup>3)</sup>. Im sechzehnten Jahrhundert taucht sie als *Asa dulcis* auf. Von da an wird sie in den europäischen Apotheken immer häufiger. Seit dem vorigen Jahrhundert ist sie dem Arzneischatz aller Culturländer einverleibt und als *Cosmeticum* in Verwendung. Zu technischen Zwecken wird sie erst seit einigen Decennien benutzt.

## 21) Drachenblut.

Das Drachenblut<sup>4)</sup> führt im Handel auch die Namen Sang-Dracoon (Frankreich) und Dragoons Blood (England); in den Pharmakopöen wird es als *Sanguis Draconis* oder *Resina Draconis* bezeichnet.

Von den verschiedenen Arten des Drachenbluts ist das von *Daemonorops (Calamus) Draco* stammende das wichtigste. Es erscheint im

1) Ueber angeblich alte Benzoë der Römer, Griechen und Aegypter s. Holmes, Pharm. Journ. and Transact. XIX (1888), p. 388.

2) Im fünfzehnten Jahrhundert erscheint die Benzoë auch unter den Namen Benzoi, Bejoim, Belzui und Benzin, im sechzehnten Jahrhundert auch schon als Benjamin.

3) L. de Mas Latrie, Histoire de l'île de Cypre. 4864.

4) Duplessy, l. c. T. IV. — Duchesne, l. c. p. 267. — Miquel, Flora v. Nederl. Indië. I, p. 435; III, p. 95. — Miquel, Sumatra. p. 254 und 594. — Scherzer, Reise der österr. Fregatte Novara. II, p. 479. — Berg, Pharm. Waarenkunde. p. 583. — Cat. des Col. fr. 4867. p. 73. Die hier enthaltene Angabe, dass ein Theil des indischen Drachenbluts von *Dracæna australis* herrührt, scheint auf einem Irrthum zu beruhen. Ich finde als *Dracæna australis* nur eine von Hooker aufgestellte Species (*D. a. Hook.* = *D. obtecta Graham* = *D. Dracænopsis Planch.* = *Cordylina australis Endl.*), die nur in Neuholland aufgefunden wurde. — Wiesner, Mikr. Unters. Stuttgart 4874. Ueber Drachenblut von Socotra. p. 94 ff. — A. Ernst, Die Producte von Venezuela. Bremen 4874. p. 56. — Balfour, On the island of Socotra. Rep. of the British Assoc. 4884. — Einige specielle Literaturnachweise folgen noch bei Besprechung der einzelnen Sorten dieser Droge.

Handel als indisches oder ostindisches Drachenblut, Palmendrachenblut oder Drachenblut kurzweg. Es wird ausschliesslich aus den Früchten von *Dæmonorops Draco*<sup>1)</sup> dargestellt. Diese in die Gruppe *Calamus* gehörige Palme findet sich auf den Molukken und Sundainseln, insbesondere auf Sumatra und in Hinterindien, wo sie auch allenthalben auf Drachenblut ausgebeutet wird. Die einfachste Gewinnungsweise des Drachenblutes besteht darin, dass man die reifen Früchte des Baumes über freiem Feuer erhitzt, wobei eine breiige Harzmasse zwischen den Schuppen hervordringt, welche man in Stangenform bringt und mit verschiedenen Monocotyledonenblättern umhüllt; die so gewonnene Sorte kommt als Stangendrachenblut in den Handel. Die Stangen haben eine Länge von wenigen bis 30 cm und eine Dicke von 1,5—2 cm. Die rückständigen, von Harz durchdrungenen, erweichten Theile der Frucht werden auch zusammengeknetet und bilden eine geringere Sorte von Drachenblut. — In einigen Gegenden Indiens geht man rationeller vor. Man sammelt vorerst die zwischen den Schuppen der Frucht freiwillig herausgetretenen Harzkörner und knetet sie zu Kugeln zusammen, welche eine ausgezeichnete Drachenblutsorte repräsentiren. Diese Kugeln werden mit Baststücken oder Streifen, die aus Monocotyledonenblättern geschnitten wurden, nach mehreren sich kreuzenden Richtungen überbunden. Sie haben einen Durchmesser von 2—4 cm. Nunmehr werden die Früchte mit heissen Wasserdämpfen behandelt, wobei eine lebhaft rothe Harzmasse hervortritt, die in Kuchenform gebracht und als Drachenblut in Kuchen in den Handel gesetzt wird. Vom Rückstand werden entweder sogleich die erweichten, von Harz durchsetzten Stücke zusammengeknetet und bilden das Drachenblut in Massen, oder es werden die Früchte vorerst noch über freiem Feuer erhitzt, wobei eine dunkle, schwarzröthliche Masse austritt, die man durchsieht und zu einer geringen Art von Stangendrachenblut formt. Der nunmehr erhaltene Rückstand giebt nur eine sehr schlechte Sorte von Drachenblut, eine Art Drachenblut in Massen. — Die beste, indess vielen Verfälschungen ausgesetzte Drachenblutsorte führt den Namen Drachenblut in Thränen. Es sind dies freiwillig zwischen den Fruchtschuppen hervorgetretene tiefrothe Harzmassen. — Auf Sumatra (Djambi und Palembang) lässt man die »Nüsse« (Miquel) von *Calamus Draco* so lange an den Stämmen, bis das daran haftende Harz völlig trocken geworden ist. Hierauf nimmt man die Früchte ab und schüttelt sie in einem Sacke tüchtig durch, wobei das spröde, brüchige Harz abfällt und von den Früchten durch Siebung getrennt wird. Die so gewonnenen Harzkörner werden sodann durch Sonnenhitze oder heissen Wasserdampf zusammengeschmolzen und entweder in Thränen- oder in Stangenform gebracht. Zur Umhüllung

1) Miquel, l. c.

für beide Sorten nimmt man auf Sumatra bloss Blätter von *Licula*-Arten (*L. elegans* Bl. und *L. nana* Bl.). Geringere Sorten von Drachenblut gewinnt man dort durch Auskochen von zerpressten Früchten<sup>1)</sup>.

Wie die Angaben über die Gewinnungsweise des Drachenblutes lehren, bezeichnen die Namen Thränen- und Stangendrachenblut wohl nichts anderes als die Form der Producte, die je nach der Gewinnungsweise höchst verschiedene Güte besitzen. So giebt es sehr werthvolle und ganz geringe Sorten von Stangendrachenblut und mittlere und ganz geringe Sorten von Drachenblut in Massen.

Die besten Drachenblutsorten erscheinen homogen, tiefroth, manchmal fast schwärzlich und haben einen blutrothen Strich; die geringeren sind ziegelroth und weisen einen hellziegelrothen Strich auf, die schlechtesten sind gleichfalls ziegelroth, aber mit Pflanzenresten durchzogen, welche schon für das freie Auge kenntlich sind. Alle Sorten erscheinen dem freien Auge undurchsichtig, sind geruchlos, schmecken etwas süsslich und ihre harzigen Antheile zerfallen gekaut in eine mehligte Masse. Ihre Dichte beträgt 1,2, manchmal etwas darüber (beste Sorten), manchmal etwas darunter (geringe Sorten). Die geringen Sorten zeigen nicht selten Mandelstructur, indem in einer feinkörnigen Grundmasse rundliche, etwa hirsekorn-grosse Körner eingebettet sind. An diesen Sorten habe ich manchmal kleine grünliche, glasig aussehende Partien gesehen, über deren Natur ich nicht ins Klare kommen konnte.

Im Mikroskop erscheinen grössere Splitter der guten, tiefrothen Drachenblutsorten bei 300 lin. Vergrösserung im durchfallenden Lichte deutlich roth gefärbt und selbst die kleinsten, bei dieser Vergrösserung noch wahrnehmbaren Splitter lassen noch deutlich Farbe erkennen. Diese kleinsten Splitter erscheinen aber nicht roth, sondern gelb. In Wasser suspendirt, zeigen sie lebhaft Molekularbewegung. Selbst in den besten Drachenblutsorten kann man mit Zuhilfenahme des Mikroskopes noch pflanzliche Gewebsreste nachweisen. Am raschesten kommt man zum Ziele, wenn man grobe Splitter des zu prüfenden Harzes auf der Objectplatte mit Weingeist behandelt. Die Gewebsreste sind aber in diesen Sorten gewöhnlich so weit desorganisirt, dass man sie wohl als solche erkennt, aber nicht mehr auf eine bestimmte Gewebskategorie zurückführen kann. Manchmal findet man indess darin ganz wohl erhaltene Fragmente von Netz- und Spiralgefässen. — Grosse Splitter der geringen Sorten haben bei 300 lin. Vergrösserung eine gelbbraune Farbe. Die bei dieser Vergrösserung eben noch deutlich wahrnehmbaren Körnchen sind aber fast farblos. Mit Weingeist ausgezogene und dann mit verdünnter Chromsäure behandelte Splitter lassen zahlreiche, zum Theil noch wohlerhaltene Gewebsantheile und Zellen erkennen, nämlich Oberhaut-,

1) Miquel, Sumatra. p. 79.

bastartige und sogenannte Steinzellen, ferner Fragmente von Ring-, Spiral- und Netzgefäßen. Alle diese Gewebe stammen aus der Frucht von *Dæmonorops Draco*.

Im Polarisationsmikroskop erweist sich die harzige Substanz des Drachenbluts einfach lichtbrechend und nur die Gewebsreste erscheinen doppelt lichtbrechend.

Bezüglich anderer Drachenblutsorten ist folgendes bemerkenswerth. Die in der Literatur oft anzutreffende Angabe, dass ein Theil des ostindischen Drachenblutes von *Pterocarpus*-Arten herrührt, ist wohl ganz unbegründet. Nach brieflichen Mittheilungen, die ich Herrn Dr. Krausse (Singapore, 1870) verdanke, ist es weder ihm, noch dem um die Kenntniss tropischer Drogen so verdienten Schomburgk gelungen, die Gewinnung von Drachenblut von *Pterocarpus*-Arten zu beobachten, oder auch nur irgend welchen Anhaltspunkt zu finden, der die Herleitung auch nur eines Theils des indischen Drachenblutes von diesen Gewächsen wahrscheinlich machen würde<sup>1)</sup>.

Dagegen wird zweifellos noch aus einer anderen *Dæmonorops*-Art Drachenblut gewonnen, nämlich aus der auf Sumatra einheimischen *D. accedens*. Wie bei *D. Draco*, dringt auch bei dieser Species das Harz aus den Früchten hervor. Es hat bisher nur eine locale Bedeutung gefunden; es wird nämlich in Padang benutzt, um den Rottang (Stuhlrohr, spanisches Rohr) rothbraun zu färben<sup>2)</sup>.

Canarisches Drachenblut von *Draccena Draco* ist aus dem europäischen Verkehre, wie es scheint, vollständig verschwunden, und die verschiedenen Sorten von westindischem (von *Pterocarpus Draco*), von mexikanischem (von *Croton Draco*) und südamerikanischem Drachenblut [von *Pterocarpus Draco*; nach A. Ernst wird in Venezuela auch aus *Croton gossypifolium* H. B. K. eine Art »Sangre de Drago« dargestellt<sup>3)</sup>, übrigens auch aus *Pterocarpus Draco*<sup>4)</sup>] haben in Europa nicht Eingang gefunden.

Hingegen hält das Drachenblut von Socotra das Interesse der Botaniker, Chemiker und Industriellen rege. Diese Sorte von Drachenblut wird in den Bazaren Bombays verkauft<sup>5)</sup>. Nach Hildebrandt<sup>6)</sup>

1) Wiesner, Mikr. Unters. Drachenblut von Socotra. p. 94 ff. — Im tropischen Asien kommen allerdings *Pterocarpus*-Arten vor; aber die gewöhnlich als Stamm-pflanze des Drachenbluts genannte *Pterocarpus*-Art (*P. Draco* L.) ist auf Westindien beschränkt.

2) Miquel, Flora von Nederl. Indië. III, p. 95.

3) Die Producte Venezuelas. Bremen 1874. p. 56.

4) La exposicion nacional. Caracas 1886. p. 258. Dass *Pterocarpus ternatus*, *indicus* und *santalinus* Drachenblut liefern, wie in der älteren Literatur zu lesen ist, scheint wohl auf einem Irrthum zu beruhen, desgleichen, ob *Croton hibiscifolius* Drachenblut hervorbringt.

5) Drachenblut von Socotra, in: Wiesner, Mikr. Unters. 1872. p. 94 ff.

6) Sitzungsber. der Gesellsch. naturf. Freunde in Berlin. 49. März 1878.

gelangt es dahin über Ostarabien (Mascat), geht auch nach Sansibar und wird auch nach England ausgeführt. Die Bewohner Socotras nennen das Drachenblut »Edah«<sup>1)</sup>, die Araber »Khoheil«, die Sansibaren »maziwa y a watuwawili«.

Anfänglich wurde das socotrinische Drachenblut von *Pterocarpus Draco* abgeleitet<sup>2)</sup>.

Die vielverbreitete Angabe, dass die der *Dracæna Draco* naheverwandte *D. Ombet*, welche angeblich auf Socotra vorkommt, das socotrinische Drachenblut liefere<sup>3)</sup>, hat sich als unrichtig herausgestellt. Hildebrandt sah an der Somaliküste aus *Dracæna schizanthus* Drachenblut abscheiden und sprach die Vermuthung aus, dass diese Pflanze auch das Drachenblut von Socotra liefere. Später (1881) hat aber Balfour (l. c.) gefunden, dass dieses Drachenblut von einer *Dracæna*-Art abstammt, welche von allen bekannten Arten dieser Gattung verschieden ist, und hat sie als *D. Cinnabari* beschrieben.

Neues Untersuchungsmaterial<sup>4)</sup>, welches kürzlich von der österreichischen Expedition nach Südarabien aus Socotra mitgebracht wurde, führte zu einer Bestätigung der Balfour'schen Angabe und zu einer genauen Kenntniss des socotrinischen Drachenblutes.

Die älteren Angaben über die Gewinnung des Drachenbluts auf Socotra sind sehr zweifelhafter Natur. Nach einem aus neuerer Zeit stammenden Berichte<sup>5)</sup> wird die Rinde des Baumes durch Abschaben in einer Fläche von zwei (engl.) Quadratrollen stellenweise verletzt, worauf nach 2—3 Wochen eine reichliche Ausscheidung des Harzes an den Wundstellen erscheint<sup>6)</sup>.

Nach neuesten Berichten wird das Drachenblut auf Socotra keineswegs nach einheitlichem Verfahren gewonnen. Theils sammelt man das freiwillig ausgeflossene und erstarrte Harz, theils schneidet man die Bäume an<sup>7)</sup>.

1) Prof. D. H. Müller, der Leiter der österr. Expedition nach Südarabien (1899), hörte es von den Bewohnern Socotras Īdāh nennen.

2) Wellsted, Memoir on the Island Socotra. Journ. of the R. Geogr. Society. 1835.

3) S. z. B. Luerssen, Med.-pharm. Bot. II (1882), p. 405.

4) Wohlconservirte Blüten und Vegetationsorgane der Stammpflanze (nach Prof. v. Wettstein zweifellos der *Dracæna Cinnabari* angehörig), ferner Stämme mit Harzausscheidungen und grosse Quantitäten des Harzes.

5) Hunter, Notes on Socotra. Journ. of the Anthropol. Instit. Febr. 1878.

6) Schacht (Madeira und Teneriffa. Berlin 1859) beobachtete auf Madeira, dass nach Verwundung des Stammes von *Dracæna Draco* innerhalb eines Zeitraumes von 8—14 Tagen ein Saft aus der Rinde hervortrete, welcher erst allmählich sich färbe und schliesslich zu rothem Harz erstarre.

7) Prof. O. Simony und Dr. Kosmath, Mitglieder der österr. Expedition

Das von mir (1871) untersuchte Drachenblut von Socotra aus den Bazaren von Bombay zeigte folgende Eigenschaften. Es bildet bis 12,5 mm lange Thränen von tief rother Farbe. Der Strich ist blutroth. Durch gegenseitige Abreibung erscheinen die Stücke häufig roth bestäubt. Unbeschädigte Stücke und frische Bruchflächen zeigen den Glanz der Aloë lucida, oder haben auch ein mattes fein-poröses Aussehen. Geruch fehlt, zerkaut haftet das Pulver schwach an den Zähnen und es giebt sich ein süsslicher Geschmack zu erkennen. Unter Mikroskop findet man hier und dort Zellgewebsreste der Stammpflanze, Gewebsdetritus und Krystalle (Benzoësäure und sparsam Nadeln von oxalsaurem Kalk). Sehr kleine Splitter in der Grösse von Reisstärkekörnern erscheinen im durchfallenden Lichte roth. Noch kleinere Splitter, welche bereits schwache Molekularbewegung erkennen lassen, sind noch deutlich gelbbraunlich gefärbt. Kleinste in starker Molekularbewegung befindliche Körnchen erscheinen allerdings (bei 300 maliger Vergrösserung) bereits farblos<sup>1)</sup>. Die Dichte wurde gleich 1,27 gefunden. In absolutem Alkohol lösen sich 90,5 Proc., die Lösung ist blutroth. Die Aschenmenge beträgt 3,45 Proc.

Chemische Beschaffenheit. Nach den Untersuchungen von Tschirch und K. Dieterich<sup>2)</sup> schmilzt (ostindisches) Drachenblut in »bacillis« bei 70° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, theilweise in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Petroleumäther, nach Mauch auch in Chloralhydrat<sup>3)</sup>.

Durch Fällen der ätherischen Lösung des Harzes mit Alkohol liess sich ein schön weisser stark elektrischer Körper, das Dracoalban  $C_{20}H_{40}O_4$  gewinnen. Das Drachenblut in »massis« liefert nur Spuren dieses Körpers.

Aus dem Filtrat der Dracoalbanfällung lässt sich ein hellgelbes, leicht

---

nach Südarabien, theilten mir ihre Erfahrungen über die Drachenblutgewinnung auf Socotra mit. Prof. Simony hat keinerlei »Harzung« der Drachenblutbäume beobachtet. Es wird das Harz gesammelt, welches aus natürlichen Rindenrissen als eine Art Milchsaft austritt und erst an der Luft die tiefrothe Farbe des Drachenbluts annimmt. Dr. Kosmath hat im östlichen Theile von Socotra eine Art »Harzung« gesehen. Die Stämme werden an mehreren, in verschiedener Höhe befindlichen Stellen durch Rindenschälung verwundet, worauf ein stärkerer Austritt des Harzsaftes erfolgt. Die Wunden haben etwa die Grösse des Handtellers.

1) Eine eingehende Schilderung des von der österr. Expedition nach Südarabien aus Socotra kürzlich mitgebrachten Drachenblutes und eine chemische Untersuchung des Harzes wird später, wenn die betreffenden Arbeiten zum Abschlusse gebracht sein werden, zur Veröffentlichung gelangen.

2) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 404.

3) Wie ich finde, ist auch das socotrinische Drachenblut in Chloralhydrat leicht löslich.

schmelzendes Harz, das Dracoresen  $C_{26}H_{44}O_2$  gewinnen, welches beim Reiben nicht elektrisch wird und bei  $74^\circ$  schmilzt.

Den Hauptbestandtheil des ostindischen Drachenbluts bildet das reine rothe Harz, welches ein Gemisch zweier Ester, des Benzoësäure-dracoresinotannolester  $C_6H_5COO.C_5H_9O$  und des Benzoylessigsäure-dracoresinotannolester  $C_6H_5COCH_2COO.C_5H_9O$  darstellt und aus der von Dracoalban und Dracoresen befreiten ätherischen Lösung gewonnen wird. Das so erhaltene Harz bildet eine schöne rothe durchsichtige amorphe Masse, die bei  $72^\circ$  schmilzt. Durch Verseifung desselben entstehen Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon und Dracoresinotannol  $C_5H_9O.OH$ , welches letzteres ein hellbraunes amorphes Pulver darstellt, das in Aether schwer löslich ist.

Das in Aether unlösliche Harz ist ein röthlichbraunes amorphes Pulver.

Die procentische Zusammensetzung des ostindischen Drachenbluts ist nach Tschirch und K. Dieterich folgende:

Dracoalban . . . . .	2,50 Proc.
Dracoresen . . . . .	43,58 »
Rothes Harz (Estergemisch) . . . . .	56,86 »
Aetherunlösliches Harz . . . . .	0,33 »
Phlobaphene . . . . .	0,03 »
Pflanzliche Rückstände . . . . .	18,40 »
Asche . . . . .	8,30 »
	<hr/>
	400,00 Proc.

Das Socotradrachenblut<sup>1)</sup> ist schon 1887 von Lojander<sup>2)</sup> bearbeitet worden. Das reine aus dem Socotradrachenblut isolirte rothe Harz ist ein Gemisch mehrerer Harze. Charakteristisch für dieses ist das Fehlen des von K. Dieterich in dem ostindischen Drachenblut aufgefundenen Dracoalbans.

Ebenso wie das ostindische enthält auch das Drachenblut von Socotra keine freien Säuren.

Das Drachenblut wird zur Bereitung von rothen Weingeistfirnissen und anderen gefärbten Firnissen, besonders stark zur Tischlerpolitur verwendet. Es wird zur Herstellung gelber Dunkelzimmerfenster für Photographen verwendet; es lässt aber viel blaugrünes Licht durch und ist deshalb nicht gut verwendbar, wenn mit Bromsilberplatten operirt wird. Es dient ferner zur Herstellung von rothem photographischen Pigmentpapier, ferner als Aetzgrund, namentlich bei der sogenannten

1) Helfenberger Annalen. 1897. p. 34.

2) Beiträge zur Kenntniss des Drachenblutes. Strassburg 1887.

amerikanischen Zinkätzung. (C. Fleck, in Eder's Jahrbuch für Photographie 1895, p. 143 und 1896 p. 563.) Drachenblut wird auch medicinisch benutzt.

Das Drachenblut ist vielen Verfälschungen ausgesetzt. Schon Rumphius giebt an, dass man in Indien das Drachenblut mit Wachs verfälscht<sup>1)</sup>. Dammar wurde früher und wird vielleicht auch jetzt noch auf Sumatra zu Drachenblut zugesetzt. Nach der von Marsden<sup>2)</sup> gegebenen Beschreibung der dortigen Drachenblutgewinnung wird diesem Harze weisser Dammar mittelst heissen Wassers zugeschnolzen. Auch Gummi, das mit Fernambuk gefärbt wurde, soll dem Drachenblute zugesetzt werden<sup>3)</sup>.

Geschichtliches. Die verschiedenen Drachenblutarten sind in den Heimathländern seit uralter Zeit bekannt. Was die alten Römer und Griechen als Kinabari bezeichneten (Dioscorides, Mat. med. V. 109, Plinius, Hist. nat. XXXIII. 36—40<sup>4)</sup>), war Drachenblut. Nach damaliger Kenntniss der Erde und den Zufuhren von aussereuropäischen Ländern nach Italien und Griechenland kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Kinabari der Alten<sup>5)</sup>, bei Dioscorides übrigens auch schon *ἀίμα δράκοντος* genannt, das Drachenblut von Socotora (*ἡ Διοσκορίδου [νῆσος] καλουμένη*, die Insel des Dioskorides der Alten) und der unliegenden Festlandsküsten gewesen ist<sup>6)</sup>. Die Kenntniss und der Gebrauch des socotrinischen Drachenbluts hat sich erhalten; es wurde im Mittelalter medicinisch, aber auch mehrfach technisch (namentlich in der Kunsttechnik zur Herstellung feiner Firnisse, Anstriche u. s. w.) verwendet. Im Mittelalter wurde aber zu gleichem Zwecke auch das canarische Drachenblut (von *Dracena Draco*) benutzt, welches seit der Besitznahme der Canaren durch die Spanier (1402) in Europa bekannt, aber in diesem Jahrhundert nicht mehr Handelsgegenstand ist. Sowohl das socotrinische als das canarische Drachenblut wurde durch das sumatranische (von *Damonorops Draco*) verdrängt, über welches die ersten Nachrichten nach Europa durch Kaempfer<sup>7)</sup> und Rumpf<sup>8)</sup> im achtzehnten Jahrhundert gelangten. Die medicinische Verwendung des Drachenbluts wird immer

1) Miquel, Sumatra. p. 79.

2) Flora Nederl. Ind. III, p. 97.

3) Chevallier, Dict. des altér. et falsif. etc. II, p. 288.

4) Nach A. Sprengel in Ersch und Gruber's Encycl. Lit. D. Leipzig 1836.

5) Den mineralischen Zinnober nannten die Alten Ammion oder Minium (A. Sprengel).

6) E. Meyer, Geschichte der Botanik. II. Königsberg 1855. Periplus des Erythräischen Meeres, § 30, übersetzt von Fabricius. Hier auch die Angabe, dass man das Drachenblut von den Bäumen in Form von Thränentropfen abnimmt.

7) Amoenitates exoticæ. Lemgoviaë 1712.

8) Herbarium Amboinense. Amstelodami 1747.

geringer; aus den meisten Pharmakopöen ist es bereits verschwunden. Hingegen ist in diesem Jahrhundert das Drachenblut in steigender technischer Benutzung.

## 22) Xanthorrhöaharze.

Hierher gehören alle jene Harze, die unter den Namen Akaroöharz, Botanybaygummi, Grass-tree gum, Grasbaumgummi, Nuttharz und Erdschellack in neuerer Zeit im Handel erscheinen und eine sich fortwährend steigende technische Verwendung finden.

Alle diese Harze stammen von einigen Asphodeloideen (einer Unterfamilie der Liliaceen), und zwar von mehreren Species der Gattung *Xanthorrhœa*.

Das Genus *Xanthorrhœa* umfasst zahlreiche Species, welche auf das australische Festland, auf Tasmanien und einige andere australische Inseln beschränkt sind. Am häufigsten werden als Stammpflanzen der Xanthorrhöaharze die Species *hastilis*, *arborea* und *australis* genannt. Es liefern aber zweifellos noch andere *Xanthorrhœa*-Arten Harze. Als sicher ist nunmehr anzunehmen, dass die kleinen Arten (z. B. *X. Pumilio*, *X. minor*, *X. bracteata* und *X. gracilis*) und die stammlosen (z. B. *X. semiplana*) wenigstens kein in den Handel kommendes Harz produciren<sup>1)</sup>.

Nach F. v. Mueller liefern derzeit die Species *hastilis*, *quadrangulata* und *Tatiana* (der *X. australis* nahestehend, vielleicht mit ihr identisch) die grössten Mengen der Xanthorrhöaharze<sup>2)</sup>; aber *X. Preissii* producirt ein ausgezeichnetes Harz, welches wegen der ausserordentlich weiten Verbreitung dieser Species in grossen Massen zu gewinnen wäre. Ausser den schon hervorgehobenen Grasbäumen ist nach dem genannten Autor noch *X. macronema* als harzliefernd zu nennen.

Die meisten Arten der Gattung *Xanthorrhœa* treten in den Bergwäldern Australiens auf<sup>3)</sup>, einige sind aber auf die Niederungen des Küstengebietes beschränkt.

*Xanthorrhœa hastilis* findet sich hauptsächlich im Küstengebiet vor; nirgends dringt sie weit landwärts vor. Die Grenzen des Vorkommens sind einerseits durch das Hunter-Rivergebiet, andererseits durch die Gegend von Lake Burill gegeben. — *X. australis* reicht von Gippsland bis zu der südöstlichen Grenze von Südaustralien, kommt auch in Tasmanien und auf der Flinders-Insel vor. *X. arborea* begleitet

1) F. v. Mueller, Ueber die Xanthorrhöaharze Australiens. Zeitschrift des allg. österr. Apothekervereins. 4883. p. 293 ff.

2) F. v. Mueller, l. c. p. 295, sagt, dass das Exporthaus Sommerville und Wilks, welches zum Aufschwunge der Ausfuhr dieses Harzes sehr beigetragen hat, die Producte der drei genannten Species bevorzugt.

3) Schomburgk, Flora of South Australia (Handbook of South Australia). 4875.

*X. hastilis* in Neu-Süd-Wales, findet sich aber auch in Queensland. *X. quadrangulata* lebt in Südaustralien in höheren Gebirgslagen, besonders auf den Gebirgen des Barossa und des Mt Lofty Range. *X. Tateana* findet sich auf der Känguruh-Insel vor, *X. Preissii* in sehr grossen Mengen in Westaustralien. *X. macronema* ist auf den nordöstlichen Theil von Neu-Süd-Wales beschränkt.

Ob das Harz jeder der genannten Species ein spezifisches Gepräge trägt und welche Eigenschaften den einzelnen Xanthorrhöaharzen, je nach ihrer Abstammung, zukommen, lässt sich noch nicht sagen, da eine eingehende Untersuchung hierüber noch nicht angestellt wurde. Man unterscheidet im Handel nur zwei Sorten dieser Harze, das rothe und das gelbe Xanthorrhöaharz.

1) Rothes Xanthorrhöaharz (Nuttharz, rothes Akaroïdharz, Grass-tree gum z. Th., im Wiener Handel Erdschellack genannt). Die mir vorliegenden Proben stammen von *Xanthorrhoea australis*. Die dieser Species nahe verwandte, vielleicht mit ihr übereinstimmende, von F. v. Mueller aufgestellte *X. Tateana* liefert ein rothes Harz, welches von dem der *X. australis* kaum zu unterscheiden sein dürfte<sup>1)</sup>. Auch *X. arborea* liefert rothes Akaroïdharz. Diese Pflanze wird aber auch als eine der Stammpflanzen des gelben Akaroïdharzes angesprochen<sup>2)</sup>.

Das rothe Xanthorrhöaharz bedeckt die schenkeldicken Stämme von *Xanthorrhoea australis*, so viel ich selbst gesehen habe, in Lagen, welche eine Dicke von 2—4 cm haben. Die Stücke lassen sich von den Stämmen leicht abheben.

<sup>1)</sup> Vgl. F. v. Mueller, l. c. p. 295.

<sup>2)</sup> Nach Maiden [On Grass-tree gum. Proc. Linn. Soc. New South Wales. V (1892), p. 567] stammt das rothe Akaroïdharz von *X. arborea*. Hingegen liefert nach Hildebrand (Ueber Xanthorrhöaharz. Dissertation. Friedberg 1897) diese Species gelbes Harz. Ich kann aber bestimmt behaupten, dass *Xanthorrhoea arborea* rothes Akaroïdharz liefert. Der österreichische Apothekerverein in Wien besitzt eine von mir genau durchgesehene Sammlung von Xanthorrhöaharzen, welche von Ferd. v. Mueller dem genannten Verein zum Geschenke gemacht wurde. Diese Collection enthält zwei Sorten des rothen Akaroïdharzes, welche nach der eigenhändig geschriebenen Etiquette F. v. Mueller's von *X. australis* und *X. arborea* abstammen, während alle Proben gelben Akaroïdharzes mit der Bezeichnung *X. hastilis* versehen sind. Eine Verwechslung des gelben mit rothem Akaroïdharz ist bei flüchtiger Beobachtung in so fern leicht möglich, als das gelbe Harz an der Luft und im Lichte mit der Zeit eine braunrothe Farbe annimmt. Diese Farbenänderung geht zunächst nur oberflächlich vor sich und nur an kleinen Stücken wird auch die Innenmasse des gelben Harzes braunroth, während grosse Stücke viele Jahre hindurch die ursprünglichen Eigenschaften bewahren. Eine Verwechslung von gelbem und rothem Akaroïdharz ist bei genauer Untersuchung ausgeschlossen, da sich beide in der chemischen Zusammensetzung und, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, auch in morphologischer und optischer Beziehung unterscheiden.

Eine auffallend starke Harzansammlung findet manchmal am Grunde der Stämme statt. F. v. Mueller bemerkt, dass am Stammgrunde der Grasbäume bisweilen schwere, zusammengeflossen aussehende Harzklumpen zu sehen sind, welche nach seiner Meinung von Gras- und Buschbränden herrühren, die im Bereiche der Grasbäume nicht selten vorkommen<sup>1)</sup>. Diese Harzklumpen erreichen ein Gewicht von 400 kg.

In der Farbe nähert sich das rothe Xanthorrhöaharz unter allen Harzen am meisten dem Drachenblut, doch unterscheidet es sich durch die Lebhaftigkeit des Glanzes, durch die stark ins Braun geneigte Farbe, ferner durch den in orange ziehenden Strich von diesem. Von allen übrigen Harzen unterscheidet es sich aber durch die schon dem freier Auge theilweise kenntlichen morphologischen Verhältnisse. Die peripheren Gewebe der *Xanthorrhoea*-Stämme verharzen nämlich nicht völlig; ein

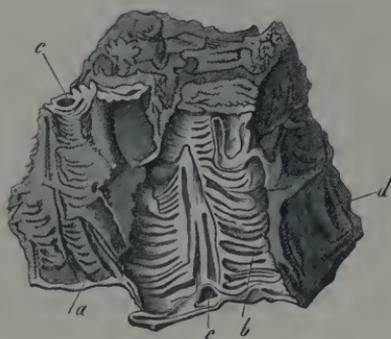


Fig. 73. Natürliche Grösse. Rothes Akaroidharz aus Australien. *a* unterste, oxalsauren Kalk führende Gewebsschichten. *b* verharzte Gewebsschichten. *c* verharzte Gewebstränge. *d* homogen erscheinendes Harz.

Theil bleibt fast unverändert zurück, ist aber doch noch so stark vertreten, um den auf den Stämmen aufliegenden Harzplatten eine sehr bestimmt ausgesprochene Structur zu geben, welche in beistehender Figur ersichtlich gemacht ist.

Die dem Stamme zugewendet gewesene Seite der Stücke ist nur sehr wenig gewölbt, die entgegengesetzte Seite ist an jedem Stücke des Harzes höckerig, an angebrochenen Stellen muschelrig. Die verharzten Partien haben einen

schwachen benzoëartigen Geruch und einen unangenehmen charakteristischen, nebenher an Zimmt erinnernden Geschmack.

Die untere, flache Seite der Harzstücke ist grauweiss, gar nicht verharzt und besteht aus parenchymatischen Geweben, sie ist in Folge dessen schneidbar. Nicht immer ist diese Gewebsschicht intact; häufig sind die später zu betrachtenden Parenchymzellen derselben stark angegriffen, indem nur die äusserste Zellhautpartie (>gemeinsame Aussenhaut<\*) intact erscheint, die anderen Zellhauttheile sind aber in einen aus Fibrillen und Dermatosomen bestehenden Detritus umgewandelt. In der intacten, aussen weisslichen, innen bräunlichen Gewebspartie kann man viererlei histologische Elemente unterscheiden, nämlich tangential abgeplattete, sehr dünnwandige Zellen mit Stärkekörnern und Chlorophyllresten, minder

1) F. v. Mueller, l. c. p. 295.

deutlich abgeplattete, inhaltslose Parenchymzellen, dazwischen stärker verdickte, mit Krystallen von oxalsaurem Kalk erfüllte Parenchymzellen, endlich sogenannte Steinzellen mit dicken, gelbbraunen Wänden und rothen Harzmassen als Zellinhalt. Die Zellen der ersten Kategorie sind im Mittel 0,065 mm breit und 0,022 mm dick. Die krystallführenden Zellen und die Steinzellen haben eine mittlere Länge von 0,4 mm. Die Steinzellen sind auch in der völlig verharzt erscheinenden Masse nachweisbar und es ist unverkennbar, dass sie mit in die Harzmetamorphose hineingezogen wurden. Die an der flachen Unterseite auftretenden

Parenchymzüge durchlaufen in paralleler Richtung die Harzmasse. Halbverharzte, manchmal unverharzte, braune, zähe, prosenchymatische Gewebstränge durchziehen die dichte Harzmasse in auf die parenchymatischen Gewebsschichten senkrechter Richtung.

Spätere, von A. Schober<sup>1)</sup> durchgeführte Untersuchungen haben meine Beschreibung bestätigt und in einzelnen Punkten erweitert und berichtigt. Was ich als Reste von Chlorophyllkörnern im Parenchym ansah, sind nach Schober gelbe Harztropfen, welche nach seiner Auffassung in genetischer Beziehung zu den oben genannten rothen Harzmassen der Steinzellen stehen. — Die Oberseite der

Harze scheint völlig verharzt zu sein. Behandelt man aber Splitter, welche dieser Partie des Harzes entnommen sind, mit Alkohol, so kann man darin fast noch immer Gewebsreste constatiren.

Entstehung des Xanthorrhöaharzes. Da sich im rothen Xanthorrhöaharz alle Uebergänge von unveränderten Zellen bis zum homogenen Harze nachweisen lassen, namentlich an den Steinzellen, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dasselbe aus peripheren Gewebspartien

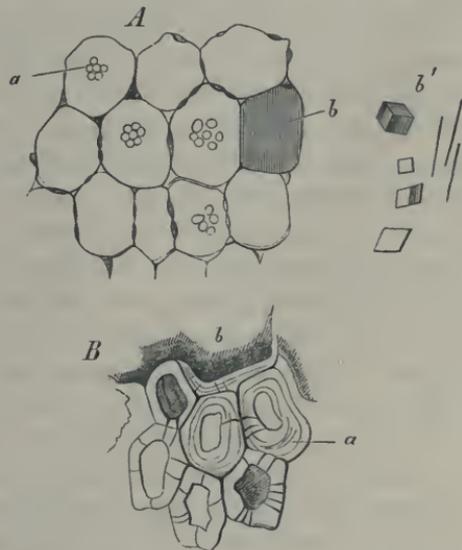


Fig. 74. Vergr. 200. Gewebsreste aus dem rothen Akaroidharze. A Stärke und oxalsauren Kalk führenden Gewebe von der flachen Unterseite des Harzes, mit der letztere dem Stamme anlag. *a* Stärkekörnchen. *b b'* Krystalle von oxalsaurem Kalk. *B* Harzsplitter, mit Alkohol behandelt. *a* in Verharzung begriffene Steinzellen. *b* völlig verharztes Gewebe.

<sup>1)</sup> Das Xanthorrhöaharz. Ein Beitrag zur Entstehung der Harze. Verhandlungen des Naturw. Vereins in Karlsruhe. XI (1892).

des *Xanthorrhoea*-Stammes durch chemische Metamorphose hervorgeht<sup>1)</sup>. Hieran anknüpfend bemerkt Schober, dass Wiesner's Angabe, das Xanthorrhöaharz gehe aus den peripheren Geweben des Stammes hervor, noch dahin zu erweitern sei, dass es die von einem Verdickungsringe nach aussen abgeschiedenen Gewebe sind, welche später als Harz von dem Stamme abgenommen werden.

Nach Schober's Untersuchungen ist der Vorgang der Entstehung des Xanthorrhöaharzes complicirter, als die früheren Beobachter (Wigand, Wiesner) meinten, indem im Inhalte parenchymatisch aussehender, später zu Sklerenchymzellen werdender Elemente sich gelbe Harztropfen bilden, welche in rothe Harzmassen übergehen; es sind dies nämlich die früher beschriebenen Inhaltmassen der Sklerenchymzellen. Die Herkunft dieser aus Harz und ätherischem Oel bestehenden Harztropfen des jugendlichen (noch parenchymatisch aussehenden) Sklerenchyms konnte nicht festgestellt werden, möglicherweise gehen sie aus Stärkekörnchen hervor, welche häufig mit den Harztropfen in ein und derselben parenchymatischen Zelle vorkommen. Eine Umwandlung der Zellwände bei Entstehung des Xanthorrhöaharzes wird von Schober nicht in Abrede gestellt, aber er ist der Ansicht, dass die Zellwände später, gewissermaassen erst secundär, bei der fortschreitenden Harzbildung in Mitleidenschaft gezogen werden<sup>2)</sup>, und dass nicht Cellulose, sondern wahrscheinlich stets die diese begleitende Holzsubstanz das Material für die Harzbildung hergiebt<sup>3)</sup>. —

Kleine, millimeterdicke Splitter des rothen Xanthorrhöaharzes erscheinen dem freien Auge bei Betrachtung im durchfallenden Lichte rubinroth. Mikroskopische Splitter sind, je nach ihrer Dicke, goldgelb bis blassgelb gefärbt. Im Wasser suspendirte kleine Splitter dieses Harzes erscheinen farblos und zeigen fast gar keine Molekularbewegung.

Die völlig verharzt erscheinenden Partien der von *Xanthorrhoea arborea* stammenden Drogue sind gänzlich isotrop, hingegen treten in dem von *X. australis* herrührenden Harze kleine Mengen doppeltbrechender Substanz auf. Krystalle der aromatischen Harzstoffe (Paracumarsäure u. s. w.) sind aber in diesem Harze nicht zu finden.

2) Gelbes Xanthorrhöaharz (Botanybayharz, gelbes Akaroidharz, Grass-tree gum z. Th., Black boy gum, resina lutea novae Belgiae). Das von mir untersuchte Harz aus Neusüdwaales, mit den Handelsproben übereinstimmend, stammte von *Xanthorrhoea hastilis*<sup>4)</sup>.

1) Wigand, Die Desorganisation der Pflanzenzellen. Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Botanik. III (1863), p. 467. — Wiesner, Gummi und Harze. p. 491.

2) l. c. p. 27.

3) Vgl. Karl Hildebrand, l. c. p. 64.

4) Auch Maiden (l. c.) bezeichnet *Xanthorrhoea hastilis* als die Stammpflanze

Dieses Harz bildet runde oder etwas längliche, bis 3 cm im Durchmesser haltende Stücke oder grosse Klumpen, welche zumeist in Bruchstücken im Handel erscheinen. Im frischen Zustande ist die Farbe isabellgelb und zieht etwas ins Leberbraune, so dass die Stücke an Gummigutt erinnern; bei längerer Aufbewahrung bedecken sich die Harzkörner mit einer tief rothbraunen Schicht. Dieses Harz unterscheidet sich von dem rothen Xanthorrhöaharz nicht nur durch die Farbe, sondern auch in der Structur. Jenes Verschmelzen völlig verharzter Partien mit noch unverharztem, zum Theil noch wohlhaltenem Gewebe kommt am gelben Harze nur sehr selten vor; hingegen ist es, wengleich es auch durch und durch aus Harz zu bestehen scheint, nicht homogen, sondern theils blasig, theils von kleinen, gewöhnlich hirsegrossen Mandeln durchzogen. Man muss also bei diesem Harze, ähnlich wie bei der Benzoë, Grundmasse und Körner unterscheiden. Die Härte gleicht jener des rothen Xanthorrhöaharzes; es lässt sich mit dem Fingernagel nur schwer ritzen. Das Strichpulver des gelben Xanthorrhöaharzes ist in der Regel rein schwefelgelb, zieht aber bei den nachgedunkelten Stücken ins Bräunliche. Der Geruch ist benzoëartig, erinnert aber ausserdem an die Blüten des Flieders und der *Orchis morio*, der Geschmack ist aromatisch und etwas süsslich.

Ogleich das gelbe Xanthorrhöaharz dem freien und auch dem mit der Lupe bewaffneten Auge in der Regel durch und durch verharzt erscheint, so treten darin doch auch Gewebsreste im halbverharzten Zustande auf. Am leichtesten findet man dieselben, wenn man einen Splitter des Harzes auf der Objectplatte mit schwachem Alkohol behandelt. Starker oder gar absoluter Alkohol greift die, wie schon erwähnt, theilweise verharzten Wände dieser Gewebe zu stark an. Manche Zellwände haben nur Fetzenform, manche sind aber rundum wohl erhalten und zeigen dann entweder den Charakter von faserförmigen oder parenchymatischen Zellen. Letztere herrschen vor. Sie sind derbwandig, etwas abgeplattet, ihre Länge beträgt im Mittel 0,075, ihre Breite 0,016 mm. Auf Zusatz von absolutem Alkohol lösen sich die harzigen Antheile völlig auf, von den Geweben bleiben nur wenig kenntliche Reste zurück, mit grosser Deutlichkeit erscheinen aber zahlreiche Krystallnadeln von oxalsaurem Kalk.

Millimeterdicke Harzstückchen sind nur am Rande etwas durchscheinend. Mikroskopische Harzsplitter erscheinen citrongelb, wenn sie etwa die Dimensionen eines grossen Weizenstärkekornes haben; kleinere

des gelben Xanthorrhöaharzes. Desgleichen Hildebrand, welcher aber auch ein reines, zu Kugeln geknetetes, aus der Martius-Sammlung herrührendes, angeblich von *X. arborca* stammendes Harz untersuchte, welches nach seiner chemischen Zusammensetzung als gelbes Akaroidharz zu betrachten wäre.

Stücke, etwa von der Grösse eines Reisstärkekornes, sind aber nur merklich gelblich. Noch kleinere Splitter erscheinen farblos. Zerdrückt man einen Harzsplitter zwischen Objectträger und Deckglas, so verwandelt er sich zum Theil in eine pulverige Masse, zum Theil bildet er dünne Fetzen, welche letztere den eingeschlossenen Gewebsresten entsprechen. Selbst überaus kleine Splitter zeigen, in Wasser suspendirt, nur eine sehr träge, fast gar nicht wahrnehmbare Molekularbewegung. Im polarisirten Lichte betrachtet, erscheint ein Theil der Substanz doppelt lichtbrechend und zwar erkennt man, dass ein Theil der anisotropen Substanz krystallisirt ist, ein anderer amorph erscheint; der letztere besteht aber offenbar aus einem innigen Gemenge von amorpher (harziger) und überaus feinvertheilter krystallisirter Substanz (wahrscheinlich Paracumarsäure).

Die Xanthorrhöaharze sind löslich in Alkohol, in Aether lösen sie sich nur unvollkommen, in Petroläther nicht auf <sup>1)</sup>. Die alkoholischen Lösungen lassen sich mit Ammoniak mischen.

Von Hildebrand wurde ein westaustralisches, von *Xanthorrhoea Preissii* stammendes Akaroidharz untersucht, welches Paracumarsäure und Zimmtsäure enthält und wohl in die Kategorie des gelben Akaroidharzes gehört. Es ändert seine Farbe an der Luft und im Lichte in Braunroth um. Dieses Harz giebt nach Hildebrand viel deutlichere Gerbstoffreactionen als die Harze der *X. australis*, *arborea* und *hastilis*<sup>2)</sup>.

Chemische Beschaffenheit. Rothes Akaroidharz. Constanten des gereinigten Harzes <sup>3)</sup>: Jodzahl 105,5; Methylzahl 74; Carbonylzahl 0,97.

M. Bamberger <sup>4)</sup> hat im rothen Harz ca. 2 Proc. Paracumarsäure,

1) Näheres über die Löslichkeitsverhältnisse von rothem und gelbem Xanthorrhöaharz siehe Karl Hildebrand, Ueber Xanthorrhöaharz. Berner Dissertation. Friedberg (C. Damm) 1897. Dasselbst auch kleine Unterschiede in der Löslichkeit zwischen gelbem und rothem Harz. Beide sind in Phenol löslich, in Petroläther unlöslich; hingegen ersteres in Benzol und Toluol unlöslich, letzteres wenig löslich (l. c. p. 20 und 41).

2) Neuestens erscheint ein westindisches Xanthorrhöaharz (welches wohl von cultivirten Grasbäumen abstammen dürfte) im Handel. Das Harz ist von hellerer rother Farbe als das rothe australische Xanthorrhöaharz, ist in Alkohol vollkommen löslich, liefert beim Destilliren grosse Mengen von Cinnamon und giebt 3 Proc. Asche. Ein Resinotannol wurde daraus isolirt. Es soll in der Fabrication der Schmelzlacke den Schellack besser als jedes andere Harz ersetzen. The Chemist and Druggist. LI (1897), p. 824 und 923. — Henriques, Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie. V (1898), p. 43.

3) Säure- und Verseifungszahl lassen sich beim rothen Akaroidharz nicht bestimmen, da deren alkoholische Lösungen intensiv roth gefärbt sind.

4) Monatshefte f. Chemie. XIV (1893), p. 333.

eine dem Vanillin ähnliche Substanz, und Paraoxybenzaldehyd gefunden.

Zimmtsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden, es kann daher das Fehlen oder Vorhandensein dieser Säure ein gutes Unterscheidungsmittel dieser beiden Harze sein.

Nach Tschirch und Hildebrand<sup>1)</sup> besteht das Harz zum grössten Theile aus Erythroresinotannolparacumarsäureester, welcher bei der Verseifung Benzoesäure und Paracumarsäure sowie einen Harzalkohol, das Erythroresinotannol  $C_{40}H_{39}O_9.OH$  liefert, das ein chokoladebraunes Pulver darstellt und ebenfalls bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert.

Procentische Zusammensetzung des rothen Xanthorrhöaharzes nach Tschirch und Hildebrand:

a) Freie Säuren — Paracumarsäure . . . . .	4,0 Proc.
b) An Tannol gebundene Säuren	
wenig Benzoesäure } . . . . .	2,0 »
Paracumarsäure } . . . . .	
c) Aldehyde — Paraoxybenzaldehyd . . . . .	0,6 »
d) Tannole — Erythroresinotannol (vorwiegend als Paracumarsäureester) . . . . .	85,0 »
e) Verunreinigungen . . . . .	ca. 10,0 »

Gelbes Xanthorrhöaharz. Constanten<sup>2)</sup>: Säurezahl 133, Verseifungszahl 220—225<sup>3)</sup>, Jodzahl 86, Methylzahl des rohen Harzes 27,6—29, des gereinigten Harzes 34,7, Carbonylzahl 0,38.

M. Bamberger<sup>4)</sup> gewann durch Auskochen des gelben Xanthorrhöaharzes mit Wasser ca. 10 Proc. Paracumarsäure, 1 Proc. Zimmtsäure, Benzoesäure, einen dem Vanillin ähnlichen Körper und Paraoxybenzaldehyd. Zimmtsäure und Benzoesäure wurden schon von Stenhouse<sup>5)</sup> im gelben Akaroidharz aufgefunden.

Nach der Untersuchung von Tschirch und Hildebrand<sup>6)</sup>, welche sich besonders auf das Harzartige der Rohdrogue bezieht, ist ausser den bereits genannten Substanzen noch Styracin, Zimmtsäurephenylpropylester? und als Hauptbestandtheil Xanthoresinotannolparacumarsäureester in dem gelben Akaroidharz vorhanden.

1) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 704.

2) Die Constanten für Säure-, Verseifungs- und Jodzahl beziehen sich auf mit Alkohol gereinigtes Harz.

3) Die Verseifungszahl verdanke ich einer freundlichen Mittheilung des Herrn Apothekers A. Kremel.

4) Monatshefte f. Chemie. XIV (1893), p. 333.

5) Liebig's Annalen. LVII (1846), p. 84.

6) Archiv d. Pharm. CCXXXIV (1896), p. 698.

Durch Verseifung dieses Esters erhält man Zimmtsäure und Paracumarsäure sowie einen Harzalkohol, das Xanthoresinotannol  $C_{43}H_{45}O_9.OH$ , welches bei der Einwirkung von Salpetersäure in Pikrinsäure übergeht. Nach Langier<sup>1)</sup> soll in dem gelben Akaroïdharz Bassorin enthalten sein.

Bei der Destillation des gelben Akaroïdharzes (von *Xanthorrhoea hastilis*) erhielten Schimmel und Comp. 0,37 Proc. eines gelben Oeles<sup>2)</sup> von storaxähnlichem Geruch. Spec. Gewicht 0,937,  $\alpha_D = -3^{\circ}44'$ . Das Xanthorrhöaharzöl enthält sowohl freie Zimmtsäure als solche in esterartiger Bindung. Das verseifte Oel siedet zwischen  $445-240^{\circ}$  und enthält die bei  $445-450^{\circ}$  übergehende Fraction Styrol.

Das gelbe Akaroïdharz hat nach Tschirch und Hildebrand folgende procentische Zusammensetzung:

a) Freie Säuren	{ Paracumarsäure . . .	4,00 Proc.
	{ Zimmtsäure . . .	0,50 »
b) An Tannol gebundene Säuren	{ Paracumarsäure	7,00 »
	{ Zimmtsäure . . .	0,60 »
Styracin und Zimmtsäurephenylpropyl- ester? . . . . .		4,00 »
Paraoxybenzaldehyd und Vanillin? . . .		0,60 »
Xanthoresinotannol (vorwiegend als Paracumarsäureester) . . . . .		80,00 »
Aetherisches Oel . . . . .		0,37 »

Der Rest besteht aus Verunreinigungen.

Die Akaroïdharze reihen sich nach ihrer chemischen Zusammensetzung dem Perubalsam, dem Storax und der Benzoë an.

Die Xanthorrhöaharze werden zur Darstellung gefärbter Weingeist- (Goldlackfirniß etc.) und anderer Firnisse, besonders zu solchen, welche zum Ueberziehen von Metallgegenständen dienen, ihre Kali- und Natronseifen zum Leimen des Papiers verwendet. Illasiwetz und Barth haben das Harz von *Xanthorrhoea hastilis* zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure, Stenhouse zur Darstellung von Pikrinsäure, Bamberger zur Gewinnung der Paracumarsäure empfohlen. In Nordamerika soll das rothe Harz in grosser Menge in der Lederfabrication Verwendung finden. In England dient es in der Fabrication feiner Seifen. Es wird in der Fabrication der Schmelzlacke (besonders feiner Siegelacke) statt Schellack oder mit diesem gemengt benutzt. Die Akaroïdharze absorbiren stark die chemisch wirksamen Lichtstrahlen und finden deshalb ihre Lösungen Anwendung zum Anstreichen von Fenstern in Dunkelmündern der Photographen.

1) Ann. de Chimie. LXXVI, p. 263.

2) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. p. 389.

Geschichtliches. Die Xanthorrhöaharze sind moderne Handelsproducte. Einige technologische Daten über diese Naturproducte tauchten allerdings schon am Ende des achtzehnten Jahrhunderts auf<sup>1)</sup>; aber zur industriellen Verwendung gelangen dieselben erst seit etwa 3—4 Decennien. Auch die Geschichte der Xanthorrhöaharze bietet uns die so häufige Erscheinung dar, dass ein auffälliges Naturproduct zuerst als Medicament in Verwendung steht, dadurch bekannt wird und später zu technischer Verwendung gelangt. Im achtzehnten Jahrhundert war ein Xanthorrhöaharz als »Magenarzenei« in England rasch berühmt geworden. Die Stammpflanze und deren Producte, insbesondere das Harz, wurden damals mehrfach beschrieben<sup>2)</sup>. In Deutschland wurde über dieses »Medicament« zuerst von Lichtenstein<sup>3)</sup> berichtet, welcher eine Beschreibung und eine chemische Untersuchung des gelben Xanthorrhöaharzes veröffentlichte. Durch die Untersuchungen der Chemiker (L. Widmann, 1823; Geiger, 1839; insbesondere Stenhouse, 1846) wurden die Xanthorrhöaharze bekannter. Aber die medicinische Benutzung scheint bald aufgegeben worden zu sein und in neuerer Zeit treten nur sporadisch Vorschläge zu therapeutischer Verwendung dieser Harze auf<sup>4)</sup>. Hingegen beginnen in den vierziger Jahren die Xanthorrhöaharze in der englischen Industrie festen Fuss zu fassen, namentlich in der Fabrication der Lacke und Firnisse. In den sechziger Jahren sind sie auf dem Continent allgemein bekannt, es entstehen die verschiedensten Localnamen für diese Harze (z. B. in Wien der Name Erdschellack). Seit den achtziger Jahren wird es in Nordamerika industriell verwerthet, konnte aber anfangs nur schwer Fuss fassen<sup>5)</sup>. Nach F. v. Mueller ist die Ausbeutung der Xanthorrhöaharze in neuerer Zeit in Zunahme begriffen und hat die Ausfuhr dieser Harze seit 1885 beträchtlich zugenommen.

1) F. v. Mueller, l. c. p. 293.

2) The voyage of Governor Phillip to Botany Bay. London 1799. Journal of the voyage to New South Wales. John White, London 1799.

3) Lichtenstein, Vom sogenannten gelben Gummi aus Botany Bay. Chem. Ann. v. Crell. 1799.

4) Pereira, The elements of Materia medica and Therapeutics. London 1849—53.

5) John Maisch, Jahrbuch der Pharmacie. 1884—82.

### Dritter Abschnitt.

## Die Kautschukgruppe<sup>1)</sup>.

---

In dieser Gruppe vereinigt Wiesner in der 4. Aufl. dieses Buches den Kautschuk mit allen jenen Rohstoffen des Pflanzenreiches, welche im physikalischen Verhalten diesem Körper gleichen oder nahestehen. Die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks sind so merkwürdige und eigenartige, dass man wohl niemals im Zweifel sein wird, ob ein Pflanzenstoff in diese Gruppe gehört oder nicht. Bei allen bis jetzt bekannt gewordenen Körpern, welche in Bezug auf Festigkeit, Elasticität, Dichte, Quellungsfähigkeit, Löslichkeit, Resistenz gegen die Einwirkung der Atmosphäre und vieler Reagentien dem bekannten Kautschuk gleichkommen, hat sich auch eine grosse Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung ergeben, und die Gewinnung aller dieser Körper aus den Milchsäften der Pflanzen lässt eine gleiche Entstehung derselben im Pflanzenkörper vermuthen.

In diese Gruppe sind zu stellen die verschiedenen Arten von Kautschuk, ferner Guttapercha und Balata.

Die Körper der Kautschukgruppe sind bis jetzt nur aus Milchsäften abgeschieden worden. Es hat den Anschein, als würden in den meisten dieser Flüssigkeiten Kautschuk oder kautschukähnliche Körper vorkommen. Bis jetzt hat man sie nicht nur in den Pflanzen, welche Körper der Kautschukgruppe liefern, sondern auch in Pflanzen aus anderen Familien, z. B. in Papaveraceen (*Papaver somniferum*, nämlich in einigen Opiumsorten) und in den milchenden Compositen (*Lactuca*, *Cichorium*, *Sonchus*) aufgefunden.

---

1) Neu bearbeitet von Dr. K. Mikosch, Professor der Botanik, technischen Waarenkunde und technischen Mikroskopie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

In grösserer Menge finden sich der Kautschuk und die ihm ähnlichen Substanzen in zahlreichen tropischen und subtropischen Pflanzen aus den Familien der Euphorbiaceen, Apocynen, Asclepiadeen, Sapotaceen, Campanulaceen (Lobelioideen) und Moraceen. Aber auch in vielen bei uns vorkommenden Repräsentanten aus jenen der eben genannten Familien, welche unserer Flora angehören, wahrscheinlich in allen, welche Milchsaft führen, finden sich dieselben Körper vor. Freilich ist die Menge des Kautschuks in den Milchsäften dieser Pflanzen eine geringe, und zudem enthalten letztere nur wenig Milchsaft, so dass diese Gewächse zur Ausnutzung auf Kautschuk sich gar nicht eignen<sup>1)</sup>.

## Uebersicht der Gewächse, welche Körper der Kautschukgruppe liefern.

### 1) Moraceen.

*Trophis anthropophagarum* Seem. Fidschi-Inseln, liefert minderwerthigen Kautschuk. Beih. z. bot. Centralbl. VIII, p. 379.

*Clarisia bifolia* Ruiz et Pavon } Peru. — Kautschuk. Duchesne,  
*Cl. racemosa* Ruiz et Pavon } Rep. des plantes ut. p. 344.

*Artocarpus integrifolia* L. fil. Indien. — Kautschuk. Roxburgh, Flora indica. p. 544.

*Art. elastica* Reinw. Oestl. Asien. — Kautschuk. Jumelle, Les plantes à Caoutchouc et à Gutta dans les Col. franç. 1898. p. 47.

*Castilloa elastica* Cerv.?) Arbor de Ule, Mexiko, in Westindien auch cultivirt. — Guajaquilkautschuk, Cartagenakautschuk, Castilloakautschuk. Engler in Engler u. Prantl, Die nat. Pflanzenfamilien. III. 4, p. 84. Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. II (1900), p. 705. O. Warburg, Tropenpflanzer. II. 1898. p. 337. Jumelle, l. c. p. 37.

1) Um aus unserer *Euphorbia Cyparissias* L. einige Gramm Milch zu gewinnen, benöthigt man einige tausend Exemplare. S. Weiss und Wiesner, Beitr. z. Kenntniss des Milchsaftes der Pflanzen. Bot. Zeitung. 1864. p. 44. — Von G. Kassner wurde versucht, aus dem Milchsaft von *Sonchus oleraceus* L. Kautschuk darzustellen; der mit Schwefelkohlenstoff aus den Pflanzen hergestellte Extract wurde eingedampft und in diesem bei entsprechender Behandlung nach dem Auswaschen 4,13 Proc. feste Substanz, darin nur 0,46 Proc. Reinkautschuk gefunden. Jahresber. f. chem. Technologie. 1885. p. 444. — Eben so gering ist nach den Untersuchungen desselben Forschers der Kautschukgehalt in dem Milchsaft von *Aselepias Cornuti* Desv.; er beträgt im Monat Mai 0,45 Proc., August 0,43 Proc., September 4,64 Proc. Landw. Versuchsstat. XXXIII, p. 244—245.

2) Die mit gesperrter Schrift gedruckten Namen beziehen sich auf Gewächse, welche in Bezug auf die Gewinnung von Kautschuk, Guttapercha u. s. w. besondere Wichtigkeit erlangt haben.

*Cast. tunu Cerv.* Centralamerika, soll eine Art Guttapercha geben. Semler, l. c. p. 746.

*Cast. Markhamiana Collins.* Centralamerika u. Mexiko. — Kautschuk. Semler, l. c. p. 705.

*Brosimum Alicastrum Swartz.* Mexiko, Yucatan, Jamaica. — Kautschuk. Duchesne, l. c. p. 313. Jumelle, l. c. p. 17.

*Bros. galactodendron Don* (Kuhbaum). Venezuela, giebt minderwerthigen, mit Harz gemengten Kautschuk. Warburg, TROPENPFLANZER. III, p. 526.

*Ficus elastica Roxb.* Ostindien. — Rangoonkautschuk, Assamkautschuk, zum Theil Burma- und Singaporekautschuk, den grössten Theil von Sumatra-, Penang- und Javakautschuk. Kautschuk von Malakka (caoutchouc de Patani). O. Warburg, TROPENPFLANZER. III, p. 422. Jumelle, l. c. p. 29.

*Fic. hispida L.* Ostindien. — Rangoonkautschuk. Jumelle, l. c. p. 29.

*Fic. toxicaria L.* Sumatra. — Duchesne, l. c. p. 344 ff. Engler, l. c. III, 4, p. 92.

*Fic. laccifera Roxb.*

*Fic. obtusifolia Roxb.*

*Fic. annulata Bl.*

*Fic. altissima Bl.*

*Fic. religiosa L.*

*Fic. indica L.* (= *F. lancifolia Moench.*)

*Fic. benghalensis L.*

*Fic. verrucosa Vall.*

*Fic. trichopoda Bak.*

*Fic. Braxii Brown.*

*Fic. Vogeltii Miq.*

*Fic. Holstii Warb.*

*Fic. Vohsenii Warb.*

*Fic. Preussii Warb.*

*Fic. usambarensis Warb.*

} Birma. — Caoutchouc de Patani. Jumelle, l. c. p. 30.

} Java, Sumatra. — Kautschuk. Jumelle, l. c. p. 30.

u. Rangoonkautschuk. Roxburgh, l. c. III, p. 542. Jumelle, l. c. p. 31.

p. 344. Jumelle, l. c. p. 34.

p. 344 ff.

III, p. 420.

l. c. p. 603. Jumelle, l. c. p. 36.

Jumelle, l. c. p. 34. O. Warburg, l. c. p. 420.

Jumelle, l. c. p. 35. O. Warburg, l. c. p. 420.

Liberia.

Kamerun.

Sansibar.

} Kautschuk. Jumelle, l. c. p. 36.  
O. Warburg, l. c. p. 420.

- Fic. nymphæifolia* L. }  
*Fic. populnea* Willd. } Südamerika. — Kautschuk. Engler, l. c.  
*Fic. Radula* Willd. } III. 4, p. 92.  
*Fic. silvestris* St. Hil. }  
*Fic. elliptica* Kunth. Neugranada. — Kautschuk. Kunth, Nova  
gen. et sp. pl. T. II. p. 46.  
*Fic. prinooides* Willd. Kautschuk von Guaduas, Horda und Santa  
Fé de Bogota. Kunth, l. c. T. II. p. 344.  
*Fic. macrophylla* Roxb. } Nordaustralien. — Kautschuk. Semler,  
*Fic. rubiginosa* Desf. } l. c. p. 746.  
*Fic. proluxa* Forst. Neucaledonien. — Der Kautschuk soll dem  
Sernamby gleichwerthig sein. Jumelle, l. c. p. 34.  
*Fic. obliqua* Forst. fil. Fidschi-Inseln. — Kautschuk. Beihefte z.  
bot. Centralbl. VIII, p. 379.  
*Fic. Rigo* Bailey («Maki»). Oestl. Neuguinea. — Kautschuk. O. War-  
burg, l. c. p. 421.  
*Cecropia peltata* L. Guayana, Mexiko. — Kautschuk. Virey, Bull.  
de Pharm. p. 329.  
*Ceer. palmata* Willd. Nordbrasilien und Guayana. — Kautschuk.  
Engler, l. c. III. 4, p. 96.  
*Ceer. adenopus* Mars. Trop. Amerika. — Kautschuk. Jumelle,  
l. c. p. 17.

## 2) Trochodendraceen.

*Eucommia ulmoides* Oliv. China. — Nach den Untersuchungen  
von E. Weiss (Trans. Linn. Soc. London. 2, ser. III. 7, p. 243—254)  
enthält die Pflanze in der Stengelrinde und in den Blättern zahlreiche  
Milchsaftegefäße. Durch Extraction mit Toluol erhielten Dybowski und  
G. Fron eine Substanz, die in ihren Eigenschaften mit guter Guttapercha  
übereinstimmt. (Compt. rend. CXXIX. Nr. 45. Octobre 1899. p. 558 ff.)

## 3) Euphorbiaceen.

*Micrandra siphonoides* Benth. Rio negro. — Parakautschuk. O.  
Warburg, Tropenpflanzer. II, p. 265.

*Mier. minor* Benth. Amazonenthal. — Parakautschuk. Semler,  
Trop. Agricultur. 2. Aufl. II, p. 698.

*Hevea guyanensis* Aubl. (= *Siphonia elastica* Pers. = *Siph.*  
*Cuhuchu* Willd. = *Siph. guyanensis* Juss. = *Jatropha elastica* L.).  
Guayana bis zum Rio negro. — Parakautschuk.

*Hev. brasiliensis* Müll. Arg. Provinz Pará im unteren Ama-  
zonenthal. — Parakautschuk.

*Hev. Spruceana* Müll. Arg. Amazonenthal bis zur Mündung des  
Tapajos. — Parakautschuk. O. Warburg, l. c. p. 265.

- Hev. discolor* Müll. Arg. }  
*Hev. rigidifolia* Müll. Arg. } Rio negro, Urupes, Casiquiari. — Para-  
*Hev. lutea* Müll. Arg. } kautschuk. O. Warburg, l. c. p. 265.  
*Hev. pauciflora* Müll. Arg. }  
*Hev. apiculata* Baill. }  
*Hev. Benthiana* Müll. Arg. Brasilien. — Kautschuk. Prinz-  
horn, Mittheil. über Kautschuk. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1894. p. 494.  
*Manihot Glaxiovi* Müll. Arg. Brasilien. — Cearakautschuk.  
*Omphalea triandra* L. Jamaica. — Kautschuk. Pax in Engler  
u. Prantl, l. c. III. 5, p. 92.  
*Mabea Piriri* Aubl. Guayana (aus den Zweigen verfertigt man  
Pfeifenröhren, daher die Pflanze unter dem Namen »Bois à Calumet«  
bekannt ist. Pax, l. c. III. 5, p. 92). — Kautschuk. Aublet, Plantes  
de la Guayane. Duchesne, l. c. p. 305.  
*Excaccaria gigantea* Griseb. Columbien. — »Caucho blanco«. Polyt.  
Journ. CCXLIII.  
*Exc. Dallachyana* Baill. Queensland. — Liefert eine klebrige, die  
Eigenschaften des Kautschuks besitzende Masse. Warburg, TROPEN-  
pflanze. III, p. 534.  
*Sapium aucuparium* Jacq. Südamerika. — Kautschuk. Virey,  
l. c. p. 329.  
*Sap. biglandulosum* Müll. Arg. Trop. Amerika; ist wahrscheinlich  
die Ursprungspflanze des »Columbia Virgin rubber«. Pax, l. c. III. 5,  
p. 98. — Der Pariser Handelsgärtner Godefroy-Lebeuf bringt die  
Samen dieser Pflanze unter dem Namen *Sapium tolimense* G. L. in den  
Handel. O. Warburg, TROPENPFLANZ. III, p. 525 und 564.  
*Commiphora madagascariensis* Jacq. Madagascar. — Kautschuk.  
Virey, l. c. p. 329.  
*Euphorbia picta* Jacq. (= *Tithymalus pictus* Haw.). Südamerika.  
— Kautschuk. Duchesne, l. c. p. 303.  
*Euph. antiquorum* L. } Indien. Diese Arten sollen guttaperchaähnliche  
*Euph. nereifolia* L. } Stoffe liefern, welche die echte Guttapercha  
*Euph. Tirucalli* L. } ersetzen können. Cat. des Col. fr. 1867.  
*Euph. Cattimandao* } p. 75. Collins, Jahresber. d. chem. Technol.  
W. Elliot } 1885. p. 4442. Semler, l. c. p. 746.  
*Euph. rhipsaloides* Welw. Portugies.-afrik. Colonien. — Giebt eine  
kautschukartige Substanz, welche »Alneidina« genannt wird. A. F. Moller,  
TROPENPFLANZ. I, p. 488.

## 4) Sapotaceen.

*Payena Lecrui* Benth. et Hook. Malayisches Gebiet. — Gutta-  
percha.

*P. macrophylla* Benth. et Hook. Malayisches Gebiet, liefert Guttapercha geringer Qualität. Engler in Engler u. Prantl, l. c. IV. 1, p. 133.

*Illipe pallida* Engl. Sumatra. — Guttapercha. Engler, l. c. IV. 1, p. 134.

*Palaquium Gutta Burck* (= *Isonandra Gutta* Hook.). Indien, jetzt fast ausgerottet, nur noch im Kulturzustande lebend. — Guttapercha.

*Pal. oblongifolium* Burck. Sumatra, Borneo. — Guttapercha bester Qualität.

	}	Guttapercha. Engler l. c. IV. 1, p. 136. Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen. 1892. p. 203 ff.
<i>Pal. borneense</i> Burck. Borneo.		Oesterle, Pharmakognost. Studien über Guttapercha. Bern 1893. p. 48. — Burck giebt noch
<i>Pal. Treubii</i> Burck. Banka.		18 <i>Palaquium</i> - und 4 <i>Payena</i> -Arten an, welche
		ausser den genannten, wichtigsten, zur Guttaperchagewinnung herangezogen werden. Tschirch l. c. p. 204.

*Pal. ellipticum* Engl. (= *Dichopsis elliptica* Thwait.). Vorderindien, soll einen Ersatz für Guttapercha geben (Panchotee). Semler l. c. p. 744. Collins, Jahresber. f. chem. Technologie. 1885. p. 1142.

*Pal. malaccense* Pierre. Malacca. — Guttapercha bester Qualität. Jumelle l. c. p. 143.

*Pal. formosum* Pierre. Malacca. — Guttapercha. Jumelle l. c. p. 144.

*Pal. Princeps* Pierre. Borneo. — Guttapercha. Jumelle l. c. p. 145.

*Pal. Krantzianum* Pierre (= *Dichopsis Krantziana* Pierre). Cochinchina. — Guttapercha. Jumelle l. c. p. 152.

*Butyrospermum Parkii* Kotschy (= *Vitellaria paradoxa* Gärtn.). Oberguinea. Ersatz für Guttapercha nach Heckel u. Schlagdenhaufen, Jahresber. f. chem. Technol. 1885. p. 1142. Eug. Obach, Cantor Lectures on Gutta Percha. Soc. for the Encourag. of arts, manufact. 1898. p. 50. Jumelle l. c. p. 161.

*Sapota Achras* Mill. (= *Achras Sapota* L.). Antillen. — Ersatz für Guttapercha. Jumelle l. c. p. 166.

*Lucuma mammosa* Juss. (= *Sapota mammosa* Gärtn. = *Achras mammosa* L.). Antillen. — Guttapercha. Henkel l. c. p. 263 nach Wiesner, Rohstoffe 1. Aufl. p. 155.

*Sideroxyylon attenuatum* DC. Ostindien und Philippinen. — Guttapercha. Miquel l. c. p. 1036.

*Mimusops Balata* Gärtn. (= *Sapota Mülleri* Linden). Guayana. — Balata.

*Mim. Elengi* L. Westliches Vorderindien und Ceylon. Balata geringer Qualität. Engler l. c. IV. 1, p. 151.

*Mim. globosa* Gärtn. Antillen, Venezuela. Balata. Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata. Leipzig 1899. p. 216.

*Mim. speciosa* Blume

*Mim. Schimperii* Hochst.

*Mim. Kummel* Bruce

} Trop. Afrika. Balata. Clouth l. c. p. 216.

*Chrysophyllum ramiflorum* A. DC. Brasilien. Balata. Clouth l. c. p. 216.

### 5) Apocynen.

*Leuconotis eugenifolius* (Wall.) A. DC. Insel Penang. Kautschuk. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. Dresden 1899. p. 21.

*Melodinus orientalis* Bl. Penang, Java, Sumatra. Kautschuk Warburg, Tropenpflanzer. III, p. 531.

*Mel. monogynus* Roxb. Oestlicher Himalaya. Kautschuk. Jumelle l. c. p. 18.

*Landolphia comorensis* (Boj.) K. Sch. Trop. Afrika. — Kautschuk. In Madagaskar wird diese Art unter dem Namen *Vaughinia* als Kautschukpflanze ausgebeutet. K. Schumann, Die Kautschukpflanzen Ostafrikas (in Engler, Die Pflanzenwelt Ostafrikas und der Nachbargebiete. V) p. 457. *L. comorensis* soll nach einigen Angaben vorzüglichen Kautschuk liefern, nach anderen Mittheilungen hingegen ein ganz unbrauchbares Product geben. O. Warburg l. c. III, p. 310.

*L. comorensis* var. *florida* K. Sch. Mozambique. — Kautschuk. A. F. Moller l. c. p. 187.

*L. Petersiana* (Kl.) Dyer. West- und Ostküste Afrikas. — Kautschuk minderer Qualität. K. Schumann l. c. p. 457. O. Warburg l. c. p. 312.

*L. Petersiana* var. *crassifolia* K. Sch. Mozambique. — Kautschuk. A. F. Moller l. c. p. 187.

*L. madagascariensis* K. Sch. (= *Vahea gummifera* Lam. et Poir. = *Vah. madagascariensis* Boj.). Madagaskar, wird in Java cultivirt. — Kautschuk. Bojer, Hortus Mauritianus p. 207. Miquel, Flora v. Nederl. Indië. II, p. 394. Jumelle l. c. p. 59. O. Warburg l. c. III, p. 312.

*L. owariensis* P. Beauv. Westafrika. — Kautschuk. Schumann in Engler u. Prantl, Nat. Pflanzenfam. IV. 2, p. 130. Moller l. c. p. 188.

*L. Foreti* Jum. Französisches Congogebiet (der einheim. Name ist »N'djembo«), soll einen vorzüglichen Kautschuk liefern, der wenig verharzt. Jumelle l. c. p. 47.

*L. Klainii* Pierre. Gabun. — Vorzüglicher Kautschuk. O. Warburg l. c. III, p. 313.

*L. senegalensis* DC.

*L. tomentosa* A. Dew.

} Portugiesisch Guinea. — Kautschuk.

} A. F. Moller l. c. p. 187.

*L. Heudelotii* P. DC. Senegambien bis Centralafrika. — Kautschuk. K. Schumann l. c. p. 457.

*L. lucida* K. Sch. Inneres Congoland. — Kautschuk. O. Warburg l. c. p. 314.

*L. Kirkii* Th. Dyer. Ostafrika. — Kautschuk. K. Schumann l. c. p. 457.

*L. delagoensis* K. Sch. Delagoabucht. — Kautschuk. O. Warburg l. c. III, p. 314.

*L. angustifolia* K. Sch. Usambara. — Kautschuk. K. Schumann l. c. p. 457.

*Pacourca guyanensis* Aubl. (= *Willoughbya guyanensis* Raemsch. = *W. scandens* Willd.). Guayana. — Kautschuk. Aublet l. c. Duchesne l. c. p. 407; ist nach K. Schumann eine *Landolphia*-Art, nahe verwandt mit *L. comorensis* K. Sch., wahrscheinlich nach Amerika eingeführt. K. Schumann in Engler u. Prantl, l. c. IV, 2, p. 430.

*Clitandra Henriquesiana* K. Sch. Congostaat. — Wurzelkautschuk. O. Warburg, Tropenpflanzer. I, p. 435 u. III, p. 307.

*Willoughbya edulis* Roxb. Ostindien, liefert den ostindischen Chittagong-Kautschuk. Muspratt's techn. Chemie. 1893. p. 4055. Roxburgh, Flora indica. III, p. 542.

*Will. martabanica* Wall. Ostindische Küsten. — Palaykautschuk. Semler l. c. p. 744.

<i>Will. firma</i> Blume	} Malayisches Gebiet, geben ziemlich guten Kautschuk. Jumelle l. c. p. 63.
<i>Will. flavescens</i> Dyer	
<i>Will. Treacheri</i> Hook.	

<i>Will. javanica</i> Bl.	} Malayisches Gebiet. Kautschuk. Warburg, Tropenpflanzer. III, p. 529.
<i>Will. coriacea</i> Wall.	

Der Willoughbya-Kautschuk kommt in den Handel unter der Bezeichnung »*Getah Borneo*« und »*Getah Susu*«. *Will. firma* u. *flavescens* sollen das beste, *Will. coriacea* das schlechteste Product geben, das nur zur Mischung mit andern Sorten benutzt wird. Warburg, Tropenpflanzer. III, p. 530.

*Carpodinus lanceolatus* K. Sch. Südafrika, Benguella. — Wurzelkautschuk. A. F. Moller l. c. p. 488 und Tropenpflanzer. II, p. 97. O. Warburg l. c. III, p. 307.

*Hancornia speciosa* Hom. (= *Willoughbya speciosa* Mart.). Brasilien. — Pernambucokautschuk, Mangabeirakautschuk. Der Baum wird von den Brasilianern nicht gern angeschnitten, da er seiner pflaumen-grossen, geniessbaren Früchte wegen, »*Mangabas*« oder »*Mangabeiras*« genannt, geschätzt ist. Das Kaiserthum Brasilien etc. p. 73. Semler l. c. p. 703. O. Warburg, Tropenpflanzer. III, p. 447.

*Plumeria laucifolia* Mart. }  
*Pl. phagedenica* Mart. }  
*Pl. drastica* Mart. }  
*Pl. acutifolia* Poir. }

Tropisches Amerika; nach Jumelle  
 (l. c. p. 48) Kautschuk liefernd.

*Alstonia scholaris* R. Br. Ostindien, soll in dem eingetrockneten  
 Milchsafft einen Ersatz für Guttapercha geben. Collins, Jahresber. f.  
 chem. Technol. 1885. p. 1182. Semler, l. c. p. 715.

*Alst. costulata* Miq. Malayischer Archipel. — Minderwerthiger  
 Kautschuk. Semler l. c. 4. Aufl. p. 606.

*Alst. plumosa* Labill. var. *villosa* Scem. Fidschi-Inseln. — Minder-  
 werthiger Kautschuk. Semler l. c. p. 715, Ref. Beihefte zum bot.  
 Centralbl. VIII, p. 379.

*Dyera costulata* Hook. fil. }  
*Dye. Maingayi.* (Fehlt }  
 im Index Kewensis.) }

Malayische Halbinsel. Beide Arten liefern  
 den »*Gutta telutong*«, der nur zum Ver-  
 mischen mit dem Milchsafft von *Willough-  
 bya* verwendet wird. Warburg, Tropen-  
 pflanzer. III, p. 531.

*Tabernaemontana Thursioni* Baker. Fidschi-Inseln. Harter, wenig  
 elastischer Kautschuk. Ref. in Beihefte zum bot. Centralbl. VIII, p. 379.

*Tab. stenosphon* Stapf. San Thomé, giebt guten Kautschuk, aber  
 nur in sehr geringen Quantitäten. A. F. Moller l. c. p. 489.

*Tab. angolensis* Stapf. San Thomé. — Kautschuk. A. F. Moller  
 l. c. III, p. 453.

*Kopsia cochinchinensis* O. K. }  
*K. Harmandiana* Pierre. }  
 Hinterindien. Kautschuk. Jumelle  
 l. c. p. 76.

*Parameria Pierrei* Baill. Cochinchina. Die bis jetzt nur dem  
 Namen nach bekannte Pflanze liefert Kautschuk. K. Schumann in  
 Engler l. c. IV. 2, p. 421.

*Par. glandulifera* (Wall.) Benth. Hinterindien. — Kautschuk.  
 Polytechnisches Journal 254; Pierre, Bull. de la Soc. d'encourag. 1884  
 p. 452.

*Urceola elastica* Roxb. Borneo, Sumatra. — Borneokautschuk.  
 Roxbourgh, Asiat. Research. V, p. 457, u. Flora indica. III, p. 542 ff.  
 Semler l. c. p. 715.

*Urc. esculenta* Benth. (= *Chavannesia esculenta* DC.). Ostindien.  
 — Rangoonkautschuk, Semler l. c. p. 714. Borneokautschuk, Mus-  
 pratt's techn. Chemie. 1893. p. 4055.

*Kickxia elastica* Preuss. Tropisches Westafrika, Silkrubber von  
 Lagos. Kew-Bull. 1895. Henriques, »Ueber Kickxia-Kautschuk«,  
 Tropenpflanzer. III, p. 257. Die Herkunft des Lagos-Kautschuks war  
 längere Zeit eine zweifelhafte. Man hielt als Stamm-pflanze die *Kickxia  
 africana* Benth. (Dr. Preuss, Ueber das Auffinden der ersten Kautschuk

liefernden *Kickxia africana* Benth. in Kamerun. Tropenpflanzer. III, p. 70.). Den Bemühungen von Dr. Preuss ist es endlich gelungen, die Sache aufzuklären. Danach liefert die oben angeführte *K. elastica* (eine von Dr. Preuss neu benannte Art) einen sehr guten Kautschuk, während aus *K. africana* Benth. kein brauchbarer Kautschuk gewonnen werden kann, ja das aus dem Milchsaft von Henriques dargestellte Product kann nicht einmal als Kautschuk angesprochen werden, da es in Aceton fast völlig löslich war (Henriques l. c. p. 259; s. auch Henriques, Kickxia- und Wurzel-Kautschuk. Tropenpflanzer. I, p. 294).

*Melodinus monogynus* Roxb. Oestlicher Himalaya. — Kautschuk. Jumelle l. c. p. 48.

*Carruthersia scandens* Seem. Fidschi-Inseln. — Minderwerthiger Kautschuk. Ref. Beih. z. bot. Centralbl. VIII, p. 379.

*Mascarenhasia elastica* K. Sch. Deutsch-Ostafrika, liefert den Myoa-Kautschuk, der im Handel Sansibars in Form von Bällen, denen ziemlich viel Rindenstückchen beigemischt sind, erscheint. O. Warburg l. c. III, p. 220.

*Chonemorpha macrophylla* G. Don. Himalaya und Ceylon. — Kautschuk. Jumelle l. c. p. 48.

## 6) Asclepiadeen.

*Tacazzea Brazzaeana* Baill. Gabun. — Kautschuk. K. Schumann in Engler u. Prantl l. c. IV. 2, p. 208.

*Periploca græca* L. Réunion. — Kautschuk. Jumelle l. c. p. 48.

*Cryptostegia grandiflora* R. Br. In Indien cultivirt. Palay-Kautschuk. Semler l. c. 4. Aufl. p. 605. Réunion. Jumelle l. c. p. 407.

*Crypt. madagascariensis* Boj. Madagaskar. — Kautschuk. Jumelle l. c. p. 407.

*Calotropis gigantea* R. Br.

*Cal. procera* R. Br.

Ostindien. — Kautschuk. (Cat. des Col. fr. p. 74). Das Product, Mudargummi genannt, ist der Guttapercha ähnlicher als dem Kautschuk und soll als Ersatz für Guttapercha verwendet werden können. Collins l. c. p. 4442; Semler l. c. 2. Aufl. p. 746; O. Warburg l. c. III, p. 310; Jumelle l. c. p. 39.

*Cynanchum ovalifolium* Dene. Java. — Penangkautschuk nach Dr. Wallich. Semler l. c. p. 744.

## 7) Campanulaceen.

*Siphocampylos Cautschuk* G. Don (= *Lobelia Cautschouc* Humb.). Papayan (Neugranada), soll in Peru zur Kautschukgewinnung herangezogen werden. Kunth, Nova genera et species plant. (Voyage de Humboldt et Bonpl. VII) T. III, p. 304; Jumelle l. c. p. 47.

*Siph. Jamesonianus* DC. Ecuador. — Kautschuk (?). Jumelle l. c. p. 47. Semler l. c. p. 708.

In jüngster Zeit wurde versucht, aus den Früchten der Banane (*Musa sapientum* L. und *M. paradisiaca* L.) Kautschuk zu gewinnen. Ueber Quantität und Qualität dieses Bananen-Kautschuks fehlen nähere Angaben<sup>1)</sup>. — In Südastralien (Bez. Coorong) fand man im Jahre 1861, im Sande liegend, eine später auch im Handel erschienene Substanz. Coorongit, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kautschuks besitzt. Nach den Untersuchungen von Bernay ist dieser Körper jedoch mineralischen Ursprungs und steht dem Petroleum näher als dem Kautschuk<sup>2)</sup>.

## Die kautschukhaltigen Milchsäfte.

Unsere Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung des frischen Milchsaftes der Kautschuk- und Guttaperchabäume sind derzeit noch recht mangelhafte, wenn auch eine Reihe sehr werthvoller Untersuchungen, die mit einzelnen theils frischen, theils conservirten Milchsäften angestellt wurden, vorliegt.

Faraday<sup>3)</sup> untersuchte einen Milchsaft, der aus Südamerika in verschlossenen Gefässen nach Europa gesendet wurde. Der Saft war gelb. hatte Rahmconsistenz, roch nach saurer Milch und gerann beim Erhitzen und durch Alkohol. Die Dichte betrug 1,04474 bei mittlerer Temperatur. Die chemische Untersuchung hatte folgendes Ergebniss geliefert:

Kautschuk . . . . .	31,70 Proc.
Wachs und Bitterstoff. . . . .	7,13 »
In Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Substanzen (Gummi?) . . . . .	2,90 »
Gelöstes Eiweiss . . . . .	1,90 »
Wasser, Essigsäure und Salze . . . . .	56,37 »

1) O. Zürcher in London (D. R. P. 404. 325, Cl. 39, v. 30. Dec. 1896. Zeitschrift f. angewandte Chemie. 1899. p. 384.

2) Chem. Centralblatt. 1872. p. 623.

3) Quart. Journ. of Science, Liter. and the Arts. XI, p. 49.

Da der Milchsaft in gut verschlossenen (versiegelten) Gefässen den Transport durchmachte, so dürfte die gefundene Wassermenge jener der natürlichen Milch nahe gekommen sein. Die stark saure Reaction des untersuchten Saftes ist gewiss nur eine Folge eingetretener Zersetzung. Frischer Milchsaft unserer Euphorbien hat nur eine eben merkliche saure Reaction, wird aber nach längerem Stehen stark sauer.

Die chemischen Analysen, welche mit frischen Milchsäften von späteren Forschern angestellt wurden, zeigen, dass deren chemische Zusammensetzung jedenfalls eine complicirtere ist, als die von Faraday ermittelten Zahlen vermuthen lassen.

Adriani<sup>1)</sup> untersuchte den frischen Milchsaft von *Ficus elastica*; er fand ihn von saurer Reaction und in den oberen Theilen der Pflanze ärmer an festen Bestandtheilen als in den unteren. Der Saft aus der durchschnittenen Endknospe einer 2,7 m hohen Pflanze gab 47,7 Proc. feste Bestandtheile, dicht unter der Endknospe gesammelt 20,98 Proc. und der aus einem 30 cm über dem Boden befindlichen Blattstiel 25,15 Proc. Die Zusammensetzung des Milchsaftes aus einer Endknospe ist nach Adriani folgende:

Wasser . . . . .	82,30 Proc.
Kautschuk . . . . .	9,57 »
In Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Harz . . . . .	4,58 »
Magnesiumsalz einer organischen Säure. . . . .	0,36 »
In Wasser lösliche, nicht näher bestimmte Substanz . . . . .	2,18 »
Dextrin(?), Kalk und Natriumsalze . . . . .	Spuren

Wiesner<sup>2)</sup> hat in den Milchsäften von *Euphorbia Cyparissias* L. und *E. platyphylla* L. folgende Körper aufgefunden: Wasser, Harz, Kautschuk, ätherisches Oel, fettes Oel, Weinsäure, Apfelsäure, ein Chromogen und Mineralbestandtheile. Die in grösserer Menge in den beiden Milchsäften enthaltenen Substanzen treten darin in folgenden Quantitäten auf:

	<i>Euph.</i> <i>Cyparissias</i>	<i>Euph.</i> <i>platyphylla</i>
Wasser . . . . .	72,13 Proc.	77,22 Proc.
Harz . . . . .	15,72 »	8,12 »
Gummi . . . . .	3,64 »	2,15 »
Kautschuk . . . . .	2,73 »	0,73 »

1) Verhand. over de Guttapercha en Caoutschouc. Utrecht 1850. — Jahresber. über die Fortschritte der Chemie. 1854. p. 520.

2) Weiss und Wiesner, l. c. 1864. p. 44; 1862. p. 125.

Der frische Milchsafte der *Euph. Cyparissias* hat bei mittlerer Temperatur eine Dichte von 1,0449, jener von *E. platyphylla* von 1,0468.

G. Henke<sup>1)</sup> untersuchte den Milchsafte von 24 verschiedenen *Euphorbia*-Arten, darunter *Euphorbia resinifera* Berg und *Euph. Cattimandoo* W. Elliot. Als gemeinsame Bestandtheile aller 24 Milchsäfte giebt Henke an: Euphorbon ( $C_{20}H_{36}O$ ), Apfelsäure (stets als Calciumsalz), Stärke und kautschukähnliche Körper. Im besonderen erwies sich die Zusammensetzung des Milchsafte folgend:

	<i>Euph.</i> <i>resinifera</i>	<i>Euph.</i> <i>Cattimandoo</i>
Euphorbon . . . . .	34,60 Proc.	35,00 Proc.
In Aether lösliches Harz . . . . .	26,95 »	27,40 »
In Aether unlösliches Harz. . . . .	14,25 »	13,70 »
Kautschuk . . . . .	1,10 »	1,50 »
Apfelsäure . . . . .	1,50 »	1,15 »
Mit Alkohol fällbares Gummi und Salze . . . . .	8,10 »	7,60 »
Mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze . . . . .	12,39 »	12,15 »
In Ammoniak lösliche Salze u. organische Substanzen	1,20 »	1,50 »

Ueber das Vorkommen von Eiweisskörpern in Milchsäften wurden von J. R. Green<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt und hierbei in einer grösseren Zahl von Milchsäften, darunter in dem Milchsafte der als Kautschukpflanzen wichtigen *Parameria glandulifera* Benth. und *Manihot Glaxiovii* Müll. Arg., ein dem Pepton ähnlicher Eiweisskörper, der durch Pepsinwirkung in Pepton übergeht, und in dem der letztgenannten Pflanze auch noch ein Globulin aufgefunden.

Der Gehalt an Kautschuk in den Kautschuk liefernden Milchsäften ist jedenfalls sehr verschieden; nähere Angaben über diesen wichtigen Punkt fehlen. In dem Milchsafte von *Hevea brasiliensis* sollen nach Semler<sup>3)</sup> und O. Warburg<sup>4)</sup> enthalten sein: in 100 Theilen 32 Theile Kautschuk neben 56 Theilen Wasser, 12 Theilen organischer Substanz (Eiweissstoffe u. s. w.) und Mineralstoffe. Nach Aimé Girard<sup>5)</sup>

1) Ueber den Milchsafte einiger Euphorbiaceen. Archiv d. Pharm. XXIV, p. 229 bis 258. — Jahresberichte für Agriculturchemie. 1886. p. 317.

2) Lond. R. Soc. Proc. XL, p. 28, in Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. 1886. p. 1803.

3) Tropische Agricultur. 2. Aufl. 2. Th. p. 693.

4) Tropenpflanzer. II (1898), p. 303.

5) Chemisches Centralblatt. II (1898), p. 986.

trägt der Kautschukgehalt des Milchsafte von *Hevea* (Para) 42,6 Proc., von *Castilloa* (Nicaragua) 32,3 Proc., von *Hancornia* (Pernambuco) 31,6 Proc., von *Ficus elastica* (Algier) 17,3 Proc. Bemerkenswerth ist, dass unter den sonst kautschukreichen Milchsäften der Moraceen ein Milchsafte aufgefunden wurde, dessen Analyse gar keinen Kautschuk ergab; es ist dies der überaus giftige Milchsafte von *Antiaris toxicaria* *Leschenault* (Upas-Baum)<sup>1)</sup>.

Nach *Adriani*<sup>2)</sup> erscheint der frische Milchsafte der Kautschuk- und Guttaperchabäume unter dem Mikroskop als helle Flüssigkeit, in welcher kleine Kautschukbläschen suspendirt sind. In dem Milchsafte von *Ficus elastica* sind diese Kautschukkörperchen klarflüssige Tropfen, die der Hauptsache nach aus denjenigen Substanzen bestehen, welche nach erfolgter Zubereitung im Rohkautschuk auftreten; die Tropfen sind von Eiweiss eingehüllt<sup>3)</sup>. *Wiesner* konnte in der rohen Balata noch die Kügelchen des Milchsafte erkennen (Rohstoffe d. Pflanzenreichs. 4. Aufl. p. 158). Wahrscheinlich wird die rohe, ungeknetete Guttapercha dasselbe zeigen.

In den Milchsäften der Euphorbien treten neben den überaus kleinen, auf Zusatz von Aether quellenden Kautschukkügelchen noch zahlreiche kleinere stab- oder biskotenförmige Stärkekörnchen auf.

Die Milchsafte führenden Elemente (Milchröhren, Milchsafteschläuche) finden sich bei den Kautschuk und Guttapercha liefernden Pflanzen vorzugsweise in der primären und secundären Rinde, im Marke, seltener im Holze vor; im letzteren Gewebe erfüllt der Milchsafte mitunter auch die Gefässe<sup>4)</sup>. Interessant ist, dass von *Chimani* an der Epidermis der Zweige von *Castilloa elastica* Trichome in grösserer Zahl aufgefunden wurden, welche von Milchsaftekügelchen erfüllt sind<sup>5)</sup>.

Die Milchsäfte unserer Euphorbien coaguliren schon beim Stehen an der atmosphärischen Luft. Setzt man etwas Ammoniak zu und rührt durch, so tritt kein Gerinnen ein. In derselben Weise verhalten sich auch die Milchsäfte der meisten Kautschukbäume; nach *A. Preyer* übt Ammoniak auf den Milchsafte der *Castilloa* keine conservirende Wirkung<sup>6)</sup>. Sowie die Milchsäfte unserer Euphorbien an der Luft ihre Farbe ändern

1) *H. Kiliani*, Ueber den Milchsafte von *Antiaris toxicaria*. Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 438, in Jahresber. f. Agriculturchemie. 1896. p. 313.

2) l. c.

3) *A. Preyer*, Ueber Kautschukbereitung. Tropenpflanzer. III, p. 327.

4) *Oesterle*, Pharmakognostische Studien über Guttapercha. Bern 1893. p. 44 bis 49. — *O. Chimani*, Unters. über Bau u. Anordn. d. Milchröhren. Bot. Centralbl. 1893. Nr. 9—13. — *de Bary*, Vergl. Anatomie der Vegetationsorgane. 1877. p. 447 bis 454.

5) *O. Chimani*, l. c. p. 452.

6) *A. Preyer*, l. c. p. 328.

und gewöhnlich röthlich werden, so scheinen auch die Milchsäfte der Kautschuk- und Guttaperchabäume erst in Berührung mit der Luft jene Färbungen (gelblich, röthlich) anzunehmen, die ihnen im unveränderten Zustande zugeschrieben werden. Der frische Milchsaft von *Hancornia speciosa* besitzt eine blassrosa Färbung in Folge von Beimischung eines in der Rinde vorkommenden Farbstoffes <sup>1)</sup>.

Wenn der Milchsaft der Kautschukbäume sich selbst überlassen bleibt, so scheidet sich an der Oberfläche eine breiige, rahmartige Masse ab, welche durch Auswaschen und Pressen oder Kneten in eine zähe, elastische Substanz (Rohkautschuk) verwandelt werden kann. Die Gerinnung kann beschleunigt werden durch Erwärmen, durch Zusatz einer Säure oder Salzlösung. Die in den Productionsländern angewandten verschiedenen Coagulationsmethoden werden in dem Abschnitte über Gewinnung des Kautschuks erörtert werden. Das Coagulum der Milchsäfte unserer Euphorbien bleibt grösstentheils im Serum suspendirt, lässt sich jedoch auch durch Kneten in eine zähe, in Fäden ausziehbare Masse verwandeln.

## Specielle Betrachtung der Körper der Kautschukgruppe.

### 1) Kautschuk.

Diese in industrieller Beziehung so wichtig gewordene Substanz wurde seit undenklichen Zeiten von mehreren Indianerstämmen Brasiliens und Guayanas dargestellt und zu verschiedenen Zwecken, namentlich zur Verfertigung von Gefässen, Schuhen und Fackeln benutzt <sup>2)</sup>. Auch die Urbewohner Ostindiens scheinen seit alter Zeit den Milchsaft von *Ficus elastica*, einer von den Kautschukbäumen Südamerikas völlig verschiedenen Pflanze, zur Verfertigung von Fackeln und zur Ausdichtung von Körben, die zur Aufbewahrung von Flüssigkeit bestimmt sind, zu verwenden <sup>3)</sup>.

Wie bekannt, war La Condamine der erste, welcher in Europa die Aufmerksamkeit auf diese merkwürdige Substanz lenkte. Er beschrieb im Jahre 1751 in den Schriften der Pariser Akademie die Eigenschaften des südamerikanischen Kautschuks und zwar jener Sorte, welche auch gegenwärtig noch die wichtigste von allen südamerikanischen Kautschuksorten ist und Parakautschuk genannt wird. Sie rührt von

1) O. Warburg, Mangabeirakautschuk. Tropenpflanzer. III, p. 450.

2) Böhmer, l. c. II, p. 370.

3) Roxburgh, Flora indica. III, p. 472 ff.

einem Baume her, der von Aublet als *Hevea guyanensis* beschrieben wurde.

Bis zum Anfange unseres Jahrhunderts wurde der Kautschuk in Europa kaum zu etwas anderem als zum Auswischen von Bleistiftlinien verwendet, eine indess höchst werthvolle Eigenthümlichkeit des Kautschuks, auf die zuerst Maghellan <sup>1)</sup> aufmerksam machte, um derentwillen wohl Hunderte von Centnern dieses Körpers jährlich nach Europa gebracht werden. Vom Anfang des 19. Jahrhunderts an hat sich die Verwendungsweise des Kautschuks ausserordentlich vervielfältigt, und seitdem es gelang, den Hartkautschuk darzustellen und durch Vulkanisiren seine Elasticität innerhalb weiterer Temperaturgrenzen constant zu erhalten, wurde der Kautschuk vielen Klein- und Grossgewerben so nützlich, ja unentbehrlich, dass er wohl gegenwärtig zu den werthvollsten und wichtigsten industriell verwerthbaren Rohstoffen des Pflanzenreiches gehört.

Die Steigerung der Kautschukproduction bei möglichster Schonung der Bäume ist für die Länder, welche diesen Körper in den Handel setzen, von um so grösserer Wichtigkeit, als wohl wenige Rohstoffe existiren, die ihrer Eigenschaften wegen so schwer ersetzlich sind als Kautschuk und die nahe verwandten Körper Guttapercha und Balata.

Der in kurzer Zeit enorm gestiegene Verbrauch an Kautschuk hat die natürliche Folge gehabt, dass man in vielen Ländern der Tropenwelt sich bestrebte, Kautschuk zu produciren. Man trachtete dies auf zwei verschiedenen Wegen zu erreichen: durch Auffindung neuer Kautschukbäume und durch Einbürgerung der bekannten Bäume in anderen Ländern.

Die oben mitgetheilte Zusammenstellung der Kautschuk liefernden Bäume zeigt, wie erfolgreich sich der erstgenannte Weg erwies. Es sind wohl nicht alle dort aufgezählten Kautschukbäume — ihre Zahl beläuft sich auf mehr als achtzig — zur Herstellung des Handelsproductes von Wichtigkeit geworden, aber doch einige darunter, namentlich *Hevea brasiliensis* und *guyanensis*, *Manihot Glaxiovii* in Brasilien, *Castilloa elastica* in Centralamerika, *Urecola elastica* und *Ficus elastica* in Ostindien, *Landolphia madagascariensis* in Madagascar, *Land. Kirkii* in Ostafrika.

Unter den vier zuletzt genannten Pflanzen steht *Ficus elastica* an Bedeutung obenan, nicht nur der Menge und Qualität des daraus gewonnenen Kautschuks wegen, sondern auch aus historischen Gründen. Das Verdienst, den Kautschukfeigenbaum der Industrie dienstbar gemacht zu

1) Böhmer, l. c. II, p. 363. Hier auch Mittheilungen über viele im vorigen Jahrhundert schon gemachte, damals nicht genügend berücksichtigte Vorschläge zur Verwendung des Kautschuks zu chirurgischen Instrumenten, Firnissen u. s. w.

haben, gebührt dem berühmten Erforscher der indischen Flora Roxburgh. In seinem, der indischen Flora gewidmeten, hier oft citirten Werke erzählt er, auf welche Art er zur Entdeckung des indischen Kautschuks kam. Im Jahre 1840 erhielt er von einem Mr. Rich. Smith aus Silhet einen mit Honig gefüllten Korb. Das Flechtwerk desselben war innen mit einer Substanz ausgedichtet, welche in allen ihren Eigenthümlichkeiten mit dem südamerikanischen Kautschuk übereinstimmte. Da Smith in seinem Schreiben an Roxburgh ausdrücklich bemerkte, dass der Korb innen mit dem Saft eines Baumes bestrichen sei, der auf den Bergen nordwärts von Silhet wild wächst, verfolgte Roxburgh die Sache und machte den indischen Kautschukbaum ausfindig den er als *Ficus elastica* beschrieb. Seit dieser Zeit wird der genannte Baum in Indien stark cultivirt.

Die Einbürgerung und Cultur der Kautschukbäume in fremden Ländern lässt man sich schon seit vielen Jahren angelegen sein. Doch lohnen die bisherigen Erfolge nicht die angewandten Bemühungen an Zeit und Geld. Trotzdem fasst man, namentlich in England und Deutschland, diese Frage energisch an und lässt sich durch die Misserfolge nicht abschrecken. Von Seiten dieser Staaten wird mit aller Macht dahin gearbeitet, in den indischen bezw. afrikanischen Colonien fremdländische Kautschukbäume zu cultiviren. In England sind im Jahre 1897 mehrere grosse Gesellschaften zu diesem Zweck gegründet worden, so z. B. die India-Rubber Co. of Mexico mit einem eingezahlten Capital von 406 000 Pfd. Sterl. und 200 000 Pfd. Sterl. Obligationen<sup>1)</sup>. Aber auch in Nordamerika, Frankreich und Centralamerika macht sich das Bestreben geltend, Kautschukpflanzungen anzulegen. Das Verdienst, die erste Anregung auf dem Gebiete der Kautschukcultur gegeben zu haben, gebührt dem botanischen Garten von Kew<sup>2)</sup>. Ueber Veranlassung des Directors jenes Gartens schickte die englische Regierung einen Reisenden, Mr. H. A. Wickham, nach dem Amazonenstrom, um die Samen von *Hevea brasiliensis* zu sammeln. Diesem gelang es auch im Jahre 1876, etwa 70 000 Samen der Pflanze zu erhalten. Die Samen wurden nach Kew gesandt, die daselbst erzielten Keimlinge (es keimten  $3\frac{3}{4}$  Proc., ein immerhin günstiges Resultat, da die Keimkraft der Euphorbiaceen-Samen ihres hohen Oelgehaltes wegen nur von kurzer Dauer ist) wurden nun nach Ceylon (Peradeniya) transportirt und daselbst ausgesetzt. Die Bäumchen zeigten ein üppiges Gedeihen und konnten als völlig eingebürgert betrachtet werden. Im Jahre 1889 wurden die ersten 42 Bäume angezapft

1) Tropenpflanzer. 1898. p. 73.

2) K. Schumann, Die Kautschukpflanzen Ostafrikas. in Engler's Deutsch-Ostafrika. V, p. 440. — Derselbe in Tropenpflanzer. 1898. p. 75 ff. — S. Semler, l. c. im Abschnitt »Die Cultur der Kautschukpflanzen«.

und vollends ausgebeutet. Hierbei belief sich die Gesammtmenge der Milch auf 12 engl. Unzen, d. i. noch kein deutsches Pfund, ein Ertrag, der mit den Kosten der Gewinnung in gar keinem Verhältniss stand.

Nicht besser waren die Resultate, welche man mit *Castilloa elastica* und *Manihot Glaxiovii* in Indien und Afrika erzielte. Die Pflanzen gedeihen wohl in der Cultur ganz gut, entwickelten sich stellenweise sogar sehr üppig, gaben aber eine sehr geringe Ausbeute an Kautschuk. Ja selbst die einheimischen Kautschukpflanzen Indiens: *Ficus elastica*, *Urceola elastica* und *Ur. esculenta* lieferten in der Cultur ein minderwerthiges Product, das die Kosten nicht hereinbrachte<sup>1)</sup>. Trotz dieser Misserfolge lässt man sich nicht abschrecken und bei dem Umstande, dass heute nicht nur von Seite einzelner Personen und privater Gesellschaften, sondern auch von den betheiligten Colonial-Regierungen der gesammten Kautschukfrage (Anpflanzung und Cultur der Kautschukbäume, Zubereitungsweise des Kautschuks) ernste Aufmerksamkeit geschenkt wird, steht zu erwarten, dass in absehbarer Ferne das erwünschte Ziel erreicht wird<sup>2)</sup>.

Die Gewinnung des Kautschuks. Nur wenig Kautschuk wird gesammelt. In den Sumpfböden der südamerikanischen Urwälder findet man, wie von A. v. Humboldt zuerst mitgetheilt wurde, hin und wieder poröse, korkartige, elastische Massen, die durch Erstarrung von freiwillig ausgeflossenem Milchsaft verschiedener Bäume entstanden sind. Man nennt sie Dapicho oder Zapis und verwendet sie wie Kork zum Verschliessen von Gefässen. Diese Kautschuksorte soll auch in den Handel gebracht werden, hat aber eine grössere Bedeutung niemals erlangt. Von dem Zapis abgesehen, wird aller übrige Kautschuk durch künstlichen Anschnitt der Bäume und nachherige entsprechende Behandlung des herausgetretenen Milchsaftes erhalten. Die Art und Weise der Behandlung des Milchsaftes ist in verschiedenen Ländern eine verschiedene; gemeinsam ist allen Zubereitungsmethoden das eine, dass sie, sowie sie heute noch gehandhabt werden, ziemlich primitiv sind, daher in den Productionsländern dargestellte Rohkautschuk neben groben Verunreinigungen noch eine Reihe, die Güte der Handelswaare beeinträchtigender Substanzen: Eiweiss, Wasser, harzartige Stoffe, enthält. Da die Behandlungsweise des Milchsaftes das daraus erhaltene Product zweifellos beeinflusst, so ist es erklärlich, wenn die von den einzelnen Ländern in den Handel gesetzten Kautschuksorten sehr verschiedener Qualität sind und verschiedenen Werth besitzen<sup>3)</sup>. Die Coagulirung der

1) Semler, l. c. p. 748.

2) K. Schumann, Tropenpflanzer. II, p. 75. — O. Warburg, Ebenda. p. 73.

3) v. Höhnel, Ueber die Sorten des Kautschuks und deren Werthbeurtheilung.

kautschukhaltigen Milchsäfte wird bald durch einfaches Stehenlassen an der Luft, bald durch Kochen oder durch Zusatz verschiedener die Gerinnung befördernder chemischer Agentien bewerkstelligt. Das Coagulum enthält reinen Kautschuk und die oben erwähnten fremden Beimengungen. Um ein möglichst reines Product aus frischem Milchsafte zu gewinnen, müsste letzterer in rationeller Weise behandelt werden. In neuester Zeit wurden diesbezügliche Versuche ausgeführt, welche, zum Theil auch im Grossen angewendet, sehr befriedigende Resultate ergaben. So theilt K. Schumann<sup>1)</sup> ihm aus Brasilien, Mexiko und Nicaragua zugekommene Nachrichten mit, denen zufolge es R. H. Biffen gelungen ist, durch Centrifugation der Milchsäfte Kautschuk daraus in kürzester Zeit abzuschneiden. Diese Methode kann mit Vortheil bei allen in Amerika benutzten Kautschukpflanzen in Anwendung gebracht werden. Das auf diese Weise herausgeschlagene Coagulum enthält ausser dem grössten Theil des vorhandenen Kautschuks nur noch die harzartigen Stoffe und etwas Eiweiss. Die groben Verunreinigungen, der grössere Theil des Eiweisses, die Gerbstoffe und Salze bleiben in der Flüssigkeit zurück. Das Coagulum giebt gepresst einen festen, weissen Kautschuk, der an der Luft später braun wird. Um nun die noch immer in bedeutender Menge vorhandenen Reste der schädlichen Beimengungen zu entfernen, schlägt A. Preyer<sup>2)</sup> nach von ihm angestellten zahlreichen Versuchen vor, die centrifugirte Milchcrème in eine wässrige siedende Lösung von Chloralhydrat oder von Ameisensäure zu bringen und einige Minuten zu kochen. Man erhält nach Preyer einen reinweissen Kautschuk, welcher mit kochendem Wasser ausgewaschen, gepresst und getrocknet, an der Luft hell bleibt und der chemischen Analyse zufolge kein Eiweiss und viel weniger harzartige Stoffe enthält als das durch Eintrocknenlassen oder einfaches Coaguliren des Milchsafte hergestellte Product. In wie weit das von Preyer angegebene Verfahren sich praktisch verwerthen lässt, müssen noch weitere im Grossen ausgeführte Versuche lehren.

Die noch heute werthvollste Kautschuksorte ist der Parakautschuk, genannt nach dem brasilianischen Hafen Para, wo fast der gesammte brasilianische Kautschuk zur Verladung auf die Seeschiffe gelangt. Im Jahre 1890 wurden von Para 16,5 Millionen Kilogramm im Werthe von über 100 Millionen Mark exportirt<sup>3)</sup>, im Jahre 1896—97 betrug der Export aus Para 22 290 000 kg<sup>4)</sup>. Der Parakautschuk wird von mehreren Arten der Gattung *Hevea* (*Siphonia*) und *Micrandra* gewonnen; die wichtigste Art ist *Hevea brasiliensis* Müll. Arg. aus der Provinz Para

1) Notizblatt des kgl. bot. Gartens u. Museums in Berlin. II, Nr. 45, p. 200.

2) Tropenpflanzer. III, p. 330.

3) Prinzhorn, Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1891. p. 492.

4) O. Warburg, Parakautschuk. Tropenpflanzer. II, p. 267.

im unteren Amazonasgebiet. Der Kautschukbaum heisst bei den Brasilianern Pao de Seringa, die Kautschuksammler werden Seringeros und die auf Kautschuk ausgebeuteten Waldcomplexe Ciringals genannt (O. Warburg, l. c.). Nach den aus persönlichen Anschauungen gewonnenen Schilderungen von Herb. Smith, R. Stewart Clough, Cross und Mr. H. A. Wickham werden die Bäume in Mannshöhe mittelst Axthieben angeschnitten. Es werden bis 12 theils senkrechte, theils V-förmige oder schräge Einschnitte gemacht; dieselben sollen nur durch die Rinde, nicht durch das Holz gehen; unterhalb des Schnittes wird ein aus gebranntem Lehm oder aus Weissblech gefertigter flacher Becher angebracht. Das Sammeln des Hevea-Milchsaftes<sup>1)</sup> geschieht in der Trockenzeit, d. i. von August bis Februar. Die Abscheidung des Kautschuks aus der Milch erfolgt in verschiedener Weise. Die vorzüglichste, in Para noch heute gebrauchte Methode besteht darin, dass man die Kautschukmilch auf Formen eintrocknen lässt. Früher benutzte man Thonformen, denen die Gestalt von verschiedenen Gebrauchsgegenständen (Schuhen, Flaschen) gegeben war. Jetzt wird meistens in das mit Milchsaft gefüllte Sammelgefäss ein mit Thon bestrichener Spaten (Ruder) eingetaucht und die darauf haftende Milch über einem stark rauchenden Feuer, zu dessen Unterhaltung die Nüsse verschiedener Palmenarten: *Attalea excelsa* (Urukuri), *Maximiliana regia* (Tukuma), *Euterpe edulis* oder die Schalen der Brasilnüsse (*Bertholletia excelsa*) verwendet werden, unter fortwährendem Hin- und Herdrehen getrocknet, so dass die dünne Milchsaftschicht gleichmässig coagulirt<sup>2)</sup>. Ist die Schicht trocken, so wird der Spaten neuerdings eingetaucht und die Operation so lange

1) Der Milchsaft von *Hevea* hat ein specifisches Gewicht von 1,01. Prinzhorn, l. c. p. 192. Der frische Milchsaft besitzt nach Semler (l. c. p. 699) starken Ammoniakgeruch; nach Wickham's Angabe soll dies nicht richtig sein, vielmehr die frische Kautschukmilch sich durch einen angenehmen, süssem Rahm nicht unähnlichen Geschmack und Geruch auszeichnen. O. Warburg, Parakautschuk. Tropicpflanze. II, p. 277.

2) M. Ph. Rousseau beschreibt im Bulletin technologique de la Société des anciens élèves des Arts et Métiers verschiedene neue chemische Coagulationsmethoden, denen zufolge der Milchsaft von *Hevea* mit Lösungen von Schwefelsäure und Phenylsäure gemengt wird. Die handelsübliche Schwefelsäure soll das 53fache ihres Volumens an Milchsaft zum Gerinnen bringen, während die Phenylsäure den Kautschuk aseptisch macht. Die Methode hat den Vortheil, dass sie den Procentsatz des Sernamby bedeutend vermindert, die Arbeit geringer ist und man eigentlich nur feinen Kautschuk erhält. Doch glaubt Rousseau, dass durch die Einwirkung der Säuren der Kautschuk nicht jene Elasticität erlangt, welche die guten, geräucherten Kautschuksorten kennzeichnet, und die Kautschukkörner eine andere Molekulargruppierung erhalten, daher durch diese Methode eine in chemischer und physikalischer Hinsicht verschiedene Qualität erzielt wird. Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters., Hygiene u. Waarenkunde. Wien 1892. p. 449.

wiederholt, bis der »Kautschuk-Bisquit« die gewünschte Dicke und Grösse erreicht hat. Frische Bisquits haben eine Dicke von 10—12 cm, verschmälern sich aber beim Austrocknen um die Hälfte. Beim Coaguliren nimmt der Kautschuk eine gelbliche Färbung an, ist aber noch weich und wasserreich. Der fertige Bisquit (Plancha) wird noch einige Stunden in der Sonne getrocknet, dann auf der einen Seite aufgeschnitten und von dem Holz abgenommen. Gut bereitete Kautschukbrote müssen eine deutliche Schichtung von 1 mm Dicke auf dem Querschnitt zeigen, die in Folge des Räucherns aussen braune bis braunschwarze Färbung muss nach innen heller werden und in etwa 1 cm Tiefe in eine bernsteingelbe Färbung übergehen (O. Warburg, l. c. p. 302).

Der auf die geschilderte Weise gewonnene Kautschuk (Island Rubber) giebt die beste Qualität ab, Para fin genannt. Wird dem ganzen Process weniger Aufmerksamkeit geschenkt, so dass die aufgetragene Milchsaftschicht stellenweise dicker ist und das Eintrocknen ungleichmässig erfolgt, so erhält man eine schwammige, schmutzig weisse Masse, einen minderwerthigen Kautschuk: die zweite Handelssorte: »Para entrefin« oder »Para grossa« bezeichnet. Die in den Gefässen oder am Baume von selbst coagulirten, mit Thon oder Rindenstückchen verunreinigten Massen werden, ohne geräuchert zu werden, zu Klumpen zusammengeballt. Dieselben färben sich durch Einwirkung der Luft aussen meistens schwarz und heissen »Negerköpfe, Negroheads« oder »Sernamby«, die 3. Sorte des Parakautschuks.

In Folge des riesigen Gebrauchs von Kautschuk sind die Kautschuksammler heute schon gezwungen, höher gelegene Ufergegenden des Amazonenstroms sowie dessen entlegenerer Nebenflüsse aufzusuchen. Der Kautschuk wird hier in ähnlicher Weise, vielleicht etwas primitiver gewonnen, bildet kleinere härtere Brote als der eigentliche Parakautschuk und führt als Handelsbezeichnung den Namen Upriver, auch Manaogummi von der Stadt Manaus am Einflusse des Rio negro in den Amazonenstrom, dem zweiten Hauptemporium für Parakautschuk. Manaus theiligt sich heute mit  $\frac{1}{3}$  des gesammten Exports.

Von verschiedenen *Hevea*-Arten stammt wahrscheinlich auch das sogenannte Virgin Sheet (jungfräulicher Kautschuk) oder Para blanc. Diese weiss gefärbte Kautschuksorte kommt von der Provinz Mattogrosso, südlich von Para, wird nicht durch Räuchern, sondern durch Behandlung des Milchsaftes mit Alaunlösung und Auspressen der erhaltenen Stücke gewonnen. Eine andere gleichfalls weisse, in negerkopffartigen Stücken auftretende Kautschukart des Amazonengebietes wird Cameta genannt<sup>1)</sup>.

1) R. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. 1899. p. 12.

Brasilien ist noch die Heimath zweier wichtiger Kautschuk liefernder Bäume, nämlich *Manihot Glaxiovii* Müll. Arg., von welcher der Ceara- oder Pernambucokautschuk stammt, und *Hancornia speciosa* Gom., die den Bahia- oder Mangabeira-Gummi liefert. *Manihot Glaxiovii* ist in der Provinz Ceara (mittleres Brasilien, südlich vom Amazonasgebiet) zu Hause, wird daselbst Manicoba genannt. Die Kautschukgewinnung ist eine sehr einfache. Die äussere Lage der Rinde wird in 4–5 Fuss Höhe vom Stamme entfernt und die in gewundenen Strömen herausfliessende Milch am Stamme trocknen gelassen (etwas Milch gelangt wohl auch bis zum Boden). Dann werden nach einigen Tagen die Kautschukstränge vom Stamme abgezogen und entweder zu Kugeln zusammengerollt oder in losen Massen in Säcke gepackt. Die im Handel unter dem Namen Ceara Scraps vorkommenden zusammengeklebten Massen, die meist mit Rindenresten verunreinigt sind, erreichen mitunter ein Gewicht von 150 kg, zeichnen sich durch eine helle, bernsteingelbe Färbung, bröckeliges Aussehen und starken, unangenehmen Geruch aus. Im Jahre 1890 betrug der Export von Ceara-Kautschuk 300 000 kg <sup>1)</sup>. — Neuerer Zeit versuchte man, den Ceara-Kautschuk auch zu räuchern; dieses Product kam in den Handel unter der Bezeichnung Manicoba, hat sich jedoch nicht bewährt <sup>2)</sup>. *Manihot* wurde auch auf Ceylon in Plantagen sowie auf Java cultivirt, allerdings mit geringem Erfolge. Auch in West- und Ostafrika suchte man die Pflanze einzubürgern; insbesondere sollen die klimatischen Verhältnisse Ostafrikas für die Pflanze sehr günstig sein, so dass man sich bei fortgesetzten Versuchen die besten Erfolge verspricht <sup>3)</sup>.

*Hancornia speciosa* wächst vorzugsweise in den brasilianischen Provinzen Bahia und Pernambuco und wird daselbst der wohlschmeckenden Früchte wegen als Obstbaum geschätzt. Der Kautschuk von diesem Baum — Mangabeira-Kautschuk — war früher am Markt nicht besonders beliebt, soll aber in neuester Zeit in Folge der Anwendung verbesserter Methoden der Gewinnung grosser Werthschätzung sich erfreuen, so dass er heute im Preise selbst gutem Parakautschuk nicht nachsteht <sup>4)</sup>. Der blassrosa gefärbte Milchsaft der *Hancornia* wird durch Zusatz von Alaun <sup>5)</sup> oder durch Kochen <sup>6)</sup> gerinnen gemacht, der

1) Prinzhorn, l. c. p. 194.

2) Henriques, l. c. p. 42.

3) O. Warburg, Cearakautschuk. Tropenpflanzer. III (1899), p. 53.

4) K. Schumann, Notizblatt des kgl. bot. Gartens u. Museums in Berlin. 1898. p. 201.

5) Prinzhorn, l. c. p. 194. — O. Warburg, Mangabeirakautschuk. Tropenpflanzer. III, p. 150.

6) K. Schumann, Die Kautschukpflanzen Ostafrikas. l. c. p. 436.

Kautschuk dann mit den Händen gepresst, an Stöcken mehrere Tage lang an der Sonne getrocknet und in den Handel in Form ziemlich grosser, aussen braunrother, innen hellrosa gefärbter Kuchen von süslichem Geruch gebracht. Im Innern besitzen diese Kuchen viele Löcher mit alauhaltiger Flüssigkeit und enthalten ziemlich viel Harz. In den letzten Jahren werden auch flache Platten, sogenannte Rio und Santos sheets, erzeugt, welche wasser- und harzärmer, daher geschätzter sind (Henriques, l. c.). Der Export von dieser Kautschuksorte betrug im Jahre 1889 etwa 134 000 kg (O. Warburg, l. c.).

Für Mexico, Centralamerika, Venezuela, Ecuador, Peru ist die wichtigste Kautschukpflanze *Castilloa elastica* Cerv. (Ulé-Baum). Der Castilloa-Kautschuk gelangt in den Handel unter dem Namen West Indian sheets und scraps, Columbia-Carthagena-Kautschuk, Guayaquil strips. Die Provenienz des echten peruanischen Kautschuks, die Cuncho, von *Castilloa*, wird von mehreren Seiten bezweifelt<sup>1)</sup>.

Die Gewinnungsweise ist nach Ländern sehr verschieden. Gemeinsam ist allen Gewinnungsweisen das eine, dass die Bäume in Folge des barbarischen Verfahrens, womit sie von den Kautschuksammlern (Huleros in Nicaragua, Cautscheros in Peru genannt) behandelt werden, zu Grunde gehen, so dass die *Castilloa elastica* gewiss gänzlich verschwinden würde, wenn nicht die versuchte Einbürgerung in anderen Ländern, das Anlegen von künstlichen Kautschukpflanzungen in den Heimathländern und strenge Maassregeln der amerikanischen Regierungen die Existenz der Art sicherten. Die Stämme werden durch tiefgehende Ring- oder Spiralschnitte verwundet, ja in Panama sogar, nachdem sie am Grunde mit einem Ringcanal angezapft worden waren, einfach gefällt, um dann mittelst tiefer Einschnitte weiter ausgebeutet zu werden. Die ausfliessende Milch wird entweder in Töpfen (Mexiko) oder in eisernen Eimern (Nicaragua) oder in mit Blättern ausgekleideten Erdlöchern (Nicaragua, Panama, Peru) gesammelt und darin auf verschiedene Weise die Coagulation herbeigeführt. In Mexiko wird zu diesem Zwecke eine Kochsalzlösung oder eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron dem Milchsafte hinzugefügt und die ganze Masse mit einem Stocke von Zeit zu Zeit umgerührt; nach 24—36 Stunden lässt man das Wasser ablaufen und wiederholt diese Procedur, bis der Kautschuk eine weisse Farbe erhalten hat. Die Entfernung des überschüssigen Wassers überlässt man dann einfach der Verdunstung. — In Panama wurde der in Erdlöchern aufgefangene Milchsafte entweder durch zweiwöchentliches Stehenlassen oder durch eine Hand voll *Ipomaea*-Blätter (*Ipomaea bona nox* L.) und Umrühren zum Gerinnen gebracht: Panama erzeugt übrigens heute keinen

1) R. Henriques, l. c. p. 13.

Kautschuk, da durch den Raubbau die *Castilloa* vollständig vernichtet ist. In einigen Gegenden wird Seifenlösung als Zusatz verwendet, in Britisch-Honduras wird ein durch Auskochen in Wasser erhaltener und filtrirter Extract aus den Blättern und Stengeln der genannten *Ipomaea* zu dem Milchsaft gethan und durch starkes Umrühren letzterer coagulirt. Die auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Kautschukmassen werden abfiltrirt, zu Kuchen geknetet und durch Druck von dem überschüssigen Wasser befreit. In Nicaragua, dem wichtigsten Kautschukland Centralamerikas, wird entweder der in Erdgruben gesammelte Milchsaft mit einem Aufguss von Lianen oder *Convolvulus* coagulirt und die Entfernung des Wassers einfach der Verdunstung überlassen und aus dem ausgeschiedenen Kautschuk Ballen geformt, oder der in eisernen Eimern aufgefangene Milchsaft zunächst durch ein Sieb filtrirt und durch den verdünnten Saft verschiedener Pflanzen (Achete und Coasso genannt, erstere ist nach Dr. Seemann die *Ipomaea bona nox*) zum Gerinnen gebracht, schliesslich der Kautschuk unter hölzernen oder eisernen Rollen zu sogenannten »tortillas« gepresst. Ist keine coagulirende Substanz zur Hand, so wird der mit Wasser verdünnte Milchsaft durch 12 Stunden stehen gelassen, wobei er coagulirt, der vom Wasser befreite Kautschuk in Fässern durch 14 Tage getrocknet und der Rest des Wassers durch Auspressen entfernt. Zuweilen giesst man die Milch auf den hierzu präparirten Erdboden und lässt sie hier verdunsten. Die so erhaltenen Platten oder Streifen heissen torta, tortillas oder meros. Wenn der Kautschuk in eisernen Trügen eingetrocknet wurde, so wird er zu Kugeln, »cabezza«, eingerollt (O. Warburg, Castilloakautschuk l. c. 1898 p. 343). Die Kautschukproduction Centralamerikas nimmt constant ab. Der Kautschukexport von da betrug im Jahre 1885 noch 4 159 000 kg, im Jahre 1893 nur mehr 657 000 kg<sup>1)</sup>.

In einigen Gegenden Südamerikas und Centralamerikas wird der Castilloakautschuk nach der brasilianischen Methode durch Räuchern gewonnen. Das ist der Fall bei dem Cartagenakautschuk von Neu-Granada<sup>2)</sup>, bei dem Kautschuk von Columbien<sup>3)</sup> und bei den schlechten, schwarzen Sorten des Kautschuks von Guatemala<sup>4)</sup>.

Die vorzüglichsten Kautschukpflanzen des tropischen Asiens sind: *Ficus elastica*, *Urceola elastica* und mehrere *Willoughbya*-Arten. Die Hauptmasse des Assam-, Penang-, Singapore- und Javakautschuks stammt

1) O. Warburg, Castilloakautschuk. l. c. p. 346.

2) Semler, l. c. 4. Aufl. p. 597.

3) Winkelmann, Kautschuk und Guttapercha. Sammlung wissensch. Vortr. von Virchow und Holtzendorff. Heft 235, p. 44. — Ber. des deutsch. General-Consulats in Bogota im Preussischen Handelsarchiv. 1874.

4) Semler, l. c. 4. Aufl. p. 600.

von erstgenannter Pflanze, während *Urceola* und *Willoughbya*-Arten den Borneokautschuk liefern. Kleinere Mengen, der sog. Palaykautschuk, werden von *Cryptostegia grandiflora* gewonnen. *Ficus elastica*, in Java und Südsumatra »Karet«, im mittleren Sumatra »Kadjai«, in Bengalen »Kusuir« genannt, wird an allen Theilen angezapft. Der von den unteren Stammportionen ausfliessende Milchsaft wird in Erdlöchern oder in grossen, trichterförmig gedrehten Blättern aufgefangen, dann durch kochendes Wasser zum Gerinnen gebracht und so lange umgerührt, bis er so fest geworden ist, dass er in Körben transportirt werden kann. Die geronnene Masse wird dann gepresst, noch einmal ausgekocht und an der Sonne getrocknet. Auf diese Weise werden grosse unregelmässige Klumpen hergestellt (Semler, l. c.). In Tjikandivedik auf Java wird der Saft auf Blechplatten aufgefangen und, sobald die geronnene Masse fleischfarben geworden ist, zu faustgrossen Stücken geknetet. Nach Entfernung der anhaftenden Rindentheile werden die Stücke auf Stellagen aus Eisengaze im Schatten bei Luftzutritt getrocknet<sup>1)</sup>. An den oberen Schnittstellen lässt man heute allgemein den Milchsaft eintrocknen, was 1—2 Tage dauert. Die mit verschiedenen, zufällig hineingerathenen oder von den Arbeitern absichtlich beigemengten Verunreinigungen versehenen Kautschukkrusten werden zu kleinen Bällen zusammengerollt oder in Fäden oder Streifen vom Baume abgezogen, auch auf Thonteller aufgestrichen<sup>2)</sup>. — Die Erfahrung lehrte, dass alte *Ficus*-Bäume eine reichlichere Ausbeute als junge geben, dass die Menge des Milchsaftes gegen den Gipfel zunimmt und ferner, dass die von höheren Stammportionen herrührende Milch haltbarer ist als die von den unteren Theilen gewonnene. Der Kautschukgehalt des Milchsaftes wechselt mit der Jahreszeit; in den Monaten Februar bis April und im August ist er am höchsten, er beträgt da etwa 30 Proc., in anderen Monaten sinkt er bis auf 10 Proc.<sup>3)</sup> — Die beste Sorte des indischen Kautschuks, der Assamkautschuk, ist glänzend und hat eine röthliche Farbe von fleckigem Aussehen; der Javakautschuk ist dunkler und hat zuweilen röthliche Streifen (Semler, l. c. p. 714). Aller *Ficus*kautschuk wird leicht klebrig und nach einiger Zeit dunkler.

Bezüglich des Borneokautschuks hat man früher angenommen, dass derselbe von *Urceola elastica*, einem kletternden Strauche Borneos, stammt; nach neueren Forschungen hat es sich herausgestellt, dass es vorzugsweise *Willoughbya*-Arten sind, welche diese Kautschuksorte liefern<sup>4)</sup>. Die Zweige der betreffenden Kautschukbäume werden in Stücke

1) O. Warburg, *Ficus*kautschuk. *Tropenpflanzer*. III, p. 435.

2) Tschirch, *Indische Nutzpflanzen*. 1892. p. 499. — O. Warburg, l. c. III, p. 434.

3) Roxburgh, l. c. III, p. 542 ff. — O. Warburg, l. c. III, p. 435.

4) O. Warburg, l. c. III, p. 428.

zerschnitten und an einem Ende ins Feuer gehalten; am anderen Ende fliesst der Milchsaft aus, dessen Gerinnung durch Kochen mit Salz- oder Kalkwasser beschleunigt wird. Der Borneokautschuk kommt in den Handel in Form von Ballen oder formlosen Massen, die schmutzig weissgrau, im Innern lichter gefärbt, sehr porös und schwammig sind; die Poren sind mit Salzwasser gefüllt<sup>1)</sup>. Kautschukstücke (Platten), welche aussen dicht, innen porös sind und viel Flüssigkeit enthalten (18—26 Proc. Wasser), nennt man im Handel Kautschukspeck oder Speckgummi. — Das indische Festland exportirt jährlich bis 500 000 kg Kautschuk, wovon auf Assam 350 000 kg entfallen (Semler, l. c.).

Die Kautschukproduction Afrikas nimmt heute den zweiten Rang ein; Asien und Centralamerika wurden in diesem Productionszweige von Afrika überflügelt. Fraglich ist jedoch, ob Afrika diesen Rang in der Zukunft wird behaupten können, da in Folge der irrationalen Ausbeutungsmethode die Kautschukwälder nicht nur bedeutend gelichtet, sondern sogar zum grossen Theil ganz zerstört werden. Wenn auch der Kautschukexport des gesammten Afrika im Jahre 1897 noch 11935 000 kg betrug, so macht sich doch in den meisten Gegenden Afrikas eine Abnahme der Production bemerkbar (O. Warburg, l. c. III, p. 317). Nur der Kongostaat macht eine Ausnahme; hier stieg der Kautschukexport in den Jahren 1895, 1896 und 1897 von 576 000 kg über 1195 000 auf 1662 000 kg (O. Warburg). Die Zahl der Kautschukpflanzen ist eine sehr grosse; am wichtigsten sind noch immer die verschiedenen Arten der Gattung *Landolphia*; auch Arten von *Ficus*, *Kikxia*, *Tabernaemontana*, *Mascarenhasia*, *Carpodinus*, *Clitandra* und *Euphorbia* werden als Kautschuklieferanten Afrikas angegeben.

Bei der Gewinnung des Milchsaftes aus den kautschukliefernden *Landolphien* werden die Bäume stets vernichtet. Nach einer von Holst<sup>2)</sup> auf eigene Beobachtung gegründeten Schilderung werden in Ostafrika von den Eingeborenen 2—3 m lange Stücke der Kautschukliane (*Landolphia*) abgeschlagen, diese über zwei in dem Boden befestigte Paare von Gabelhölzern gelegt und an dem einen Ende ein aus der ausgehöhlten Frucht des Affenbrodbaumes (*Mbuju*) gefertigtes Gefäss angehängt, in welches die Milch abfliesst. Aus den Sammelgefässen wird der Milchsaft in flache, eiserne Kessel gebracht, daselbst über mässigem Kohlenfeuer durch längere Zeit gekocht und mit einem hölzernen Löffel umgerührt, wobei er gerinnt und der coagulirte Kautschuk sich absetzt. Die geronnene Masse ist anfangs milchweiss, später rothbraun. Auf den Markt

1) Semler, l. c. p. 745. — Tschirch, l. c. p. 204.

2) Deutsche Colonialzeitung. 1894. p. 81; in K. Schumann, »Die Kautschukpflanzen Ostafrikas«, p. 436.

Ostafrikas gelangt eine Kautschuksorte, welche man »unreifen Mossambik« nennt; nach K. Schumann<sup>1)</sup> wird sie gleichfalls durch Auskochen, und zwar der Wurzelrinde von *Landolphia Kirkii* gewonnen. Dieser Kautschuk enthält stets beträchtliche Mengen von Rindengewebe und ziemlich viel Wasser. Aus dem nördlichen Ostafrika kommen auch die sog. »Mombas«, eine Kautschuksorte, welche aus grossen, zusammengebackenen Klumpen, die sehr dicht und structurlos sind, besteht<sup>2)</sup>. — Die Coagulation des Milchsaftes wird in einzelnen Gegenden Ost- und Westafrikas durch einfaches Verdunsten bewerkstelligt. Die hierbei angewandte Methode ist eine sehr primitive: Ist der Milchsaft dickflüssig, so wird er von dem Kautschuksammler mit dem Finger auf ein dünnes, fingerförmiges Stückchen (Portugiesisch-Ostafrika) oder auf einen kleinen, ballförmigen Kautschukkern geschmiert (Deutsch-Ostafrika). Ist aber der Milchsaft dünnflüssig, so benetzen die Sammler damit Finger und Handflächen und schmieren die nun dickflüssigere Milch auf Arme, Beine und Brust, wo sie vollends erstarrt und in dünnen Streifen abgezogen wird. Diese Streifen werden dann entweder um die kleinen, fingerlangen Stäbchen gewickelt (sog. Spindeln, spindles) oder sie werden wie ein Knäuel Garn ohne festen Kern aufgerollt (sog. Bälle, balls). In Westafrika schneidet man die Streifen auch in quadratische und unregelmässige Stücke (sog. thimbles<sup>3)</sup>). Häufig werden zur Coagulirung verschiedene, die Gerinnung befördernde Substanzen benutzt. In Casamanca (Senegambien) und Sierra Leone nimmt man zu diesem Zwecke Meerwasser, in Bissao den sauren Fruchtsaft der Kautschukliane selbst, womit der aus dem angeschlagenen Stamme herausfliessende Milchsaft sofort bespritzt wird. In Ostafrika verwendet man Citronensaft, wie aus den wiederholt im Kautschuk aufgefundenen Citronenkernen geschlossen werden kann<sup>4)</sup>. Im Kongogebiet wird der kautschukhaltige Milchsaft mit dem Saft der daselbst weit verbreiteten Bossanga-Pflanze (einer krautigen Zingiberacee aus der Gattung *Costus*) versetzt; einige Tropfen des Saftes genügen, um eine sofortige Coagulirung hervorzurufen. Ist die Bossanga-Pflanze nicht zur Hand, so wird im Kongostaat noch eine andere Methode empfohlen, der zufolge die Abscheidung des Kautschuks durch Wasser bewirkt wird, das in vierfacher Menge dem Milchsaft hinzugefügt wird. Die Kautschuksubstanzen sammeln sich als dicker Rahm an der Oberfläche<sup>5)</sup>.

1) Die Kautschukpflanzen Ostafrikas. p. 437.

2) K. Schumann, l. c. p. 438.

3) K. Schumann, l. c. p. 436.

4) O. Warburg, l. c. III. p. 345. — K. Schumann, l. c. p. 438.

5) O. Warburg, l. c. III, p. 346.

In Madagascar ist die wichtigste kautschukliefernde Pflanze *Landolphia madagascariensis* (*Vahea*). Weiter werden als Kautschukpflanzen dieses Gebietes ein von den Einheimischen »Hazondrano« genannter Baum, der zur Gattung *Tabernæmontana* gehören soll<sup>1)</sup>, und aus dem Südwesten der Insel eine fast blattlose Euphorbiacee (einheimischer Name: »Intisy«) mit knolliger Wurzel bezeichnet<sup>2)</sup>, welche beide einen guten, brauchbaren Kautschuk geben. Der Milchsaft der in Madagascar vorkommenden buschförmigen Landolphien wird durch Zusatz von Salz oder einer Säure (Schwefelsäure) zum Gerinnen gebracht. Der Kautschuk von Madagascar zählt zu den besten Sorten, er zeichnet sich durch besondere Reinheit aus. Der Export im Jahre 1896 betrug 536783 kg<sup>3)</sup>.

Afrikanischer Abkunft sind auch die sog. »Flakes« (Flakgummi), die geringste Kautschuksorte, welche zur Hälfte aus Harz besteht<sup>4)</sup>.

Hier sei auch noch des von O. Zürcher angegebenen Verfahrens, aus den Bananenfrüchten (*Musa sapientum* und *M. paradisiaca*) Kautschuk zu gewinnen, Erwähnung gethan. Die Früchte werden an den Enden angeschnitten und, nachdem die Hauptmenge des Saftes freiwillig ausgeflossen ist, der Rest desselben durch Centrifugiren oder Auslaugen mittels eines Lösungsmittels, wie Terpentinöl, gewonnen. Beim Centrifugiren scheidet sich der Kautschuk ohne weiteres in Form eines weissen Rahms ab, der erstarrt in seinen Eigenschaften mit dem aus anderen Pflanzen dargestellten Kautschuk übereinstimmt<sup>5)</sup>.

Physikalische Eigenschaften. Die Färbung des käuflichen Kautschuks ist eine verschiedene. Die südamerikanischen, im Rauch getrockneten Sorten zeigen eine bräunliche, oft bis ins Schwarze gehende Farbe, die von dem zum Auswischen der Bleistiftlinien dienenden Gummi elasticum her bekannt ist. Der Kautschuk von Madagascar, Nubien und Angola hat häufig eine bläuliche Farbe; von den drei genannten Ländern gelangen auch gelbliche und bräunliche Sorten in den Handel. Der indische Kautschuk ist weiss, gelblich oder röthlich von fleckigem Aussehen. Borneokautschuk ist aussen schmutzig weissgrau, innen weisslich oder röthlich. Der rothe Kautschuk von China ist ein durch Eintrocknung eines trocknenden Oels und Zusatz fester Substanzen hergestelltes Kunstproduct. Der unter Luftabschluss durch Fällung aus Lösungen durch Wasser gewonnene Kautschuk ist rein weiss; durch Einwirkung des Sauerstoffs oder anderer oxydirender Agentien färbt er sich zunächst an der Oberfläche dunkel, im Innern bleibt er noch lange Zeit hell.

1) Jumelle, l. c. p. 409. — O. Warburg, l. c. III, p. 309.

2) Jumelle, l. c. p. 407. — O. Warburg, l. c. III, p. 310.

3) Jumelle, l. c. p. 446.

4) Prinzhorn, l. c. p. 495.

5) O. Zürcher, D. R. P. 401325, 1896; in Chemische Revue. VI, p. 53.

Vorzugsweise sind es die im Milchsaft und auch im Rohkautschuk vorkommenden harzartigen Körper, deren Oxydationsproducte die Färbung erzeugen<sup>1)</sup>. Auch der Wassergehalt beeinflusst die Färbung; je mehr Wasser der Kautschuk enthält, desto heller und undurchsichtiger ist er. Bei geringem Wassergehalt ist das Product dunkler, an den Kanten durchscheinend, in dünnen Schichten durchsichtig (Preyer, l. c.). Der geräucherte Kautschuk ist auf frischer Schnittfläche fettglänzend, der ungeräucherte hat stets ein beinahe mattes, glanzloses Aussehen. — Guter Kautschuk soll nicht klebrig oder brüchig, sondern fest, zähe und homogen sein. — Der Geruch des Kautschuks ist wohl nicht stark, aber charakteristisch und nicht leicht mit einem anderen, bekannten Geruch vergleichbar. Geschmack ist weder an geräucherten noch ungeräucherten Sorten wahrzunehmen. — Die Dichte des Kautschuks beträgt nach Faraday 0,92; man hat jedoch auch schon eine Dichte von 0,96 beobachtet<sup>2)</sup>, und bei der ausserordentlichen Schwierigkeit, die Luft aus diesem Körper völlig zu vertreiben, dürfte selbst letztere Zahl noch zu niedrig sein. — Bis auf 0° abgekühlt, behält Kautschuk seine Elasticität. Einige Grade unter Null wird er unelastisch und hart, erhält jedoch seine Elasticität bei gewöhnlicher Temperatur wieder. — Wie Faraday zuerst fand, ist Kautschuk ein Nichtleiter der Electricität und wird durch Reiben elektrisch. — Die Angabe, dass Kautschuk für Wasser und Gase undurchdringlich sei, ist unrichtig. Payen, welcher zahlreiche physikalische und chemische Untersuchungen über Kautschuk anstellte<sup>3)</sup>, hat gezeigt, dass dünne Abschnitte hiervon, einen Monat unter Wasser aufbewahrt, von letzterem bis 26 Proc. aufnehmen. Nach den Untersuchungen von Graham<sup>4)</sup> durchdringen verschiedene Gase dünne Kautschukmembranen mit verschiedener Geschwindigkeit. Besonders stark ist das Absorptionsvermögen des Kautschuks für Acetylen und andere im Leuchtgase enthaltene schwere Kohlenwasserstoffe, wodurch eine Abschwächung der Leuchtkraft des durch Kautschukröhren geleiteten Gases verursacht wird<sup>5)</sup>. — In Wasser ist der Kautschuk völlig unlöslich. Alkohol bringt ihn zur Aufquellung. Auch Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzin, welche mit dem Kautschuk anscheinend ganz homogene Flüssigkeiten bilden, dürften nicht, wie oft angegeben wird, als eigentliche Lösungsmittel des Kautschuks zu betrachten sein. Payen's Untersuchungen haben es vielmehr wahrscheinlich gemacht, dass die

1) A. Preyer, l. c. III, p. 328.

2) Gerhardt, Org. Chemie. IV, p. 430.

3) Compt. rend. XXXIV, p. 2 ff. und p. 453 ff.

4) Jahresber. d. Chemie. 1866. p. 43.

5) Zulkowski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. V, p. 759; in Muspratt, Encyclopädisches Handbuch d. techn. Chemie. 1893. p. 4074.

genannten Flüssigkeiten diesen Körper ausserordentlich auftreiben und fein zertheilen und nur theilweise auflösen. Von gelbem, nicht geräuchertem Kautschuk löst wasserfreier Aether 66 Proc. auf. Chemisch reines Terpentinöl bringt 49 Proc. in Lösung. Die grösste Menge von Kautschuk löst sich nach Payen in einem Gemenge von 6—8 Theilen absolutem Alkohol und 100 Theilen Schwefelkohlenstoff. Kautschuk von *Ficus elastica* oder *Urceola elastica* ist nach Roxburgh in Cajeputöl löslich. Nach den Untersuchungen von Heeren<sup>1)</sup> und E. Hanausek<sup>2)</sup> sind die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Kautschuksorten in einem und demselben Lösungsmittel sehr verschieden. — Auf 120° C. erhitzt, wird Kautschuk klebrig; bei 180° C. fängt er an zu schmelzen und wird nach dem Erkalten erst nach vielen Jahren wieder fest; bei 200—300° C. erhält er Oelconsistenz und färbt sich dunkelbraun<sup>3)</sup>.

Mikroskopisches Verhalten. Nach Faraday ist der Kautschuk structurlos, von organischer Structur ist am Kautschuk nicht das Mindeste wahrzunehmen. Dennoch ist er nicht eine durch und durch gleichartige Masse wie etwa das arabische Gummi. Payen hat ihm ein unregelmässiges, netzförmiges Gefüge zugeschrieben, hervorgerufen durch unregelmässig vertheilte und unregelmässig gestaltete Poren. — Wiesner<sup>4)</sup> hat viele Kautschuksorten im Mikroskope untersucht, von denen manche ein höchst unregelmässiges, netzförmiges Gefüge erkennen liessen; doch hat dieser Forscher auch Sorten gefunden, die selbst bei 1000facher linearer Vergrösserung keine Spur von Hohlräumen zeigten, sondern aus grossen, unregelmässigen, runzeligen Blättern zusammengesetzt zu sein scheinen. In den Kautschuk eingelagert finden sich verschieden grosse und verschieden lichtbrechende Körper. In einigen Sorten fand Wiesner deutliche, wenn auch ziemlich stark gequollene Stärkekörnchen. In der geräucherten Sorte kommen überaus kleine theils durchsichtige, stark lichtbrechende, theils undurchsichtig erscheinende Körnchen vor. Die Grundsubstanz erscheint licht bräunlich gefärbt. Durch Quellungsmittel verkleinern sich die Poren der Substanz und glätten sich die Runzeln aus. — Alle von Wiesner untersuchten Kautschuksorten erschienen zwischen den Nikols des Polarisationsmikroskops in ausgezeichneten prismatischen Farben. Trockene Stücke zeigen die Erscheinung nicht so deutlich wie unter Oel befindliche. Am schärfsten treten die Polarisationsfarben hervor, wenn man ein dünnes Kautschukplättchen zwischen zwei Objectplatten stark zusammenpresst. Der Charakter der Doppelbrechung des gepressten Kautschuks wurde von

1) Polytechnisches Journal. CCXXI, p. 391.

2) Jahresber. d. chem. Technol. 1885, p. 4443.

3) Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata. 1899, p. 98.

4) 4. Aufl. dieses Buches, p. 164 f.

Dr. Hinterlechner (im mineralogischen Institute der technischen Hochschule in Brünn) bestimmt. Dünne Kautschukschnitte zeigten im convergent polarisirten Lichte während der Pressung und auch noch einige Tage nachher das Bild, wie es eine Platte liefert, welche aus einem optisch zweiaxigen Körper (Aragonitkrystall, Glimmerblättchen) so geschnitten ist, dass die Schnittfläche zur Halbierungslinie des spitzen Winkels der optischen Axen senkrecht ist. Mit der Viertelundulations-Glimmerplatte wurde weiter von Hinterlechner der Charakter der Doppelbrechung eines gepressten Kautschukschnittes als positiv bestimmt <sup>1)</sup>.

Chemisches Verhalten. Nach Payen's Untersuchungen besteht der Kautschuk der Hauptmasse nach aus einem in den Lösungsmitteln der Harze leicht löslichen, dehnbaren, klebenden, und einem hierin wenig oder nicht löslichen, elastischen Körper. Ferner enthält Kautschuk nach demselben Forscher noch kleine Mengen von Eiweisssubstanzen, Fett, ätherisches Oel, Farbstoff und Wasser. Nach Cloëz und Girard <sup>2)</sup> sind darin schwefel-, phosphor- und chlorhaltige Körper, welche bei der trockenen Destillation mitgehen, vorhanden <sup>3)</sup>. Der von fremden Bestandtheilen gereinigte Kautschuk hat nach Payen und Faraday die Zusammensetzung  $C_4H_7$ , nach Soubeiran  $C_6H_{10}$ , nach Williams  $C_5H_8$  <sup>4)</sup>, wäre demnach ein sauerstofffreier Körper, während die Untersuchungen von Henriques es wahrscheinlich machen, dass im Kautschuk (es wurde Parakautschuk untersucht) neben der sauerstofffreien Grundsubstanz noch eine sauerstoffhaltige enthalten ist, deren Trennung allerdings noch nicht gelungen ist <sup>5)</sup>. An der Luft verändert sich der Kautschuk, seine oberste Schicht verliert ihre Elasticität und nimmt einen etwas spröderen Charakter an. Nach Spiller <sup>6)</sup> nimmt Kautschuk, in Naphtha gelöst und auf Baumwollenzeug aufgestrichen der Luft exponirt, Sauerstoff auf und verwandelt sich in einen harzartigen Körper, der in Benzol löslich ist. Die Zerstörung des Kautschuks

1) S. oben p. 56, wo die Verhältnisse der Doppelbrechung der Gummiarten geschildert sind. Ueber die Vertheilung der Spannungen im gepressten Kautschuk s. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. XII, p. 388. — Derselbe, Molekularphysik. 1888. I, p. 54.

2) Compt. rend. L, p. 874.

3) In manchen Kautschuksorten wurden von Aimé Girard noch einzelne charakteristische Stoffe aufgefunden, so: Dambonit  $C_8H_{16}O_6$  im Kautschuk von Gabun; Bornesit  $C_7H_{14}O_6$  im Borneokautschuk; Matezit  $C_{10}H_{20}O_9$  im Kautschuk von Madagaskar. Jahresber. d. Chem. 1868. p. 774; 1874. p. 800; 1873. p. 833 (aus Muspratt's Techn. Chemie. 4. Aufl. III (1894), p. 4066).

4) Husemann, Pflanzenstoffe. 2. Aufl. 1882. p. 511.

5) R. Henriques, Der Kautschuk und seine Quellen. 1899. p. 27.

6) Chem. Centrabl. 1865. p. 495.

wird durch Bestreichen mit Oel, namentlich mit Oliven- und Palmöl, befördert. Die aus Kautschuk dargestellten sogenannten Kautschukharze sind im Gegensatz zur eigentlichen Kautschuksubstanz in Alkohol löslich, sauerstoffhaltig und stammen nur zum Theil aus dem Milchsaft. Nach Henriques gelangen sie mit dem übrigen Zellsafte der Kautschukpflanzen, der bei weitgehender Verwundung dem Milchsaft sich beimischt, in das Product, theils entstammen sie fremden Pflanzen und sind dann mit oder ohne Absicht der Kautschukmilch beigemischt worden, oder sie sind als Zersetzungsproducte der Kautschuksubstanz selbst zu betrachten<sup>1)</sup>. Spiller giebt die Zusammensetzung des Kautschukharzes an: 78,25 Proc. C, 10,35 Proc. H, 11,40 Proc. O. Der Harzgehalt verschiedener Kautschuksorten ist ein sehr verschiedener; er schwankt zwischen 4—3 Proc. bei den besseren amerikanischen Sorten (Para, Ceara) und 11—40 Proc. bei den schlechteren, z. B. gewissen afrikanischen Sorten (Flakes).

Bei der trockenen Destillation giebt Kautschuk: Kohlensäure, Kohlenoxyd, ein flüssiges Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl, Kautschucin, ein vorzügliches Lösungsmittel für Kautschuk) — unter denen das von Himly<sup>2)</sup> aufgefundene Kautschin  $C_{10}H_{16}$ , das von Bouchardart<sup>3)</sup> nachgewiesene brenzlich riechende Heveen  $C_{15}H_{24}$  — dann ammoniakhaltiges Wasser, in geringer Menge schwefel- und chlorhaltige Producte (Cloëz und Girard) und hinterlässt sehr wenig schwammige Kohle.

Verdünnte Mineralsäuren, starke Aetzlauge, concentrirte Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Kautschuk nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu einer schwarzen, kohligen Masse; concentrirte Salpetersäure färbt Kautschuk anfangs gelb, zersetzt ihn dann unter Bildung von Stickstoff, Kohlensäure, Blausäure, Oxalsäure und eines fettartigen Körpers, der in Camphresinsäure übergeht<sup>4)</sup>. Aetzammoniak bewirkt ein starkes Aufquellen des Kautschuks und verwandelt ihn bei längerer Digestion in eine klebrige Masse<sup>5)</sup>. Gegen Schwefel zeigt Kautschuk ein eigenthümliches Verhalten. Kautschuk nimmt grosse Mengen von Schwefel auf, wird bei nachherigem Erhitzen elastischer, behält die Elasticität von  $-20^{\circ}$  bis  $+180^{\circ}$  C. bei und wird widerstandsfähiger (vulkanisirter Kautschuk, hornisirter Kautschuk). Ausser Schwefel werden dem Kautschuk noch andere Stoffe, theils zum Färben, theils zum Beschweren

1) Henriques, l. c. p. 26.

2) Annalen d. Chem. u. Pharm. XXVII, p. 40.

3) Compt. rend. LXXXIX, p. 4447.

4) Schwanert, Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, p. 123.

5) Schmidt, Pharmaceut. Chemie. 3. Aufl. II, p. 4198.

zugesezt: Talkpulver, Kreide, Zinkoxyd, Bleiweiss, Bleiglätte, Fünffach-Schwefel-Antimon, Zinnober, Kienruss, Schwerspath u. s. w.

Verwendung. Der Kautschuk fand anfangs nur Verwendung zum Auswischen von Bleistiftlinien, später auch zur Verfertigung von wasserdichten Schuhen und anderen Bekleidungsstoffen, zu Pfropfen und Röhren für chemische Apparate; als vulkanisirter Kautschuk<sup>1)</sup> hat er eine enorme Bedeutung erhalten und namentlich die Fahrrad-Industrie consumirt so grosse Quantitäten Kautschuk, dass nach neuen Kautschukquellen und guten Surrogaten dieser Substanz gesucht wird. Vulkanisirter Kautschuk wird zu den verschiedenartigsten Bekleidungsgegenständen, zu Luftkissen, Pneumatics der Fahrräder u. s. w. verwendet. Als Hartkautschuk, Ebonit<sup>2)</sup> dient er zur Verfertigung zahlreicher Gegenstände, wie Käbme, chirurgischer Instrumente u. s. w., die man früher aus Horn verfertigte, zu schwarzem Schmuck u. s. w. Ein sehr merkwürdiges Kautschukfabrikat sind die sogenannten künstlichen amerikanischen Schwämme. Geschmolzener Kautschuk dient zu Schmieren für luftdichten Verschluss. Gelöster Kautschuk wird zum Wasserdichtmachen von Zeugen der verschiedensten Art verwendet.

Abfälle der Kautschukfabrikate und schlechte Sorten geben mit Leinöl und Korkfeile das zum Belegen feuchter Böden und Wände dienliche Kamptulicon u. s. w.

Rohkautschuk wird durch Umkneten in gelinder Wärme gereinigt, wobei er eine teigartige Consistenz annimmt. Beim amerikanischen Kautschuk geschieht das Erweichen durch siedendes Wasser. Der ostindische Kautschuk wird zuvor zwischen Walzen in papierdünne Blätter ausgewalzt und dabei von einem continuirlichen Wasserstrom bespült, welcher die Unreinigkeiten entfernt, oder im Holländer unter Wasserzufluss in kleine Stücke zerrissen, wobei die Unreinigkeiten zu Boden sinken. Die Stücke werden in Knetmühlen in der Wärme zusammengeknetet. Um Blöcke darzustellen, erfolgt ein Zusammenpressen durch hydraulische Pressen, der Druck muss mehrere Wochen andauern; dann werden die Blöcke mit nassen Messern in Tafeln zerschnitten. Auch Cylinder werden rotiren gelassen und durch Messer vom Mantel aus

---

1) Vulcanisirter Kautschuk entsteht, wenn Kautschuk mit wenig Schwefel versetzt und dann kurz erhitzt wird. Der erste, der Kautschuk vulcanisirte, war Lüdersdorf (1832); Goodyer hat das Verfahren weiter verfolgt und sich patentiren lassen.

2) Ebonit (hornisirter Kautschuk) entsteht, wenn Kautschuk mit viel Schwefel versetzt und dann durch längere Zeit erhitzt wird; wurde von Goodyer (1832) erfunden. Ebonit enthält bei 50 Proc. Schwefel, ist schwarz, oft mit bräunlichem Schimmer, glänzend und lässt sich erwärmt in jede beliebige Form bringen.

spiralförmig dünne Platten abgeschnitten, welche aufgerollt und in Fäden zerlegt werden <sup>1)</sup>).

Kautschuksurrogate. Bei dem Umstande, dass in den letzten Jahren der Consum an Kautschuk riesig zugenommen hat und das Rohproduct trotz der neu aufgefundenen Kautschukpflanzen im Preise bedeutend stieg, ist es erklärlich, wenn die chemische Industrie bestrebt ist, das so werthvolle Naturproduct auf künstlichem Wege herzustellen beziehungsweise ein künstlich erzeugtes Ersatzproduct dafür zu liefern. Diese »Kautschuksurrogate« spielen schon heute in der Industrie eine grosse Rolle; die wichtigsten sind jene, welche unter dem Namen »Faktis« oder »Factice« im Handel erscheinen. Dieselben sind in der Kälte hergestellte Additionsproducte von Leinöl oder Rüböl und Chlorschwefel (weisse Faktis), oder sie werden durch Kochen der genannten Oele mit Schwefel erzeugt (braune Faktis) <sup>2)</sup>.

## 2) Guttapercha <sup>3)</sup>.

Dieser Substanz kommt eine weit beschränktere Verbreitung im Pflanzenreiche zu als dem Kautschuk. Man hat sie bis jetzt mit Sicherheit nur in dem Milchsaft der Sapotaceen aufgefunden. Als Stamm-pflanze aller Guttaperchasorten hat man früher allgemein die seiner Zeit von Hooker (nach von Lobb und Oxley aus Singapore eingesandten Pflanzen) bestimmte *Isonandra Gutta Hook.* (= *Palaquium Gutta Burck* = *Dichopsis Gutta Benth. et Hook.*) gehalten. Nach den Forschungen von Dr. W. Burck <sup>4)</sup> ist es jedoch erwiesen, dass *Palaquium Gutta* heute im wilden Zustande auf Sumatra nicht mehr existirt, dass die dafür gehaltenen Pflanzen solche von *Pal. oblongifolium Burck* waren, von *Pal. Gutta* also heute keine Guttapercha mehr gewonnen werden kann. Ausser *Pal. oblongifolium* bezeichnet Burck noch als die wichtigsten Guttapercha liefernden Pflanzen: *Pal. borneense*, *Pal. Treubii* und *Payena Leerii*. Die Malayen kennen die Guttapercha seit länger Zeit und verwenden sie zu Heften und Griffen für Messer und Waffen und zu Axtstielen. Erst seit dem Jahre 1843 kommt rohe Guttapercha nach Europa; das Verdienst, diese Substanz hier eingeführt zu haben, wird bald W. Montgomerie, bald S. Joze d'Almeida

1) Preuss. Handelsarchiv. 1874. p. 44, nach Winkelmann, l. c. p. 22.

2) Schmidt, Pharmaceut. Chemie. 1896. p. 1202. — R. Henriques, Ueber Kautschuksurrogate. Tropenpflanzer. II (1898), p. 81.

3) Richtiger: »Getah-pertcha«, soll »Milchsaft aus Sumatra« heissen. Tschirch, Ind. Heil- und Nutzpflanzen. p. 203. Ueber den Ursprung des Namens »Guttapercha« s. auch Semler, l. c. p. 725, welcher statt des allgemein eingeführten »die Guttapercha« stets »das Guttapercha« schreibt.

4) Rapport omtrent een onderzoek naar de Getah-pertja-produceerende boomsoorten in de Padangsche Bovenlanden. Batavia 1884.

zugeschrieben. Wahrscheinlich ist Montgomerie der erste, welcher den Werth der Guttapercha erkannte und sich bemühte, die allgemeine Aufmerksamkeit darauf zu lenken<sup>1)</sup>. Schon kurze Zeit nach ihrer Einführung hat sie sich ihrer kostbaren Eigenschaften wegen zu grosser industrieller Bedeutung aufgeschwungen.

Gewinnung der Guttapercha. Nach von Dr. Burck an Ort und Stelle gemachten Wahrnehmungen werden bei der Gewinnung des Milchsaftes die Guttaperchabäume gefällt, Einschnitte in die Rinde gemacht, der Milchsaft, welcher in kurzer Zeit diese Einschnitte füllt, mit einem an der Spitze hakenförmig gebogenen Instrumente herausgekratzt und in, aus der Spatha der Pinangpalme (*Areca Catechu*) hergestellten Spitzbeuteln gesammelt<sup>2)</sup>. Dass bei einer solchen barbarischen Methode die grossen Getah-Bäume immer seltener werden und die Gefahr droht, dass sie schliesslich ganz verschwinden, ist nur zu leicht erklärlich. Man ist daher ernstlich daran gegangen, ein rationelleres Verfahren der Milchsaftgewinnung ausfindig zu machen, wodurch die Existenz der Bäume nicht gefährdet ist<sup>3)</sup>, und ist durch die Erfahrung dahin gekommen, dass die Guttaperchabäume, ohne gefällt zu werden, ebenso behandelt werden können, wie die Kautschukbäume, und auf diese Weise nicht nur eine reichliche Saftausbeute liefern, sondern auch an einem und demselben Baume die Gewinnung durch mehrere Jahre fortgesetzt werden kann. Burck empfiehlt auf Grund von Versuchen, in den lebenden Baum V-förmige Einschnitte zu machen, da man auf diese Weise 4400 g von einem Baum jährlich gewinnen und diese Gewinnung 3—4 Jahre ohne Schaden fortsetzen kann<sup>4)</sup>. Den Angaben von Dr. Obach<sup>5)</sup> zufolge fliesst jedoch der Milchsaft, wenn der Baum verwundet, ehe er gefällt wird, viel langsamer und spärlicher aus und soll das einer der Gründe sein, weshalb die Eingeborenen stets wieder zur alten Methode, die Bäume zuerst zu fällen und dann erst anzuzapfen, zurückkehren.

Der frische Milchsaft ist weiss, mit einem Stich ins Graue, oft auch mit rosarothem Hauche versehen; beim Ausfliessen wechselt er seine Farbe, er wird gelbweiss, röthlich, selbst auch bräunlich, je nach der Art oder Varietät des betreffenden Baumes. Kurze Zeit nach dem Ausfliessen gerinnt der Milchsaft, scheidet aber dabei seine festen Bestandtheile nicht wie die Kautschukmilch an der Oberfläche ab, sondern erstarrt zu einer porösen, schwammigen Masse. Selbst bei Aufbewahrung der Milch in gutverschlossenen Flaschen tritt diese Erstarrung ein, wie

1) Muspratt's Technische Chemie. 4. Aufl. III (1894), p. 1079.

2) W. Burck, Rapport sur son exploration dans les Padangsche Bovenlanden. p. 33, nach Oesterle, l. c. p. 49. — Tschirch, l. c. p. 206.

3) Miquel, Sumatra. p. 82.

4) Burck, l. c., nach Oesterle, l. c. p. 50.

5) Obach, Cantor lectures on Gutta Percha. 1898. p. 20.

Baumhauer<sup>1)</sup> zeigte. Der in den Pinangbeuteln gesammelte, mit Rinden und Holzstückchen verunreinigte, theilweise geronnene Saft wird vor seiner Erhärtung von den Sammlern mit den Händen zu Klumpen geknetet, dabei wiederholt in Bänder ausgezogen, von der Hauptmasse der erwähnten Verunreinigungen befreit und dann an der Sonne getrocknet. Die getrockneten Stücke werden im Handel rohe Guttapercha oder »Getah muntah« genannt<sup>2)</sup>. Diese rohe Guttapercha wird nun entweder sofort oder erst nach einigen Monaten in eiserne Pfannen gethan, daselbst mit reinem Wasser oder mit letzterem und einem Zusatz von Citronensaft oder Cocosnussöl versetzt und gekocht. Bei dieser Operation, welche meist in den Hafenzustädten vorgenommen wird, werden die Fremdstoffe ausgeschieden und die weich gewordenen losen Stücke in einen dicken Brei umgewandelt, der in Formen gegossen und nach der Erkaltung verschiffungsfähig wird<sup>3)</sup>. Wenn die bei der Bereitung der Guttapercha zufällig hineingerathenen oder absichtlich hinzugegebenen organischen Fremdstoffe nicht entfernt werden, so veranlassen dieselben die Bildung einer fauligen Flüssigkeit, welche die Stücke im Innern zersetzt. Viele dieser Beimengungen können durch das erwähnte Kochen entfernt werden. Die Guttapercha erscheint im Handel in Form von Blöcken oder Kuchen von 10—20 kg, manchmal auch in kürbisähnlichen Klumpen.

In neuester Zeit beschäftigt man sich von Seite verschiedener Technologen mit der Frage, die Guttapercha durch Extraction aus den Blättern und Blattstielen der betreffenden Bäume zu gewinnen. Diese Guttapercha-Extracte führen den Namen »grüne Guttapercha« und wurde bereits im Jahre 1897 in den Vereinigten Staaten grüne Guttapercha mit günstiger Aufnahme auf den Markt gebracht. Ob die Extractionsversuche eine allgemeine praktische Verwerthung finden werden, lässt sich heute noch nicht sagen. So viel steht fest, dass das durch Extraction gewonnene Product in keiner Weise selbst den besten Qualitäten der rohen Guttapercha nachsteht, ja in gewisser Hinsicht die Eigenschaften letzterer noch übertrifft<sup>4)</sup>, sowie dass bei der Anwendung der Extractionsmethode das Leben der Guttaperchabäume, trotz Gewinnung der Guttapercha, vollständig gesichert erscheint. Der erste diesbezügliche Vorschlag rührt von Dieudonné Rigole her<sup>5)</sup>; nach demselben wird eine bestimmte Blättermasse in einem zu diesem Zwecke

1) Journal f. praktische Chemie. LXXVIII, p. 277 ff.

2) Die rohe Guttapercha wird häufig mit Sago, Sägemehl, Thon und Staub verfälscht.

3) Semler, l. c. p. 728.

4) Grüne Guttapercha. Tropenpflanzer. II (1898), p. 67.

5) Engl. Pat. Spec. Nr. 4252, of March 3th, 1892; nach Obach, l. c. p. 46.

construirten Apparate mit heissen Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt, letztere condensirt und der zur Aufnahme der Guttapercha verwendete Schwefelkohlenstoff von der reinen Guttapercha abdestillirt. Ein zweites Verfahren giebt H. E. Sérullas an<sup>1)</sup>: das Rohmaterial (Blätter, Rinden und Holztheilchen verschiedener *Palaquium*-Arten) wird vor der Extraction behufs Reinigung mit Alkalien unter Druck behandelt, darauf mit Toluol extrahirt und die filtrirte Lösung durch Aceton oder Essigäther gefällt. Der Niederschlag, der die wesentlichen Bestandtheile der Guttapercha enthält, wird in einer Filterpresse filtrirt und mit dem Lösungsmittel gewaschen. Nach W. Ramsay<sup>2)</sup> werden die zerkleinerten und mit heissem oder kaltem Wasser gewaschenen Zweige und Blätter der Guttapercha-Bäume mit Alkali behandelt, dieses entfernt und dann in einem geschlossenen Kessel bei 80°—130° C. mit Harzöl digerirt; mit der Lösung wird weiter so verfahren, wie Sérullas angiebt. Obach endlich extrahirt die Blätter mit leichten Petroleumkohlenwasserstoffen, kühlt das Extractionsmittel zur Fällung der Guttapercha ab und wäscht letztere bis zur Farblosigkeit mit frischem Lösungsmittel<sup>3)</sup>.

Im Handel der Productionsländer wird eine grosse Zahl der Qualität nach sehr verschiedener Rohguttaperchasorten unterschieden<sup>4)</sup>. Semler (l. c. 1. Aufl. p. 620) giebt folgende drei als die wichtigsten an: »Gutta tuban oder taban« (von Singapore), dann das Product von Borneo, das einfach Guttapercha genannt wird, und endlich »Gutta girek« (aus verschiedenen Quellen).

Physikalische Eigenschaften. Die im Handel erscheinende Guttapercha ist in ihren besten Sorten fast weiss, mit einem Stich ins Röthliche oder Gelbliche, z. B. die Sorten Padang, Balam muda, Bringin. Mindere, mehr oder weniger mit Rindenstücken oder anderen Körpern verunreinigte Sorten sind röthlich, oft ziemlich dunkel, z. B. die Sorten Riouw, Balam putie<sup>5)</sup>. Die Färbung der grünen Guttapercha rührt von Chlorophyll her und lässt sich durch die gewöhnlichen Lösungsmittel dieses Farbstoffes entfernen, wie aus den Versuchen Obach's hervorgeht. Guttapercha ist geschmacklos, besitzt aber, namentlich in der Wärme, einen angenehmen, charakteristischen Geruch. — Nach Adriani<sup>6)</sup>

1) H. E. Sérullas, D. R. P. Nr. 88955; in Jahresber. f. chem. Technologie. 1896. p. 4066.

2) W. Ramsay, London, Engl. Pat. Nr. 47936 v. 30. Juli 1897; in Chemische Revue. IV, p. 292.

3) Obach, Cantor Lectures on Gutta Percha. 1898. p. 47. Engl. Pat. Spec. Nr. 49046 of August 28th 1896.

4) Tschirch, l. c. p. 209.

5) Offic. österr. Ber. über die Pariser Ausstellung 1867. V, p. 500. — Tschirch, l. c. p. 209.

6) Jahresber. der Chemie. 1850. p. 549.

beträgt die Dichte 0,96—0,999; nach Payen<sup>1)</sup> soll sie im völlig luftfreien Zustande sogar schwerer als Wasser sein. — Guttapercha ist leicht schneidbar, was bekanntlich bei Kautschuk nicht der Fall ist. Bei Temperaturen von 0—25° C. ist sie lederartig zähe, biegsam, unvergleichlich weniger elastisch als Kautschuk; bei 45° C. wird sie teigig, doch bleibt sie zähe; bei 62—65° wird sie weich, geschmeidig, lässt sich leicht in Formen giessen und in Fäden, Platten und Röhren ausziehen. Ueber 100° C. erhitzt, wird Guttapercha klebrig, um bei 150° C. unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen<sup>2)</sup>. — Sie wird durch Reiben negativ elektrisch und ist ein schlechter Leiter für Electricität und Wärme. — In wasserfreiem Alkohol und Aether ist Guttapercha, selbst in der Wärme, nur theilweise löslich. Benzol, Terpentinöl, Steinöl und Kautschuköl lösen sie in der Kälte wenig, in der Wärme vollständig. Die besten Lösungsmittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Guttapercha völlig in Lösung bringen. In kochendem Wasser wird sie klebrig und fadenziehend, wobei sie einige Procente Wasser aufnimmt.

Mikroskopisches Verhalten. Rohe, geknetete, aber ungepresste Guttapercha lässt eine Unzahl höchst unregelmässig gestalteter und vertheilter Hohlräumen erkennen. Die Masse selbst ist runzelig wie der Kautschuk. Gewalzte oder gepresste Guttapercha zeigt eine faserige, nur wenig poröse Structur. Dünne Plättchen, welche sich von der Guttapercha sehr leicht abschneiden lassen, was bei Kautschuk nicht leicht gelingt, sind reichlich von Luft durchsetzt und erscheinen im Mikroskop dunkel. Durch Einwirkung fetter Oele hellen sich die Schnitte sofort auf. Zwischen den Nicols des Polarisationsmikroskops erscheint die Guttapercha in prismatischen Farben, besonders deutlich, wenn sie gepresst wird. Diese Doppelbrechung kann man am besten sehen, wenn man den Schnitt mit Oel durchtränkt und zwischen zwei Objectträgern stark zusammendrückt<sup>3)</sup>.

Chemisches Verhalten<sup>4)</sup>. Reine Guttapercha, bereitet durch Fällung einer mit Thierkohle entfärbten Lösung von gereinigter Guttapercha in Chloroform mittels Alkohol, besteht ebenso wie der Kautschuk nur aus einem Kohlenwasserstoff der Formel  $(C_{10}H_{16})_n$ . Die Rohwaare und die daraus dargestellte gereinigte Guttapercha bestehen aus einem

1) Compt. rend. XXXV, p. 109.

2) Schmidt, Pharmaceut. Chemie. 1896. p. 4203.

3) Wiesner, Rohstoffe. 1. Aufl. p. 168.

4) Payen, Journal f. prakt. Chem. LVII, p. 452; Jahresber. d. Chemie. 1859. p. 549. — Baumhauer, Journal f. prakt. Chemie. LXXVIII, p. 277. — Oudemans, Jahresber. d. Chemie. 1859. p. 517. — Arppe, Journal f. prakt. Chemie. LIII, p. 171. — Oesterle, Pharmakognostische Studien über Gutta-Percha. Bern 1893.

Gemenge jenes Kohlenwasserstoffes, der sog. Gutta ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>n</sub> und Oxydationsproducten derselben: Alban  $C_{40}H_{64}O_2$ , Fluavil  $C_{10}H_{16}O$  und Guttan, einem sehr unbeständigen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta ähnlichen Körper<sup>1)</sup>. Weiter enthält die rohe Guttapercha noch Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. Aetherisches Oel und Pflanzensäuren wurden von Oesterle (l. c. p. 35) nicht nachgewiesen. — Der Hauptbestandtheil der Guttapercha, die Gutta (nach Payen enthält die käufliche Guttapercha 75—82 Proc.), ist ein rein weisser, dehnbarer, aber nicht sehr elastischer Körper, der sich leicht zu Klümpchen zusammenballt, bei 53° C. schmilzt und in Chloroform, Aether (nach Payen und Arppe darin unlöslich), Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Fetten und ätherischen Oelen löslich ist. Bei 160° C. wird sie dünnflüssig, bei 175° C. beginnt sie sich gelb zu färben und bei noch höheren Temperaturen wird sie dunkler und zersetzt sich. Durch Luft und Licht wird die Gutta gelblich, zerreiblich und theilweise löslich in Alkohol und Kalilauge. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, giebt Gutta nach Oudemans Ameisensäure und Blausäure<sup>2)</sup>, nach Oesterle nur Blausäure<sup>3)</sup>. Das Alban ist ein in Alkohol löslicher, bei 195° C. schmelzender, krystallinischer Körper (Oesterle). Das Fluavil ist eine harzartige, gelbe, amorphe, in Alkohol lösliche, bei 82—85° C. schmelzende Substanz (Oesterle). Die Gutta ist der Träger der charakteristischen Eigenschaften der Guttapercha, d. h. der Dehnbarkeit, Elasticität und des Vermögens, bei Temperaturerhöhung plastisch zu werden. Nach Oesterle scheint das Alban die guten Eigenschaften der Guttapercha nicht zu beeinträchtigen, wohl aber das Fluavil. Wenn dieses in grösserer Menge in Guttapercha auftritt, so wird letztere spröde und brüchig<sup>4)</sup>. — Aetzende Alkalien, verdünnte Mineralsäuren und Salzlösungen greifen Guttapercha nicht an; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Bildung von schwefeliger Säure. Guttapercha ist leicht entzündlich und verbrennt so wie der Kautschuk mit einer hell leuchtenden, russenden Flamme. Nach den Untersuchungen von A. W. Hoffmann bewirken auch elektrische Einflüsse eine Veränderung der Guttapercha, wie aus der veränderten Guttapercha der ostindischen Telegraphenkabel zu ersehen ist<sup>5)</sup>. Bei der trockenen Destillation liefert Guttapercha dieselben Kohlenwasserstoffe wie Kautschuk<sup>6)</sup>. In Folge der Veränderung der Gutta ändert sich die Guttapercha bei Einwirkung von Licht und Luft; sie nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine bröcklige, weissliche Masse; durch diese Veränderung wird sie sogar

1) Oesterle, l. c. p. 43 ff.

2) Oudemans, Scheik. Onderz. II, 3, p. 291.

3) Oesterle, l. c. p. 49. 4) Oesterle, l. c. p. 38. 5) Oesterle, l. c. p. 39.

6) Schmidt, Pharmaceut. Chemie. 1896. p. 1204.

zu einem guten Leiter der Elektrizität<sup>1)</sup>. Guttapercha verändert sich dagegen nicht, wenn sie geschützt vor Licht unter Wasser, namentlich Seewasser, gesetzt wird.

Verwendung. Die Guttapercha findet eine sehr ausgedehnte und verschiedenartige Anwendung. Ihre Dehnbarkeit und Elasticität bei Temperaturen unter 50° C. machen es möglich, ihr auf leichtere Weise Form zu geben, als dies bei Kautschuk der Fall ist, mit dem sie mehrere Verwendungen gemeinsam hat. Sie wird zu Treibriemen für Maschinen, zu Schuhsohlen, Röhren, Geschirren und Behältern der verschiedensten Art verarbeitet, dient zur Abformung plastischer Gegenstände und zur Herstellung unterseeischer und unterirdischer Telegraphenleitungen. Durch Auflösung der Guttapercha in Chloroform wird eine Art Collodium, das sog. Traumaticin, bereitet, das arzneiliche Anwendung zum Verschluss von Wunden findet. Andere Guttaperchalösungen werden zur Herstellung wasserdichter Zeuge, zur Erzeugung verschiedener Firnisse u. s. w. verwendet. Guttapercha lässt sich so wie Kautschuk vulcanisiren und hornisiren und bewahrt innerhalb weiter Temperaturgrenzen ihre Festigkeit und Geschmeidigkeit.

Die Guttaperchaproductioen hat in den letzten Jahren bedeutend zugenommen. Der jährliche (1896) Import nach England allein betrug über 2 000 000 kg<sup>2)</sup>. Bei dem grossen Verbrauche dieses Rohstoffes ist man, so wie für Kautschuk, auch für Guttapercha bestrebt, einen künstlich erzeugten Ersatz in den Handel zu setzen. Solche Guttaperchasurrogate versucht man auf die verschiedenste Weise herzustellen. Die wichtigsten dürften die Nigrite sein: Wenn man Kautschuk mit den Rückständen der Ozokeritdestillation zusammenknetet, erhält man eine Substanz, welche in mehrfacher Weise der Guttapercha nahe kommt, ja ihr vielleicht überlegen ist; sie besitzt eine grössere Isolationsfähigkeit und eine bemerkenswerth geringe (elektrische) Leitungsfähigkeit<sup>3)</sup>.

### 3) Balata.

Dieser Körper wurde erst im Jahre 1857 durch S. Bleekrode in Europa bekannt<sup>4)</sup>. In Bezug auf Ausdehnung der Verwendung steht die Balata allerdings gegen Kautschuk und Guttapercha zurück, ist jedoch heute schon ein erheblicher Handelsgegenstand, der vorzugsweise in der englischen, in neuerer Zeit auch in der deutschen Industrie Verwendung

1) Schmidt, l. c. p. 4204.

2) Semler, l. c. p. 732.

3) Chemische Revue über die Harz- und Fettindustrie. III, p. 28.

4) S. Bleekrode, De Surinaamsche Getah Pertsja. De Volksvlijt. Amsterdam 1857; nach Obach, l. c. p. 54.

findet. Im Jahre 1889 exportirte Britisch Guayana 464846 kg Balata, 1895—96 72339 kg. Holländisch Guayana brachte 1896 425984 kg dieses Rohstoffes zur Ausfuhr<sup>1)</sup>.

Gewinnung der Balata. Der Baum, welcher die meiste Menge der im Handel vorkommenden Balata liefert, ist der Bullet-tree Guayanas, *Mimusops Balata* Gärtn. (= *Sapota Mülleri* Linden). Diese Pflanze findet sich in ganz Guayana, auf Jamaica, Trinidad und in Venezuela vor; am häufigsten ist sie in den angeschwemmten Niederungen von Britisch und Holländisch Guayana zwischen den Ufern des Berbice und des Corentyne. Hier unterscheidet man zwei Varietäten des Bullet-tree, eine mit runden und eine mit ovalen Früchten; erstere liefert eine herbe, angeblich gerbstoffreiche, röthliche, letztere eine milde, angeblich gerbstoffarme, weisse Milch. Letztere ist nicht nur als Nahrungsmittel (sie wird mit Wasser verdünnt von den Eingeborenen getrunken), sondern auch für die Erzeugung der Balata geschätzter. Die Stämme der Balatabäume werden seit alter Zeit her zu Holzbauten verwendet, sie geben ein ungemein hartes, dauerhaftes Holz. Die Milch wurde früher von den Eingeborenen Guayanas nur als Genussmittel benutzt; erst später lernte man ihre vorzüglichen Eigenschaften im eingetrockneten Zustande kennen und erzeugte alsbald eine grosse Menge des Rohstoffes, dem man den Namen Balata gegeben hat. Wie zur Zeit der ersten Ausfuhr der Guttapercha aus Indien die Guttaperchabäume erbarmungslos gefällt wurden, um möglichst rasch eine grosse Menge von Guttapercha zum Verkauf bringen zu können, so verfuhr man anfänglich auch in Guayana und verfährt noch heute in Venezuela bei Erzeugung der Balata. Die Bäume wurden gefällt, auf Stützen horizontal gelegt, die Rinde in fussbreiten Abständen durch rund um den Stamm gehende Einschnitte verwundet und die reichlich ausfliessende Milch in unten stehenden Gefässen gesammelt. Ein Baum mittlerer Grösse liefert auf einmal 3—6 kg Balata. In Venezuela wendet man heute Handpressen an, durch welche die Rinde einem starken Druck unterworfen wird. Eine Presse giebt in der Stunde 9—13 l Milch, was 2—3 kg Balata gleichkommt<sup>2)</sup>. Dieses Verfahren ist wohl ein ausserordentlich lucratives, aber die Existenz der Bäume ist damit, wie schon oben erwähnt ist, vernichtet. In Holländisch und Britisch Guayana geht man heute sorgfältiger zu Werke. In Holländisch Guayana, insbesondere in Surinam, werden die Bäume angezapft. Das geschieht in der Weise, dass in die Rinde bis zu einer Höhe von 20 Fuss mit einander verbundene rinnenförmige Einschnitte gemacht werden, so dass der Milchsaft von einer Rinne in die andere fliessen kann. Die

1) Obach, l. c. p. 55.

2) Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata. Leipzig 1899. p. 218.

Milch wird nun in am Fusse der Bäume aufgestellten Calabassen aufgefangen, von da in ein grösseres, mit Handgriffen versehenes Gefäss, »Gooba« genannt, übergegossen und in diesem entweder sofort auf den Verkaufplatz gebracht oder vorher in flachen, hölzernen Schalen mehrere Wochen hindurch der Verdunstung überlassen, wobei sich die Balata zu wiederholten Malen als  $\frac{1}{4}$  Zoll dicke Haut, sog. Balatafell, absondert, welche stets abgenommen und getrocknet wird<sup>1)</sup>. In Britisch Guayana werden am Stamme mehrere Längsschnitte gemacht, zwischen denen man einzelne Rindenstreifen abnimmt, einzelne stehen lässt. Die abgenommene Rinde wird gepresst und der Milchsaft, den man hier »Purvio« nennt, in Holzgefässen gesammelt. Ein mittelgrosser Baum liefert bei dieser Methode 4 kg Balata, doch kann im nächsten Jahre derselbe Baum wieder angezapft werden, nur muss eine neue Rindenpartie zum Ausschneiden gewählt werden, denn erst nach zwei Jahren sind die Wunden geheilt. Beim Sammeln der Milch zieht man Holzgefässe vor, da eiserne Gefässe das Product schwärzlich färben, wodurch der Handelswerth der Balata ein geringerer wird. Der Milchsaft wird während der Regenzeit (am besten am Ende dieser Zeit) gesammelt. — Der geronnene Saft bildet eine graue, braune oder weisslichröthliche, stark poröse, schwammige oder hautartige Masse, die sich seifig anfühlt. Die Balata wird mit dem Milchsaft zweier anderer Sapotaceen, welche »Mampa« und »Dukalli« heissen, gefälscht; dann wird sie schwarz, die braune Farbe kann mit Citronensaft wieder hergestellt werden<sup>2)</sup>. Rohe Balata ist nicht selten mit Holz und Rindenstücken gemengt; in neuerer Zeit wird dem Rohproduct von den Eingeborenen Kalk oder Sand beigemischt, um dem durch einen Zusatz von Wasser gefälschten Saft die nöthige Consistenz zu geben<sup>3)</sup>. Graue Balata kommt in den Handel in Form von Häuten oder von Blöcken (80 cm lang und 40 cm breit), rothe Balata in Form von Platten.

Physikalische Eigenschaften. Reine Balata ist röthlichweiss, grau bis braunroth gefärbt, geschmacklos; schwach erwärmt zeigt sie den angenehmen Geruch der Guttapercha. — Von Luft befreit beträgt ihre Dichte 1,044. — Sie lässt sich schneiden wie Guttapercha, ist lederartig zähe und biegsam, elastischer als Guttapercha. Bei 49° C. wird sie plastisch und schmilzt bei 149° C. — Durch Reiben wird Balata elektrisch. Wärme und Electricität leitet sie noch schlechter als Guttapercha. — In den Löslichkeitsverhältnissen stimmt Balata mit Guttapercha überein.

1) Obach, l. c. p. 52. — Clouth, l. c. p. 220.

2) Preuss. Wirthschaftl. über Surinam. Tropenpflanzer. III, p. 409.

3) Clouth, l. c. p. 221.

Mikroskopisches Verhalten. Rohe ungeknetete Balata ist ein Haufwerk kleiner Kügelchen. Durchgeknetet oder gepresst zeigt sie genau die Structurverhältnisse der Guttapercha. Wie an Kautschuk und Guttapercha, hat Wiesner auch an Balata Doppelbrechung beobachtet. Auch die Balata erscheint, namentlich wenn sie stark gepresst wird, zwischen den Nicols des Polarisationsmikroskops in ausgezeichneten prismatischen Farben<sup>1)</sup>.

Chemisches Verhalten. Nach den Untersuchungen von Sperlich<sup>2)</sup> stimmt die durch heisses angesäuertes Wasser und siedenden Alkohol erschöpfte und aus Schwefelkohlenstofflösung abgeschiedene Balata in der procentischen Zusammensetzung mit der reinen Gutta überein. Neben Gutta fand Sperlich in der Rohwaare noch einen in angesäuertem heissem Wasser löslichen Farbstoff und harzige Bestandtheile vor, welche von Obach<sup>3)</sup> zu zwei Theilen als Alban, zu drei Theilen als Fluavil angesprochen werden. Gerbstoffe konnte Wiesner<sup>4)</sup> in Balata nicht nachweisen. Kaustische Alkalien und concentrirte Salzsäure greifen Balata nicht an. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie unter Entwicklung schwefeliger Säure. Auch Salpetersäure wirkt auf sie ein und bildet Blausäure und Ameisensäure (Wiesner, l. c. p. 174). Charakteristisch für Balata ist ihr Verhalten in der Luft, wodurch sie sich von der ihr so nahe verwandten Guttapercha unterscheidet. Während letztere unter der Einwirkung von Luft und Licht hart und brüchig wird, und zwar so, dass sich diese Veränderung nicht nur an der Oberfläche zeigt, sondern bei längerer Dauer auch auf das Innere erstreckt, bleibt Balata unter den gleichen Verhältnissen unverändert. — Balata lässt sich auch vulcanisiren.

Balata wird zur Anfertigung von Schuhsohlen, Schweissblättern und insbesondere von Treibriemen verwendet. Als Isolator für elektrische Apparate und zu chirurgischen Zwecken soll sie in Mischung mit Guttapercha oder Kautschuk gute Dienste leisten.

---

1) Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 170.

2) Sitzungsber. der k. Akademie d. Wissensch. zu Wien. LIX (1869), p. 407.

3) Cantor Lectures on Guttah-Percha. 1898. p. 54.

4) l. c. p. 174.

## Vierter Abschnitt.

### Opium<sup>1)</sup>.

---

Dieses unschätzbare, unentbehrliche Heilmittel und zugleich, über weite Gebiete der Erde verbreitet, bei Millionen von Menschen täglich gebrauchte narkotische Genussmittel ist der aus der angeschnittenen unreifen Kapsel Frucht des im Grossen cultivirten Gartenmohns ausgetretene und eingetrocknete giftige Milchsaft.

Der Opiumgewinnung wegen wird der Gartenmohn, *Papaver somniferum* L., eine allbekannte einjährige Pflanze aus der Familie der Papaveraceen, in grösster Ausdehnung in der Türkei, in Persien, in Ostindien und in China angebaut.

Für medicinische Zwecke kommt, wenigstens so weit es sich um unseren Welttheil handelt, ausschliesslich das aus der Türkei stammende Opium in Betracht; es ist das in allen europäischen Ländern allein officinelle und zugleich auch, weil es das an Morphin, dem wichtigsten wirksamen Bestandtheil reichste ist, dasjenige, welches auch für die technische Chemie die grösste Bedeutung hat. Im Nachfolgenden wird daher dieses türkische Opium zunächst ausführlicher erörtert und daran dasjenige angeschlossen, was über sonstige Opiumsorten und über das Opium in chemischer Beziehung im Allgemeinen hervorzuheben ist.

In der asiatischen Türkei, und zwar in erster Linie in Kleinasien sind wohl alle Villajets an der Opiumproduction theilhaftig. Der Gartenmohn wird hier sorgfältig auf Feldern gebaut. Das meiste und, wie es scheint, im Allgemeinen das beste Product liefern die nordwestlichen Theile (Bogaditsch, Balikesri, Kyrgagatsch, Kjutahia, Karahissar

---

1) Neu bearbeitet von Dr. A. E. Vogl, Professor der Pharmakognosie und Pharmakologie an der Wiener Universität.

u. s. w.), sodann die mehr im Innern und im Süden gelegenen Theile (Beibazar, Angora, Burdur, Isparta, Konia u. s. w.). Auch in Kurdistan, Syrien und in Mesopotamien bis Bagdad wird Opium gewonnen.

In der europäischen Türkei ist Macedonien zu nennen, dessen Opiumproduction in neuerer Zeit einen solchen Aufschwung genommen hat, dass man glaubt, es werde in nicht zu ferner Zeit es in Quantität und Qualität des Productes mit Kleinasien aufnehmen können<sup>1)</sup>.

Zur Gewinnung des Opiums werden die unreifen Mohnkapseln in den Nachmittagsstunden mit der Spitze eines Messers, in der Regel senkrecht zur Längsachse der Frucht, in einer geschlossenen oder nahezu geschlossenen Kreislinie oder etwas spiral mit der Vorsicht verwundet, dass die Kapselwand nur angeschnitten (geritzt), nicht ganz durchgeschnitten wird. Der aus der Wunde ausgetretene weisse, rahmartige Milchsaft stockt rasch an der Luft und nimmt eine gelbröthliche Farbe an. Am folgenden Morgen wird er mit dem Messer von den Wundrändern vorsichtig abgelöst und vorläufig auf ein Mohnblatt abgestrichen. Ist eine grössere Menge beisammen, so knetet man daraus einen kuchenförmigen Klumpen, welcher sorgfältig in ein Mohnblatt eingeschlagen wird.

Zur Orientirung über diese Art der Gewinnung des Opiums mögen hier die anatomischen Verhältnisse der den Milchsaft in besonderen Gewebelementen, Milchsaftgefässen oder Milchsafröhren, enthaltenden Frucht- oder Kapselwand (Pericarp) in Kürze dargestellt werden.

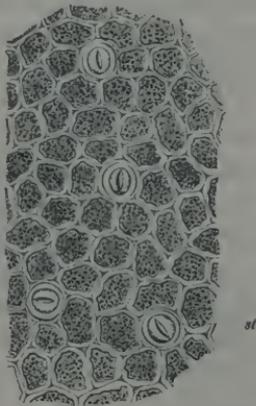


Fig. 75. Partie der äusseren Oberhaut der Fruchtwand (*st* Spaltöffnung) in der Fläche.

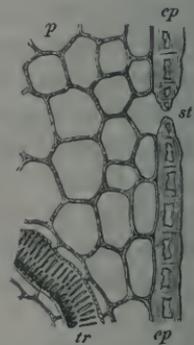


Fig. 76. Längenschnittsparte aus den äussersten Theilen der Fruchtwand. *ep* Oberhaut mit Spaltöffnung *st*. *p* Parenchym. *tr* Gefässstück.

Die Kapselwand (von den ins Innere der Frucht vorspringenden Placenten oder Samenträgern abgesehen) wird aus drei Gewebsschichten

1) Beckurts, Jahresber. d. Pharm. 1896. p. 462.

gebildet. Von ihnen ist die äussere und innere eine Epidermis, während die dazwischen gelegene Mittelschicht, in einem Grundparenchym eingebettet, die von Milchsaftgefässsträngen begleiteten, aus dem Fruchtsiele in die Kapselwand eindringenden und in ihren Hauptstämmen vor den

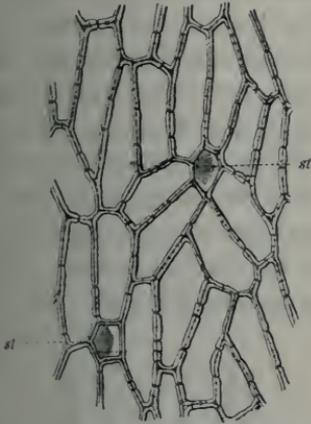


Fig. 77. Partie der Epidermis der Innenfläche des Fruchtgehäuses in der Flächenansicht. *st* Spaltöffnungen.

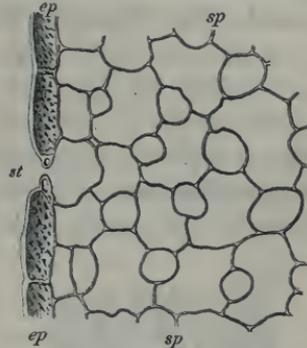


Fig. 75. Längsschnittsparte aus den innersten Theilen der Fruchtwand. *ep* innere Oberhaut mit Spaltöffnung *st*. *sp* Schwammparenchym.

Placenten in der Kapselwand von unten nach oben, also meridianartig aufsteigenden Gefässbündel enthält.

Die äussere Epidermis (Oberhaut) besteht (Fig. 75 und 76 *ep*) aus in der Fläche (Fig. 75) polygonalen, derb- oder ziemlich dickwandigen,

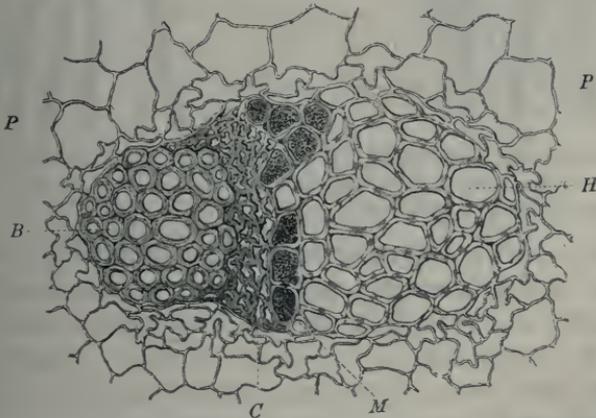


Fig. 79. Querschnittsparte aus der Fruchtwand, ein Gefässbündel mit dem umgebenden Grundparenchym (*P*) enthaltend. *H* Gefässtheil, *C* Phloëmtheil des Gefässbündels. *M* Milchsafttröhren. *B* Bastzellenstrang vor dem Phloëmtheile.

an den Seiten grob getüpfelten Tafelzellen mit feinkörnigem Inhalte. Sie enthält ziemlich zahlreiche Spaltöffnungen (*st*). Die innere Epidermis (das Endocarp) wird (Fig. 77 und 78 *ep*) aus derbwandigen, sklerotischen,

an den Seiten getüpfelten, in der Flächenansicht (Fig. 77) gestreckt-polygonalen, verschieden orientirten Zellen gebildet. Auch hier finden sich, obwohl spärlicher und unansehnlicher, zwischen den Epidermiszellen eingesenkte Spaltöffnungen (*st*). Das Grundparenchym der Mittelschicht ist nur in den subepidermalen Lagen (Hypoderm) derbwandiger, etwas collenchymatisch, weiterhin dünnwandig, in den inneren Partien des Mesocarps den Charakter eines lückenreichen Schwammparenchyms (Fig. 78 *sp*) annehmend. Seine Elemente führen spärliches Blattgrün, welches reichlicher im Hypoderm und zum Theil auch in den äusseren Epidermiszellen zu finden ist. Die das Grundparenchym durchziehenden collateralen Gefässbündel (Fig. 79 und 80) enthalten in ihrem nach einwärts gekehrten Vasalthelle eine meist unregelmässige Gruppe engerer und weiterer Spiraltracheen (Fig. 80 *g*), begleitet von axil gestreckten, in das Grundgewebe übergehenden dünnwandigen Parenchymzellen. Vor dem

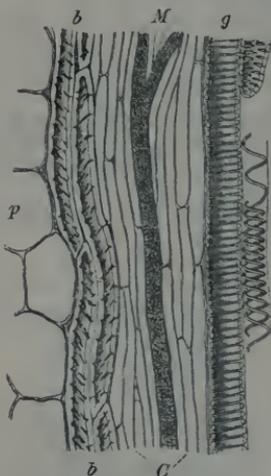


Fig. 80. Längsschnittspartie aus der Fruchtwand. *p* Grundparenchym. *g* Spiralgefässe. *C* Phloëmtheil. *M* Milchsaftröhren. *b* Bastzellen.



Fig. 81. Stück des Milchsaftegefässnetzes aus der Fruchtwand.

Gefässstheil liegt der Phloëm- oder Siebtheil (*C*), begleitet von einem mehr oder weniger starken Strange von gegliederten netzbildenden Milchsaftröhren (Fig. 81; Fig. 79 und 80 *M*) und nach aussen, wenigstens bei den stärkeren Gefässbündeln, von einem mächtigen Bündel derb- bis dickwandiger, aber meist weitlichtiger Sklerenchymfasern (Bastzellen [Fig. 79 *B*, Fig. 80 *b*]).

Die Gefässbündel geben reichlich Verzweigungen ab. Ihre Enden innerhalb der Kapselwand bestehen aus einer ärmlichen Gruppe von kurzen, aufgetriebenen und verbogenen Spiral- und Netzfasertracheen. Die sie begleitenden Milchsaftröhren enden früher blind, als feine, am Ende oft etwas aufgetriebene Schläuche. Die Hauptstränge der Milchsafte-

röhren ziehen, wie schon oben bemerkt wurde, in der Kapselwand von unten nach oben und bilden mit ihren Verzweigungen und Anastomosen ein Netz in derselben, dessen Hauptstämme daher bei der in Kleinasien üblichen Schnittführung sicher getroffen werden.

In der unreifen Mohnkapsel, kurze Zeit nach dem Abfalle der Blumenblätter, sind die Milchröhren strotzend gefüllt mit Milchsaft. Derselbe schwindet dann mit fortschreitender Reife der Frucht. Diese wird durch die übliche Verwundung nicht verhindert, nur etwas zurückgehalten, so dass die reifen Früchte darnach nicht den vollen Umfang der unverletzten erreichen. Sie liefern reife Samen, welche neben Opium eingeerntet werden. —

Die fertigen Opiumkuchen oder Opiumbrode werden nach dem Trocknen im Schatten, in kleine Säcke und diese in Körbe (Kuffen) verpackt, nach den Stapelplätzen gebracht, hauptsächlich nach Smyrna, dem Hauptausfuhrhafen des in der Türkei, speciell des in Kleinasien producierten Opiums, daher auch die Benennung Smyrnaer Opium. Nur ein kleiner Theil geht nach Constantinopel, und für das macedonische Opium ist wohl Salonichi der wichtigste Ausfuhrort.

Die Production und damit der Export sowie der Preis des Opiums sind ausserordentlichen Schwankungen unterworfen, da die Cultur der Mohnpflanze sehr unsicher, der Ertrag der Kapseln an Milchsaft nach den Jahrgängen sehr ungleich ist. Durchschnittlich dürfte Kleinasiens Jahresproduction 400 000 kg betragen<sup>1)</sup>. Das meiste davon geht nach Europa und Nordamerika in mit Blech ausgelegten Kisten, worin die Opiumbrode, um ihr Zusammenkleben zu verhüten, zwischen Lagen von trockenen *Rumex*-Früchten eingebettet sind. Aus Salonichi sollen 1894 137 000 (englische) Pfund, grösstentheils nach Nordamerika, ausgeführt worden sein<sup>2)</sup>.

Das kleinasiatische (türkische, Smyrnaer) Opium bildet meist mehr oder weniger abgeflachte, linsenförmige, niedergedrückt kugelige, gerundet kantige oder fast würfelförmige, seltener kugelige oder kurzkegelförmige Kuchen oder Brode von 60—700 g Gewicht. Jedes Brod ist sorgfältig in ein Mohnblatt gehüllt, auf dessen Oberfläche nicht selten noch, von der Verpackung (s. oben) herrührend, einzelne braune *Rumex*-Früchte haften.

Die Masse der frischen Opiumbrode ist weich, knetbar, im Innern noch feucht, zähe und klebrig, gelbbraun; ausgetrocknet wird sie hart, im Bruche körnig, dunkel rothbraun mit roth- oder zimmtbraunem Pulver. Sie hat einen eigenartigen starken narkotischen Geruch und einen bitteren, zugleich etwas scharfen Geschmack.

1) Gehe & Comp., Ber. April 1895.

2) Consul.-Ber. Beckurts, Jahresber. 1896. p. 162.

Unter dem Mikroskop zeigt das Pulver des reinen Smyrnaer Opiums keinerlei geformte organisirte Bestandtheile mit Ausnahme von niemals fehlenden Fetzen der äusseren Epidermis der Mohnkapsel (Fig. 75), welche beim Ablösen des an den Wundrändern derselben erstarrten Milchsaftes mit dem Messer mitgenommen werden und im türkischen Opium geradezu einen charakteristischen histologischen Bestandtheil bilden.

Hier und da sieht man in der formlosen Masse des Opiums unter dem Mikroskop farblose Kryställchen verschiedener Form eingebettet, welche, wenigstens zum Theil, den alkaloiden Bestandtheilen des Opiums angehören. Sonst lassen sich diese mikrochemisch durch die Alkaloidgruppenreagentien und unter Umständen mit Benutzung des Polarisationsmikroskopes sichtbar machen<sup>1)</sup>.

Das türkische Opium ist vielen Fälschungen unterworfen. Schon in seinen Productionsländern und Stapelplätzen wird es nicht selten mit allerlei Zusätzen versehen, welche seinen Werth mehr oder weniger beeinträchtigen. Beimengungen von geformten organisirten Körpern, wie von verschiedenen Pflanzentheilen, z. B. Beimengungen der gepulverten Mohnkapsel, seltener der Laubblätter des Mohns, von Cerealien- (Weizen-) mehl und dergl., lassen sich durch die mikroskopische Prüfung leicht nachweisen. Mohnkapselpulver verräth sich durch die Anwesenheit der verschiedenen oben angeführten Gewebe der Mohnfrucht, namentlich auch von Bruchstücken der inneren Epidermis (Fig. 77 und 78), des Parenchyms und der Gefässbündel der Mittelschicht (Fig. 80) neben reichlichen Fragmenten der äusseren Epidermis mit dem darunter liegenden Gewebe (Fig. 75 und 76). Anwesenheit der gepulverten Laubblätter des Mohns erkennt man besonders an den relativ dünnwandigen Zellen der Oberhaut, welche an der Blattoberseite in der Flächenansicht aus polygonalen, an der Unterseite aus wellig-buchtigen Elementen besteht und mit zahlreichen Spaltöffnungen versehen ist. Sehr spärliche Reste dieser Art kommen zuweilen auch in gutem Opiumpulver vor; sie entstammen dann dem die Hülle des Opiumbrodes bildenden Mohnblatte.

Zusätze von verschiedenen Obstsorten, wie von Aprikosen, Pflirsichen, Feigen u. a., dann von schlechtem Gummi und Traganth, von aus der erschöpften Mohnpflanze oder auch aus anderen Gewächsen hergestellten Extracten, wie sie in früheren Zeiten beobachtet wurden, scheinen jetzt im türkischen Opium nicht mehr oder nur ausnahmsweise vorzukommen, wie auch Steinchen und Bleikugeln, die darin einigemal gefunden wurden.

Dagegen wird derzeit eine im Grossen, fabrikmässig betriebene Umarbeitung des natürlichen Opiums in Smyrna geübt, darin bestehend, dass man besseres, mehrwerthiges Rohopium mit schlechtem, minder-

1) Vgl. A. Tschirch, Anatom. Atlas der Pharmakognosie. 1894. p. 65.

werthigem Opium, mit Weizenmehl, gepulverten Mohnkapseln und dergl. vermischt, um seinen Morphingehalt auf den von den einzelnen Pharmakopöen geforderten Gehalt (10-, resp. 12 Proc.) herabzudrücken. So soll z. B. das 12—15 Proc. Morphin haltende Karahissaropium mit sog. Tschikentiopium, welches nur 2—6 Proc. Morphin liefert, gemischt und dann diese Mischung wieder zu Opiumbroden mit Mohnblattüberzug geformt werden<sup>1)</sup>. Jedenfalls findet dabei mindestens auch ein Zusatz von Weizenmehl statt.

In der That findet man seit Jahren sehr selten mehr ein Opiumbrod, welches nicht mehr oder weniger Weizenmehl, ab und zu auch ein solches, welches ausserdem nicht auch Mohnkapselpulver und besonders überreichlich Fetzen der äusseren Mohnkapsel-epidermis enthalten würde. Wahrscheinlich werden hierbei auch die Extractionsrückstände bei der Werthbestimmung des Opiums und bei der Morphingewinnung benutzt.

Mindestens vom medicinischen und pharmaceutischen Standpunkte muss gegen diesen Vorgang auf das entschiedenste protestirt werden. Es ist durchaus nicht genügend, dass das Opium den geforderten Morphingehalt besitzt, es muss das Opium auch rein sein, d. h. es muss den natürlichen, unvermischten, unverfälschten Milchsaft darstellen. Denn für bestimmte therapeutische Zwecke verlangt der Arzt die Wirkung des Opiums als solchen. Dabei kommt es nicht bloss auf das Morphin an, sondern es handelt sich um das Ganze an wirksamen Bestandtheilen, wie es im natürlichen Milchsaft, also im reinen Opium allein vorhanden ist und nicht in einem ganz willkürlich zusammengesetzten Kunstproducte. Die obige Manipulation muss unbedingt als eine Fälschung erklärt werden. —

Viel Opium wird in Persien gewonnen, der wahrscheinlichen Urheimath des Gartenmohns sowie des Opiums und der Ursprungsstätte seiner Benutzung als Genussmittel. Die Angaben über die Productions-mengen daselbst sind wenig zuverlässig und genau. Es wird angeführt, dass die Production in neuerer Zeit im Rückgange begriffen sei. Für den Handel liefern namentlich die Gegenden von Ispahan und von Yezd reichlich Opium. Besonders geschätzt soll jenes von Yezd sein<sup>2)</sup>. Das meiste des im Lande gewonnenen Productes wird wohl an Ort und Stelle als Genussmittel verbraucht. Persien ist ja ganz besonders das Land der Opiophagen<sup>3)</sup>. Ein Theil des persischen Opiums erreicht Constantinopel und Smyrna, wo es als türkisches Opium verkauft, resp. in solches

1) Gehe & Comp., Ber. April 1897.

2) Beckurts, Jahresber. 1896.

3) Vgl. J. E. Polak, Ueber den Gebrauch der Erregungs- und Betäubungs-mittel bei den Persern. Wiener Medicinal-Halle. 1862.

umgearbeitet wird. Reichliche Mengen werden aus Buscher nach England und besonders auch nach China exportirt<sup>1)</sup>.

Das persische Handelsopium kommt in ähnlichen Formen vor (auch mit Mohnblatthülle versehen), wie das Smyrnaer; das zu Genusszwecken bestimmte entweder in der Form und Grösse von Siegelackstangen gleichenden Cylindern oder in Kuchen (von Ziegelform), welche gewöhnlich in farbiges Papier eingehüllt sind, seltener in Blechbüchsen. Die Opiummasse ist schwarzbraun, im Bruche feinkörnig, die zu Genusszwecken bestimmte gewöhnlich leberbraun, sehr dicht und compact, mit Honig, oft auch mit Mehl und anderen Dingen vermischt, unter dem Mikroskop häufig kleinere und grössere Zuckerkrystalle zeigend.

Aegypten, welches in früheren Jahrhunderten ein hochgeschätztes Opium (O. Thebaicum) lieferte, ist derzeit als Opiumland ohne Bedeutung. Es wird wohl bei Siut und weiter südwärts am Nil bei Akhmin, Girgeh, Esneh und Keneh etwas Opium erzielt, welches aber kaum für den eigenen Bedarf ausreichen dürfte.

Die grossartigste Opiumproduction findet in Ostindien und in China statt, doch kommt das hier gewonnene Opium für den europäischen Handel nicht in Betracht.

Das Hauptgebiet der indischen Opiumproduction sind die Gegenden am mittleren Ganges, Bihar und Benares, woselbst über eine Million Landleute sich mit Mohnbau der Opiumgewinnung wegen beschäftigen. Ein weiteres, wenn auch weniger ausgiebiges Gebiet ist das Tafelland von Malva. Auch im Pendschab, in Berar, Nepal und anderen Gebieten Indiens wird Opium gewonnen.

In Bengalen ist die Opiumproduction Monopol der britischen Regierung mit den Agenturen in Bihar und Benares, deren Beamte die Opiumgewinnung vom Anbau des Mohns an bis zur Ablieferung des Rohopiums in die Regierungsfactorien streng überwachen. Die Gewinnung und namentlich die Zubereitung des Opiums in Britisch-Indien weicht in mancher Beziehung von jener in Kleinasien ab. Der in irdenen Gefässen gesammelte, auf eine bestimmte Consistenz gebrachte und dann in die Regierungsfactorien oder Opiumfabriken abgelieferte Milchsaft oder das Rohopium wird hier nach genauer Prüfung in der Weise verarbeitet, dass man daraus Kugeln von ca. 45 cm Durchmesser und 4 $\frac{1}{2}$  kg Gewicht anfertigt, indem man in metallenen halbkugeligen Hohlformen zunächst aus abgefallenen Mohnblumenblättern unter Zuhilfenahme von Rückständen bei der Opiumfabrication als Klebemittel eine dicke Hülle anfertigt in Gestalt einer hohlen Halbkugel und in diese dann die schwarze weiche Opiummasse hineindrückt. Zwei solche mit der Opiummasse vollständig

1) Beckurts, Jahresber. 1883/84. S. auch Pharm. Journ. and Transact. 1896. p. 326.

ausgefüllte Halbkugeln werden dann auf einander gelegt und so zu einer regelmässigen Kugel vereinigt, welche schliesslich noch mehrere Lagen von zusammengeklebten Blumenblättern als gemeinsame abschliessende äusserste Umhüllung erhält. Die fertigen Kugeln werden, nachdem sie auf Hürden getrocknet worden, in gefächerten Kisten, mit Mohnstreu bedeckt, zum Export nach China vorbereitet.

Ausser diesem lediglich für China zum Rauchen bestimmten Kugel-(Benares-) Opium wird in Bengalen auch für den eigenen Bedarf eine Opiumsorte in Broden und würfelförmigen Kuchen oder Ziegeln hergestellt.

Auch *Malvaopium* kommt ausser in Ziegeln in Kugeln und scheibenförmigen Broden, jedoch ohne Mohnblatthülle vor. Die Jahresproduction an bengalischem Opium wird auf 6 000 000 kg geschätzt.

Das oben beschriebene Kugelopium (Benares) ist, wie schon angedeutet wurde, lediglich für China bestimmt, wo es, wie Opium überhaupt, in Süd- und Ostasien bei der mongolischen und malayischen Rasse, zum Theil auch bei Hindu, leidenschaftlich geraucht wird. Ursprünglich kannten die Chinesen das Opium nur als Heilmittel und noch um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde davon in China wenig eingeführt. Mit dem Ende des vorigen Jahrhunderts aber verbreitete sich ausserordentlich rasch der Gebrauch des Opiums als Genussmittel vom Süden her über das ganze Riesenreich und drang trotz der strengsten Maassnahmen seitens der Regierung in alle Schichten der Bevölkerung. Ursache davon waren die Engländer, welche den Chinesen das von ihnen in Indien producirte Opium aufdrängten, anfangs durch wohlorganisirten Schleichhandel, dann durch Waffengewalt (Opiumkriege)<sup>1)</sup>. Der rapid steigende Consum des Opiums in China veranlasste eine ebenso rasch anwachsende Opiumproduction in Indien. Wenige Jahre vor dem Ausbruche des ersten sog. Opiumkrieges (1840—1842) betrug die Opiumeinfuhr aus Indien in China ca. 2 000 000 kg; im Jahre 1882/83 war sie schon auf mehr als das Dreifache gestiegen. Das Opiummonopol soll der indobritischen Regierung einen jährlichen Reinertrag von 8 Millionen Pfund Sterl. abwerfen. Seither scheint eine Abnahme in der Einfuhr eingetreten zu sein<sup>2)</sup>, obwohl von anderer Seite versichert wird, dass die Opiumproduction in Indien noch immer im Steigen begriffen ist.

Eine Abnahme des Imports von indischem Opium in China würde sich erklären durch die Thatsache, dass China selbst, und zwar in intensivster Weise Opiumgewinnung betreibt<sup>3)</sup>, um sich von Indien unabhängig

1) Vgl. Christlieb, Der indo-brit. Opiumhandel. Gütersloh 1878.

2) R. Hart 1889. Beckurts, Jahresber.

3) Pharm. Journ. and Transact. 1892/93. p. 4028; 1895. p. 493. Jahresber. 1896.

zu machen. Man schätzt die jährliche Opiumproduction jetzt schon auf 13 000 000 kg<sup>1)</sup>. Aber selbst diese riesige Production reicht nicht aus, um den Opiumbedarf Chinas zu decken. Es werden daneben noch immer ausser den 5 000 000 kg Bengalopium auch ansehnliche Mengen aus Persien und aus der Türkei eingeführt. Türkisches Opium soll besonders hoch geschätzt sein unter der Benennung Kinni (goldener Koth). China ist nicht nur der grösste Producent, sondern auch der grösste Consument von Opium. Es giebt kein Land der Erde, welches auch nur annähernd diese Mengen des giftigen Milchsafte verbrauchten würde, wie China. Wie schon oben bemerkt wurde, wird er dort geraucht, und zwar in Form eines aus ihm ziemlich umständlich bereiteten, Tschandu (Chandu) genannten Extractes.

Auch Japan producirt, besonders in der Provinz Mije, Opium, welches aber für den Handel bedeutungslos ist. Angeblich ist in Japan die Einfuhr fremdländischen Opiums untersagt<sup>2)</sup>.

Ausser in den im Obigen angeführten ist auch noch in vielen anderen Ländern der Anbau des Gartenmohns zum Zwecke der Opiumgewinnung in Angriff genommen worden; fast durchaus ist es aber bei blossen Versuchen geblieben, ohne dass für den Handel sich ein Erfolg ergeben hätte.

Hierher gehören die Anbauversuche in Algerien und Südafrika (Zambese-Gebiet), in verschiedenen Staaten Nordamerikas (Vermont, Virginien, Californien), in Mexiko, Neuholland (Victoria, Queensland) und endlich auch in Europa, hier in England, Frankreich, Italien, Spanien, Deutschland, Oesterreich, in der Schweiz und selbst in Schweden.

Die speciell in Europa gemachten Versuche haben ergeben, dass man hier, namentlich in Frankreich und Deutschland (Schlesien, Baden, Württemberg), sowie in Oesterreich (Böhmen) ganz gutes, morphinreiches Opium erzielen kann; es ist sogar das bisher an Morphin reichste Opium einmal in Frankreich erhalten worden<sup>3)</sup>. Wenn trotz dieser günstigen Resultate und trotz Aufmunterung von Seiten verschiedener Regierungen dieser Zweig der Landwirthschaft und Industrie nicht emporkommen will, so liegt die Ursache davon in den hohen Preisen des Bodens und der Arbeitskräfte gegenüber den billigen des Orientes.

Das Opium gehört zu den merkwürdigsten vegetabilischen Erzeugnissen. Es ist, wie kein zweites, eine wahre Fundgrube geworden von einer ansehnlichen, wie es scheint, noch immer nicht erschöpften Reihe ihm eigenthümlicher stickstoffhaltiger, alkaloidischer oder alkaloidähnlicher

1) Gehe & Comp., Ber. April 1895.

2) Beckurts, Jahresber. 1896. p. 163.

3) S. weiter unten.

Verbindungen, von denen das Morphin, die erstentdeckte Pflanzenbase<sup>1)</sup>, die allerwichtigste Rolle spielt, da es den therapeutisch wesentlichsten Bestandtheil des Opiums darstellt und demnach seine Wirkung beherrscht. Daran schliessen sich, der Quantität nach, an das nicht basische Narcotin und weiterhin als mehr oder weniger therapeutisch bedeutsam das Codein, Narcein und Papaverin; es folgen dann noch die bisher praktisch nicht verwertheten Alkaloide: Thebain, Cryptopin, Rhoeadin, Codamin, Lanthopin, Laudanin, Laudanosin, Meconidin, Hydrocotarin, Protopin, Gnoscopin, Tritopin<sup>2)</sup> und Xanthalin<sup>3)</sup>, letzteres als das jüngste (1893) aus der langen Reihe dieser Stoffe.

Das Opium enthält ferner an indifferenten stickstofffreien, krystallisirbaren Körpern das Meconin, Meconoiosin und Opionin, sowie die eigenthümliche Meconsäure.

Die Quantitätsverhältnisse dieser, mit Ausnahme des Rhoeadins, welches auch im Klatschmohn (*Papaver Rhceas L.*), und des Protopins, welches auch im Schöllkraute (*Chelidonium majus L.*), in *Eschscholzia Californica Cham.*, *Meconopsis diphylla DC.* und in der nordamerikanischen Blutwurzel (*Sanguinaria canadensis L.*) nachgewiesen wurde, dem Opium eigenthümlichen Stoffe, vor allem des Morphins, sind nach der Opiumsorte und selbst innerhalb derselben Sorte grossen Schwankungen unterworfen.

Von dem therapeutisch wichtigsten, keinem echten Opium fehlenden Alkaloïd Morphin enthält türkisches Opium nach einigen hundert Werthbestimmungen rund zwischen 5—13 Proc., sehr selten mehr. In der Regel giebt gutes Smyrnaer Opium 10—12 Proc., ausnahmsweise bis 15 Proc.<sup>4)</sup>.

Von mehreren Pharmakopöen, darunter auch von der österreichischen, wird ein Minimalgehalt von 10 Proc. Morphin für das officinelle Opium verlangt.

Aehnliche Morphingehalte wie das türkische weist auch gutes persisches Handelsoptium aus, häufig ist aber persisches Opium minderwerthig. Im Ispahan-Opium fand Stoecker (1884)<sup>5)</sup> 10—12 Proc., Benjamin (1884) sogar 15—16 Proc., in Schiras-Opium ersterer 6,7 bis 12 Proc., Dieterich (1894)<sup>6)</sup> in verschiedenen Proben von persischem Opium 0,15—9,97 Proc. Morphin.

1) 1816 von Sertürner.

2) E. Kander, Archiv d. Pharm. 1890.

3) J. H. Smith in Edinburgh. Pharm. Journ. and Transact. 1893. Jahresber. p. 531.

4) Guibourt fand einmal in einer Probe sogar 24,5 Proc. In Salonichi-Opium wurden angeblich bis über 48 Proc. erhalten.

5) Beckurts, Jahresber. 1883/84.

6) E. Dieterich, Die Untersuchung seltener Opiumsorten. Pharm. Centralh. 1894.

Aegyptisches Opium ist in der Regel minderwerthig. In 1873 zur Wiener Weltausstellung gebrachten Proben waren 3—8,2 Proc. Morphin enthalten, und Martindale (1889) fand im Siut-Opium nur 0,26, im Akhmin-Opium 7,24 Proc. Morphin.

Indisches Opium ist meist arm an Morphin, ein Umstand, der zum Theil wenigstens in der abweichenden Gewinnungs- und Bereitungsmethode gegenüber der in Kleinasien üblichen begründet ist. In neuester Zeit hat die indobritische Regierung vielfach, aber ohne Erfolg, sich bemüht, indisches Opium der Morphingewinnung zugänglich zu machen<sup>1)</sup>.

Dieterich (l. c.) fand in zwei Proben 2,77 und 3,8 Proc. Morphin; Benares-Opium ergab 2—3 Proc. (Eatwell), Malva-Opium 3,8—7,3 (Dott), Patna-Opium 6—8,35 Proc. (Paul et Cownley, 1892).

Chinesisches Opium lieferte in drei Proben 4,32—11,27 Proc. Morphin (Browne, 1895)<sup>2)</sup>; Bateman dagegen giebt einen durchschnittlichen Morphingehalt von nur 1,5 Proc. an. In vier Proben von japanischem Opium fand Uyeno von 0,7 bis nahezu 13 Proc. Morphin<sup>3)</sup>.

In nordamerikanischem Opium wurden Morphingehalte von über 7 Proc. (Vermont) und in einer anderen Probe (Minnesota) sogar von 15 Proc. gefunden, andererseits wieder in anderen Proben unter 1 Proc.

In australischem Opium hat man Mengen von 4—7, ja auch solche von 10—11 Proc. gefunden.

Von in Europa erzielten Sorten wurde in schlesischem Opium ein Gehalt von 9—10, selbst von fast 17 Proc. constatirt, in württembergischem ein solcher von 12—15, in böhmischem (Lobositz) ein solcher von 11 resp. von fast 12 Proc. In einer Probe französischen Opiums fand Guibourt (1862) die ungewöhnliche Menge von fast 23 Proc. Morphin, die höchste Ziffer, welche bisher bei der Werthbestimmung des Opiums gefunden wurde.

Der Narcotingehalt des kleinasiatischen Opiums schwankt zwischen 1,5—7,5 Proc. und steigt selten darüber hinaus (bis 10 Proc.); in persischem Opium hat man bis 9 Proc., in deutschem Opium bis 11 Proc. Narcotin ermittelt. Ostindisches Opium ist regelmässig reicher an Narcotin, als an Morphin, und steigt der Narcotingehalt nicht selten auf das Doppelte des Morphingehaltes. Dieterich (1894, l. c.) fand in einer Probe 4,23 Proc. Narcotin (bei 2,77 Proc. Morphin) und in einer zweiten Probe (Benares) 3,33 Proc. Narcotin (bei 3,8 Proc. Morphin). In japanischem Opium scheint gleichfalls ein hoher Narcotingehalt vorzukommen nach den Werthbestimmungen von Uyeno, welche in vier Proben rund

1) Vgl. Pharm. Journ. and Transact. 1892. p. 505; 1895. p. 207.

2) Pharm. Journ. and Transact. 1895. p. 493. Jahresber. 1895. p. 127.

3) Beckurts, Jahresber. 1892. p. 142.

7—11 Proc. ergaben (bei einem Morphingehalt von 0,7 bis fast 13 Proc.); es sollen mitunter Proben vorkommen, welche fast nur Narcotin enthalten<sup>1)</sup>.

Was die übrigen Alkaloïde anbelangt, so hat man von Codeïn in kleinasiatischem, französischem und indischem Opium 0,2—0,4, von Thebaïn in ersterem ca. 4 Proc. erhalten. In der Regel ist aber die Ausbeute eine geringere. Papaverin hat man zu 4 Proc., Narceïn zu 0,1—0,7 Proc. in verschiedenen Opiumsorten nachgewiesen.

Die übrigen analogen Stoffe sind, wenn überhaupt, meist nur in noch geringeren Mengen vorhanden.

Die Alkaloïde finden sich im Opium in Form von Salzen, welche in Wasser löslich sind, wahrscheinlich als Sulfate und Meconate (Flückiger). Die Meconsäure ist in Mengen von 2,5—5,5 Proc. im Opium gefunden worden.

Die hier angeführten Stoffe machen ca. 20, im günstigsten Falle 25 Proc. des Opiums aus. Die übrige Masse desselben (75—80 Proc.) besteht, neben Wasser, aus gewöhnlichen, allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, aus Schleim (durch Bleizucker fällbar), Pectinstoffen, Eiweiss, Wachs, Kautschuk, Farb- und Riechstoff, Salzen anorganischer Basen u. s. w., dazu kommen geringe Gewebsreste (Epidermis, siehe oben) der Mohnkapsel.

Stärkemehl und Gerbstoff fehlen in reinem, correctem Opium. Sein Aschengehalt beträgt 3—5 Proc., meist 4,5 Proc., er darf jedenfalls 8 Proc. nicht übersteigen. Der Wassergehalt schwankt zwischen 9—14 Proc. Die Menge der durch kaltes Wasser extrahirbaren Bestandtheile des Opiums, darunter von den wirksamen Bestandtheilen mindestens das ganze Morphin, beträgt in gutem Opium 55—66, gewöhnlich 60 Proc. (Flückiger). —

Historisches. Die Heilkräfte des Mohns waren schon dem frühesten Alterthum bekannt, mindestens die schlafbringende Eigenschaft des Mohnsaftes. Schon Hippokrates wendete ihn arzneilich an, und in dichterischen Darstellungen des Alterthums erscheint der Mohn als Attribut der schlafbringenden Nacht, als Symbol des Schlafes. Das Opium als solches war jedenfalls bereits Theophrast von Eresos im dritten Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung unter dem Namen Meconion bekannt, und bei Scribonius Largus und Dioscorides im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung finden sich Angaben über Gewinnung und zum Theil auch schon über Verfälschung des Opiums; sehr wahrscheinlich war schon damals Opiumgewinnung ein Industriezweig Kleinasiens. Zweifelhaft ist, ob bereits im Alterthume Opium, ausser als Heilmittel,

<sup>1)</sup> Beckurts, Jahresber. 1892. p. 144.

auch als Genussmittel benutzt wurde. Zwar beziehen einige Autoren das »Nepenthes« des Homer, »ein Mittel gegen Kummer und Groll und aller Leiden Gedächtniss«, welches Helena ihren Gästen, mit Wein gemischt, credenzt<sup>1)</sup>, auf den Mohnsaft; mit demselben Rechte kann es aber auch auf eine Zubereitung des Hanfes bezogen werden. So viel ist sicher, dass gegen Ende des sechzehnten Jahrhunderts im Orient der Gebrauch des Opiums als Genussmittel allgemein oder doch ziemlich allgemein war.

Vgl. auch die bei Aloë angeführten Lehr- und Handbücher der Pharmakognosie und Karmarsch und Heeren's Techn. Wörterbuch. 3. Aufl. Bd. VI. Artikel Opium.

---

1) Odyssee. IV, 220 ff.

## Fünfter Abschnitt.

### Aloë<sup>1)</sup>.

---

Unter Aloë versteht man den eingedickten oder gewöhnlich den eingetrockneten Saft aus den dicken, fleischigen Blättern mehrerer Arten der Liliaceen-Gattung *Aloë*.

Die Aloë des Handels liefernden Arten dieser Pflanzengattung gehören hauptsächlich Süd- und Ostafrika an, und werden von hier besonders *Aloë Africana* Mill., *Aloë ferox* Mill. und *Aloë plicatilis* Mill. genannt. Doch sind gewiss auch noch andere Arten zur Gewinnung der Aloë herangezogen.

Die auf den Canarien wild, im westlichen Theile Südeuropas (Spanien, Italien) verwildert vorkommende, in Westindien (Barbados), wahrscheinlich auch in Ostindien cultivirte *Aloë vulgaris* Lam. (*A. vera* L.) liefert, wenigstens zum Theil, die aus Westindien in den Handel gelangende Aloë; ein Theil der westindischen Handelswaare wird von der dieser Art sehr nahe verwandten, nach den niederländisch-westindischen Inseln Curaçao, Bonaire und Aruba, nahe am Eingange in den Golf von Maracaibo, verpflanzten *Aloë Chinensis* Baker<sup>2)</sup> geliefert, während *Aloë Perryi* Baker, der kleinen Insel Socotra am Ausgange des Golfs von Aden im indischen Ocean angehörend, als Stammpflanze der von dieser Insel kommenden Aloësorte genannt wird. Von der nach dieser Insel benannten, jedoch auf ihr nicht vorkommenden, sondern ursprünglich südafrikanischen *Aloë Socotrina* Lam. ist es zweifelhaft, ob sie überhaupt Aloë liefert<sup>3)</sup>.

Die dicken, saftig-fleischigen Blätter der hier in Betracht kommenden

---

1) Neu bearbeitet von Dr. A. E. Vogl, Professor der Pharmakognosie und Pharmakologie an der Wiener Universität.

2) Vgl. Holmes in Pharm. Journ. and Transact. XXI (1890/94).

3) Vgl. Flückiger, Pharmakognosie.

*Aloë*-Arten zeigen im Querschnitte (Fig. 82) unter der mit einer dicken Cuticula und starken Cuticularschichten versehenen Epidermis (*ep*) mit Spaltöffnungen eine höchstens 0,5 mm dicke grüne Gewebsschicht, ein Parenchym aus, wenigstens in den äusseren Partien vorwiegend, etwas

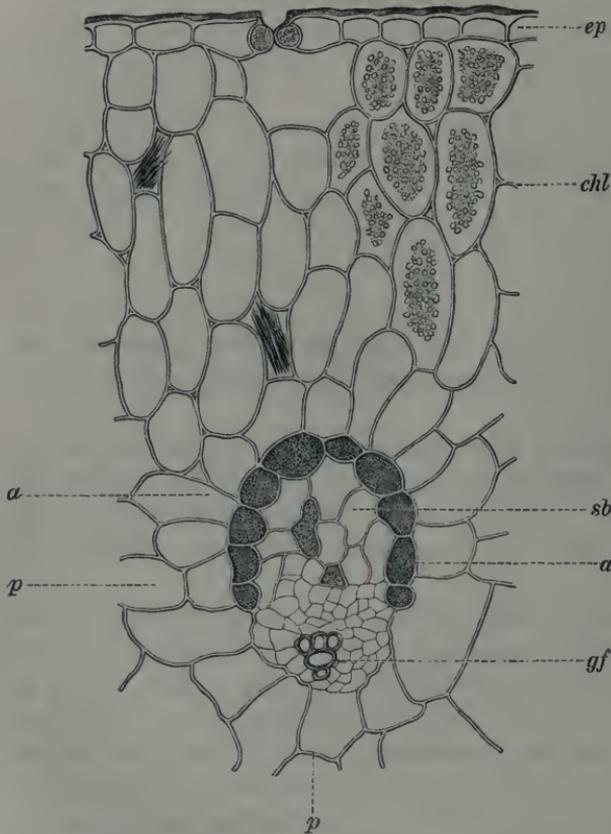


Fig. 82. Partie eines Querschnittes aus dem Blatte von *Aloë vulgaris*. *ep* Oberhaut mit einer Spaltöffnung. *chl* darunter folgendes Chlorophyllparenchym mit zerstreuten Raphidenzellen (Rinde) und einem Gefässbündel an seinem Innenrande. In diesem *gf* Gefässgruppe, *sb* Phloëmpartie, *a* Aloësaft führende Zellen, *p* Parenchym.

radial gestreckten ( $45-75 \mu$ ), dünnwandigen, getüpfelten, Chlorophyll führenden Elementen (*chl*), welche, gleich einer Rinde, ein mächtig entwickeltes, die Hauptmasse des Blattes bildendes, farbloses, parenchymatisches Mittelgewebe (Mark) umgibt, dessen dünnwandige, sphäroide Riesenzellen mit schleimreichem Zellsaft strotzend gefüllt sind. Zerstreute Zellen oder Schläuche ( $300-500 \mu$  lang) des Mark- und Rindenparenchyms führen Raphidenbündel von Kalkoxalat.

An der Grenze dieser beiden Gewebsschichten, der grünen Rinde und des farblosen Markes, liegen genäherte, verschieden umfangreiche collaterale Gefässbündel. Am Querschnitte des Blattes, z. B. von *Aloë Socotrina* oder *vulgaris*, erscheinen diese unter der Lupe durch braune Färbung sich bemerkbar machenden Gefässbündel in den oberen Partien des Blattes kreis- oder breit eiförmig, weiter unten im Blatte eiförmig mit der schmälere, den Gefässtheil enthaltenden Seite fast keilförmig in das Mark vorspringend, mit der

breiteren, den Siebtheil führenden Seite gewölbt in das grüne Rindengewebe eingelagert.

Der Gefäßtheil enthält, von engen, dünnwandigen, axil gestreckten Zellen umgeben, eine ärmliche Gruppe (2—8) von meist engen (15—21  $\mu$ ) abrollbaren Spiraltracheen (*gf*); der Phloëmtheil zeigt im Anschlusse an den Vasaltheil ein Bündel von Siebröhren und Cambiform und in dem äussersten Theile eine Gruppe (*sb*) von einigen ungewöhnlich weiten (120—150  $\mu$ ), am Querschnitte rundlich-polygonalen, an den Seiten verbogenen, dünnwandigen, am Längsschnitte in axilen Reihen über einander gestellten tonnenförmigen Parenchymzellen.

Jedes Gefässbündel ist gewöhnlich deutlich ringsum eingeschlossen von einer Scheide aus dünnwandigen, am Querschnitte grösstentheils etwas tangential gedehnten (Tangentialdurchmesser 45—75, Radialdurchmesser 30—45  $\mu$ ) Elementen, welche axile Reihen von mehr oder weniger langgestreckten (bis 0,5—1 mm), mit meist schrägen Querwänden über einander gestellten Elementen bilden. An diese Gefässbündelscheide setzen sich an der Gefässeite unmittelbar die grossen Markparenchymzellen an; an der Phloëmseite ist der vorspringende Bogen ihrer Zellen meist von einer einfachen oder mehrfachen Lage kein Chlorophyll führender Rindenparenchymzellen verstärkt. Die Elemente der Gefässbündelscheide nun, und zwar gewöhnlich rings um das Gefässbündel, auch an dessen ins Mark vorspringender Gefässeite, dann aber auch alle oder die meisten der weiten Phloëmparenchymzellen knapp unter dem äusseren Theile der Gefässbündelscheide und endlich gewöhnlich auch die an diese gelagerten chlorophyllfreien Rindenzellen führen einen Inhalt, welchem die wesentlichsten Bestandtheile der Aloë angehören, den eigentlichen Aloësaft, eine gelbe, gelbbraune oder braune zähe Flüssigkeit, zum Theil mit aufgeschwemmten körnigen Bildungen, oder nur emulgirte Tropfen einer solchen Flüssigkeit<sup>1)</sup>.

Ueber die Gewinnung der Aloë sind wir, auffallend genug, nichts weniger als hinreichend orientirt. Die vorliegenden Berichte lauten nicht übereinstimmend und zum Theil wenig vertrauenerweckend. Jedenfalls

1) Nach Trécul, Du suc propre dans les feuilles des Aloës. Ann. sc. nat. 1873, sind bei manchen Aloë-Arten die Querwände der Aloësaftzellen resorbirt und so durch Zellfusion Röhren entstanden. Ja selbst saftführende Intercellularräume, in Folge Auflösung ganzer Zellenzüge, sollen in manchen Fällen vorkommen. Vgl. auch über den Bau der Aloëblätter: Prollius, Archiv d. Pharm. XXII (1884), und Macqret, Journ. de Pharm. et de Chim. 5. Série I (1889). Nach letzterem ist der Aloësaft in den unter der Gefässbündelscheide liegenden Zellen (tissu aloëfère) des Phloëmtheiles (dem Pericykel angehörend) und nicht in jener enthalten; die in den Zellen der Gefässbündelscheide vorkommenden Körner werden für Gerbstoffkörner angesprochen, während Prollius sie für Harzbildungen erklärt.

geht man bei der Gewinnung und Herstellung der Aloë in ihren verschiedenen Productionsländern nicht in gleicher Weise vor. Dafür spricht schon das abweichende Aussehen und die Verschiedenheit in den sonstigen physikalischen Eigenschaften der im Handel vorkommenden Aloësorten.

Offenbar läge es am nächsten, um ein möglichst reines und wirksames Product zu erhalten, die äusseren Gewebsschichten des Blattes, d. i. die von der Oberhaut bedeckte Rinde mit Einschluss der Gefässbündel, von dem werthlosen schleimreichen Markgewebe abzuschälen, sie auszupressen und die erhaltene Flüssigkeit bis zum Trocknen einzudicken.

Dieses Verfahren scheint aber nirgends geübt zu werden, wohl hauptsächlich, weil es zu umständlich, zu zeitraubend und zu wenig ergiebig wäre.

Nach von Dan. Hanbury (1871) direct eingeholter Information<sup>1)</sup> verfährt man in der Capcolonie in folgender sehr primitiven Weise. Die nahe am Grunde abgeschnittenen Aloëblätter werden in einer seichten, beckenförmigen Grube, die mit einer Ziegenhaut ausgelegt ist, mit der Schnittfläche nach abwärts, in concentrischen Lagen von aussen nach einwärts bis zur Füllung der Grube untergebracht. Der aus der Schnittfläche der Blätter ausgetretene Saft sammelt sich in der Tiefe der Grube auf der Ziegenhaut an, wird dann, nach Entfernung der Blätter, mit der Haut herausgehoben und in Kesseln eingedampft.

In Westindien kommen nach den gewöhnlichen Angaben die abgeschnittenen Blätter, mit der Schnittfläche nach abwärts, in geneigt aufgestellte hölzerne Rinnen oder Tröge mit V-förmigem Durchschnitt von ca. 1,25 m Länge und 30—45 cm Tiefe. Der ausgetretene Saft fliesst nach dem am tiefsten stehenden Ende der Rinne und wird daselbst von einem untergestellten Gefäss aufgenommen, um eingedickt u. s. w. und in Kisten oder Kalebassen gefüllt zu werden.

Diese beiden eben beschriebenen Methoden der Aloëgewinnung setzen voraus, dass der Aloësaft in den Blättern in continuirlichen Röhren oder in grösseren intercellularen Hohlräumen enthalten ist, welche ihn aus der Querschnittsfläche mehr oder weniger vollständig entleeren<sup>2)</sup>. Wie aber der Saft aus axilen Zellreihen, in welchen er wohl in der Regel und grösstentheils vorkommt, in toto entleert werden soll, ist schwer verständlich. Man findet die Meinung ausgesprochen, dass in Folge des Druckes der anliegenden Gewebe auf die den Aloësaft führenden Elemente deren Querwände zerreißen und so die Entleerung des Saftes

1) Pharmacographia.

2) S. oben die Anmerkung p. 415.

erfolgen kann. Aber selbst wenn dies thatsächlich stattfände, würde die Menge des Saftes keine beträchtliche sein. Auch spricht die Zusammensetzung der Handelsaloë gegen diese Gewinnungsweise; der eigentliche Aloësaft ist ja nur ein Theil derselben, der grösste Theil wird vielmehr wohl von dem Zellsafte des die Hauptmasse des Blattes bildenden Mark- und zum Theil auch von jenem des Rindengewebes gebildet.

Gewiss sind demnach, wenigstens vorwiegend, andere Gewinnungsweisen der Aloë, wie über solche auch von verschiedenen Seiten berichtet wird, die üblichen<sup>1)</sup>.

Darnach werden die Blätter klein zerschnitten, zerquetscht oder zerrieben und sodann ausgepresst, oder aber die zerkleinerten Blätter mit Wasser macerirt, resp. abgebrüht oder ausgekocht, also extrahirt. Die erhaltene Flüssigkeit lässt man, nach der Trennung von den erschöpften Blattresten, in flachen Gefässen an der Sonne bis zur Trockene verdunsten, oder es wird die Flüssigkeit mit Hilfe von Wärme in eisernen oder kupfernen Kesseln unter Umrühren mit grossen Löffeln, mit welchen man auch die Unreinlichkeiten beseitigt, bis zur gewünschten Consistenz eingedickt und in Kalebassen, kleine Fässer oder Kisten gefüllt. Darnach wäre die Aloë des Handels wesentlich der eingetrocknete Presssaft, resp. das trockene wässrige Extract der Aloëblätter<sup>2)</sup>.

Die Aloë des Handels bildet im allgemeinen kantige Stücke oder rundliche Klumpen von verschiedener Grösse einer harten, aber brüchigen, sehr oft leicht zerbröckelnden Masse von hellgelbbrauner, braunrother, dunkelbrauner bis schwarzer Aussenfarbe. Ihre Oberfläche ist selten matt oder schwach glänzend, meist harz-, fett- bis glasglänzend, bei einzelnen Sorten mit einem grünlichen, bei anderen mit einem bräunlichgelben Pulver bestäubt. Der Bruch ist ausgezeichnet grossmuscheliger, kleinmuscheliger bis fast körniger, die Bruchfläche harz-, fett- bis glasglänzend. Bald sind die Stücke undurchsichtig, bald kantendurchscheinend, bald vollkommen durchsichtig. Das Streichpulver variirt vom Hellbräunlichen oder Grünlichen-, fast Citrongelben bis Orange- oder Hellchocoladebraunen.

Unter dem Mikroskop erweisen sich kleine Splitter, in Glycerin

<sup>1)</sup> Vgl. Planchon et Collin, Les Drogues simples.

<sup>2)</sup> Aus der Schnittfläche des Blattes einer bei uns in Warmhäusern gezogenen Aloë-Art, z. B. der *A. Socotrina*, tritt nur eine geringe Menge eines zähen, fadenziehenden, sich an der Luft roth färbenden und an der Schnittfläche allmählich erhärtenden Saftes aus. Aus dem zerschnittenen und zerriebenen, mit Wasser ausgekochten Blatte erhält man ein prachtvoll violett oder purpurn gefärbtes Filtrat, welches, im Wasserbade zur Trockene eingedampft, eine der glänzenden Aloë ähnliche, amorphe, in dünnen Splittern violettrothe oder bräunlichrothe Masse liefert.

oder in Wasser unter allmählichem Zusatz von Weingeist geprüft, entweder vollkommen amorph, ganz aus einer homogenen, glasigen, in den angeführten Medien allmählich schmelzenden oder emulsionartig sich vertheilenden Masse bestehend, ohne jede Spur von Krystallen, oder es zeigen sich hier und da, aber sehr vereinzelt, grössere oder kleinere Krystalle in die amorphe Grundmasse eingetragen, oder endlich es tritt diese letztere ganz zurück, indem die Stücke grösstentheils aus einem Haufwerke von bald auffallend grossen, bald aus einem solchen von kleineren oder sehr kleinen Krystallen und Krystallbüscheln bestehen. Die gröberen Krystalle sind Prismen mit zwei ungleichen schiefen Endflächen, viele fast wetzsteinförmig, die kleinen meist nadelförmig.

Je nach der Aloësorte findet man darin mehr oder weniger reichliche Nadeln und Nadelfragmente von Kalkoxalat, sowie Fetzen von Gewebelementen des Aloëblattes, in sehr unreinen Sorten ausserdem verschiedene ganz fremdartige Verunreinigungen.

Nach ihrem äusseren Aussehen pflegt man im Handel zwei Hauptsorten der Aloë zu unterscheiden: glänzende Aloë (*Aloë lucida*, Vitreous aloes, *A. translucida*) und Leberaloë (*Aloë hepatica*, Livery Aloës, *A. hepaticque*).

Zur glänzenden Aloë gehören die helleren, glasglänzenden, durchsichtigen amorphen Sorten, wie sie hauptsächlich die Capcolonie, zum Theil auch Westindien (Curaçao) liefert; zur Leberaloë die matten, harz- und fettglänzenden, undurchsichtigen, leberbraunen bis schwarzbraunen, meist durch und durch krystallinischen Sorten.

Nach ihrer Provenienz lassen sie sich als südafrikanische, ostafrikanische und westindische zusammenstellen.

Zur südafrikanischen Aloë gehören die Cap- und die Natalaloë. Von ihnen ist die Capaloë (*Aloë Capensis*) die Aloë lucida unseres Handels, in welchem sie nicht selten unter der unrichtigen Bezeichnung Aloë Socotrina angeführt ist. Sie wird aus Capetown, aus der Algoa- und Mosselbai in einer jährlichen Quantität von ca. 5000 Centnern exportirt und ist die bei uns und in den meisten europäischen Ländern officielle Aloë.

Die Stücke der Capaloë sind gewöhnlich im reflectirten Lichte schwarz oder dunkelbraun mit grünlichem Schimmer und grünlich bestäubt, im durchfallenden Lichte in dünnen Splintern bernsteingelb oder colophoniumbraun, meist völlig klar und durchsichtig. Sie zerbrechen leicht in kantige Stückchen, sind im Bruche klein- oder körnig-muschelig, glasglänzend, geben ein hellcitronengelbes bis hellbräunliches Pulver und sind in der Regel vollständig amorph.

Die Capaloë hat ein specifisches Gewicht von 1,364 (Flückiger), einen eigenthümlichen, extractartigen Geruch und gleich den anderen

Aloësarten einen sehr bitteren Geschmack. In kaltem Wasser löst sie sich etwa zur Hälfte auf; mit der doppelten Menge heissen Wassers giebt sie eine klare braune Lösung, welche sich jedoch beim Abkühlen trübt und einen harzartigen Antheil (Aloëharz) ausscheidet. Mit concentrirtem Alkohol erhält man eine klare Lösung, welche auch, wenn heiss bereitet, beim Erkalten sich nicht trübt. Eisenchlorid färbt die Lösungen grünbraun. Siedender Aether wird von Aloë nur schwach gelb, Chloroform gar nicht gefärbt. Auch in Schwefelkohlenstoff und in Petroläther ist die Aloë unlöslich.

Die jetzt auch in unserem Handel reichlicher vorkommende Natalaloë, in den oberen Districten Natal's, zwischen Pietermaritzburg und den Kahlambabergen gewonnen, hat das Aussehen einer Leberaloë. Die aussen dunkel- oder leberbraunen, oft mit bräunlichem Pulver bestäubten Stücke sind ausgezeichnet grossmuscheliger, auf der frischen Bruchfläche fettglänzend, im Pulver hellgelbbräunlich, undurchsichtig, mikrokrySTALLINISCH.

Zur ostafrikanischen Aloë gehören die wahre Aloë Socotrina sowie die als Sansibar-, indische, Moccha- und Bombay-Aloë bezeichneten Sorten.

Sie kommt von der ostafrikanischen Küste, von Sansibar, von der Insel Socotra, von Aden und aus Häfen des rothen Meeres über Bombay in den Handel in kleinen Fässern oder Kisten, zuweilen in Kalebassen oder in Häuten (Affen-, Ziegenhäuten).

Alle Sorten (welche mir vorliegen) gehören zur Leberaloë, zeigen jedoch ein verschiedenes Aeussere. Die Stücke sind dunkel oder hell leberbraun bis schwarzbraun oder mehr grünlichschwarz, undurchsichtig, an der muscheligen oder mehr körnigen Bruchfläche bald gleichförmig, bald (Sorten von Sansibaraloë) wie marmorirt (heller und dunkler braunroth), oder an der Oberfläche leberbraun, im Innern gelbbraun, im Pulver hell-orange oder bräunlichgelb, ausgezeichnet makrokrySTALLINISCH (Sansibar) oder mikrokrySTALLINISCH; schlechte, stark verunreinigte Sorten (Mocchaaloë, Aloë caballina) auch wohl amorph<sup>1)</sup>.

Zur westindischen Aloë gehören die Barbadosaloë und die Curaçaoaloë (A. Barbadosensis, A. Curassavica).

1) Im Laufe dieses Jahres ist im englischen Handel eine Ugandaaloë (Best refined »Crown Aloës«) aufgetaucht, nach vorliegenden Mustern in bis faustgrossen Stücken einer leberbraunen, undurchsichtigen, höchstens kantendurchscheinenden, am Bruche fettglänzenden, fast guttigelb bestäubten und ein ebenso gefärbtes Pulver liefernden, compacten, dichten Masse; ein anderes Muster in kleinen Bruchstücken (Körnern) von röthlichbrauner Farbe, klar, durchsichtig, glasglänzend, vom Aussehen einer Aloë lucida. Beide von schwachem, unangenehmem, etwas schweissartigem Geruch und stark bitterem Geschmack.

Die Curaçaoaloë kommt von den schon oben erwähnten niederländisch-westindischen Inseln Curaçao, Bonaire und Aruba und soll dort aus den Blättern von *Aloë Chinensis* hergestellt werden.

Die Barbadosaloë ist das Product von *Aloë vulgaris* auf der kleinen britischen Insel Barbados in der Gruppe der kleinen Antillen. Barbadosaloë soll nur mehr in kleinen Mengen gewonnen werden; die Hauptmasse der westindischen Aloë, meist auch unter dem Titel »Barbadosaloë« im Handel vorkommend in Kisten oder Kalebassen, ist tatsächlich Curaçaoaloë<sup>1)</sup>. Die Stücke sind meist dunkelleberbraun bis schwarz, vom Aussehen der ostafrikanischen Leberaloë, an der Oberfläche matt oder etwas glänzend, undurchsichtig, gewöhnlich sehr brüchig, auf der muscheligen oder körnigen Bruchfläche fettglänzend, im Pulver goldgelb bis chocoladebräunlich, meist mikrokristallinisch. Neben dieser Leberaloë kommt auch eine glänzende Aloë von Curaçao (Capey Barbados des englischen Handels) vor und soll jetzt vielfach als Ersatz der Capaloë verkauft und verwendet werden<sup>2)</sup>.

Curaçaoaloë besitzt einen eigenartigen, widrigen Geruch, den man mit jenem des Negerschweisses verglichen hat; Barbadosaloë dagegen riecht ähnlich den ostafrikanischen Sorten safranartig (nach Anderen an Myrrhe und Jod erinnernd)<sup>3)</sup>.

Die Ursache des verschiedenen Aussehens der Aloësorten und der übrigen Unterschiede im physikalischen Verhalten der glänzenden und der Leberaloë soll hauptsächlich gelegen sein in der Art und Weise des Eindickens, des Abdampfens, des Zeitpunktes und der Dauer desselben, sowie der Erstarrung und Abkühlung der die Aloë gebenden Flüssigkeit. Auch das Material der zum Eindampfen verwendeten Kessel (Eisen, Kupfer) soll, wenigstens auf die Farbe des Productes, von Einfluss sein. Nach Prollius<sup>4)</sup> sind alle durch grosse Hitze dargestellten Sorten durchsichtig, alle bei geringeren Hitzegraden erhaltenen undurchsichtig. Dampft man, nach ihm, eine Lösung von Leberaloë auf freiem Feuer rasch ein, so erhält man eine Masse mit allen Eigenschaften einer Aloë lucida. Aloëkrystalle geben durch Schmelzen eine glasige, durchsichtige, braune, colophoniumartige Masse.

Interessant ist die Thatsache, dass manche Proben von Curaçaoaloë

1) Sie kommt jetzt reichlich und billig nach Europa. Curaçao producirt davon nur den kleinsten Theil; die Hauptmasse wird von Aruba und Bonaire geliefert. Gehe & Comp., Ber. April 1899.

2) Gehe & Comp., Ber. April 1899.

3) Als Unterscheidungsmerkmal der Curaçao- und der Sansibaraloë wird angegeben, dass das resp. Pulver mit Salpetersäure eine hochrothe (Curaçaoaloë) oder röthlich- bis gelbbraune Färbung (Sansibaraloë) annimmt.

4) Real-Encyclop. der gesammten Pharmacie. I (1886).

partienweise das Aussehen einer glänzenden oder einer Leberaloë bieten.

Die Chemie der wenigstens in pharmaceutischer Hinsicht für uns wichtigsten Aloësorte, der Capaloë, ist wenig sicher erschlossen. Kosmann (1863) hat angegeben, dass sie aus 59,5 Proc. einer in Wasser löslichen amorphen Substanz, dem Aloëtin oder Aloëbitter, und aus fast 32,5 Proc. eines in Wasser unlöslichen, nicht bitter schmeckenden Körpers, dem Aloëharz, besteht, neben 8 Proc. fremder Beimengungen oder Verunreinigungen. Er glaubte diese beiden Hauptbestandtheile für Glycoside ansprechen zu dürfen (spaltbar in Zucker und harzartige Stoffe), hervorgegangen aus dem gleichfalls von ihm als Glycosid angenommenen Aloïn. Indessen wurde von den meisten anderen Autoren die glycoside Natur dieser Substanzen bestritten, und es ist sehr merkwürdig, dass es bisher nicht gelungen ist, aus Capaloë Aloïn zu erhalten, dessen amorphe Modification vielleicht das Aloëtin darstellt (Buchheim).

Die Capaloë enthält ferner Spuren eines ätherischen Oels von einem der Drogue ähnlichen Geruch und von scharf gewürzhaftem Geschmack, geringe Mengen von Eiweissstoffen, von Salzen und Wasser. Bei 100° getrocknetes Aloëpulver liefert kaum 1 Proc. Asche.

Im Gegensatz zur glänzenden Capaloë hat man aus verschiedenen Sorten der Leberaloë chemisch reine krystallisirte Körper dargestellt. Ihnen gehören die Krystalle an, welche schon oben als Bestandtheile der Leberaloësorten bei der mikroskopischen Prüfung derselben angeführt wurden, wie auch solche in Proben der flüssigen Aloë, wie sie zuweilen aus Ostafrika in den Handel gelangen, zu finden sind. Sie gehören dem Aloïn, oder vielmehr einem Aloïn an.

Das zuerst von T. und H. Smith (1851) in der Barbadosaloë entdeckte und darin in einer Menge von 20—25 Proc. vorkommende Aloïn, Barbaloïn (Tilden), bildet schön gelbe, geruchlose, anfangs süsslich, dann intensiv bitter schmeckende, neutral reagirende Krystallnadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sowie in Weingeist, auch in Aether löslich sind. Den amorphen Theil der Barbadosaloë betrachteten Tilden und Rammel (1872) als das Anhydrid des Barbaloïns.

In der Sansibaraloë, sowie in der flüssigen Aloë von Socotra wurde dann das Socaloïn, und in der Natalaloë das Nataloïn (von Flückiger 1871) entdeckt.

Nach Tilden sind Barbaloïn und Socaloïn isomere Körper, dagegen unterscheidet sich Nataloïn von ihnen durch die Krystallform und ein abweichendes chemisches Verhalten. (Es giebt mit Salpetersäure Oxal- und Pikrinsäure, die beiden anderen Aloëne geben Chrysaminsäure; mit etwas Schwefelsäure versetzt und Salpetersäuredämpfen ausgesetzt nimmt Nataloïn eine tief blaue Farbe an.) Nach den Untersuchungen von

v. Sommaruga und Egger (1874) bilden die Aloïne der verschiedenen Aloësorten eine homologe Reihe. E. Groenewold (1890)<sup>1)</sup> hat gefunden, dass die Aloïne der Barbados- und der Curaçaoaloë (10, resp. 16 Proc.) identische Körper sind mit der Formel  $C_{16}H_{16}O_7$ , dagegen das Nataloïn sich von ihnen wesentlich unterscheidet durch die Zusammensetzung  $C_{24}H_{26}O_{10}$ , die Krystallform, die grössere Beständigkeit gegen Alkalien u. s. w. Natalaloë liefert davon 14 Proc. Nach G. Pedersen (1898)<sup>2)</sup> enthält die Barbadosaloë (ebenso Capaloë) kleine Mengen (0,15 Proc.) Emodin. Er fand diese Sorte zusammengesetzt, wie folgt: 42,65 Proc. Harz (Zimmtsäureester des Aloëresinotannols), 42,25 Proc. Barbaloïn, 0,15 Proc. Emodin, 10,30 Proc. Wasser, 1,75 Proc. Asche, 62,70 Proc. amorphe wasserlösliche Bestandtheile.

Die Hauptbedeutung der Aloë liegt in ihrer sehr ausgedehnten Anwendung in der Heilkunde. In technischer Beziehung kommt sie als Material zur Darstellung des Aloïns, in neuerer Zeit auch wohl für die Färberei in Betracht.

Vgl. auch Flückiger und Hanbury, *Pharmacographia*. Edit. 2. London 1879. — Flückiger, *Pharmakognosie des Pflanzenreichs*. 3. Aufl. Berlin 1891. (Erschöpfende Literaturangaben, insbesondere auch historische Details.) — A. Vogl, *Pharmakognosie*. Wien 1892. — Planchon et Collin, *Les Drogues simples d'origine végétale*. 1. Paris 1895.

1) E. Groenewold, Beiträge zur Kenntniss des Aloïns u. s. w. *Archiv der Pharmacie*. CCXXVIII (1890).

2) G. Pedersen, Beiträge zur Kenntniss der Aloë. *Archiv d. Pharm.* CCXXXVI (1898). Vgl. auch O. A. Oesterle. *Ebenda*. CCXXXVII.



und im südlichen China giebt es ausgedehnte Indigoculturen. Für den Weltmarkt kommen jedoch nur 3 Arten in Betracht: der Bengal-, Java- und der Guatemala-Indigo.

## I. Uebersicht der Indigo liefernden Pflanzen.

Das Glykosid Indican, die Muttersubstanz des Indigo, ist im Pflanzenreiche nicht sehr verbreitet. Unter den Kryptogamen wurde bisher keine einzige Indigo liefernde Pflanze bekannt, alle bisher aufgefundenen Indigopflanzen sind phanerogam, stehen an weit auseinanderstehenden Stellen des Systems und illustriren damit von Neuem den Satz, dass häufig ein und dasselbe chemische Individuum von ganz verschiedenen und gar nicht verwandten Pflanzen producirt wird, hingegen nicht immer von allen Arten derselben Gattung (*Indigofera*, *Polygonum* u. s. w.).

Mit Sicherheit können als Indigopflanzen<sup>1)</sup> folgende bezeichnet werden: Zahlreiche, aber nicht alle Arten der Gattung *Indigofera*, *Isatis tinctoria* L., *I. alpina* All., *I. lusitanica* L., *Marsdenia tinctoria* R. Br., *M. parviflora* Decaisne, *Polygonum tinctorium* L., viele *Phajus*-Arten, *Calanthe veratrifolia* R. Br., *C. vestita* Rehb., *Echites religiosa* Teijsm. et Binn., *Crotalaria retusa* L., *C. Cunninghamii* R. Br., *C. turgida* Loisel., *C. incana* L. und *Wrightia antidysenterica*.

Zu jenen Gewächsen, welche nach mehrfachen Angaben<sup>2)</sup> sicher Indigo liefern sollen und höchst wahrscheinlich liefern, die ich aber wegen Mangels an Material selbst nicht untersuchen konnte, gehören: *Asclepias tinctoria* Roxb., *A. tingens* Roxb., *Wrightia tinctoria* R. Br., *Bignonia* sp., *Eupatorium indigoferum* Pohl, *E. tinctorium*, *Spilanthes tinctorius* Lour., *Galega tinctoria* L., *Sophora tinctoria* L., *Polygala tinctoria* Forsk., *Polygonum barbatum* L., *Ruellia comosa* Wall., *Sericographis Mohintli* DC.

Ausserdem werden bis in die neueste Zeit in der Literatur<sup>3)</sup> immer wieder einige Pflanzen angeführt, welche angeblich Indigofarbstoff oder einen damit sehr ähnlichen Farbstoff liefern sollen. Hierher gehören:

1) Vgl. Hans Molisch, 4. Das Vorkommen und der Nachweis des Indicans in der Pflanze nebst Beobachtungen über ein neues Chromogen. Sitzungsber. d. kais. Wiener Akad. d. Wissenschaften. CII. Abth. I. Juni 1893. — 2. Botanische Beobachtungen auf Java. I. Abhandl. Ueber die sog. Indigogährung und neue Indigopflanzen. Ebenda. Juli 1898. Die erste Arbeit citire ich im Folgenden kurz Molisch I und die zweite Molisch II.

2) Siehe die Zusammenstellung bei J. Wiesner, Die Rohstoffe u. s. w. 4. Aufl. p. 660.

3) Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe. 2. Aufl. II (1884), p. 4079.

*Mercurialis perennis* L., *Melampyrum arvense* L., *M. cristatum* L., *Polygonum Fagopyrum* L., *Polygala bracteolata*, *Croton tinctorius* L., *C. verbascifolius* Willd., *Phytolacca decandra* L., *Ph. mexicana* Sweet., *Monotropa Hypopytis* L., *Fraxinus excelsior* L., *Coronilla Emerus* L., *Amorpha fruticosa* L.! Davon habe ich die mit einem ! versehenen Arten untersucht, aber aus keiner einzigen in irgend einer Weise eine Spur Indigblau gewinnen können<sup>1)</sup>.

Doch giebt es neben den Indigopflanzen thatsächlich Gewächse, in welchen postmortal ein blauer oder blaugrüner, von Indigo sehr verschiedener Farbstoff aus einem Chromogen entsteht. Ich möchte vorschlagen, solche Pflanzen, vorläufig bevor wir über die Natur dieses Farbstoffs oder dieser Farbstoffe etwas Näheres wissen, als Pseudoindicanpflanzen den Indigopflanzen gegenüberzustellen. So kommt in den Organen der frischen Schuppenwurz *Lathraea squamaria* L. ein Chromogen vor, welches mit verdünnter Salzsäure einen blauen Farbstoff liefert, der aber von Indigo ganz verschieden ist. Einen vielleicht damit verwandten, wenn nicht denselben Farbstoff liefern bei gleicher Behandlung im frischen Zustande *Rhinanthus Crista galli* L., *Euphrasia officinalis* L., *Utricularia vulgaris* L., *Galium Mollugo* L. und *Monotropa Hypopytis* L.<sup>2)</sup> Ein Pseudoindican findet sich auch in den Cystolithenzellen der Acanthaceen *Sanchezia nobilis* Hook., *Goldfussia anisophylla* Nees, und *Strobilanthes Dyerianus hort.*, das beim Absterben der Zellen in Berührung mit Luft einen intensiv blaugrünen, von Indigo ganz abweichenden Farbstoff giebt<sup>3)</sup>.

Im Folgenden sollen die Indigopflanzen, nach Familien geordnet, zusammengestellt werden.

### 1) Orchidaceen.

*Calanthe veratrifolia* R. Br. Molukken. Molisch I, l. c. p. 9.

*C. vestita* Rehb. Vergl. Molisch, H., Ueber das Vorkommen von Indican im Chlorophyllkorn der Indicanpflanzen. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1899. p. 228.

*Phajus grandifolius* Lindl. (= *Ph. grandiflorus* Lour.) und andere Arten dieser Gattung. Molisch, I, p. 9.

1) Molisch I, p. 45.

2) Molisch I, p. 45 f.

3) H. Molisch, Ueber Pseudoindican, ein neues Chromogen in den Cystolithenzellen von Acanthaceen. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 1899.

## 2) Polygonaceen.

*Polygonum tinctorium* Ait., japanisch Ai, Färbeknöterich. Alte ostasiatische Culturpflanze. In einem weiten Gebiete Ostasiens, zumal in China, Cochinchina, Korea und Japan, die Hauptindigopflanze. Loureiro, Flora Cochinch. p. 297. S. Syrsky, Die Landwirthschaft in China. J. J. Rein, Japan nach Reisen und Studien. Leipzig. 1886. II. p. 204.

## 3) Cruciferen.

*Isatis tinctoria* L., Waid. Bevor der aus *Indigofera* bereitete Indigo aus Indien nach Europa gebracht und verwerthet wurde, baute man in Frankreich und Deutschland, besonders in Thüringen, den Waid behufs der Indigogewinnung im Grossen. Bereits im 13. Jahrhundert war seine Cultur allgemein verbreitet und noch um 1616 cultivirten 300 thüringische Dörfer Waid. Dann ging die ausgedehnte deutsche und französische Waidindustrie, ausser Stande, die Concurrenz mit dem ostindischen Indigo aufzunehmen, zu Grunde. Trotzdem wird Waid auch heute noch cultivirt und zwar hauptsächlich behufs Verwendung in der sogenannten Waidküpe. Unter dieser versteht man bekanntlich nicht bloss das Gefäss, sondern auch die Flüssigkeit, in welcher Waaren durch Indigo bezw. Indigoweiss gefärbt werden. In der Waidküpe handelt es sich hauptsächlich um die Reduction des beigefügten Indigos durch einen Gährungsprocess, der durch den Waid und andere organischen Substanzen (Kleie, Urin) ermöglicht wird.

Für diese Zwecke pflückt man die Waidblätter, legt sie aufeinander, schützt sie vor Regen und Sonne und kehrt sie öfters um, damit sie nicht welk werden. Sodann werden die Blätter zermahlen, Ballen etwa 1 Pfund schwer daraus gemacht, die Ballen öfters  $\frac{2}{3}$  m hoch an einem schattigen und bedeckten Ort übereinander geschichtet, zum Trocknen liegen gelassen und dann zu grossen runden Ballen geformt, die dann neuerdings getrocknet und schliesslich für die Waidküpen in den Handel gebracht werden. C. F. Scherf, Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke. 120. Bd. Weimar 1842. (Waidindigküpe.) p. 126. Vergl. ferner E. Bancroft, Neues englisches Färbuch, aus dem Englischen übersetzt u. herausgegeben von Buchner, Dingler u. Kurrer. Nürnberg 1817. I, p. 336 ff.

*Isatis lusitanica* L. Liefert ebenfalls Indigo. Bancroft, l. c. I, p. 337.

## 4) Papilionaceen.

*Indigofera*. Unter den Indigopflanzen nimmt diese Gattung zweifelsohne den ersten Rang ein. Sie umfasst etwa 250 in den Tropen verbreitete Arten, von denen zum Zwecke der Indigogewinnung folgende Arten verwendet werden:

*Indigofera tinctoria* L. (malayisch: *Taroe*), auf Java, den Molukken, in Indien und Amerika stark gebaut. Die Heimath dieser Pflanze ist zweifelhaft, sie stammt nach Miquel, Flora v. Nederl. Indië. 1855. I, p. 307, aus Indien.

*I. Anil* L. Amerika, Japan und Philippinen. Die Form *polyphylla* Hassk. in Asien und dem Archipel, die Form *oligosperma* Miqu. in Amerika, Indien und dem Archipel viel gebaut. Miquel, l. c. p. 307 bis 309.

*I. disperma* L. Liefert den auf Java zumeist cultivirten Guatemala-Indigo. Bancroft, l. c. I, p. 225.

*I. leptostachya* DC. Giebt den auf Java stark cultivirten Natal-Indigo. Vergl. den Bericht von Dr. v. Romburgh in »Der bot. Garten zu Buitenzorg auf Java«. Leipzig 1893. p. 371.

Abgesehen von diesen für die Indigofabrication wichtigsten Arten werden nach Wiesner (Rohstoffe. I. Aufl. p. 664) und anderen noch die folgenden Arten herangezogen:

*I. pseudotinctoria* R. Br. Giebt nach Simmonds den besten indischen Indigo. Henkel, Die Naturproducte und Industrierzeugnisse im Welthandel. Erlangen 1869. I. p. 331.

Nach Duchesne, l. c. p. 272 ff.<sup>1)</sup>:

*I. angustifolia* L. Indien.

*I. arcuata* Willd. Indien.

*I. caroliniana* Walt. Nordamerika.

*I. cinerea* Willd. Indien.

*I. coerulea* Roxb. Indien. Wird nach Junghuhn, Java p. 184, auf Java gebaut. Diese Art ist aber nicht im Kew Index angeführt.

*I. endecaphylla* Willd. Guinea.

*I. erecta* Thunb. Cap.

*I. glabra* L. Indien.

*I. hirsuta* L. (= *I. indica* Mill.). Indien. S. auch Bancroft, l. c. p. 227.

*I. indica* Lam. (= *emarginata* Poir.). Indien.

*I. mexicana* L. Neugranada.

*I. emarginata* Poir. In den Senegalländern nach Aubry-Lecomte (Cat. des Col. fr. p. 102) cultivirt.

*Galega tinctoria* L. (= *Tephrosia tinctoria* Pers.). Giebt auf Ceylon eine geringwerthige Sorte von Indigo. Boehmer, l. c. II, p. 78. Bancroft, l. c. I, p. 246.

*Sophora tinctoria* L. (= *Baptisia tinctoria* R. Br.). In Carolina

1) Vgl. auch G. R. Böhm er, Technische Geschichte der Pflanzen u. s. w. Leipzig 1794. II. p. 49.

und Pennsylvanien heimisch und vor der Einführung der Indigocultur nach Amerika hier ebenfalls zur Indigogewinnung benutzt. Böhmer, II, p. 44.

*Crotalaria retusa* L.

*C. Cunninghamii* R. Br.

*C. turgida* Loisel.

*C. incana* L. Diese sowie die drei vorhergehenden *Crotalaria*-Arten enthalten Indican. Molisch II, p. 28.

### 5) Polygalaceen.

*Polygala tinctoria* Forsk. Arabien. Angeblich Indigo liefernd. Duchesne, l. c. p. 286. (Citirt bei Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 665). Böhmer, l. c. II, p. 74.

### 6) Asclepiadaceen.

*Marsdenia tinctoria* R. Br. Vorderindien, Borneo, Sumatra. Ebenso wie die folgende Art hier Tarum-akar genannt. Die Pflanze liefert angeblich mehr Indigo als *Indigofera*, weshalb ihr die Einwohner von Sumatra und anderwärts im Archipel den Vorzug geben. Nach Teysmann wird die Pflanze in Westsumatra zum Blaufärben verwendet und in kleinen Bündeln in den Bazars verkauft. Die Zubereitung erfolgt wie bei *Indigofera*<sup>1)</sup>. v. Romburgh, l. c. p. 378. Molisch I, p. 40.

*M. parviflora* Decaisn. Vorderindien, Java. Dient auf Java zum Blaufärben. Miquel, Flora, l. c. p. 492. F. Junghuhn, Java, seine Gestalt, Pflanzendecke u. s. w. Leipzig 1852. I, p. 175.

Nach Miquel, Sumatra, l. c. p. 281 sind diese beiden *Marsdenia*-Arten vielleicht gar nicht verschieden.

*Asclepias tinctoria* Roxb. und *A. tingens* Roxb., beide in Indien, liefern einen grünen Farbstoff, von dem aber nicht sichergestellt ist, ob er Indigo ist. Bancroft, l. c. p. 378 f.

### 7) Apocynaceen.

*Wrightia tinctoria* R. Br. (= *Nerium tinctorium* Roxb.). Indien. Roxburgh hat zuerst (1791) darauf aufmerksam gemacht, dass diese Pflanze Indigo liefert. Oriental Repertory. 1791. Roxburgh, Transact. of the Soc. of Arts etc. T. XXVIII. Es sei hier darauf hingewiesen, dass mit dem Namen *Nerium tinctorium hort.* von den Gärtnern *Alstonia scholaris* und *Allamanda verticillata* belegt werden, welche beide, wie ich mich überzeugte, keinen Indigo geben.

*W. antidysenterica*. Diese in Buitenzorg (Java) cultivirte, leider nicht

1) Miquel, Sumatra, seine Pflanzenwelt und deren Erzeugnisse. 1862. p. 84.

mit Autornamen versehene und von mir untersuchte Pflanze ist gleichfalls zu den Indigopflanzen zu zählen. Molisch II, p. 28.

*Echites religiosa* T. et Bin. Siam. Giebt Indigo. Molisch II, p. 27.

### 8) Acanthaceen.

*Sericographis Mohintli* Nees. Mexico. Soll Indigo liefern. Henkel, l. c. p. 332.

*Ruellia comosa* Wall. Assam. Soll den Roum-Indigo liefern. Henkel, l. c. p. 332.

### 9) Bignoniaceen.

*Bignonia* sp. In seiner Reise nach Guinea, p. 440, berichtet Isert, dass die Neger in Popo mit den Blättern einer *Bignonia* und der Wurzel einer *Tabernæmontana* blau färben.

### 10) Compositen.

*Eupatorium indigoferum* Pohl. In Brasilien zur Indigogewinnung verwendet. Pohl, Reise nach Brasilien. II, p. 69. Citirt bei Wiesner, Rohstoffe. 1. Aufl. p. 667. Im Kew-Index finde ich ein *Eupatorium indigoferum* Parodi, doch weiss ich nicht, ob dieses mit dem früher genannten identisch ist.

*E. læve* DC. (*E. tinctorium*). Paraguay. Soll ebenso wie die folgende Species Indigo liefern.

*E. lamifolium* H. et B. Chili, Ecuador. G. Dragendorff, Die Heilpflanzen u. s. w. Stuttgart 1898. p. 661.

*Adenostemma viscosum* Faust. (*Verbesina Lavenia* L., *L. erecta* Sw., *Ad. tinctorium* Cass., *Spilanthus tinctorius* Lour.). China, Cochinchina. Liefert blaue Farbe. Loureiro, Flora Cochinch. p. 590. Duchesne, l. c. p. 443.

## II. Die Gewinnung des Indigo.

Bekanntlich enthalten die lebenden Indigopflanzen den Indigo nicht fertig gebildet, sondern nur seine Muttersubstanz, das Indican, ein Glykosid, welches nach dem Absterben der Blätter unter dem Einflusse von Fermenten zunächst in eine Zuckerart und Indigweiss und weiter durch Oxydation des letzteren in Indigblau übergeführt wird.

Eine rationelle Indigoerzeugung wird immer darauf hinarbeiten müssen, das Indican bzw. das Indigweiss aus der Pflanze zu extrahiren. um dasselbe ausserhalb der Pflanze in Indigo überzuführen. Die Art und Weise, wie dies geschieht, ist nicht immer dieselbe, ist zu verschiedenen Zeiten verschieden gewesen und wurde bisher oft in wesent-

lichen Punkten ohne die nöthige wissenschaftliche Grundlage beschrieben. Da ich während meines Aufenthaltes auf Java speciell die Indigobereitung zum Gegenstande meiner Studien gemacht habe und in Klatten (Mitteljava), dem Centrum der javanischen Indigocultur, mit welchem 1897 46 Indigounternehmungen verbunden waren, Gelegenheit hatte, die Indigobereitung an Ort und Stelle kennen zu lernen, so will ich diese nach meinen eigenen Beobachtungen und Aufzeichnungen schildern<sup>1)</sup>.

Die *Indigofera*-Samen werden — man verwendet derzeit gewöhnlich Natal-, seltener Guatemala-Indigo, von denen es sehr zahlreiche Varietäten giebt — entweder direct auf dem Felde ausgesät, oder man zieht auf besonderen Beeten junge Pflanzen heran, die dann auf den Acker übergepflanzt werden, und zwar  $\frac{2}{3}$  m von einander entfernt. Gedüngt wird ausschliesslich mit dem ausgelaugten Laub von *Indigofera*. Beiläufig 100—120 Tage nach der Ueberpflanzung kann bereits geerntet werden, und nach diesem zumeist im November erfolgenden ersten Schnitt kann dann im Januar noch ein zweites Mal und Anfangs März noch ein drittes Mal geschnitten werden. Darauf baut man Reis oder man lässt die Pflanzen, falls noch auf einen vierten Schnitt gerechnet wird, weiter wachsen.

Das Indigoergebniss bei den verschiedenen Ernten ist nicht gleich, denn unter normalen Verhältnissen verhalten sich die von denselben Pflanzen gewonnenen Ernten wie 5 : 4,5 : 3. Ist die Entwicklung der Saat vor dem ersten Schnitt durch Trockenheit stark gehemmt, so kann die zweite Ernte ergebiger ausfallen als die erste.

Die zum Extrahiren bestimmten belaubten Sprosse werden zeitlich morgens 5 Uhr geschnitten und rasch auf Wagen in die Fabrik gebracht. Die geernteten Sprosse sind  $\frac{1}{2}$ —1 m oder darüber lang. Manche Pflanzler lassen am Strauche einen Spross stehen, weil sonst die zurückbleibenden Aststummel stark bluten.

In der Fabrik angekommen, werden die Zweige in grosse, wohl auscementirte, rechteckige Steinbassins schief aufrecht dicht über einander geschichtet, die oberste Lage mit einigen Bambusrohren bedeckt, auf welche senkrecht dazu schwere Druckbalken zu liegen kommen, um die Sprossmasse unter Wasser niederzuhalten. Ist die Arbeit so weit gediehen, so lässt man hierauf das Wasser in die Bassins einlaufen, bis

1) Ueber Indigobereitung vgl. Molisch I, p. 44, l. c. — Roxburgh, Transact. of the Soc. of Arts etc. T. XXVIII. — Miquel, Flora, l. c. I, p. 300. — H. Seimler, Die tropische Agricultur. II, p. 556 ff. — v. Romburgh, l. c. p. 374. — Perrottet, Die Indigofabrication. Aus dem Französischen von Schmidt. 1844. — Beauvais-Raseau, L'art indigotier. — Dépierre, Ueber die Bereitung des Indigo in Pondichéry und an der Küste in Coromandel. Bulletin de Rouen. 1876. p. 434. — A. Köchlin-Schwarz, Bullet. de la soc. indust. de Mulhouse. XXVIII, p. 307.

die ganze Blattmasse unter Wasser taucht und das Wasser etwa 40 cm über die Pflanzen emporragt. Die Bassins sind ziemlich gross. Ein von mir gemessenes war 45 Schritte lang und 40 Schritte breit. Sie liegen im Freien und sind bloss durch ein Dach gegen Regen und Sonne geschützt. Auf Java wird in den meisten Fabriken dem in die Bassins eingelassenen Wasser eine gewisse Menge Kalk zugesetzt. Und zwar wird entweder Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder auf den Vorschlag von van Lookeren-Campagne Wasser von über 50° (der genaue Temperaturgrad ist Fabriksgeheimniss) verwendet.

Der Kaltwasserbetrieb. Selbst wenn man sich des kalten Wassers bedient — dasselbe hatte in einem von mir beobachteten Falle eine Temperatur von 25,3° C. — vollzieht sich der Indicanaustritt relativ sehr schnell, nämlich nach 6—9 Stunden. Die Flüssigkeit ist am Ende der Extraction oberflächlich klar und nicht auffallend gefärbt. Eine von der Oberfläche geschöpfte Eprouvette zeigt eine schwache Fluorescenz und eine ganz schwache gelbliche Färbung. Anders aber, wenn man das Wasser aus den unteren Schichten aufrührt. Da sieht man sofort Wolken der stark grünblau fluorescirenden Flüssigkeit aufsteigen, und eine Eprouvette solchen Wassers geschöpft, weist eine stark blaugrüne Fluorescenz, starke Indicanreaction und im durchfallenden Lichte eine gelblichgrüne Farbe auf.

Der auffallend rasche Austritt des Indicans beruht auf dem Absterben der Blattzellen in Folge von Sauerstoffmangel<sup>1)</sup>. Die Blätter ersticken, wodurch ihr Protoplasma für das Indican permeabel wird. Da sie in der Tiefe des Wassers begreiflicherweise weniger Sauerstoff zur Verfügung haben als oben, so sterben sie unten früher ab, und dies ist der Grund, warum die unteren Flüssigkeitsschichten sich viel früher mit Indican beladen als die oberen.

Man hat es bisher als selbstverständlich betrachtet, dass es sich hier um einen Gährungsprocess handelt, bei dem bestimmte Bacterien eine sehr wichtige Rolle spielen<sup>2)</sup>. Allein in den Fermentirbassins finden sich selbst nach 8—10stündiger Extraction so gut wie keine Bacterien. Würden diese die Spaltung des Indicans in Indigweiss und Zucker besorgen, so müsste ihre Menge eine sehr grosse sein, ihre Zahl ist aber sicher eine sehr geringe und nach meinen mikroskopischen Beobachtungen nicht oder unbedeutend grösser als in dem verwendeten Wasser vor der Zuleitung in die Bassins. Dass die wenigen vorhandenen Bacterien bei dem Process der Indigobereitung keine Rolle spielen, geht auch daraus

1) Molisch I, l. c. p. 3.

2) E. Alvarez, Sur un nouveau microbe, déterminant la fermentation indigotique et la production de l'indigo bleu. Comptes rendus. CV (1887), p. 286—289.

hervor, dass man in den Fabriken Alles thut, um Bacterien ja nicht aufkommen zu lassen, denn so wie die Bassins abgelassen werden, werden diese auf das sorgfältigste mit Carbonsäure gereinigt! Wird dies verabsäumt und die Reinlichkeit vernachlässigt, dann treten reichlich Bacterien auf, es tritt, wie der Javaner sich ausdrückt, »Moeroeh« (sprich Muruh) auf, d. h. die Indigobildung unterbleibt völlig oder nahezu ganz, weil durch auftretende Bacterien andere, die Indigoentstehung hemmende Umsetzungen um sich greifen.

Nach 8—10stündigem Aufenthalt im Extractionsbassin wird das Wasser abgelassen. In mächtigem grünlichem Strom ergiesst sich das Extract in ein anderes Bassin, schon nach wenigen Minuten bildet sich himmelblauer Schaum, Klopfer, welche an einer Längsachse befestigt sind, setzen sich in kreisende Bewegung, tauchen ein, erheben sich beladen mit Flüssigkeit, um diese gleich darauf wieder ablaufen zu lassen, kurz es wird die Flüssigkeit in sehr praktischer Weise ordentlich mit Luft-sauerstoff in Berührung gebracht und hierdurch das gesammte Indigweiss in etwa 2 Stunden in Indigo übergeführt. Malayische Arbeiter zertheilen, am Rande des Bassins stehend, mit Schaufeln den während des Klopfens sich an der Oberfläche bildenden Schaum, wodurch die Durchlüftung ebenfalls gefördert wird. Erwähnt sei ferner, dass die aus den Extractionsbassins ablaufende Flüssigkeit unmittelbar vor ihrem Eintritt in die Klopfbassins (Schlagkufen) mit Aetzkalklösung vermischt wird, eine Procedur, die die Indigobildung und dessen Abscheidung in hohem Grade fördert.

Der in den Klopfbassins abgesetzte Rohindigo oder, wie der technische Ausdruck lautet, die »Rohpappe« wird auf Filtern zum Abtropfen gebracht, mit Wasser ausgelaugt, oder gekocht und nunmehr noch einer gründlichen chemischen Reinigung unterworfen, das gereinigte Product in Form kleiner Ziegel gepresst und schliesslich in künstlich gewärmten Kammern getrocknet.

Warmwasserbetrieb. In den Fabriken Javas fängt man seit einigen Jahren an, nicht mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sondern mit Wasser von über 50° zu extrahiren. Die Erfolge sind, wie ich mich überzeugte, sehr gute und die ganze Procedur eine wesentlich beschleunigte, da die Extraction des Indicans in viel kürzerer Zeit erfolgt. Während bei dem Kaltwasserverfahren das Blatt das Farbstoffglykosid erst abgibt, wenn es keinen Sauerstoff mehr hat und aus diesem Grunde abstirbt, wird das Blatt in dem warmen Wasser nach ganz kurzer Zeit, sobald es die höhere Temperatur des Wassers angenommen hat, vom Tode creilt. Daher sieht man denn auch die Flüssigkeit schon nach der ersten Viertelstunde in Folge des Indicanaustrittes blaugrün fluoresciren. Die Blätter bleiben nur etwa 3—5 Stunden im

warmen Wasser; während dieser relativ kurzen Zeit ist die Extraction des Glykosids in Folge der höheren Temperatur, die bis zum Schlusse der Manipulation sich auf beträchtlicher Höhe hält, beendigt. Im Uebrigen gleicht der Warmwasserbetrieb ganz dem Kaltwasserverfahren.

Obwohl zahlreiche Bacterien und andere Pilze das Vermögen besitzen, Indican zu spalten und Indigblau daraus zu machen, wird die Spaltung bei der geschilderten Indigogewinnung nicht durch Bacterien, sondern durch ein in den Zellen vorhandenes Ferment bewirkt<sup>1)</sup>. Nach den Untersuchungen von L. Bréaudat<sup>2)</sup> kommen bei *Isatis* und *Indigofera* 2 Fermente vor, eines, welches das Indican spaltet, und ein zweites, welches das Indigweiss oxydirt.

Die fabrikmässige Indigobereitung auf Java ist — abgesehen von dem Austritt des Indicans aus den in Folge von Sauerstoffmangel absterbenden Blättern — ein rein chemischer und kein physiologischer Process. Die Indigofabrication auf Java beruht demnach nicht auf einem Gährungsprocess.

An anderen Orten wird der Indigo auch aus getrockneten Blättern gewonnen<sup>3)</sup>. Die Pflanzen werden bei schönem Wetter geschnitten, zwei Tage lang im Sonnenschein getrocknet, gedroschen, um die Blätter von den Stengeln zu trennen, und in Magazinen aufbewahrt. Nach einwöchentlicher Lagerung haben die Blätter ihre grüne Farbe verloren und ein liches Blaugrau angenommen. Während die Blätter, bevor sie diesen Farbenübergang aufweisen, bei Extraction mit Wasser kein Pigment abgeben sollen, thut dies das blaugraue Laub in hohem Grade. Derartige Blätter werden in einer Kufe mit der 6fachen Menge von Wasser eingeweicht und zwei Stunden unter fortwährendem Umrühren darin belassen. Nach dieser Zeit wird das grün gewordene Macerationswasser in die Schlagkufe eingelassen, in welcher der Indigo in der beschriebenen Weise erzeugt wird.

Ebenso wie bei *Indigofera* hatte man früher auch beim Waid den Indigofarbstoff entweder direct aus den frischen Blättern oder auf den Vorschlag von Heinrich<sup>4)</sup> in vortheilhafterer Weise mittelst der Extraction abgewelkter oder trockener Blätter gewonnen.

In ganz anderer Weise wird in Japan aus dem Färbeknöterich,

1) Molisch II, l. c. p. 20.

2) L. Bréaudat, Sur le mode de formation de l'indigo. Comptes rendus. 14 novembre 1898. Ferner Derselbe, Nouvelles recherches sur les fonctions diastasiques des plantes indigofères. Ebenda. 12. Juni 1899.

3) G. v. Georgievics, Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkte. Leipzig und Wien 1892. p. 18.

4) J. B. Heinrich, Abhandlung über die Cultur des Waids und die Indigobereitung aus demselben. Wien 1812. p. 39 ff.

*Polygonum tinctorium*, Indigo bereitet. Professor Rein, der gründliche Kenner Japans, berichtet darüber folgendes<sup>1)</sup>: »Die Blätter breitet man an der Sonne zum Dörren aus, und zwar oft ohne jede Unterlage vor den Häusern, so dass der Strassenstaub nicht ausgeschlossen bleibt. Sie werden dadurch matt dunkelgrün und kommen in diesem Zustande in Strohseilsäcke zur Aufbewahrung für weitere Behandlung. Diese erfordert 70—80 Tage Zeit und unterscheidet sich dadurch und sonst sehr wesentlich von den kurzen Macerationsprocessen, durch welche man anderwärts aus anderen Gewächsen Indigo gewinnt. Es ist eine Art Gährungsprocess, welcher mit viel Geschick und Aufmerksamkeit geleitet werden muss. Dabei werden die Blätter mit einer bestimmten Menge Wasser benetzt und gemengt, dann ausgebreitet und 3—5 Tage lang mit Matten bedeckt sich selbst überlassen. Hierauf wiederholt man dies Verfahren im Ganzen 9—20 mal, bringt die Blätter schliesslich in einen hölzernen Mörser, in welchem man sie während zweier Tage in eine teigige Masse von dunkelblauer Farbe verarbeitet. Man macht daraus Ballen (Aitama) von der Dicke der Billardkugeln und darüber und bringt sie so in den Binnenhandel. Es ist dies Indigo mit vielerlei Verunreinigungen, wie er allgemein zum Blaufärben dient.« Aus dieser Schilderung ist zu ersehen, dass das in Japan übliche Verfahren ein sehr primitives, ungemein langwieriges und von theoretischem Standpunkte wohl leicht zu verbesserndes ist. Beim Eintrocknen der Blätter wird, nach meinen mit selbst gezogenen *Polygonum*-Pflanzen gemachten Erfahrungen, ein grosser Theil des Indicans unter dem Einfluss des Zellinhaltes (Fermentes) innerhalb der Zellen als Indigo abgeschieden. Bei der Gewinnung eines halbwegs reinen Productes wäre aber in erster Linie darauf hinzuwirken, das Indican auszuziehen und ausserhalb des Blattes in Indigo überzuführen. In der That wird nach der Einführung (1835) der *Polygonum*-Indigocultur in die russischen Besitzungen des Kaukasus aus dem Färbeknöterich der Farbstoff bereits nach dem angedeuteten Princip gewonnen, d. h. das Indican wird, wie bei anderen Indigopflanzen, durch Einlegen der jungen Blätter in Wasser zunächst extrahirt.

### III. Physikalisch - mikroskopisch - chemische Charakteristik des Indigo.

Die besseren und besten Indigoarten kommen zumeist in ziegel- oder würfelförmigen Stücken (etwa 6 cm lang) oder in mehr minder grossen Bruchstücken in den Handel. An der Oberfläche tragen die

1) J. Rein, Japan, l. c. II, p. 203.

Würfel häufig eine mit einer Stampiglie eingeprägte Marke, welche besagt, aus welcher Factorei und aus welcher Gegend die Indigosorte stammt, z. B. I. S. & C. Seetulpore.

Alle Würfel und Ziegel, die ich gesehen habe, haben an ihrer Oberfläche einen grauen Anflug, von welchem weiter unten noch die Rede sein wird, und die aus Indien, z. B. aus Bengalen stammenden, lassen ausserdem, im Gegensatz zu den aus Java, auf einer oder mehreren Flächen einen netzartigen Eindruck der Leinwand erkennen, auf welcher sie beim Trocknen lagen.

Die Handelswaare besteht nicht bloss aus Indigblau, sondern noch aus verschiedenen Beimengungen, welche die Qualität des Indigo mitbestimmen. Indigblau kommt in wechselnden Mengen vor; die besten Sorten enthalten davon 70—90 Proc., geringere Sorten 40—50 Proc. und die geringsten oft nur etwa 20 Proc. Neben Indigblau treten auf: Indigroth, Indigbraun, Indigleim und Aschesubstanzen. Wurde der Indigo bei seiner Bereitung nicht gekocht, so enthält er noch einen gelben Extractivstoff, der, in grösserer Menge vorhanden, dem Indigo einen grünen Stich verleiht.

Je nach dem Aussehen werden die verschiedenen Sorten als Superfeinblau, Feinblau, Blauviolett, purpurviolett u. s. w. bezeichnet. Die meisten Arten sind dunkelblau, von gleichmässigem Korn, haften an der Zunge und nehmen beim Ritzen mit einem Glassplitter oder dem Fingernagel einen schönen Kupferglanz an. Frische Bruchflächen zeigen bei guten Sorten einen purpurblauen Reflex. Bei der Beurtheilung der Güte kommt nicht so sehr der Kupferglanz und das specifische Gewicht in Betracht, sondern in erster Linie die Structur. Gute Sorten sind dicht, dabei specifisch leicht und nicht hart. Sie sind nicht körnig, sondern von fein teigiger Beschaffenheit. Guter Indigo verbrennt leicht unter Entwicklung von Purpurdampf und Zurücklassung nicht grauer, sondern rostfarbiger Asche. Die angeführten Merkmale können nur zur beiläufigen Orientirung dienen, eine genaue Werthbestimmung des Indigo fusst stets auf genauer Feststellung des Gehaltes an Indigblau.

Verreibt man eine kleine Probe von Indigo unter sanftem Druck des Deckglases mit Wasser, so erblickt man im Mikroskop eine Unzahl kleiner blauer Pünktchen und Bröckchen. Von kleinen, eben noch sichtbaren Körnchen, die in lebhafter Brown'scher Molekularbewegung begriffen sind, bis zu kleinen Bröckchen und grösseren unregelmässigen Brocken finden sich alle Uebergänge vor (Fig. 85).

Als nahezu constanten Bestandtheil des aus *Indigofera* erzeugten Indigo finde ich in solchen Präparaten die Haare des genannten Strauches. Die Stengel und gefiederten Blätter von *Indigofera* (*Anil*, *tinctoria* u. s. w.) sind mit sehr charakteristischen

Haaren von der Form eines niedrigen **T** bedeckt, die man zumal an der Unterseite der Fiederblättchen schon mit der Lupe als weissliche Striche wahrnehmen kann. Die Striche liegen zumeist parallel zur Längsachse des Fiederblättchens (Fig. 83).

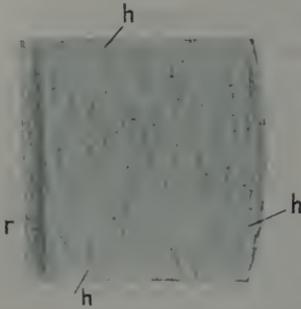


Fig. 83. Stück der Unterseite eines Fiederblättchens von *Indigofera Anil* im Lupenbilde. *h* Haare, annähernd parallel zum Mittelnerv *r* gelegen.

Ueber die Gestalt und die Befestigung des Haares giebt die Fig. 84 Aufschluss. Diese stellt ein Stück des Blattquerschnittes dar. Er zeigt die obere und untere Epidermis *e e<sub>1</sub>* mit den Spaltöffnungen *s* und das dazwischen liegende chlorophyllreiche Mesophyll, bestehend aus dem Pallisadenparenchym *p*, dem Schwammparenchym *sp* und den relativ grossen Gerbstoffzellen *g*. Unterseits liegt ein mit rundlichen Höckern versehenes **T**-Haar eingesenkt, das auf einer kurzen, derben Stielzelle aufsitzt. Bei der

Bereitung des Indigo lösen sich viele Haare von der Pflanze ab und kommen dadurch in den Farbstoff hinein.

Man findet die **T**-Haare leicht, wenn man eine kleine Probe Indigo auf dem Objectträger mit einem Tropfen Salpetersäure verreibt. Die

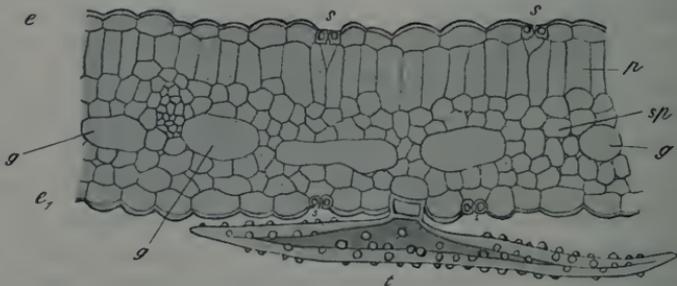


Fig. 84. *Indigofera Anil*. Blattquerschnittstück. Vergr. etwa 250. *e e<sub>1</sub>* Epidermis. *s* Spaltöffnungen. *p* Pallisaden-, *sp* Schwammparenchym. *g* Gerbstoffzellen. *t* **T**-Haar.

Salpetersäure macht die Haare, weil sie den dunklen Indigo entfärbt resp. braungelb färbt, so deutlich, dass man bei vielen Haaren noch die Ansatzstellen bemerken kann (Fig. 85). In Fig. 86 ist ein solches Haar stärker vergrössert abgebildet.

Ich mache auf dieses Leitfragment besonders aufmerksam, weil es ein sicheres Kriterium abgiebt für die Anwesenheit von Indigoferaindigo, und weil es in Zukunft ein gutes Unterscheidungsmittel wird abgeben können zwischen natürlichem (*Indigofera*-) Indigo und Kunstindigo. —

Die Oberfläche der Indigowürfel und -ziegel erscheint regelmässig grau angelaufen. Unterm Mikroskop lässt sich leicht feststellen, dass

das graue Häutchen grossentheils aus Pilzen besteht, die sich zur Zeit, als die Ziegel noch feucht waren, hier angesiedelt haben (Fig. 87). Man findet gewöhnlich ziemlich grosse, braune Sporen *a* mit vorspringenden netzartigen Verdickungen der Aussenmembran, tiefbraune Sporen *b* mit



Fig. 85. Mikroskopisches Präparat von Indigopulver mit Salpetersäure behandelt. Zwischen den zahllosen Indigokörnchen gröbere Brocken Indigo *s* und fünf T-Haare *t*. Vergr. etwa 100.

glatter Haut, farblose runde Sporen *c* und endlich gelbbraune *d*, die letzteren oft zu Hunderten in Brocken von Pilzgeweben eingebettet. Dazwischen liegen Fragmente mehrzelliger Pilzfäden, von Indigokörnchen oft über und über bedeckt, daher blau erscheinend *h*. Auch Bacterien

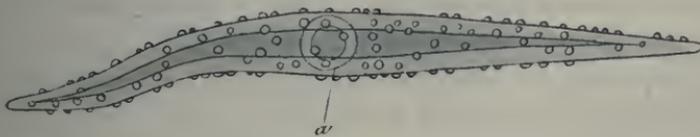


Fig. 86. Ein T-Haar aus Indigopulver, stärker vergrößert (300), bei *a* die Ansatzstelle.

in Kokkenform können an der Zusammensetzung von solchen grauen Häutchen theilnehmen. All die genannten Pilzbestandtheile können auch im Innern der Indigowürfel, jedoch hier immer viel spärlicher, auftreten. —

Neben dem Indigoblau finden sich im Indigo Indigleim und zwei Farbstoffe vor: Indigroth und Indigbraun.

Indiglein stellt eine gelblich glänzende Masse dar, welche in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und Weingeist löslich ist und durch Gerbsäure gefällt wird.

Indigbraun ist braun, amorph, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, in Alkohol sehr wenig, in Alkalien aber leicht löslich.

Indigroth erscheint als eine braunrothe, amorphe Masse, welche in Weingeist und Aether, nicht aber in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren löslich ist.

Das Indigblau (Indigotin)  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  bildet, auf nassem Wege dargestellt, ein amorphes blaues Pulver, das beim Reiben den dem Indigo eigenthümlichen Kupferglanz aufweist, durch Sublimation erhalten, liefert es purpurfarbige, blätterige Krystalle, die im durchfallenden Lichte tief dunkelblau erscheinen. Das Indigblau ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in heissem Weingeist und Terpentinöl, hingegen relativ leicht löslich in Steinkohlenbenzin, Chloroform und Petroleum, und zwar in blauer Farbe.

Aus heissem Terpentinöl und Anilin erhält man wohlausgebildete blaue Krystalle. Bei vorsichtigem Erhitzen auf  $290^{\circ}$  verflüchtigt sich das Indig-

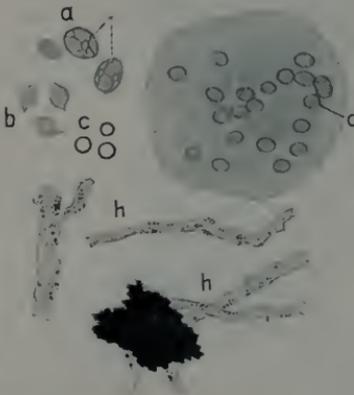


Fig. 87. Pilzfäden und Pilzsporen von der Oberfläche eines Indigowürfels. Vergr. circa 250.



Fig. 88. Indigoblaukrystalle, durch Sublimation erhalten. Die x-Form besonders charakteristisch. Vergr. circa 250.

blau in purpurfarbenen Dämpfen, die sich zu charakteristischen, in der Fig. 88 abgebildeten Krystallen condensiren.

Das Indigblau hat die Eigenschaft, mit reducirenden Substanzen farbloses Indigweiss zu liefern,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , welches in Alkalien und alkalischen Flüssigkeiten sich leicht löst und bei Luftzutritt sich wieder zu unlöslichem Indigblau oxydirt. Von dieser Eigenschaft wird in der sog. Küpenfärberei ausgedehnter Gebrauch gemacht, indem man die zu färbenden Stoffe mit der in einer Küpe bereiteten Indigweisslösung tränkt und dann wieder der Luft aussetzt, wobei sich die Faser ohne Beize blau färbt.

Indigblau wird bereits in der Kälte durch concentrirte Schwefelsäure mit schön blauer Farbe unter Bildung von Indigblaumono- und -disulfonsäure gelöst. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt die Monosulfonsäure heraus, während die Disulfonsäure  $C_{16}H_5(HSO_3)_2N_2O_2$  in Lösung bleibt. Diese Säure wurde früher in ausgedehntem Maasse in der Sächsischblaufärberei verwendet. Man verfuhr dabei in der Weise, daß man die Wolle etwa einen Tag lang in einer Lösung von schwefelsaurem Indigo liegen liess, dann herausnahm und abtropfen liess und mit einer alkalischen Flüssigkeit kochte. Die so erhaltene Farbstofflösung (»Bläue« oder »abgezogenes Sächsischblau«) diente zum Färben von Wolle und Seide. Gegenwärtig wird das Natriumsalz der Indigblaudisulfonsäure in Form einer Paste als Indigcarmin vielfach verwendet.

Die Indigblaulösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspectrum, ausgezeichnet durch ein Band zwischen  $D$  und  $d$ , das nach Roth hin scharf abgegrenzt ist.

Die Sublimirbarkeit des Indigblau kann man nach meinen Erfahrungen auch bei mikroskopischen Untersuchungen küpenblau gefärbter Stoffe verwerthen, denn wenn man auf einem hohlen Platinblech ein Stück des zu prüfenden Stoffes vorsichtig erhitzt und ein Deckgläschen darüberlegt, so condensirt sich das Indigblau in Form der in Fig. 88 abgebildeten Krystalle. —

Es ist begreiflich, dass man einen so ausgezeichneten und theuren Farbstoff auch vielfach zu verfälschen suchte.

In Indien wird Indigo häufig mit Asche, geschlemmter Erde, Sand, Schiefermehl und Ziegelpulver vermengt. In Ostindien fügt man dem Indigo auch Gummi oder einen Auszug aus der Frucht von *Embryopteris gelatinofera*<sup>1)</sup> *G. Don* (Ebenaceae) zu. Die mineralischen Fälschungen lassen sich durch den hohen Aschengehalt, die beiden letzteren Verfälschungsarten durch die leichte Erweichbarkeit und das Schleimigwerden des Indigo im Wasser erkennen.

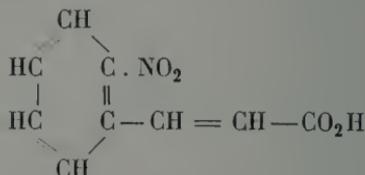
Zu den in Europa beliebtesten Verfälschungen gehören: Stärke, Dextrin, Leim, Farbstoffextracte, fein gestampfte blauwollene und seidene Lumpen, Berlinerblau, Russ und Harz. Handelt es sich um Zusätze organisirter Art, so wird das Mikroskop, in anderen Fällen die chemische Methode Aufschluss ertheilen. —

Die erfolgreichen Versuche, welche zur künstlichen Darstellung des Alizarins und damit zur Verdrängung des Naturproductes, des Farbstoffes des Krapps, vom Weltmarkte geführt haben, haben begreiflicherweise die Chemiker angespornt, auch den Indigofarbstoff künstlich zu erzeugen. Dank den glänzenden Arbeiten Baeyer's in München ist

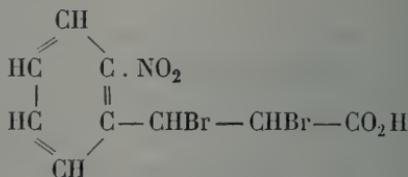
1) v. Georgievics, l. c. p. 28.

dieses Ziel erreicht, auf die Baeyer'schen Synthesen sind zahlreiche andere gefolgt, die gleichzeitig darauf abzielen, die Synthese so zu gestalten, dass die Gewinnung des Farbstoffes möglichst billig zu stehen kommt, um die Concurrenz mit dem Naturproduct aufnehmen zu können<sup>1)</sup>. Wie weit man darin vorgeschritten ist, dürfte die Zukunft bald entscheiden. Fussend auf der Kenntniss der nahen Beziehung des Indigofarbstoffes zum Indol und zu seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, dem Oxindol, Dioxindol und Isatin, gelang es 1878 Baeyer, das Isatin und damit den Indigo auf synthetische Weise darzustellen. Zwei Jahre später setzte derselbe Forscher die chemische Welt in Staunen durch die Entdeckung der Indigosynthese aus Orthonitrozimmtsäure.

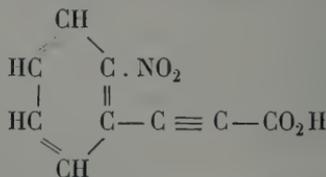
Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure  $C_6H_5-CH = CH-COOH$  erhält man



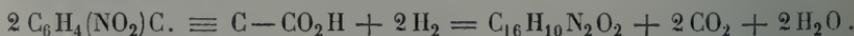
Orthonitrozimmtsäure, welche bei Behandlung mit Brom in ihr Dibromid übergeht



Beim Erhitzen mit KOH entsteht daraus unter Abspaltung von 2 Molekülen HBr Orthonitrophenylpropionsäure



und aus dieser bei Behandlung mit reducirenden Mitteln in alkalischer Lösung Indigblau,



1) A. Reissert, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen. Berlin 1898.

## IV. Der Indigo als Handelswaare und seine Verwendung<sup>1)</sup>.

### A. Die Handelswaare.

Unter den im Handel befindlichen Indigosorten giebt es zwar eine sehr grosse Anzahl, allein wenn man nur den Indigo des Weltmarktes im Auge hat, so kommen hierbei bloss Indigo von Indien (Bengalen), Java und Guatemala in Betracht. Ausser diesen giebt es noch zahlreiche andere Sorten, diese haben jedoch, wie z. B. der chinesische, afrikanische, der von Jamaica, Carolina, Cuba und Coromandel, nur geringe und locale Bedeutung und gelangen auf den grossen Indigomärkten in Rotterdam, Amsterdam und London gar nicht zur Versteigerung.

In der Handelswelt werden Indigosorten mit gewissen Eigenschaften in bestimmter Weise benannt. So spricht man von

sandigem Indigo, wenn die Stücke im Innern sandige Stellen aufweisen;

fleckigem Indigo, wenn die Stücke mit kleinen weissen oder blauen Punkten besät sind;

havarirtem Indigo, wenn die Stücke mit einer schimmelartigen Salzauswitterung bedeckt erscheinen;

verbranntem oder windbrüchigem Indigo, wenn derselbe zu stark getrocknet wurde und daher in leicht zerdrückbare, schwarze Bruchstücke zerfällt; und von

gebändertem Indigo, wenn derselbe verschiedenfarbige Schichten aufweist.

**Handelssorten.** Die grösste Bedeutung haben der Bengal-, Java- und Guatemalaindigo.

**Der Bengalindigo.** Bengalen (Indien) mit seinen drei grossen Indigoprovinzen Niederbengalen, Béhar und Bénarés ist berühmt durch seine Indigofabrication. Von hier wird Indigo von verschiedener Qualität und Farbe, von den besten bis zu den gewöhnlichsten Sorten in Kisten von 130—140 kg versandt. Die einzelnen Stücke der besten Waare stellen cubische oder prismatische Ziegel von 5—8 cm Seitenlänge dar. Jeder Ziegel trägt eine Marke, bestehend aus dem Namen des Factoreibesitzers und des Erzeugungsortes. Gute bengalische Indigoarten sind von dunkelblauer Farbe, von feinem, gleichmässigem Korn und sind dadurch ausgezeichnet, dass sie an der Zunge haften, sich leicht pulverisiren lassen und beim Reiben mit dem Fingernagel leicht Kupferglanz annehmen. In Ansehen stehen namentlich wegen ihrer

1) Vgl. v. Georgievics, l. c.

guten Verwendbarkeit in der Küpenfärberei die rothvioletten Sorten, welche von glänzendem Bruche, von grosser Dichte und Härte sind. Als weniger werthvoll gelten die hellblauen und als besonders geringwerthig solche mit einem Stich ins Graue oder Grünliche.

Javaindigo gehört zu den allerfeinsten Sorten, zeichnet sich durch grosse Reinheit, durch geringe Mengen von Extractivstoffen, durch seine Leichtigkeit und den ihm eigenthümlichen Goldschimmer aus. Sein relativ geringer Farbstoffgehalt rührt von thonigen Beimengungen her. Seine Farbe ist bei den minderen Sorten reinblau oder schwarzblau, bei den besten prachtvoll blauviolett. Die Feinheit und Schönheit der Farbe, die Abwesenheit von kohlen-saurem Kalk und die geringe Menge fremder organischer Bestandtheile machen ihn namentlich zur Darstellung von Indigocarmin geeignet. Javaindigo wird entweder in prismatische Stücke oder in abgeplattete vierseitige Tafeln geformt und kommt in Ballen, welche die Holländer Fradeln oder Katten nennen, in den Handel.

Guatemalaindigo (amerikanischer Indigo) bildet unregelmässige Stücke, deren Grösse und Gestalt verschieden ist. Sie kommen in Suronen (eiförmigen Säcken aus Büffelhäuten) in den Handel. In der Qualität nähern sich die Arten den geringwerthigsten bengalischen Sorten, die besseren werden leider mit schlechteren vermischt. Bemerkenswerth ist, dass namentlich die kleinen Stücke abgerundete, wie gedrechselte Flächen und stellenweise ein grünes Häutchen, den sog. »grünen Rock«, aufweisen. Die Farbe ist hellblau, roth- oder blauviolett. Die lebhaft blauen, zarten und gleichmässigen Sorten heissen »Velores«, die weniger schönen »Sobre saliente«.

Neben diesen gibt es noch einige Indigosorten, die von weit geringerer Bedeutung sind und die bloss der Vollständigkeit halber hier angeführt werden sollen:

Aegyptischer Indigo. Grosse würfelförmige Stücke, leicht, dunkelblau, von glänzendem Strich und glattem Bruch.

Indigo von Isle de France, bestehend aus kleinen Würfeln.

Indigo vom Senegal. Häufig mit erdigen Substanzen verunreinigt, kommt selten in den Handel.

Brasilianischer Indigo. Geringwerthig, hart, oberflächlich grünlichgrau, innen kupferroth.

Carolinaindigo, eine der schlechtesten Arten, kleine harte Stücke von graublauer Farbe.

Manilaindigo. Reinblau, mit kohlen-saurem Kalk stark verunreinigt, daher mit Salzsäure aufbrausend, geringwerthig.

Madrasindigo. Cubische Stücke, leicht, haftet wenig an der Zunge, geringwerthig.

## B. Die Anwendung des Indigo.

In alter Zeit wurde Indigo mit Gummiwasser fein verrieben als Malerfarbe verwendet. Er wurde auch, da er adstringirend wirken soll, bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts als Arzneimittel verwerthet.

Seine überaus ausgedehnte Verwendung in der Färberei verdankt er seiner Eigenschaft, durch Reductionsmittel in eine lösliche Verbindung, in Indigweiss, übergeführt zu werden, das in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft wieder in unlösliches Indigblau umgewandelt wird. Eine derartige aus Indigo erzeugte Indigweisslösung führt den Namen »Indigoküpe«. Stoffe, die in eine solche Küpe eingetaucht werden, nehmen das Indigweiss auf und färben sich an der Luft in Folge der Oxydation des Indigweiss echt blau. Die Methode, in einer solchen Lösung zu färben, nennt man Küpenfärberei. Die Reduction des Indigblau wird in vielen Fällen durch eine alkalisch gährende Flüssigkeit herbeigeführt, so bei der Waid-, Pottasche-, Soda- und Urinküpe. Man bezeichnet diese Küpen, welche hauptsächlich zum Färben der Wolle dienen, als warme oder Gährungsküpen. Doch wird die Reduction heute noch durch andere Mittel durchgeführt, so durch Eisenvitriol und Kalk bei der »Vitriolküpe«, durch Zinkstaub und Kalk bei der »Zinkküpe« oder durch Natriumhyposulfit bei der sog. »Hydrosulfitküpe«. Diese drei letzteren Verfahren werden als kalte Küpen bezeichnet und dienen hauptsächlich zum Färben vegetabilischer Fasern. — Abgesehen von der Verwendung des Indigearmins, über welches bereits auf p. 439 das Nöthige gesagt wurde, wird Indigo in grossem Maassstabe auch in der Kattundruckerei benutzt. Er dient hier entweder als Druckfarbe oder es werden auf indigblau gefärbten Stoffen weisse oder farbige Muster mittels des Aetz-, Reserve- und Pappdruckes erzeugt.

**Kattundruck.** Ein sehr häufiges Verfahren besteht darin, dass man Indigo mittels frisch gefällten Zinnoxidhydrats, Zuckers und Alkalilauge reducirt, das Indigweiss mit Gummi verdickt, aufdrückt und durch Waschen mit Wasser die aufgedrückte Farbe zur Entwicklung bringt. Neben dieser Methode giebt es noch andere, darunter auch eine, bei welcher mit künstlichem Indigo gefärbt wird. —

**Reservagedruck.** Gemische von verschiedenen Stoffen (Schutzpapp), welche entweder eine mechanisch oder chemisch reservirende Wirkung ausüben, werden auf weissen Stoff aufgedrückt, um an diesen Stellen die Entwicklung des Indigo zu verhindern. In viel allgemeinerem Gebrauch steht der Pappdruck, bei welchem man die Farbe nicht auf weissen, sondern auf bereits küpenblau gefärbten Stoff aufdrückt. Beim Aetzdruck endlich werden jene Stellen, welche man auf den küpenblau gefärbten Stoffen weiss zu haben wünscht, mit Substanzen

bedruckt, welche das Indigblau durch Oxydation zu farblosem Isatin umwandeln.

## V. Die Geschichte des Indigo.

Indigo war zweifellos seit uralter Zeit in Indien bekannt. Noch heute werden in britisch-niederländisch Indien und anderwärts die Indigopflanze und ihr Product mit dem alten Sanskrit-Wort Nil, Neel, Anil bezeichnet, was blau bedeutet.

Bei den ausgezeichneten Eigenschaften des Indigo darf es nicht Wunder nehmen, dass der Farbstoff auch schon den Römern und Griechen bekannt war, doch benutzten ihn diese, da sie ihn nicht aufzulösen verstanden, bloss als Malerfarbe. Bereits Plinius erwähnt, dass das »indicum« aus Indien kommt und häufig mit Taubenkoth und anderen Beimengungen verfälscht wird, dass man aber die Echtheit des »indicum« dadurch erweisen kann, dass man die zu prüfende Substanz auf glühende Kohle wirft, wobei das echte »indicum« mit einer Flamme von äusserst schöner Purpurfarbe verbrennt<sup>1)</sup>. Die Art und Weise, wie und woraus Indigo gewonnen wird, war Plinius unbekannt, er vermuthete, Indigo sei ein natürlicher Schlamm, welcher im Schaume des Meeres gefunden werde und an gewisse, am Ufer des Meeres wachsende Schilfrohre sich anhänge<sup>2)</sup>.

Noch zur Zeit des Botanikers Ray (1688) war man über die Herkunft des Indigo noch nicht im Klaren, wenn man auch schon die Vermuthung hegte, dass der Indigo von einer *Colutea* oder einer damit verwandten Pflanze stamme<sup>3)</sup>.

Es ist von historischem Interesse, dass man noch am Beginne des 18. Jahrhunderts den Indigo in das Mineralreich gestellt hat, denn im

1) Bancroft, l. c. I, p. 325 ff.

2) Ebenda. p. 326.

3) Ebenda. p. 328. Bei geschichtlichen Forschungen über Indigo wird zu beachten sein, dass zwischen diesem und dem orientalischen Purpur eine Beziehung zu bestehen scheint. Beim Oeffnen der aus dem neunten Jahrhundert stammenden Grabesurne des h. Ambrosius in Mailand fand sich ein mit erdigen Substanzen vermischter Absatz von Farbstoffen, wahrscheinlich vom Gewande herrührend, welcher nach Frapelli, Lepetit und Padulli aus Indigo und Gummilack besteht (Berliner Berichte. V [1872], p. 436). Entgegen der Ansicht der Mailänder Chemiker, das Gewand des h. Ambrosius sei mit Indigo gefärbt gewesen, sucht G. Brizzio (Gazz. chim. 1872. p. 433) zu erweisen, dass alle zu Gunsten des Indigo ausgeführten Reactionen ebenso gut auf den orientalischen Purpur passen, eine Ansicht, welche Berücksichtigung verdient, da nach A. und G. Negri der aus Murex treuculus erzeugte Purpur aus zwei Farbstoffen besteht, von denen der eine Indigo ist (Berliner Berichte. IX [1876], p. 84).

Jahre 1705 wurde den Bergwerken im Fürstenthum Halberstadt ein Privilegium ertheilt, welches diesen den bergmännischen Abbau gestattete<sup>1)</sup>.

Obwohl es wahrscheinlich ist, dass schon vor den Reisen der Holländer nach Ostindien Indigo über Aegypten und Syrien nach Italien gebracht und in der Färberei angewendet worden ist, so wurde doch erst durch die Holländer um die Mitte des 16. Jahrhunderts Indigo aus Indien in grösserer Menge nach Europa eingeführt und in den Niederlanden zuerst damit gefärbt.

In Europa lieferte seit langer Zeit die Waidpflanze *Isatis tinctoria* denselben Farbstoff. Dioscorides nannte die Pflanze *Isatis*, die Gallier und Germanen *Glastum*. Caesar theilt im 5. Capitel des V. Buches de bello gallico mit: dass die Briten ihre Haut damit blau färben, um im Gefechte mehr Schrecken zu verbreiten<sup>2)</sup>. Auch in Deutschland wurde mit Waid gewiss schon im 10. Jahrhundert gefärbt und zu diesem Zwecke die Pflanze vornehmlich in Thüringen gebaut. Centrum des Waidbaus war im 13. Jahrhundert Erfurt und es wird berichtet, dass die Erfurter im Jahre 1290 überall, wo sie Raubschlösser zerstörten, zum Andenken Waid austreuten. Noch um 1616 wurde in 300 thüringischen Dörfern Waid gepflanzt.

Dieser einst so blühenden Industrie des Waidindigo erwuchs durch die vorhin erwähnte Einfuhr des Indigo aus Indien ein gefährlicher und nicht zu besiegender Concurrent. Schon während des niederländischen Krieges brachten fliehende Gewerbsleute aus den Niederlanden den Indigo nach England, Frankreich und Deutschland. Da nun der indische Indigo viel bessere Eigenschaften aufwies als der Waidindigo, so begannen die Waidaristokraten, die Gefahr, die dem heimischen Producte drohte, alsbald erkennend, gegen die Einfuhr Stellung zu nehmen und leiteten eine ungeheure Agitation ein. Daher die vielen Verbote, mit Indigo zu färben. Zuerst schränkte die Königin Elisabeth seinen Gebrauch in England ein. In Deutschland wurde 1594 und in Frankreich 1609 Indigo verboten und auf dieses Verbot sogar die Todesstrafe gesetzt. In Nürnberg mussten die Färber alljährlich schwören, nur mit Waid zu färben<sup>3)</sup>.

Wenn auch bereits im Jahre 1737 in Frankreich der Gebrauch des Indigo freigegeben wurde und andere Länder bald darin folgten, so liess man es selbst bis in unser Jahrhundert nicht an Anregungsmitteln fehlen, dem heimischen Waidindigo mehr Bedeutung zu verschaffen. So wurde die Continentialsperre Veranlassung, den Waidindig mehr fabrikmässig darzustellen. Napoleon I. erliess 1811 ein Decret, demzufolge

1) Böhmer, l. c. II, p. 49.

2) Bancroft, l. c. I, p. 335.

3) v. Georgievics, l. c. p. 3.

der Waid zum Zwecke der Indigogewinnung in Frankreich gebaut werden sollte, und 1813 ein anderes, wonach der Indigo aus den beiden Indien in Frankreich verboten wurde. Auch in Oesterreich suchte man die Waidcultur wieder zu heben, ein Beweis dafür ist die Thatsache, dass Kaiser Franz I. dem Dr. J. B. Heinrich ein Geschenk von 50 000 fl. für dessen vorgeschlagene Methode<sup>1)</sup>, aus dem Waid Indig zu bereiten, bewilligt hat<sup>2)</sup>.

Es verdient ferner hervorgehoben zu werden, dass in Belgien<sup>3)</sup> und in Oesterreich auch Anbauversuche mit dem Färbeknöterich *Polygonum tinctorium* gemacht worden sind und dass in Kärnthen und in Böhmen (Krumau) daraus Indigo in ähnlicher Weise wie aus *Indigofera* auf Java durch Einlegen der abgeschnittenen Sprosse in Wasser gewonnen worden ist<sup>4)</sup>. Aber ebenso wie die Versuche mit dem Färbeknöterich nur ephemerer Natur waren, so konnte auch der Waidindigo auf die Dauer das siegreiche Vordringen des indischen Indigo nicht aufhalten, denn heute wird ja in Europa fast ausschliesslich mit dem letzteren gefärbt.

Gegenwärtig scheint die Geschichte des Indigo einer neuen Wandlung entgegenzugehen: die Indigosynthesen mehren sich von Tag zu Tag und die Zukunft wird entscheiden, ob dem natürlichen Indigo ein ähnliches Schicksal beschieden sein wird wie dem natürlichen Krapp, dessen Bedeutung, wie bekannt, durch die Synthese des Alizarins völlig vernichtet wurde.

---

1) J. B. Heinrich, Abhandlung über die Cultur des Waids etc. l. c.

2) Bancroft, l. c. I, p. 345 f.

3) M. Ch. Morren, Mémoire sur la formation de l'indigo dans les feuilles du *Polygonum tinctorium* ou renouée tinctoriale. Acad. royale des sciences et belles lettres de Bruxelles. 1838.

4) J. Dušek, Anleitung zur Cultur des Färbeknöterichs in Mitteleuropa und zur hierländischen Indigobereitung. Prag 1872.

---

## Siebenter Abschnitt.

### Die Catechugruppe<sup>1)</sup>.

---

In dieser Gruppe vereinigt Wiesner das Catechu mit einigen nahe verwandten Pflanzenstoffen, nämlich mit Gambir und Kino.

Die drei genannten Körper zeigen schon eine gewisse äussere Aehnlichkeit, die sich zunächst in der dunklen Farbe und in einem gummiartigen Aussehen ausspricht. Alle drei werden durch Auskochen von Pflanzentheilen und durch Eindampfung der so gewonnenen Extracte erhalten. In allen findet sich Catechin (Catechusäure) und eine durch Kochen aus dem Catechin oder ähnlichen Verbindungen hervorgegangene Substanz vor, welche Eisensalze grün färbt und Leimlösung fällt; also ein Körper, welcher sowohl das Catechu, als Gambir und Kino, ähnlich den bekannten Gerbmaterien, zum Gerben und Schwarzfärben geeignet macht.

#### 1) Catechu.

Diese Substanz ist in Europa seit dem sechzehnten Jahrhundert bekannt. Eine grössere industrielle Bedeutung hat das Catechu jedoch erst von 1827 an erlangt, um welche Zeit man, besonders in Frankreich, es im Zeugdruck zu verwenden begann. Der ältere Name für diese Droge ist Terra japonica.

Das ganze Catechu des Handels wird aus dem Holze der in Indien und auf Ceylon häufig vorkommenden *Acacia Catechu Willd.* (*Mimosa Catechu L. fil.*) gewonnen. Es wird noch eine zweite *Acacia*-Art, nämlich *Acacia Suma Kurz* (*Ac. campylacantha Hochst.*) als catechinreich angegeben; doch wird diese auf Catechu nicht verarbeitet, da ihr

---

<sup>1)</sup> Neu bearbeitet von Dr. **Karl Mikosch**, Professor der Botanik, technischen Waarenkunde und technischen Mikroskopie an der techn. Hochschule in Brünn.

Verbreitungsbezirk in Indien ein sehr beschränkter ist. Die *Arecapalme* (*Areca Catechu* L.), deren Nüsse wohl auch zu catechuartigen Extracten verwendet werden, liefert kein Catechu für den Weltmarkt. Die *Arecanüsse* und deren Extracte (»*Khadirasara*«) stehen nur bei den Betelkauern Asiens in Verwendung<sup>1)</sup>.

Die Erzeugung des Catechu wird vorzugsweise in Hinterindien, in grossem Maassstabe besonders in Pegu (daher *Pegucatechu*) betrieben. Aber auch die Küsten von Coromandel, Bengalen und Ceylon liefern diese Waare. Alles Catechu wird in Rangoon, dem Hafen Pegus, gesammelt und von hier nach Europa und Ostasien ausgeführt. Das Holz der vorhin erwähnten *Acacia*-Arten enthält reichlich Catechin, mitunter so viel, dass sich dieses in Form einer krystallinischen Ablagerung in den Spalten des Stammes vorfindet und in Indien unter dem Namen »*Khersal*« medicinisch verwendet wird<sup>2)</sup>. Die Handelswaare wird durch Auskochen des dunkel gefärbten, vom gelblichweissen Splinte befreiten Kernholzes dargestellt. Semler giebt wohl an, dass wahrscheinlich auch das Splintholz, ja vielleicht sogar die Zweige und Blätter zur Catechugewinnung herangezogen werden<sup>3)</sup>. Jedenfalls ist das Kernholz vorzugsweise der Sitz des Catechins. Das Holz der gefällten, entrindeten, vom Splinte mehr oder weniger befreiten Stämme wird kleingeschnitten oder zerhackt, in irdenen Töpfen (»*Gharrahs*«) mit Wasser übergossen und daselbst so lange gekocht, bis die Brühe dunkel und dickflüssig geworden ist. Nun wird der Extract in grössere, flache Gefässe übergegossen und so weit eingedampft, dass er beim Erkalten erstarrt. Diese formbare Masse giesst man nun entweder in viereckige Thonformen, oder giesst sie auf eine mit Asche von Kuhmist bestreute Matte und lässt sie daselbst in der Sonne erstarren. In manchen Gegenden wird der bis zu Theerdicke eingekochte Extract in den Töpfen zwei Tage lang stehen gelassen, dann, wenn er knetbar geworden, in Ballen von der Grösse einer Orange geformt und zum Trocknen auf Reisspreu oder grosse Monocotyledonenblätter gelegt, mit welchen Unterlagen die Stücke auch in den Handel kommen. Das giebt die schlechteste Sorte Catechu ab. Bessere Qualitäten erhält man nach den beiden vorhin beschriebenen Methoden. Die

1) Miquel, Flora von Nederl. Indië. II, p. 446. — Meyen, Pflanzengeographie. p. 444 ff. — Nach Loureiro's Angabe (Flora Cochinch. p. 696) wird die *Arecanuss* in China zum Färben benutzt und zu diesem Zweck in ganzen Schiffsloadungen von Indien und Cochinchina nach China gebracht. — S. auch Böhmer, l. c. II, p. 9. — Nach Flückiger (Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 234) enthalten die *Arecanüsse* kein Catechin. — S. auch Tichomirow, Pharm. Zeitg. f. Kurland. 1894. p. 257 ff., und Lewin, Ueber *Areca Catechu*. Stuttgart 1889.

2) Flückiger, l. c. p. 228. — Dymock, Materia medica of Western India. 1885. p. 285.

3) Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. II (1900), p. 654.

getrockneten, viereckigen oder unregelmässig geformten Blöcke werden oft in die grossen Blätter von *Dipterocarpus tuberculatus Roxb.* gehüllt und in Säcken oder Kisten versendet<sup>1)</sup>. Das auf diese Weise bereitete Catechu führt in Indien die Namen »Kachu«, »Kat« oder »Kut«, bei den Engländern »Cutch«.

Pegucatechu hat eine schwarzbraune, stellenweise röthliche oder leberartige Farbe, hat grossmuscheligen Bruch, die Bruchflächen sind glänzend, scharfkantig oder körnig. Catechu ist spröde, wenigstens an der Oberfläche, und undurchsichtig, im Innern bisweilen noch ziemlich weich und dann in dünnen Schichten durchscheinend (Flückiger, l. c. p. 229). Im Mikroskop erscheint es rissig und structurlos. Im Wasser vertheilt, bildet es eine zum Theil feinkörnige, zum Theil krystallinische Masse (Krystallnadelchen aus Catechin bestehend), in welcher ziemlich grosse, rhomboëderähnliche Krystalle von oxalsaurem Kalk, die sich mit ungeänderter Gestalt auch in der Asche nachweisen lassen, und Bruchstücke von Holzzellen<sup>2)</sup> auftreten. Flückiger untersuchte ein weissliches Catechu aus Nordindien, das sich vollständig aus Krystallnadelchen bestehend erwies<sup>3)</sup>; bei der Darstellung dieses Catechu ging man mit besonderer Sorgfalt zu Werke, es wurde nur bis zu mässiger Concentration eingedampft.

Der Geruch des Catechu ist schwach, der Geschmack bitter und zusammenziehend, mit süsslichem Nachgeschmack.

In kaltem Wasser löst sich Catechu nur unvollständig, in kochendem Wasser fast vollständig auf. Die Lösung ist röthlichbraun, nicht klar, und reagirt schwach sauer. Auf Zusatz von Säuren erfolgt Fällung, Eisenoxydsalze rufen schmutzig grüne Niederschläge hervor. Weingeist löst das Catechu auf.

Das Catechu besteht aus Catechin (Catechusäure), ferner aus der sogenannten Catechugerbsäure, geringen Mengen von Quercetin, Wasser, kleinen Quantitäten der gewöhnlichen Pflanzenstoffe und mineralischen Bestandtheilen.

Das Catechin (Catechusäure) tritt im Catechu theils in amorpher (Wiesner, l. c. p. 482), theils in krystallisirter Modification auf; es wurde zuerst von Nees v. Esenbeck<sup>4)</sup> und von Döbereiner<sup>5)</sup> rein dargestellt. Im reinen Zustande bildet es eine weisse, aus seidenglänzenden Nadeln bestehende Substanz, welche sich in kaltem Wasser schwer,

1) Semler, l. c. p. 655. — Flückiger, l. c. p. 228.

2) Gilson (unten bei Gambir citirt) findet im Catechu Holzzellen von *Acacia Catechu* und *A. Suma*.

3) Flückiger, l. c. p. 229.

4) Repert. Pharm. XXVII, p. 244; XXXIII, p. 469; XLIII, p. 337; XLV, p. 457.

5) Schweigg., Journ. LXI, p. 378.

in heissem Wasser und Alkohol leicht löst. Trotz vielfacher Untersuchungen ist seine Formel noch nicht endgültig festgestellt. Nach Kraut und van Delden<sup>1)</sup> ist die Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_5 + H_2O$ ; nach Hlasiwetz<sup>2)</sup> und Etti<sup>3)</sup>  $C_{19}H_{18}O_8 + 4H_2O$ . Löwe<sup>4)</sup> giebt die Formel des lufttrockenen Catechins  $C_{16}H_{14}O_6$ . Catechin schmilzt bei  $140^\circ C.$ , stärker erhitzt färbt es sich braun und zersetzt sich vollständig. Catechin fällt Leimlösung nicht. Charakteristisch für Catechin ist seine Eigenschaft, sowohl im feuchten wie im trockenen Zustande unter Abgabe von Wasser leicht in anhydridartige Verbindungen überzugehen. Etti hat einige derselben dargestellt (l. c.). Das wichtigste Anhydrid des Catechins ist die Catechugersäure. Diese ist ein durch Kochen des Catechu aus dem Catechin durch Wasserabspaltung hervorgehender Körper, welcher im reinen Zustande ein rothbraunes Pulver bildet, das in Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich ist, aus seiner wässrigen Lösung durch Leim oder Eiweiss gefällt wird, mit Eisenoxydsalzen schmutzig grüne Niederschläge liefert und thierische Haut gut gerbt. Catechugersäure wurde gleichzeitig mit Catechin von Nees v. Esenbeck im Catechu entdeckt (l. c.); rein dargestellt und auf ihre Eigenschaften näher geprüft wurde sie von Neubauer<sup>5)</sup>, Löwe<sup>6)</sup> und Etti (l. c.). — Quercetin und wahrscheinlich auch Quercitrin wurden in ganz kleinen Mengen von J. Löwe<sup>7)</sup> im Catechu aufgefunden. Nach Löwe (l. c.) enthalten die Catechuxtracte noch eine Reihe von Stoffen, welche theils während der Vegetation, theils bei der Bereitung des Catechu aus dem Catechin und der Catechugersäure, die ja auch nur, wie oben erwähnt wurde, ein Umwandlungsproduct des ersteren ist, hervorgehen: Catechuretine, Catechuretinehydrat, Oxycatechuretine u. s. w.<sup>8)</sup>

Die Wassermenge des Catechu beträgt nach Wiesner 15, die Aschenmenge 2—4 Proc. Flückiger fand im guten Pegucatechu nur 0,6 Proc. Asche (l. c. p. 231).

Catechu wird oft mit schwarzer Erde gefälscht (Semler, l. c. p. 655).

Die Verwendung des Catechu ist heute eine sehr mannigfaltige. Massenhaft wird Catechu in der Färberei, sowohl Baumwollen- als Seidenfärberei gebraucht. Die chemischen Prozesse, welche beim Färben

1) Annalen der Chemie und Pharm. CXXVIII, p. 285.

2) Annalen der Chemie und Pharm. CXXXIV, p. 448.

3) Annalen der Chemie und Pharm. CLXXXVI, p. 332.

4) Journ. f. prakt. Chem. CV, p. 35 und 75. — Zeitschr. f. analyt. Chem. XII, p. 285; XIII, p. 449.

5) Annalen der Chemie und Pharm. XCVI, p. 337.

6) Zeitschr. f. analyt. Chem. XIII, p. 449. — Journ. f. prakt. Chem. CV, p. 75.

7) Zeitschr. f. analyt. Chem. XII, p. 427.

8) Husemann, Pflanzenstoffe. 2. Aufl. II, p. 4444.

mit Catechu vor sich gehen, sind noch nicht genügend aufgeklärt. Die unter den Chemikern am meisten verbreitete Ansicht ist die, dass das in der Catechuabkochung enthaltene Catechin, nachdem es in die Faser eingedrungen ist, durch einen Oxydationsprocess in braun gefärbte Verbindungen verwandelt wird<sup>1)</sup>. Der in dem Catechu noch enthaltenen Catechugersäure schreibt man beim Färbungsprocess keine Wirkung zu. Eine wichtige Rolle spielt Catechu auch noch als Gerbmateriale für schwere Ledersorten; es giebt vortreffliches Leder, welches auch schön rothbraun gefärbt ist. Namentlich in der englischen und italienischen Lederindustrie ist die Verwendung des Catechu als Gerbmittel eine sehr grosse. Ziemlich umfangreich ist noch die Verwendung des Catechu bei der Bereitung von Faserstoffgeflechten, welche beim Gebrauche der Nässe ausgesetzt werden sollen, wie Fischnetzen, oder Canvass, sog. gegerbtes Canvass, zur Ueberkleidung von Reisekoffern oder zur Herstellung von Zelten<sup>2)</sup>. Catechu dient weiter bei Dampfkesseln zur Bekämpfung des Kesselsteins, und endlich findet dieser Rohstoff auch noch medicinelle Anwendung.

## 2) Gambir.

Der Gambir (Gambier, gelbes Catechu) ist ein Extract aus den jungen Stengeln und Blättern von *Nauclea Gambir* Hunt. (= *Uncaria Gambir* Roxb. = *Ourouparia Gambir* Baill.), einem klimmenden Strauche aus der Familie der Rubiaceen. Die Pflanze findet sich im südlichen Indien und im malayischen Archipel heimisch und wird zum Zwecke der Gambirgewinnung cultivirt. Am lebhaftesten wird gegenwärtig die Cultur auf der Halbinsel Malacca und auf den Inseln Singapore, Rhio und insbesondere auf Bintang betrieben<sup>3)</sup>. Auf Bintang standen 1832 bereits 6000 Gambirplantagen, 1870 schon 60000 Pflanzungen (Wiesner, l. c. p. 183). Heute ist ihre Zahl jedenfalls eine noch höhere. Singapore, jener Hafen, nach welchem der gesammte Gambir zur Verschiffung gebracht wird, exportirte im Jahre 1888 über 37000000 kg<sup>4)</sup>, im Jahre 1896 betrug der Export bereits nahe an 49000000 kg (Semler, l. c. p. 659). Die grossen Gambirplantagen enthalten 80000—100000 Bäumchen; eine solche Pflanzung kann täglich 70—75 engl. Pfund Gambir geben. Auch andere *Nauclea*-Arten, z. B. *N. aculeata* L.<sup>5)</sup>, sollen Gambir liefern; doch hat dieser keine Bedeutung, er führt die Bezeichnung

1) Muspratt's Techn. Chemie. 4. Aufl. III (1891), p. 294.

2) Semler, l. c. p. 656.

3) Semler, l. c. p. 659. — Bennet, Wandering etc. London 1834. II, p. 183.  
— Miquel, Flora von Nederl. Indië. II, p. 446 ff. — Miquel, Sumatra. p. 79.

4) Tschirch, Ind. Heil- u. Nutzpflanzen. p. 133.

5) Meyen, l. c. p. 416.

»Gambir utang«, Waldgambir, und wird als Surrogat des echten Gambirs beim Betelkauen verwendet<sup>1)</sup>.

Die Anlage der Gambirpflanzungen erfolgt entweder durch Stecklinge oder durch Aussaat. Die Stecklinge werden bei Beginn der Regenzeit gesetzt. Nach 15—16 Monaten kann geerntet werden. Es werden jährlich 2—4 Ernten gemacht. Wenn man nur zweimal im Jahre Zweige und Blätter abnimmt, so erhält man eine bessere Waare, als wenn dies öfters geschieht. Bei guter Pflege bleibt eine Gambirplantage 12—20 Jahre ertragsfähig, doch wird sie meistens schon nach 6 Jahren verlassen, da man Mühe und Kosten der Düngung scheut<sup>2)</sup>. Die jungen Triebe mit den Blättern werden abgeschnitten und in flachen eisernen oder besser in kupfernen Pfannen mit wenig Wasser durch 2 Stunden gekocht, dann herausgeschöpft und in einem Troge geknetet; die ausgepresste Flüssigkeit lässt man in die Pfanne zurückfliessen und hier bis zu Syrupdicke einkochen. Die Blätter und Zweige werden zum zweiten Mal ausgekocht, das so erhaltene Extract mischt man mit den Abkochungen von frischem Material. Die Blattrückstände dienen schliesslich als Dünger für Pfefferpflanzungen, mit deren gleichzeitiger Pflege die Gambirbereitung verbunden wird (Semler, l. c. p. 661). Nun wird die dickflüssige Masse in Eimer übergossen und daselbst mit Stöcken in Bewegung erhalten, bis sie sich gleichmässig verdichtet. Im Aussehen gleicht sie in diesem Zustande einem weichen, gelblichen, gekneteten Lehm. Schliesslich wird die Masse in flache Holzkästen oder Thonformen gegeben und hier so lange Zeit gelassen, bis sie sich zerschneiden lässt. Dann wird sie in würfelförmige Stücke oder dünne Scheiben zerlegt, die man langsam in der Sonne oder in Trockenräumen vollständig trocknet. Diese Würfel sind hellrothbraun (»free cubes«). Wird in eisernen Pfannen gekocht, so wird der Gambir tiefdunkelbraun (Tschirch, l. c. p. 137). Cubes werden auf Rhio und den benachbarten Inseln bereitet; in den anderen Gambirdistricten formt man grössere Blöcke, »Bales«, oder Scheiben; letztere werden nicht ausgeführt, dienen nur zum Betelkauen. Der gesammte für den Export bestimmte Gambir wird nach Singapore gebracht und gelangt von hier theils auf den europäischen Markt, theils über Java nach dem östlichen Theile des Archipels und auch nach China<sup>3)</sup>. Die Gambirproduction liegt ausschliesslich in den Händen von Chinesen und Malayen. Da die Gambirwürfel von den Producenten meistens in feuchtem Zustande abgeliefert werden, ist es in

1) Semler, l. c. p. 660.

2) Tschirch, l. c. p. 136. — S. auch den Consularbericht über die Gambirgewinnung in Singapore. Pharm. Journ. 1893/94. Ref. in Bot. Jahresber. pro 1894. p. 417.

3) Miquel, l. c. — Meyen, l. c. p. 416 ff.

neuerer Zeit in Singapore üblich, sie auf Matten in der Sonne noch einmal zu trocknen und dann in Blöcke zu pressen, welche, in Matten geschlagen, verschifft werden <sup>1)</sup>).

Miquel spricht die Vermuthung aus, dass schon die alten Bewohner des Archipels die Eigenschaften der Blätter von *Uncaria Gambir* kannten, dass aber die heutige Bereitungsweise erst von den Colonisten erfunden wurde, die sich vom Festlande über den Archipel verbreiteten und die Methode der Gewinnung des »Khadirasara«, nämlich des Extractes der Arecanüsse, auf die in den Eigenschaften ähnlichen Blätter und jungen Zweige des Gambirstrauches anwendeten. Das Wort Gambir leitet Miquel von dem indischen Namen der Arecapalme, »Khâdir«, ab.

Frischer Gambir ist von weisslicher Farbe. Schon nach einigen Wochen ist er merklich dunkler geworden. Mit der Zeit wird er durch und durch rothbraun. In der Regel sind die Gambirwürfel aussen bräunlich, innen gelblich. Der Gambir ist glanzlos, von erdigem Gefüge, leicht zerreiblich, fast ohne Geruch; der Geschmack ist anfänglich zusammenziehend, später etwas süsslich. Frischer Gambir soll angenehm aromatisch riechen und süsslich schmecken <sup>2)</sup>).

Im Mikroskop gesehen erscheint der Gambir als ein Haufwerk von kleinen Krystallnadeln, zwischen welchen hier und dort kleine Oberhautfragmente liegen, welche aus glatten, polygonal begrenzten, etwa 0,024 mm breiten Zellen bestehen und vom Blatte der *Nauclea Gambir*<sup>3)</sup> abstammen dürften. Im Gambir von Sumatra und Bintang sind Stärkekörnchen der Sagopalme nachweisbar. Sagostärke oder Reismehl wird dem Gambir beigemischt, um ihm eine grössere Festigkeit zu geben.

In kaltem Wasser ist der Gambir nur unvollständig löslich. In heissem Wasser löst sich reiner Gambir hingegen leicht zu einer etwas trüben, bräunlich gefärbten, kaum merklich sauren Flüssigkeit auf. Die Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen schmutzig grüne Niederschläge und auch mit Leimlösung starke Fällungen.

Durch langanhaltendes Kochen und Eindampfen der wässerigen Gambirlösung geht er in eine amorphe Substanz über, welche alle Eigenschaften des Catechu besitzt <sup>4)</sup>).

Gambir besteht der Hauptmasse nach aus Catechin (Catechusäure),

1) Flückiger, l. c. p. 235. — Tschirch, l. c. p. 437. — S. Ref. in Beckurts, Jahresber. d. Pharm. Neue Folge. XXVII. Jahrg. p. 482 f.

2) Meyen, l. c. p. 417.

3) Nach Gilson (Bull. de la Soc. de Pharm. Bruxelles 1894. p. 214) kommen im Gambir Reste vom Kelch und von der Blumenkrone und Parenchymtheile von *Uncaria* vor, während im Catechu Holzgewebe von *Acacia Catechu* und *A. Suma* nachweisbar ist.

4) Wiesner, l. c. p. 484.

aus sogenannter Catechugersäure, Wasser und Mineralbestandtheilen. K. Dieterich<sup>1)</sup> hat im Gambir auch noch einen grün fluorescirenden Körper, das Gambirfluorescin, aufgefunden<sup>2)</sup>. Diese Verbindung tritt im Gambir nicht frei auf, sondern nach Dieterich esterartig an Catechin und an Catechugersäure gebunden. Das Catechin kommt im Gambir in der krystallisirten Modification vor. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, oder noch rascher mit verdünnten Säuren, geht sie jedoch unter Abgabe von einem Molekül Wasser in die amorphe Modification über (Wiesner, l. c. p. 185). Nach Gautier<sup>3)</sup> ist das Catechin des Gambirs ein Gemenge von drei krystallisirbaren Stoffen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Schmelzpunkt.

Lufttrockener Gambir enthält 13,46 Proc. Wasser und giebt in seinen besten Sorten nach Flückiger 2,6—1,63 Proc. Asche<sup>4)</sup>. Wiesner fand im Gambir von Singapore 5,27 Proc. Asche.

Der Gambir ist erst in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts Gegenstand des europäischen Handels geworden. In den dreissiger Jahren kamen nach Meyen nur kleine Mengen dieses Productes nach England, woselbst man es versuchsweise in der Färberei anwendete. 1839 wurden bereits 5213 000 kg Gambir nach England eingeführt, und von da an steigerte sich die Einfuhr und der Verbrauch alljährlich. Auf dem Continent erscheint er, häufig noch unter dem Namen Catechu oder Terra japonica, ebenfalls in grossen Quantitäten.

Der Gambir hat an Wichtigkeit als Handelsgegenstand das Catechu, mit dem er die Verwendungsweise theilt, bereits überholt.

### 3) Kino.

Diese dem Catechu in den Eigenschaften und in der Verwendung dem Gambir sehr nahestehende Droge wird aus mehreren von einander verschiedenen Pflanzen dargestellt.

Die bekannteste Art des Kino ist das sogenannte Amboina- oder Malabarkino, welches auf der Malabarküste aus *Pterocarpus Marsupium Roxb.*, einem Baum aus der Familie der Leguminosen, Abtheilung Dalbergiæ, gewonnen wird.

Grosse Mengen von Kino werden in Australien aus mehreren *Eucalyptus*-Arten (Myrtaceen) bereitet. Als Stammpflanze dieses australischen Kino wurde gewöhnlich *Eucalyptus resinifera Sm.* angegeben.

1) Ber. d. pharm. Ges. 1897. Heft 7.

2) Fluorescirende Körper fehlen im Catechu, worauf Dieterich eine Unterscheidung zwischen Catechu und Gambir gründet. S. Bot. Jahresber. pro 1896. II, p. 183.

3) Jahresber. d. Chemie. 1878. p. 954. — Bull. soc. chim. XXX, p. 560.

4) Flückiger, l. c. p. 235.

Da aber diese *Eucalyptus*-Art ein echtes Gummi liefert und Kino häufig auch als Gummi angesprochen wird, so ist von einigen Seiten, u. a. von Flückiger (Pharmakognosie. 1. Aufl. p. 120) die Vermuthung ausgesprochen worden, das australische Kino sei nichts anderes als ein mit Farbstoff gemengtes Gummi. In der That liefert aber *Eucalyptus resinifera* nicht nur ein echtes Gummi, sondern auch ein echtes Kino. Durch White<sup>1)</sup> war bekannt geworden, dass *Eucalyptus resinifera* grosse Mengen eines rothen Saftes giebt, welcher eingetrocknet unter dem Namen »Botanybaykino« massenhaft nach London (schon 1857 und wahrscheinlich noch früher) eingeführt wurde und dort zeitweise die einzige Kinosorte repräsentirte<sup>2)</sup>. Die genannte Species von *Eucalyptus* ist nicht die einzige Art dieser Gattung, aus welcher diese Droge dargestellt wird. Andere Arten liefern sogar mehr und besseres Kino. Wiesner untersuchte sechzehn verschiedene Kinosorten<sup>3)</sup>, welche von folgenden *Eucalyptus*-Arten herrührten: *E. corymbosa* Sm., *E. globulus* Labill., *E. rostratus* Schlecht. (= *E. rostratus* Cav. = *E. robusta* Sm.), *E. leucoxylon* F. Muell., *E. corynocalyx* F. Muell., *E. citriodora* Hook., *E. maculata* Hook., *E. calophylla* R. Br., *E. amygdalina* Labill., *E. piperita* Sm., *E. pilularis* Sm., *E. fabiorum* Schlecht., *E. fissilis* F. Muell., *E. gigantea* Hook., *E. viminalis* Labill. und *E. obliqua* Lhér. (vielleicht identisch mit *E. gigantea* Hook.). — Ausser den hier genannten *Eucalyptus*-Arten scheinen noch die folgenden Kino zu liefern: *E. stellulata* Sieb. (das hieraus dargestellte »Gummi« führt den Namen Gree gum<sup>4)</sup>), *E. Risdoni* Hook. (Dropping gum), *E. saligna* Sm. (Grey gum), *E. melliodora* A. Cunn. (Red gum), *E. odorata* Behr. (Red gum), *E. tereticornis* Sm. (Red gum), *E. Stuartiana* F. Muell. (Red gum), *E. eximia* Schau. (Rusty gum), *E. hæmatosa* Sm. (Spotted gum), *E. goniocalyx* F. Muell. (Spotted gum), *E. coriacea* A. Cunn. (Weeping gum), *E. botryoides* Sm. (Blue gum), *E. megacarpa* F. Muell. (Blue gum), *E. diversicolor* F. Muell. (Blue gum), *E. loxophleba* Benth. (York gum), *E. virgata* Sieb. (Gum top), *E. patens* Benth. (Black butle gum) und *E. ficifolia* F. Muell. (Black butle gum). — Ausser den genannten

1) Journal of a voyage to New South Wales. 1790. p. 234.

2) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 226.

3) Untersuchungen über die Sorten von Eucalyptuskino. Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins. 1874. Nr. 19.

4) In Bentham's und F. Mueller's ausgezeichnetem Werke über die Flora Australiens (Flora australiensis. London 1866. Vol. III, p. 488 ff.) werden die zahlreichen in Australien aus *Eucalyptus*-Arten dargestellten extractartigen Körper (Kino) durchweg als »Gummi« angesprochen. L. c. p. 485 heisst es sogar, dass diese Bäume Gummiharze liefern und deshalb Gummibäume genannt werden.

*Eucalyptus*-Arten liefert nach J. H. Maiden noch eine Leguminose Australiens, *Milletia megasperma* F. v. M., ein brauchbares Kino<sup>1)</sup>.

Das westafrikanische oder Gambiakino stammt von dem in Senegambien bis Angola einheimischen *Pterocarpus erinaceus* Poir. Auch in Deutsch-Ostafrika kommt derselbe Baum vor und liefert ein Kino, welches nach den Untersuchungen von H. Thoms<sup>2)</sup> zu den besten Sorten gerechnet werden kann.

Beinahe ganz aus dem Handel verschwunden ist das westindische Kino, K. von Jamaica, K. occidentale, das aus der Rinde von *Coccoloba uvifera* Jacq., einer auf den Antillen und in Südamerika vorkommenden Polygonacee bereitet wird<sup>3)</sup>.

Das orientalische oder bengalische Kino wird in Vorderindien aus der Rinde von *Butea frondosa* Roxb. (= *Erythrina monosperma* Lam.), einem Baume aus der Familie der Leguminosen, Abtheilung der Phaseoleen, dargestellt.

Von Ed. Schaer<sup>4)</sup> wurde eine Kinosorte untersucht, welche durch Einschneiden in den Stamm von *Myristica malabarica* Lam., einer im südlichen Indien einheimischen Myristicacee, gewonnen worden war und den indischen Namen »Kat jadikai« führt. In seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften stimmt dieses Kino ziemlich mit dem Malabarkino überein. Ebenso wurde von Ed. Schaer gefunden, dass das als Drachenblut von Venezuela oder Columbien bezeichnete Secret der Rinde von *Pterocarpus Draco* L. und ein sogenanntes mexikanisches Drachenblut von *Croton Draco* Schlecht. in der chemischen Zusammensetzung dem Malabarkino viel näher stehen als dem Drachenblut<sup>5)</sup>.

Maiden<sup>6)</sup> beschreibt als »flüssiges Kino« eine Flüssigkeit, welche aus Einschnitten, die in die Rinde von *Angophora intermedia* DC. (einer baumartigen Myrtacee in Neusüdwalles und Queensland) gemacht werden, herausfließt. Nach Maiden enthält dieses flüssige Kino: Tannin, Phlobaphen und Catechin, und hat ein spec. Gew. von 1,008—1,022.

Kinoähnliche Pflanzensäfte liefern noch *Ceratopetalum apetalum* Don und *Cer. gummiferum* Sm., Bäume (Familie der Cunoniaceen), welche in Ostaustralien zu Hause sind<sup>7)</sup>.

1) Beckurts, Jahresber. d. Pharm. Neue Folge. XXVII. Jahrg. p. 47.

2) Ueber ein ostafrikanisches Kino aus Kilossa. Notizblatt des kgl. bot. Gartens und Museums zu Berlin. 4898. Nr. 16. p. 247.

3) Ernst, Die Producte Venezuelas. Bremen 1874.

4) On a new Kino in species from *Myristica*. Pharm. Journal. 1896. — Apotheker-Zeitung. 1896. p. 757 ff.; in Bot. Centralbl. III—IV (1897), p. 448.

5) Ref. in Beckurts, Jahresber. d. Pharm. Neue Folge. XXXII. Jahrg. p. 469.

6) The Pharm. Journ. Trans. (3) XXI, p. 27.

7) Dieterich, Analyse der Harze. Berlin 1900. p. 456.

## a) Pterocarpuskino.

Diese Kinosorte wird auf der Malabarküste aus der Rinde von *Pterocarpus Marsupium Roxb.* dargestellt. Die Rinde dieses Baumes, der einen Umfang von 2,5 m erreicht, enthält in kurzen, zu Strängen vereinigten Schläuchen<sup>1)</sup> einen rothen Saft, der durch rinnenförmige Einschnitte zum Austritte gebracht und in Gefässen gesammelt wird, daselbst nach wenigen Stunden sich verdickt und in der Sonne rasch erstarrt. In den Staatswaldungen der Malabarküste erhalten die Sammler gegen eine kleine Abgabe die Erlaubniss zur Gewinnung des Kino<sup>2)</sup>. Das Malabarkino besteht aus eckigen, nur wenige Millimeter messenden Stückchen von dunkelgranatrother Farbe, starkem Glanze und adstringirendem, später etwas süsslichem Geschmack. Die Dichte beträgt bei 15° C. 1,48.

Im Mikroskop erscheinen dünne Splitter klar, durchsichtig, amorph und von Rissen durchsetzt. Im Polarisationsmikroskop erweist sich die Substanz des Kino als einfachbrechend.

In kaltem Wasser löst sich nur wenig vom Kino auf. In heissem Wasser hingegen und in Alkohol geht fast die ganze Substanz in Lösung, beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung eine Gallerte aus. Die Lösung schmeckt herbe, reagirt sauer und hat eine rubinrothe Farbe. Eisenoxydsalze rufen schmutzig grüne, starke Säuren lichtbräunliche Fällungen hervor.

Das Pterocarpuskino enthält als Hauptbestandtheil Kinogerbsäure (75—80 Proc.), Kinoroth, geringe Mengen von Brenzcatechin, Kinoïn (1,5 Proc.), Wasser, Extractivstoffe und Mineralbestandtheile. Die Kinogerbsäure ist eine amorphe, braune Substanz, welche aus der wässrigen Kinolösung durch verdünnte Mineralsäuren gefällt wird und mit Eisenchlorid dunkelgrüne Niederschläge giebt<sup>3)</sup>. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird sie in Traubenzucker und Kinoroth gespalten. Das Kinoroth ( $C_{25}H_{22}O_{11}$ ) wurde von Etti aus Kino dargestellt<sup>4)</sup>; es bildet eine amorphe, rothe, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Masse, welche von Leimlösung gefällt, mit Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt wird und bei trockener Destillation Phenol, Brenzcatechin und Methyläther liefert. Das Kinoïn ist eine farblose, krystallisirte, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Substanz ( $C_{14}H_{12}O_6$ ), welche durch Eisenchlorid roth gefärbt, von Leimlösung nicht gefällt wird und beim Erhitzen mit Salzsäure Gallussäure, Brenzcatechin und Methylchlorid giebt.

1) Höhnel, Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. in Wien. 1884. p. 7—11.

2) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 224.

3) Schmidt, Pharmaceut. Chemie. 3. Aufl. p. 4494.

4) Berliner Berichte. XI, p. 4879.

Wird es auf 130° erhitzt, so geht es in Kinoroth über. Das Vorkommen von Brenzcatechin im Kino wurde von Eisfeldt constatirt<sup>1)</sup>, ist aber später wieder zweifelhaft geworden, nachdem von Broughton<sup>2)</sup> dieser Körper weder in der Rinde, noch im Holze des lebenden Baumes aufgefunden werden konnte. Von vornherein ist das Auftreten von Brenzcatechin im Kino nicht unwahrscheinlich, da — allerdings geringe — Mengen hiervon in den Blättern des wilden Weins (*Ampelopsis hederacea Mich.*) von Gorup Besanez nachgewiesen wurden<sup>3)</sup>.

Pterocarpuskino giebt nach Flückiger (l. c. p. 225) ungefähr 6 Proc. weisser Asche; H. Thoms erhielt beim Veraschen des von ihm untersuchten ostafrikanischen Kino nur 0,78 Proc. Asche<sup>4)</sup>. Beim Verbrennen des Kino entwickelt sich ein aromatischer Geruch.

Durch Schmelzen des Kino mit Aetzkali erhielt Hlasiwetz<sup>5)</sup> 9 Proc. Phloroglucin, und Stenhouse<sup>6)</sup> Protocatechusäure.

#### b) Eucalyptuskino.

Das Eucalyptuskino<sup>7)</sup>, fälschlich auch Eucalyptusgummi genannt, bildet entweder tropfenförmige Stücke oder Bruchstücke sehr verschiedener Grösse. Manche Sorten bestehen aus einer kleinkörnigen, bröseligen Masse, andere aus grossen, bis 10 cm grossen Bruchstücken. Die Farbe ist je nach der Abstammung verschieden. Tiefroth gefärbt ist das Kino von *Eucalyptus corymbosa*, zirkonroth das von *E. rostratus*, *amygdalina*, *gigantea*, *piperita* und *fissilis*; schwarzroth das von *E. leucorylon* und *fabiorum*; vom Aussehen des Pterocarpuskino das Kino von *E. viminalis* und *obliqua*; rothbraun das von *E. globulus* und *corynocalyx*; von der Farbe und überhaupt dem Aussehen der Aloë lucida (*A. socotrina*) das von *E. citriodora* und *maculata*. Der Glanz des australischen Kino stimmt in der Regel mit jenem des Pterocarpuskino überein, nur die von *E. corynocalyx*, *amygdalina*, *pilularis* und *fissilis* herrührenden Sorten sind auf frischer Bruchfläche fettglänzend, auf alter Bruchfläche häufig ganz glanzlos. Geruch ist an dem australischen Kino nicht wahrzunehmen. Der Geschmack ist zusammenziehend. Die Dichte der Körner ist gleich 1,11, nach völliger Entfernung der Luft 1,44.

Im Mikroskop erscheinen selbst gröbere Splitter mit gelbrother Farbe,

1) Annalen der Chemie. XCII, p. 404.

2) Nach Flückiger, l. c. p. 225.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IV, p. 509.

4) H. Thoms, l. c. p. 247.

5) Annalen der Chemie. CXXXIV, p. 122.

6) Annalen der Chemie. CLXXVII, p. 487.

7) Wiesner, Rohstoffe. 1. Aufl. p. 188.

durchscheinend und krystallfrei; es zeigt sich ferner bei Betrachtung des australischen Kino zwischen den Nicol'schen Prismen, dass die Substanz völlig isotrop ist.

In Wasser und in Weingeist lösen sich die Arten des Eucalyptuskino mehr oder minder leicht und vollständig. Die Lösungen reagiren meist sauer; die wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln.

Sehr leicht löst sich in Wasser das Kino von *E. corymbosa*, *globulus*, *rostratus*, *leucorylon*, *citriodora*, *maculata*, *calophylla*, *amygdalina*, *piperita*, *pilularis* und *obliqua*. Die übrigen der oben genannten sechzehn *Eucalyptus*-Arten liefern ein in Wasser schwer lösliches Kino. Die Kinolösungen mit saurer Reaction sind im erkalteten Zustande trübe, klären sich aber beim Erwärmen. — Tief blutrothe Lösungen geben das Kino von *Eucalyptus corymbosa* und *pilularis*, die übrigen Kinoarten geben röthlichgelbe oder gelblich gefärbte Lösungen.

Alle Sorten lösen sich in Weingeist entweder vollständig oder mit Hinterlassung geringer Substanzmengen auf, bis auf die von *Eucalyptus gigantea* herrührende, welche so reich an Gummi ist, dass sie sich in Weingeist fast gar nicht auflöst.

Aus den Lösungen aller Sorten von Eucalyptuskino wird die Kinogerbsäure durch Schwefelsäure als blassrothe, flockige Substanz gefällt. Mit kleinen Mengen von Eisenchlorid kann man in den wässerigen Lösungen aller Sorten von Eucalyptuskino, mit alleiniger Ausnahme der von *E. obliqua* herrührenden, schmutzig grüne Niederschläge hervorrufen. Eisenoxysalze geben mit der wässerigen Lösung letztgenannter Sorte eine dunkelviolette Fällung.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass die wässerigen Lösungen einiger Sorten von Kino (von *E. corymbosa*, *citriodora* und *maculata*) einen angenehmen, dem Bordeauxwein ähnlichen Geruch zu erkennen geben.

Das australische Kino enthält Kinogerbsäure, Catechusäure(?), Brenzcatechin, häufig eine dem arabischen Gummi nahestehende, in Wasser leicht lösliche Gummiart und Wasser. Nach Kremel enthalten alle Eucalyptuskinosorten geringe Mengen von Gallussäure<sup>1)</sup>. Mineralische Substanzen kommen nur in sehr geringer Menge vor, da reine, d. h. rindenfreie Stücke nur Spuren von Asche liefern. Frei von Gummi ist das Kino von *Eucalyptus corymbosa*, *globulus*, *rostratus*, *corynocalyx*, *calophylla*, *piperita* und *obliqua*. Wie schon erwähnt, ist das Kino von *Eucalyptus gigantea* sehr reich an Gummi. Nach J. Möller<sup>2)</sup> enthält das Kino von *Euc. Stuartiana* und *viminalis* Harz.

1) Archiv d. Pharm. CCXXI, p. 542.

2) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins. 1875. Nr. 44 und 45.

Das australische Kino kommt aus verschiedenen Ländern Australiens unter den Namen Blood-wood gum, Red gum, Spotted gum, Black butle gum u. s. w. in den Handel, und zwar aus Victoria, Neusüdwaales und Queensland. Die besten Sorten stammen von *Eucalyptus corymbosa*, *E. rostratus* und *E. citriodora*, die geringsten von *E. fabiorum*, *E. gigantea* und *E. viminalis*.

Ueber die Gewinnung des Kino von *Eucalyptus rostratus* berichtet Maiden<sup>1)</sup>, dass zu diesem Zwecke die Baumstämme an den Stellen, wo sie Gummifluss zeigen, so weit angeschnitten werden, bis eine Gummiaeder getroffen ist. In die Wunde wird ein Stückchen Blechrinne eingesetzt und der herausfliessende, säuerlich riechende Saft in Eimern gesammelt, woselbst er in wenigen Tagen zu einer festen, brüchigen Masse erstarrt.

### c) Buteakino.

Dieses Kino, auch Palasakino, bengalisches Kino genannt, stammt von *Butea frondosa Roxb.*, *B. superba Roxb.* und *B. parviflora Roxb.* Diese Bäume geben freiwillig oder in Folge von Einschnitten einen an der Luft bald erstarrenden Saft, der in diesem Zustande flache, mit Blatt- und Korkstückchen vermengte Stücke oder Körner von schwachem Glanze und dunkelrother bis schwarzer Farbe bildet<sup>2)</sup>. In kochendem Wasser quellen die Körner bloss auf, ohne an das Lösungsmittel gefärbte Substanz abzugeben. Nach A. Schmidt ist das Buteakino auch in Alkohol weniger löslich als das Malabarkino<sup>3)</sup>. Mit Kalilauge verwandelt sich dieses Kino in eine schön carminroth gefärbte Gelatine, die sich mit Wasser zu einer flockigen Lösung verdünnen lässt. Feine Splitter färben sich mit Eisenvitriol grün.

Die zwei erstgenannten Kinosorten können so wie Catechu und Gambir zum Färben und Gerben verwendet werden und finden in Australien, in beschränktem Maasse auch in Europa diese Anwendung. Malabarkino wird auch medicinisch benutzt.

Die verschiedenen Kinosorten unterliegen im Handel bedeutenden Preisschwankungen. Maassgebend für die Werthbeurtheilung eines Kino sind nach Caesar und Loretz sein Gehalt an Kinogerbsäure, seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol und sein Aschengehalt<sup>4)</sup>.

1) Amer. Journ. of Pharm. 4897. Nr. 4; in Beckurts, Jahresber. d. Pharm. Neue Folge. XXXII. Jahrg. p. 450.

2) Flückiger, Pharmakognosic. 3. Aufl. p. 226.

3) Dieterich, Analyse der Harze. p. 162.

4) Geschäftsbericht. October 1899; in Dieterich, l. c. p. 459.

## Achter Abschnitt.

### Pflanzenfette<sup>1)</sup>.

---

Die Fette bilden eine Gruppe von Körpern, die sowohl durch ihre physikalischen Eigenschaften als durch ihre chemische Constitution scharf charakterisirt sind. Sie sind ätherartige Verbindungen von einer oder häufig von mehreren Fettsäuren mit Glycerin (Glyceride), sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest, erzeugen bleibende Fettflecke auf Papier, lösen sich in siedendem Alkohol, in kaltem oder warmem Aether auf und haben stets eine geringere Dichte als das Wasser. Einstweilen möge diese beiläufige Charakterisirung der Fette genügen.

Die Pflanzenfette gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. In grosser Menge treten sie als Reservestoffe in Früchten und Samen, seltener in unterirdischen Pflanzentheilen, z. B. im Erdmandelgrase, *Cyperus esculentus* L., auf. In kleinen Mengen kommen sie fast in allen Geweben der phanerogamen und cryptogamen Gewächse vor, und so ist es zu erklären, dass die Massenanalyse ganzer Pflanzentheile, z. B. Blätter, stärkemehlhaltiger Samen (Hülsenfrüchte), stärkeführender Früchte (Getreidearten) u. s. w., wohl ausnahmslos, zum mindesten eine geringe Menge von Fett nachweist.

Gewöhnlich kommt das Fett im Inhalte der Zellen, seltener in der Zellwand vor; letzteren Fall sehen wir in der verkorkten Membran: die die Cellulose begleitende Korksubstanz (Suberin) ist ein talgartiges Fett. Das Fett bleibt im Gewebe gewöhnlich dort liegen, wo es entsteht, und findet sich in Folge dessen fast immer im Gewebe eingeschlossen vor; nur selten dringt es auf eine uns bis jetzt noch nicht näher bekannte Art aus seiner Erzeugungstätte hervor und bedeckt die Organe in mehr

---

1) Neu bearbeitet von Dr. K. Mikosch, Professor der Botanik, techn. Waarenkunde und techn. Mikroskopie an der techn. Hochschule in Brünn.

oder minder dichter Schicht, wie dies z. B. bei den Samen von *Sapium sebiferum* Roxb. (= *Stillingia sebifera* Willd.), welche den chinesischen Talg des Handels liefern, der Fall ist. Bei der Keimung fetthaltiger Samen wird das Fett für die Zwecke des Wanderns in Stärke umgewandelt. Doch wandert in der Pflanze auch das Fett, ohne eine so tiefgreifende Veränderung zu erfahren. Nach R. H. Schmidt scheint das Durchdringen der Fette durch lebende Cellulosehäute in der Weise vor sich zu gehen, dass ein in der Membran befindlicher Körper mit den freien Fettsäuren eine seifenartige Verbindung bildet<sup>1)</sup>.

In den Zellen befindet sich das Fett entweder im Protoplasma eingelagert, in geringer Menge auch zwischen Plasma und Zellwand<sup>2)</sup>, oder in grösseren Mengen als Bestandtheil des Zellsaftes, worin es in Form kleiner Tröpfchen oder kleiner runder Ballen neben Resten des Protoplasmas suspendirt ist. Als Begleiter des Fettes in den Zellen finden sich vor: Stärkekörnchen (Muskatnüsse), Aleuronkörner (die meisten fetthaltigen Samen), Chlorophyll (Fruchtfleisch der Olive), körnige Farbstoffe (Samengewebe von *Virola sebifera*), Harzkörnchen (Baunwollsamensamen), im Fette gelöste Farbstoffe (Palmfett) u. s. w.

Ueber die Entstehung der Fette in den Pflanzenzellen ist nicht viel Positives bekannt. Jedenfalls kann die Bildung der Fette in der Pflanze auf verschiedene Weise vor sich gehen: durch Umwandlung von Kohlehydraten (Stärke, Glycose, Cellulose), oder durch Spaltung oder Zersetzung von Eiweissstoffen (nach C. v. Nägeli). Ob mit der Bildung des Fettes bestimmte Organe des Protoplasmas betraut sind, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Für einzelne Fälle ist erwiesen, dass in der Zelle plasmatische Inhaltkörper (Elaioplasten, Oelbildner) vorkommen, in denen die Bildung und Ansammlung von Oel vor sich geht<sup>3)</sup>.

Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder fest. Im ersteren Falle werden sie Oele, im letzteren Talg oder Butter genannt. Die vegetabilischen Talgarten schmelzen gewöhnlich unter 50° C. Die Pflanzenfette sieden etwa bei 300° C. Darüber hinaus erhitzt, verflüchtigen sie sich, wobei ein Theil zersetzt wird, ein anderer Theil unverändert entweicht (Fettsäure). Der Zersetzung verfällt bei höherer Temperatur das Glycerin der Fette und verwandelt sich hierbei in eine Substanz von höchst unangenehmem und äusserst intensivem, stechendem Geruch, in Acrolein. Die Ausstossung der Acroleindämpfe beim Erhitzen der Fette bildet ein sehr wichtiges Kennzeichen derselben.

1) R. H. Schmidt, Ueber Aufnahme und Verarbeitung von fetten Oelen durch Pflanzen. Flora. 1894. p. 369.

2) R. H. Schmidt, l. c. p. 322.

3) S. Zimmermann, Sammelreferate auf dem Gebiete der Zellenlehre. Beihefte zum bot. Centralblatte. 1894. p. 463 ff.

Die Dichte der Fette ist stets geringer als die des Wassers.

Der Geruch der rohen Pflanzenfette ist im frischen Zustande oft ein recht angenehmer; so hat frisches Palmöl den lieblichen Geruch der Veilchenwurzel, Cacaobutter den Geruch der Cacaobohne, Muskatbutter den Duft der Muskatnüsse u. s. w. Mit der Zeit nehmen die meisten Fette einen unangenehmen, ranzigen Geruch an.

Der Geschmack der frischen Pflanzenfette ist anfänglich in der Regel schwach, dabei aber angenehm, milde. Nur selten macht sich schon an frischem Fett ein intensiver Geschmack bemerklich, z. B. bei dem Carapafett, das intensiv bitter schmeckt. Der unangenehme Geschmack ranzig gewordener Fette ist bekannt. — Geruch und Geschmack sind für manche Fette höchst charakteristische Kennzeichen.

Ausgesprochene Färbungen finden sich nur bei wenigen Pflanzenfetten vor und sind dann in diesen Fällen bezeichnend. Frisches Palmfett ist orangegeb; mit der Zeit nimmt die Farbe ab und wenn es völlig ranzig geworden ist, hat es eine schmutzig weisse Farbe angenommen. Frisches Palmfett von *Astrocaryum vulgare* ist zinnberroth und selbst nach Jahren büsst es an Intensität der Färbung nichts ein. Gewöhnlich sind die Fette gelblich, grünlich oder schmutzig weiss gefärbt; selten sind sie farblos (manche Sorten von Olivenöl) oder rein weiss (Cocosnussfett, Vaterialtg).

Das Aussehen und besonders der Glanz der Fette sind so bekannt, dass an diese Eigenthümlichkeiten hier nur erinnert werden soll.

Fast alle Fette verursachen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Papier Fettflecke, welche beim Erwärmen nicht verschwinden. Aber selbst die Fette von verhältnissmässig höheren Schmelzpunkten verursachen Fettflecke, wenn sie erhitzt werden. Von einem Docht aufgesaugt, brennen alle Fette.

Mikroskopisch untersucht erscheinen die starren Fette bei gewöhnlicher Temperatur durchweg als Gemenge von festen und flüssigen Substanzen. Der feste Antheil besteht hauptsächlich aus Krystallen, welche fast immer in Gestalt von vereinzelt oder zu büschelförmigen oder kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln auftreten. Die Krystallgruppen erreichen oft eine Grösse, so dass sie, wie z. B. in der Muskatbutter und in manchen ranzig gewordenen Fetten, schon für das freie Auge erkennbar werden. Die Krystalle sind nichts anderes als freie Fettsäuren. Erwärmt man das Fett am Objectträger bis auf den Schmelzpunkt, so bleiben gewöhnlich noch feste amorphe Körnchen in der Masse zurück. Nach dem Erkalten krystallisiren die Fettsäuren heraus, und zwar meist in Nadelform. Aus dem geschmolzenen Fett von *Astrocaryum vulgare* scheidet sich ein Theil der Fettsäure hingegen in Form von tafelförmigen Krystallen ab, Formen, welche in dem natürlichen Fett nicht enthalten

sind. Bemerkenswerth ist, dass aus manchen krystallreichen Fetten die Fettsäuren aus dem geschmolzenen Fett, selbst wenn sie stundenlang bei einer Temperatur belassen werden, bei welcher das gewöhnliche Fett halbfest und krystallreich ist, nicht herauskrystallisiren, sondern sich erst nach Tagen oder nach starker Abkühlung ausscheiden, ein z. B. am Cocosnussfett zu beobachtender Fall. In den oleinarmen festen Fetten erscheint das flüssige Fett in Form von Tröpfchen, in den oleinreichen als flüssige Grundsubstanz, in welcher die Krystalle und die amorphen Körnchen suspendirt sind. Die flüssige Masse erscheint unter dem Mikroskop häufig nicht homogen, sondern führt Tröpfchen von anderer Lichtbrechung. Im Palmfett und im Fett von *Astrocaryum vulgare* zeigen diese Tröpfchen eine (optisch) röthliche Färbung, etwa wie die Vacuolen der Hefezellen. — Die Farbstoffe der Fette erscheinen bei mikroskopischer Untersuchung entweder im flüssigen Oel gelöst (Palmfett, Fett von *Astrocaryum vulgare* u. s. w.) oder in Form von Körnchen zwischen den Krystallen (Virolafett) oder in Zellen eingeschlossen (Sheabutter). — In den Fetten treten nicht selten ganze Zellen oder Gewebstücke, besonders häufig in solchen, welche durch Auskochen erhalten werden, auf. Dieselben führen entweder Fett, manchmal auch Stärkekörnchen (Myristicafett), oder Farbstoffe.

Löslichkeitsverhältnisse. Gewöhnlich wird angegeben, dass die Fette in Wasser unlöslich sind. Es scheint jedoch, dass sie in Wasser nicht absolut unlöslich, sondern nur äusserst schwer löslich sind. Schüttelt man nämlich Fett mit Wasser, so kann man dem letzteren durch Aether eine sehr kleine Fettmenge entziehen<sup>1)</sup>. Mit Ausnahme von Ricinus-, Croton- und Olivenkernöl sind die Fette in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Kochender Alkohol löst viele Fette, namentlich die flüssigen; beim Erkalten scheidet sich jedoch fast alles wieder aus. Sehr leicht löslich sind die Fette in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroleum und Petroleumäther; nur Ricinusöl ist in letzteren zwei Flüssigkeiten nicht löslich<sup>2)</sup>. Schwefel und Phosphor, ebenso auch Seifen werden von den Fetten in Lösung gebracht.

Chemische Zusammensetzung. Die Hauptmasse der natürlichen Fette besteht aus Glycerinäthern der Fettsäuren. Die Fette in jenem Zustande, wie sie aus den Pflanzen abgeschieden werden, sind jedoch niemals reine Glyceride, sondern Gemenge mehrerer Glyceride, die noch grössere oder kleinere Mengen freier Fettsäuren, riechende Substanzen, Farbstoffe, Eiweisskörper und Cellulose enthalten. Im Olivenöl tritt

1) Gerhardt, Org. Chemie. II, p. 4006 ff. — Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 3. Aufl. 1897. p. 46.

2) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 46.

Cholesterin, in den Fetten der Leguminosen und Gramineen Lecithin<sup>1)</sup>, im Carapafett eine äusserst bittere Substanz, wahrscheinlich Strychnin, im Myristicafett Stärke auf u. s. w.

Die Fette enthalten meist Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ , Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  und Oelsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  (Oleinsäure), an Glycerin gebunden als Tripalmitin, Tristearin und Triolein. Nach dem Verhältniss, in welchem die Triglyceride dieser drei Säuren im Gemenge enthalten sind, wird die äussere Beschaffenheit des Fettes eine wechselnde. In den starren Fetten überwiegt die Menge des Palmitinsäure- und Stearinsäure-Triglycerides, in den flüssigen Fetten, den Oelen, dagegen ist das Oelsäure-Triglycerid vorwiegend. Ausser diesen drei Hauptbestandtheilen der Fette finden sich in denselben noch in geringerer Menge die Glyceride anderer Säuren vor. So z. B. in manchen ranzig gewordenen Pflanzenfetten die Glyceride der Propionsäure  $C_3H_6O_2$ , der Buttersäure  $C_4H_8O_2$ , der Valeriansäure  $C_5H_{10}O_2$ ; im Macassaröl die Glyceride der Essigsäure  $C_2H_4O_2$  und der Buttersäure; im Cocosnussfett die Glyceride der Capronsäure  $C_6H_{12}O_2$ , der Caprylsäure  $C_8H_{16}O_2$ , der Caprinsäure  $C_{10}H_{20}O_2$ ; im Cocosnussfett, Lorbeerfett und Pichurimfett das Glycerid der Laurinsäure (Laurostearin)  $C_{12}H_{24}O_2$ ; in der Muskatbutter das Glycerid der Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  und noch einiger anderer Glieder der Essigsäurereihe, welche bei den betreffenden Fetten genannt werden sollen. — Ausser den schon oben erwähnten Oelsäuren finden sich in den Pflanzenfetten aus der Oelsäurereihe noch folgende Glieder dieser Reihe: Tiglinsäure  $C_5H_8O_2$  im Crotonöl, Hypogaeasäure  $C_{16}H_{30}O_2$  im Erdnussöl, Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$  im Rüböl und Senföl. Einige fette Oele enthalten auch noch Glyceride wasserstoffärmerer Säuren, so z. B. das Leinöl das Glycerid der Leinölsäure, welche nach Hazura<sup>2)</sup> ein Gemisch dreier Säuren, der Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ , der Linolen- und der Isolinolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$ , ist, und das Ricinusöl das Glycerid der Ricinusölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ .

Beim Kochen der Fette mit starken Basen findet Verseifung statt, ein Process, wobei sich Glycerin und fettsaure Alkalien, Seifen, bilden<sup>3)</sup>. Bei trockener Destillation zersetzen sich die Fette. Das Glycerin liefert hierbei Acrolein. Die frei werdenden fetten Säuren werden durch die Hitze entweder zerstört oder können sich unverändert verflüchtigen.

Die moderne Chemie wendet zur näheren Charakteristik der Fette eine Reihe quantitativer Reactionen an, welche ein vergleichendes Maass für den Gehalt eines Fettes an bestimmten Körpergruppen geben. Mit

1) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 42.

2) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 23.

3) Gegenwärtig nennt man jede Reaction, bei welcher sich die Fette, auch ohne Mitwirkung von Basen, in Glycerin und Fettsäuren zerlegen, eine Verseifung. Siehe Benedikt und Ulzer, l. c. p. 54.

ihrer Hilfe bestimmt man folgende Constanten<sup>1)</sup>: 1) die Säurezahl, welche ein Maass für den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren bildet; sie giebt die Menge Kalihydrat in Milligrammen an, welche zur Neutralisation der in einem Fett (1 g) befindlichen freien Fettsäuren nothwendig ist; 2) die Verseifungs- oder Köttstorfer'sche Zahl; sie giebt an, wie viel Milligramm Kalihydrat zur Verseifung von 1 g des Fettes erforderlich sind; 3) die Aetherzahl, sie ist ein Maass für den Gehalt an Triglyceriden und anderen Fettsäureestern; 4) die Reichert-Meissl'sche Zahl als Maass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren; 5) die Hehner'sche Zahl; sie giebt die Menge an unlöslichen Fettsäuren an, welche 100 Theile Fett liefern können; 6) die Acetylzahl als Maass für den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandtheiles eines Fettes an Oxyfettsäuren; 7) die Jodzahl, sie giebt an, wie viel Procente Jod ein Fett aufzunehmen vermag, und ist daher ein Maass für den Gehalt des Fettes an Oelöl und anderen ungesättigten Verbindungen.

Reine feste Fette verändern sich an der Luft gar nicht. Die rohen festen Pflanzenfette, die neben den Glyceriden auch noch andere Stoffe, z. B. Eiweisskörper führen, absorbiren alsbald Sauerstoff, werden etwas consistenter und nehmen einen unangenehmen Geruch und Geschmack an, sie werden ranzig. Das Ranzigwerden beruht auf einer Spaltung der Fette in freie Fettsäuren, welche aus der Masse herauskrystallisiren, wodurch das Gemisch an Consistenz gewinnt, und Glycerin, das sich den ranzigen Fetten durch Wasser entziehen lässt; ferner auf der Bildung geringer Mengen von flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure), welche den unangenehmen ranzigen Geruch und Geschmack bedingen. Reine flüssige Fette verhalten sich an der Luft wie die reinen festen Fette unverändert. Ueber die Ursache des Ranzigwerdens der Fette sind viele Untersuchungen angestellt worden, ohne dass diese Frage in einer endgültigen Weise gelöst worden wäre. Einige Forscher betrachten das Ranzigwerden als eine durch Mikroorganismen bewirkte Zersetzung (C. Virchow, Lüdy, v. Klecki), andere schliessen aus ihren Beobachtungen, dass Mikroorganismen bei diesem Process keine Rolle spielen (Duclaux, Ritsert). Nach A. Mjoen<sup>2)</sup> vermögen Bacterien frische Fette nicht zu zersetzen, wohl aber greifen sie in den Zersetzungsprocess ein, wenn die Fette durch andere Ursachen ranzig geworden sind. Nach demselben Autor spielt die Temperatur bei der Zersetzung der Fette eine grosse Rolle und beeinflusst das Sonnenlicht die Art der Zersetzung, ohne dass aber dieses für den Vorgang unbedingt nothwendig wäre.

<sup>1)</sup> Benedikt und Ulzer, l. c. p. 130 ff.

<sup>2)</sup> Ref. in Pharmaceutische Centralhalle. XXXIX (1898), p. 96.

Die unreinen flüssigen Pflanzenfette (Oele) verhalten sich, der Luft ausgesetzt, sehr verschieden. Die einen absorbiren an der Luft Sauerstoff, werden dick und verwandeln sich, in dünnen Lagen auf Holz oder Glas aufgestrichen, zu einer festen, durchscheinenden Masse: trocknende Oele (Leinöl, Hanföl); die anderen bleiben an der Luft flüssig, werden aber ranzig: nicht trocknende Oele (Olivenöl, Mandelöl). In chemischer Beziehung sind die trocknenden Oele von den nicht trocknenden dadurch unterschieden, dass erstere grössere Mengen der Glyceride von Linolsäure, Linolensäure und verwandten Säuren enthalten. Einzelne Oele sind Gemenge von Glyceriden der erwähnten Säuren und der Oelsäure, erhärten an der Luft nur sehr langsam und werden schwach trocknende Oele genannt (Baumwollsamensöl, Ricinusöl). Die trocknenden Oele verfallen selbst in chemisch reinem Zustande unter Sauerstoffaufnahme der Eintrocknung.

## Uebersicht der fettliefernden Gewächse.

### A. Thallophyten.

#### Hypocreaceen.

*Claviceps purpurea Tul.* (Mutterkorn). — Mutterkornöl. Mjoen, Archiv d. Pharm. CCXXXIV, p. 278—283. Benedikt und Ulzer, Analyse der Fette. 3. Aufl. 1897. p. 493.

### B. Embryophyten.

#### 1) Coniferen.

*Picea excelsa Link.* — Fichtensamenöl, wird zu Oelfarben, Firnissen und als Brennöl verwendet. Schaedler, Technologie der Fette und Oele. 2. Aufl. 1892. p. 732.

*Abies alba Mill.* (= *Ab. pectinata DC.*). — Tannensamenöl, wird zur Firnisbereitung und als Brennöl verwendet. Schaedler, l. c. p. 734.

*Pinus silvestris L.* — Kiefernnsamenöl, liefert vorzügliches Firniss. Schaedler, l. c. p. 734.

#### 2) Gramineen.

*Zea Mays L.* — Maisöl, wird in der Seifenfabrication und Wollspinnerei, dann als Brennöl, Maschinenöl und zur Fälschung des Schweineschmalzes benutzt. Schaedler, l. c. p. 654. Hart, Chem. Zeitung. 1893. p. 1522. de Negri und Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 365. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 493.

*Oryza sativa* L. — Reisöl. Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. p. 848. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 493.

*Arena sativa* L. — Haferöl, ist nach Moljawko und Wisotzki dem Rüböl sehr ähnlich. Chem. Zeitung. 1894. p. 804; 1895. p. 650. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 493.

### 3) Cyperaceen.

*Cyperus esculentus* L. Südeuropa, Nordafrika. — Die Knollen enthalten das Erdmandelöl, das in Aegypten und Italien als feinstes Speiseöl dient und auch in der Seifenfabrication Anwendung findet. Schaedler, l. c. p. 656.

### 4) Palmen.

*Cocos nucifera* L., s. Cocosnussfett.

*Cocos butyracea* L. (= *Elæis butyracea* Kunth). Brasilien. — Soll einen Theil des käuflichen Cocosnussfettes liefern. Duchesne, Rep. des plantes utiles etc. p. 26. Henkel, Die Naturproducte im Welthandel. Stuttgart 1868. I, p. 254.

*Attalea Cohune* Mart. Honduras. — Liefert eine Art Cocosnussfett. Cohuneöl. Journal of the Society of arts. II. Nr. 81. p. 500. Seemann, Die Palmen. Leipzig 1867. p. 55. Semler, Tropische Agricultur. 2. Aufl. I (1897), p. 658. Schaedler, l. c. p. 844.

*Elæis guineensis* L. (= *El. guineensis* Jacq.), s. Palmfett.

*El. melanococca* Gärt. (= *Alfonsia oleifera* Humb.) Amerika. — Liefert auf Panama Fett. Seemann, Herald Exped. p. 74. Semler, l. c. p. 658.

*Astrocaryum vulgare* Mart., s. Fett von *Astrocaryum vulgare*.

*Guilielma speciosa* Mart. (= *Bactris gasipaes* Kunth). Guayana und Neugranada. — Die Samen (graines de Paripous) enthalten 31,4 Proc. Fett. Duchesne, l. c. p. 25. Cat. des Col. fr. 1867. p. 88.

*Oenocarpus Batava* Mart. Am Maranhon und Orinoco. — Die Früchte liefern ein vorzügliches Oel, Comuöl genannt. Spruce, Hook. Journ. of Bot. VI, p. 334. Seemann, l. c. p. 187. Semler, l. c. p. 746. Schaedler, l. c. p. 844.

*Oenoc. bacaba* Mart. Brasilien, Guayana. — Comuöl. Seemann, l. c. p. 187. Cat. des Col. fr. 1867. p. 88. Schaedler, l. c. p. 844.

*Aerocomia sclerocarpa* Mart. (= *Bactris minor* Gärt.). Auf Trinidad, Jamaica und in Brasilien wird aus dem Samengewebe ein gelbliches Fett — Macajabutter — mit Veilchengeruch und süßlichem Geschmack gewonnen, welches in Westindien als Palmöl käuflich ist und auch im europäischen Handel vorkommt. Nach Semler (l. c. p. 744) werden die Samen leicht geröstet und in einer Mühle zu Brei gerieben, schwach

erwärmt, mit kochendem Wasser behandelt und dann in Säcken zwischen erwärmten Eisenplatten das Fett ausgepresst. Die Samen enthalten 70 bis 80 Proc. Fett. Duchesne, l. c. p. 24. Seemann, l. c. p. 32. Henkel, Zeitschrift d. allg. österr. Apothekerver. 1865. p. 63. Cat. des Col. fr. 1867. p. 88. Semler, l. c. p. 744. Schaedler, l. c. p. 844.

*Mauritia vinifera* Mart. Brasilien. — Liefert das Muritifett. Schaedler, l. c. p. 844.

*Manicaria saccifera* Gärt. (= *Pilophora testicularis* Jacq.). Brasilien, Guayana und Westindien. — Giebt das Turlurufett. Schaedler, l. c. p. 845.

*Euterpe oleracea* Mart. Brasilien. — Liefert das Parapalmöl (Parabutter). Schaedler, l. c. p. 845.

### 5) Juglandeen.

*Juglans regia* L., s. Nussöl.

*Jugl. nigra* L. Nordamerika. — Schwarznussöl. Stone, Chem. Centralbl. I (1895), p. 22.

<i>Carya alba</i> Michx.	} Nordamerika. — Die Früchte sind unter dem Namen Hickorynüsse bekannt. Aus den Samen wird das in Amerika als Speiseöl, Brennöl und Heilmittel verwendete Hickoryöl gepresst. Schaedler, l. c. p. 729. Wiesner, l. c. p. 744.
<i>Car. illinoënsis</i> Nutt.	
<i>Car. olivæformis</i> Nutt.	
<i>Nutt.</i>	

### 6) Betulaceen.

*Corylus Avellana* L. Europa. — Haselnussöl, gleicht im Geschmack dem Mandelöl, zu dessen Verfälschung es auch genommen wird, dient sonst als Speiseöl und zu Parfümeriezwecken, das heiss gepresste Öl als Brennöl, Maschinenöl und zur Seifenfabrication. Schaedler, l. c. p. 651. Soltsien, Chem. Zeitung. Rep. 1893. p. 222. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 491.

### 7) Fagaceen.

*Fagus silvatica* L. Europa. — S. Bucheckeröl.

### 8) Moraceen.

*Cannabis sativa* L. Europa. — S. Hanföl.

### 9) Olacaceen.

*Ximenia americana* L. Trop. Afrika. — Aus den Samen wird ein Öl gewonnen, das zu Speisezwecken und zur Seifenfabrication dient.

H. Harms, »Die Oel- und Fettpflanzen Ostafrikas«. Engler's Pflanzenwelt Ostafrikas. p. 468.

*Coula edulis* Baik. Westafrika. — Die Samen geben 32,88 Proc. Tafelöl. Harms, l. c. p. 468.

### 10) Amarantaceen.

*Celosia cristata* L. (Hahnenkamm). Die Samen geben das grünlich-braun gefärbte, in Alkohol nur wenig lösliche Celosiaöl. de Negri und Fabris, Pharm. Post. 1896. p. 189. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 445.

### 11) Myristicaceen.

*Virola sebifera* Aubl., s. Virolafett.

*Vir. surinamensis* (Rol.) Warb., s. Oelnussfett.

*Vir. Bicuhyba* (Schott.) Warb., s. Bicuhybafett.

*Vir. guatemalensis* (Hemsl.) Warb. Guatemala. Engler-Prantl, l. c. Nachträge zu III. 2, p. 166.

*Myristica fragrans* Houtt. (= *M. moschata* Thunb. = *M. aromatica* Lam. = *M. officinalis* L. fil.), s. Muscatbutter.

*Myr. Otoba* Humb. et Bonpl., s. Otobafett.

*Myr. officinalis* Mart., s. Bicuhybafett.

*Myr. angolensis* B. und *M. longifolia* Don. Westafrika. — Die Samen enthalten 60—70 Proc. Fett. Schaedler, l. c. p. 814.

*Gymnuacranthera canarica* (King.) Warb. Vorderindien bis Philippinen. — Das Samen Fett wird verwendet. Engler-Prantl, l. c. Nachträge zu III. 2, p. 167.

Ausser den genannten sind noch die Samen mehrerer Arten von *Pycnanthus* Warb. (Afrika) und *Horsfieldia* Willd. (Vorderindien bis Neuginea) fettliefernd. Engler-Prantl, l. c. Nachträge zu III. 2, p. 163.

### 12) Lauraceen.

*Laurus nobilis* L. Mittelmeergebiet. — Lorbeerfett wird aus den Beeren des Lorbeerbaumes gewonnen, hat eine grüne Farbe, bitteren Geschmack, aromatischen Geruch und butterartige Consistenz. Es besteht hauptsächlich aus Trilaurin, etwas Myristin, enthält kleine Mengen von Harz, Chlorophyll und einem ätherischen Oel. Es wird als Gewürz und in der Veterinärheilkunde verwendet. Schaedler, l. c. p. 822. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 569. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 542.

*Tetranthera laurifolia* Jacq. (= *Sebifera glutinosa* Lour.) Cochinchina und Java. Die Samen geben durch Auskochen ein festes Fett, den

Lorbeertalg, der in der Kerzenfabrication Verwendung findet. Schaedler, l. c. p. 822.

*Litsea sebifera* Bl. (= *Lepidadenia Wightiana* Nees ab Es. = *Cyclicodaphne Wightiana* Nees ab Es.). Westl. Java. — Die Samen liefern ein Fett, welches Minjak Tangkallah genannt und zur Kerzenbereitung verwendet wird. Miquel, Flora v. Nederl. Indië. I, p. 934. Henkel, l. c. Die Früchte eines Baumes reichen hin, um 500 Kerzen zu fabriciren. Schaedler, l. c. p. 822. Semler, Tropische Agricultur. 2. Aufl. II, p. 557.

*Persea gratissima* Gärt. Nordbrasilien, Westindien. — Aus den faustgrossen Früchten, »Alligatorbirnen«, wird das Advogatofett (Perseafett) dargestellt, das in Amerika bei der Seifenfabrication Anwendung findet. Schaedler, l. c. p. 823. Semler, Tropische Agricultur. 2. Aufl. II, p. 522.

### 13) Papaveraceen.

*Papaver somniferum* L., s. Mohnöl.

*Glaucium luteum* Serp. (= *Chelidonium glaucium* L.). Seeküsten Europas. — Hornmohnöl, wird als Speiseöl, Brennöl und in der Seifenfabrication verwendet. Schaedler, l. c. p. 705.

*Argemone mexicana* L. Centralamerika, trop. Afrika. — Die Samen geben ein hellgelbes, klares Oel, das zum Brennen, als Schmieröl und medicinisch Anwendung findet. Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 713. Harms, l. c. p. 469. Schaedler, l. c. p. 706.

### 14) Cruciferen.

*Brassica nigra* (L.) Koch, s. Senföl.

<i>Br. campestris</i> L.	} s. Rüböl.
<i>Br. Napus</i> L.	
<i>Br. Rapa</i> L.	

*Br. juncea* (L.) DC. Abessynien, Angola, in Indien gebaut. — Das Oel, unter dem Namen »Indian Mustard oil« bekannt, ist Nahrungsmittel. Harms, l. c. p. 470.

*Sinapis alba* L., s. Senföl.

*Camelina sativa* (L.) Fr. Leindotteröl. Schaedler, l. c. p. 696. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 474.

*Rhaphanus sativus* L. Rettigöl, ist ziemlich haltbar, wird als Speiseöl und in China zum Theil auch zur Bereitung der schwarzen Tusche verwendet. Schaedler, l. c. p. 608. de Negri und Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 555.

*Rh. Rhaphanistrum* L. Hederichöl, wird wie Rüböl verwendet. Schaedler, l. c. p. 609. Valenta, Dingler's polyt. Journ. CCXLVII, p. 36.

*Lepidium sativum* L. Gartenkressenöl, dient als Ersatz des Rüböls. de Negri und Fabris, Annali del Laboratorio chimico delle Gabelle. 1893.

*Hesperis matronalis* L. Rothrapsöl, huile de julienne; dieses grünlich gefärbte, beim Aufbewahren braun werdende, schnell trocknende Oel findet als Brennöl Anwendung. Schaedler, l. c. p. 698. de Negri und Fabris, Annali del Laborat. chim. delle Gabelle. 1894—1892. p. 151.

### 15) Resedaceen.

*Reseda luteola* DC. Resedasamenöl, Wauöl; wird bei der Firnisfabrication und als Brennöl benutzt. Benedikt und Lewkowitsch, Chemical annal of oils, fats and waxes. p. 297. Schaedler, l. c. p. 706.

### 16) Moringaceen.

*Moringa oleifera* Lam. (= *M. pterygosperma* Gürt.). Indien, Westindien cultivirt. — Die Samen liefern ein klares, schwach gelbliches, geruchloses Oel von süßlichem Geschmack, das sehr schwer ranzig wird. Das Oel führt die Namen Behenöl, Ben-oil und wird als Uhrmacheröl, Haaröl, Parfümerieöl, in Westindien als Salatöl verwendet. Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 713. Schaedler, l. c. p. 520. Harms, l. c. p. 470. Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. II, p. 523. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 482. Völcker, Annalen d. Chemie. LXIV, p. 342.

### 17) Rosaceen.

*Prunus Amygdalus* Stokes (= *Amygdalus communis* L., s. Mandelöl.

*Pr. Armeniaca* L. Aprikosenkernöl, wird wie Mandelöl benutzt. Schaedler, l. c. p. 538. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 462.

*Pr. Persica* (L.) Sieb. et Zucc. Pfirsichkernöl, Verwendung wie Mandelöl. Schaedler, l. c. p. 536. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 462.

*Pr. Brigantiaea* Vill. Südöstl. Frankreich. — Das aus den Samen gepresste, sehr feine Oel führt den Namen »huile de marmottes«. Focke in Engler-Prantl, Nat. Pflanzenfam. III, 3, p. 52.

*Pr. domestica* L. Pflaumenkernöl, wird namentlich in Württemberg gewonnen und als Speise- und Brennöl benutzt. Schaedler, l. c. p. 538. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 558.

*Pr. Cerasus* L. Kirschkernöl, Verwendung dieselbe wie die des Pflaumenkernöls. Schaedler, l. c. p. 539. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 558.

*Pr. Laurocerasus* L. Südl. Europa. — Kirschlorbeeröl, ist dem Kirschkernöl ähnlich. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 464.

*Chrysobalanus Icoca* L. Westindien und nordöstl. Südamerika. — Icocaöl, als Speiseöl geschätzt. Schaedler, l. c. p. 540.

*Parinarium Mobola Oliv.* Angola, Sambesi. — Die Samen, »Mabosamen«, werden als Oelsamen gelegentlich nach Europa importirt. Harms, l. c. p. 471. Semler, l. c. p. 532.

### 18) Leguminosen.

*Mimosa scandens Roxb.* (= *Entada scandens Benth.*). Bengalen. — Die Samen geben 30 Proc. Oel. Schaedler, l. c. p. 544.

*Adenantha pavonina* L. (Korallenbaum). Trop. Indien. — Die Samen geben etwa 35 Proc. Oel. Schaedler, l. c. p. 544.

*Parkia biglandulosa* Br. Ostindien. — 48 Proc. Oel. Schaedler, l. c. p. 544.

*Pentaclethra macrophylla Benth.* Westafrika. — Das aus den Samen gepresste Oel (44 Proc.) ähnelt dem Arachisöl, enthält viele Fettsäuren von hohem Schmelzpunkt und führt den Namen »Owalaöl«. Wiesner, l. c. p. 709. J. Möller, Ueber afrik. Oelsamen; Dingler's polytechn. Journal. CCXXXVIII (1880), p. 252. Harms, l. c. p. 472. Schaedler, l. c. p. 540. Semler, l. c. p. 529.

*Tamarindus indica* L. Tropisches Asien und Afrika. — Die Samen enthalten 20 Proc. eines dickflüssigen Oels, das als Brennöl verwendet wird. Schaedler, l. c. p. 525.

*Banhinia variegata* L. und *B. candida Roxb.* Indien. — 30 Proc. Oel. Schaedler, l. c. p. 525.

*Caesalpinia Bonducella Roxb.* Trop. Asien und Afrika. — Die Samen, Nickersamen, Nicker Seeds, liefern das Bonducnussöl, das zum Brennen und medicinisch verwendet wird. Schaedler, l. c. p. 524.

*Arachis hypogæa* L., s. Arachisöl.

*Coumarouna odorata Aubl.* (= *Dipteryx odorata Willd.*). Guayana. — Die Samen, »Toncabohnen«, enthalten etwa 25 Proc. eines farblosen Oels, das Cumarin gelöst enthält. Schaedler, l. c. p. 524.

*Dahlbergia arborea Roxb.* (= *Pongamia glabra Vent.*). Ostindien. — Die Samen geben das dickflüssige, dunkelgelbe Korungöl, das als Brennöl und medicinisch benutzt wird. Schaedler, l. c. p. 526.

*Glycine hispida Maxim.* (= *Soja hispida Savi.*). Trop. Afrika, Asien. — Sojabohnenöl, fälschlich »huile de pois« genannt, wird in China und Japan als Speiseöl benutzt. Schaedler, l. c. p. 525. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 568.

*Butea frondosa Roxb.* (Kinobaum). Indien. — Die Samen liefern das dickflüssige, gelbe Kinobaumöl. Schaedler, l. c. p. 526.

## 19) Linaceen.

*Linum usitatissimum* L., s. Leinöl.

## 20) Zygophyllaceen.

*Balanites aegyptiaca* Delile. Nördl. trop. Afrika. — Das aus den Samen gepresste Oel, »Zachunöl«, dient zum Einreiben und als Speise. Schaedler, l. c. p. 486. Harms, l. c. p. 662.

## 21) Simarubaceen.

*Iringia gabonensis* (Aubry-Lec.) Baill. (incl. *I. Barteri* Hook. fil., Oba-Baum), s. Dikafett.

*Irr. Olivieri* Pierre.  
Cochinchina.

*Irr. malayana* Oliv.  
Malakka.

} Aus den Samen wird die Cay-Cay-Butter bereitet, welche in Cochinchina und Malakka in der Kerzenfabrikation verwendet wird. Engler in Engler-Prantl, l. c. III. 4, p. 228. Ueber dieses Fett s.: Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie. 1898. p. 94. Semler, l. c. p. 543.

*Picramnia* sp. Trop. Amerika. — Taririfett. Chem. Zeitung. 1892. p. 46. Rep. 30; nach Benedikt und Ulzer, l. c. p. 544.

## 22) Burseraceen.

*Canarium Schweinfurthii* Engl. Trop. Westafrika. — Aus den Fruchtschalen wird ein rothes, wohlriechendes Oel gepresst oder es werden die Früchte einige Tage in Wasser gelegt und das an der Oberfläche sich ansammelnde Oel abgeschöpft. Harms, l. c. p. 474.

*Can. commune* L. Molukken, Malabar. — Die Samen geben ein halbfestes Fett, das »Java-Mandelöl« (huile de Canari, Java almond oil); es hat einen angenehmen, cacaoartigen Geschmack und dient als Speiseöl. Schaedler, l. c. p. 779. Semler, l. c. p. 528.

*Can. decumanum* Rumph.

*Can. oleosum* Engl.

} Tropenländer der alten Welt. — Nach Engler (Engler-Prantl, l. c. III. 4, p. 242) geben die Samen ein als Speise- und Brennöl verwendbares Oel.

## 23) Meliaceen.

*Carapa moluccensis* Lam. Küsten des trop. Asiens.

*Car. procera* DC. (= *C. Touloucouina* Guill. et Perr.). Trop. Westafrika.

*Car. guyanensis* Aubl. Trop. Amerika.

} S. Carapa-fett.

*Trichilia emetica* Vahl. Trop. Afrika. — Das aus den »Mafuveira« genannten Samen durch Auskochen gewonnene Fett, der »Mafuratalg«, ist gelblich, leicht schmelzbar, riecht wie Cacaobutter und wird zur Seifenfabrication verwendet. Schaedler, l. c. p. 790. Harms, l. c. p. 476. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 544. Semler, l. c. p. 556.

*Azadirachta indica* Juss. (= *Melia Azadirachta* L.). Indien. — Das aus den Samen durch Pressung oder Extraction gewonnene Oel, »Zedrachöl, huile de Margosa, Nimb oil«, ist scharf, bitter, von unangenehmem, lauchartigem Geruch, wird medicinisch und als Lampenöl benutzt. Wiesner, l. c. p. 744. Schaedler, l. c. p. 789. Harms, l. c. p. 476.

#### 24) Polygalaceen.

*Polygala butyracea* Heck. Trop. Westafrika. — Die Samen enthalten ein bei 35° C. schmelzendes, bei 52° C. erst völlig flüssiges, butterartiges Fett, die »Malukangbutter«, das sich insbesondere zur Margarinefabrication eignet. Semler, l. c. p. 545.

#### 25) Euphorbiaceen.

*Putranjiva Roxburghii* Wall. Ostindien. — Die Samen geben ein Oel. Wiesner, l. c. p. 497. Cat. des Col. fr. 4867. p. 89.

*Croton Tiglium* L., s. Crotonöl.

*Mallotus Philippinensis* Müll. (= *Rottlera tinctoria* Roxb.). Aus den Samen wird das klare, hellbraune »Camulöl« gewonnen. Schaedler, l. c. p. 669.

*Ricinus communis* L. } s. Ricinusöl.

*R. viridis* Willd. }

*R. inermis* Jacq. }

*R. americanus* Mill. }

*Aleurites moluccana* Willd. (= *A. triloba* Forst. = *Croton moluccanum* L.). Tropen und Subtropen der alten Welt, durch Cultur verbreitet. — Die Samen enthalten 60,5 Proc. eines dickflüssigen Oels, das schon bei gewöhnlicher Temperatur Stearin abscheidet (Lichtnussöl, Candlesnussöl, Bankulnussöl). Das Oel wird in der Firnis- und Seifenfabrication verwendet. Wiesner, l. c. p. 710. Wichmann, Zool. bot. Ges. Wien. 1879. Semler, l. c. II, p. 545. Harms, l. c. p. 477. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 444. Schaedler, l. c. p. 663.

*Aleurites cordata* Müll.-Arg. Japan, China. — Das farblose, nach 24 Stunden eintrocknende Oel, »Holzöl, Oelfirnisbaumöl, Tungöl, Wood oil«, wird als Firnisöl, zum Wasserdichtmachen des Holzes und zum Lackiren der Möbel verwendet. Schaedler, l. c. p. 667. Bull. soc. chim. XXVI, p. 286. Semler, l. c. p. 533.

*Jatropha Curcas* L. Trop. Amerika, jetzt überall in den Tropen cultivirt. — Liefert das »Curcasöl, Oleum infernale«, das sich durch seine purgirende Wirkung, durch eigenthümlichen Geruch und die schwere Verseifbarkeit auszeichnet, ist Anfangs ungefärbt, wird an der Luft gelblich. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 498. Semler, l. c. p. 509.

*Hevea guyanensis* Aubl. Das Oel der Samen, Kautschukbaumöl, huile de Siringa du Brésil, ist zur Darstellung einer harten Seife und zu Druckerschwärze geeignet. Schaedler, l. c. p. 562.

*Sapium sebiferum* Roxb. (= *Stillingia sebifera* Willd., s. Chinesischer Talg.

*Hura crepitans* L. (Sandbüchsenbaum). Trop. Amerika. — Die Samen enthalten ein Oel, »Sand box tree oil«. Schaedler, l. c. p. 561.

*Euphorbia Lathyris* L. Südl. Europa. — Das Oel der Samen, Purgirkernöl, wird zum Brennen und in der Seifenfabrication benutzt. Schaedler, l. c. p. 564.

*Euph. dracunculoides* Lam. (= *E. lanceolata* Rottl.). Bengalen. — Die Samen enthalten bis 25 Proc. eines gelblich gefärbten Oels, das unter dem Namen »Jy-chee oil« zum Brennen und als Firnissöl Verwendung findet. Schaedler, l. c. p. 669.

## 26) Anacardiaceen.

*Buchanania latifolia* Roxb. Indien. — Die Samen liefern 40 bis 50 Proc. eines schmackhaften Speiseöls, »Chironji oil«. Schaedler, l. c. p. 668.

*Anacardium occidentale* L. Indien, Ostküste Afrikas cultivirt. — Aus den Samen wird das Acajouöl (40—50 Proc.) gewonnen, ein helles, schmackhaftes Speiseöl. Wiesner, l. c. p. 709. Harms, l. c. p. 479. Semler, l. c. p. 520. Schaedler, l. c. p. 540.

*Pistacia vera* L. Mittelmeergebiet. — Pistazienöl. Das aus den Samen gepresste Oel ist goldgelb, das extrahirte grün gefärbt. Das Oel wird leicht ranzig. Verwendung in der Conditorei. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 565.

*Pist. lentiscus* L. Südeuropa. — Lentiscusöl, ein dunkelgrünes, halbflüssiges Fett, das durch Auskochen der Beeren gewonnen wird. Schaedler, l. c. p. 581.

## 27) Hippocastaneen.

*Aesculus Hippocastanum* L. Rosskastanienöl. Schaedler, l. c. p. 565.

## 28) Sapindaceen.

*Sapindus Pappea* Sond. Cap. — Aus den Samen wird Oel gepresst. Wiesner, l. c. p. 710.

*Sap. saponaria* L. Westindien, Südamerika. — Auf Martinique und Guadeloupe wird aus den Samen Oel gewonnen. Cat. des Col. fr. 1867. p. 92. Wiesner, l. c. p. 710.

*Sap. trifoliatu*s L. Südasiens. — Die Cotyledonen liefern das Seifenbaumfett, ein weisses, bei 20° C. halbflüssiges Fett, das medicinisch und in der Seifenfabrication Anwendung findet. Schaedler, l. c. p. 783.

*Hornea mauritiana* Bak. (Arbre à l'huile). Mauritius. — Liefert Oel. Radlkofer in Engler-Prantl, l. c. III. 5, p. 316.

*Nephelium lappaceum* L. Sundainseln, südl. China. — Die Samen liefern den »Rambutantalg; Rambutan tallow«, ein Fett, welches neben Oelsäure fast reine Arachinsäure enthält. Schaedler, l. c. p. 785.

*Alectryon excelsus* Gärt. (Titoki-Baum). Neuseeland. — Das Oel wird zur Salbung des Körpers verwendet. Radlkofer, l. c. p. 333.

*Dilodendron bipinnatum* Radlk. (Pa-o-pobre). Brasilien. — Liefert Brenn- und Speiseöl. Radlkofer, l. c. p. 340.

*Schleichera trijuga* Willd. Ostindien. — Die Samen geben das Macassaröl, ein gelblichweisses Fett von Butterconsistenz, das als Haaröl gegen Ungeziefer und medicinisch gegen Hautkrankheiten Verwendung findet. Wiesner, l. c. p. 714. Radlkofer, l. c. p. 294. Semler, l. c. p. 333. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 544. Schaedler, l. c. p. 786.

*Ungadia speciosa* Endl. Texas, Nordamerika. — Die Samen geben ein mildes, mandelölartiges Oel, das sich an der Luft lange hält, ohne ranzig zu werden, und als vorzügliches Speiseöl sich eignet. Schaedler, l. c. p. 564.

## 29) Balsaminaceen.

*Impatiens racemosa* DC. Indien. — Die Samen liefern ein essbares und zu Beleuchtungszwecken brauchbares Oel. Harms, l. c. p. 480.

## 30) Vitaceen.

*Vitis vinifera* L. Das aus den Traubenkernen durch Pressen oder Extraction gewonnene, grün gefärbte Oel — Traubenkernöl — kann als Ersatz des Ricinusöls bei der Türkischrothölbereitung verwendet werden. Horn, Mittheil. des technol. Gewerbe-Museums. 1891. p. 185. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 503.

## 31) Tiliaceen.

*Tilia americana* L. Amerika. — Das aus dem Holze gewonnene Oel, Baswood-oil, besitzt eine olivenbraune Farbe und ist reich an flüchtigen

Fettsäuren. Wichmann, Amer. Chem. Journ. XVII, p. 305 und 308. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 497.

*Tilia ulmifolia* Scop. Europa. — Die Samen enthalten bis 58 Proc. eines fetten Oels, das in Farbe und Geruch dem besten Olivenöl gleichkommt, sehr schwer ranzig wird und bei starker Temperaturniedrigung sich gar nicht verändert und nicht fest wird. Schaedler, l. c. p. 578.

### 32) Malvaceen.

*Hibiscus cannabinus* L. Ostindien. — Die Samen enthalten 25 Proc. Oel, das Speisezwecken und zum Brennen dient. Schaedler, l. c. p. 577.

*Thespesia populnea* Corr. Küsten des trop. Afrika und Asiens. — Die Samen geben ein röthlich gefärbtes, dickflüssiges Oel, »huile amère«, das medicinische Anwendung findet. Harms, l. c. p. 480. Schaedler, l. c. p. 577.

*Gossypium herbaceum* L., s. Baumwollsamensöl.

### 33) Bombaceen.

*Bombax malabaricum* DC. Vorderindien bis Nordaustralien. — Das Oel ist dem Baumwollsamensöl ähnlich. Schaedler, l. c. p. 576.

*Ceiba pentandra* (L.) Gärt. (= *Eriodendron anfractuosum* DC.). Trop. Amerika, Ostindien. — Liefert das grünlich gefärbte »Kapoköl«, das als Speiseöl und in der Seifenfabrication verwendet wird. Das Oel wird nach Holland importirt. Henriques, Chem. Zeitg. 1893. p. 1283. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 496. Semler, l. c. p. 532.

### 34) Sterculiaceen.

*Sterculia fetida* L. Indien. — Die Samen enthalten 25 Proc. eines hellgelben, bei 20° C. dickflüssigen Oels, Stinkbaumöl, das als Brennöl und in der Seifenfabrication benutzt wird. Schaedler, l. c. p. 577.

*St. triphacea* R. Br. } Ostafrika. — Die Samen geben Oel.  
*St. appendiculata* K. Sch. } Harms, l. c. p. 484.

*St. acuminata* P. R. Liefert die ölhaltigen Guranüsse. Schaedler, l. c. p. 578.

*Theobroma Cacao* L., s. Cacaofett.

### 35) Ochnaceen.

*Lophira alata* Banks. Senegambien, Sierra Leone. — Aus den Früchten wird ein zu Küchenzwecken und als Haaröl verwendbares Oel, »meni oder Niamfett« genannt, gewonnen. Schweinfurth, Bot. Erg. d. ersten Niam-Niam-Reise. Bot. Zeitung. 1874. p. 346. Harms, l. c. p. 484. Semler, l. c. p. 534.

## 36) Caryocaraceen.

*Caryocar tomentosum* Cuv. (= *Pekea guyanensis*). Trop. Amerika. — Die Früchte geben das angenehm nussartig schmeckende Sawarri-fett (Souaributter, huile de noix de Sawarri). Schaedler, l. c. p. 789. Lewkowitsch, Chem. Zeitung. 1889. p. 592. Semler, l. c. p. 519.

*Car. Brasiliensis* Cuv. (= *Rhizobolus amygdalifera* Aubl.). Brasilien. — Liefert das Caryocaröl, huile de Piquia. Schaedler, l. c. p. 782.

*Rhizobolus butyrosa* W. (Butternussbaum). Brasilien, Guayana. — Die öltreiche, butterartige Mittelschicht der Fruchtwand liefert das »Pekafett«. Schaedler, l. c. p. 782.

## 37) Theaceen.

*Thea Sasanqua* (Thunb.) Nois. China. — Theesamenöl. Dieses dem Olivenöl ähnliche, gelb gefärbte Oel wird durch Pressung der Samen erhalten und in China als Speiseöl, Brennöl und in der Seifenfabrication verwendet. Wiesner, l. c. p. 712. Davies und Holmes, Chem. Revue. XV (1895), p. 5. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 494. Schaedler, l. c. p. 580. Semler, l. c. p. 524. — Der gewöhnliche Theestrauch *Thea sinensis* L. enthält in seinen Samen gleichfalls fettes Oel, das jedoch, da bei der Cultur des Thees die Fruchtbildung meistens verhindert wird, für die Gewinnung im Grossen keine Bedeutung hat.

*Camellia japonica* L. (= *Thea japonica* Nois.). Japan. — Die Samen liefern Oel, das in Japan von den Uhrmachern als feines Schmieröl gebraucht wird. Thunberg, Reisen. II. 2, p. 87.

*Cam. oleifera* Bot. Reg. China. — Liefert Oel, Cha-Yau, das in China zu Beleuchtungszwecken und als Haaröl, aber nicht als Speiseöl Verwendung findet. Duchesne, l. c. p. 205. Schaedler, l. c. p. 584.

*Cam. drupifera* Lowr. (= *Thea drupifera* Pierre). China. — Oel. Duchesne, l. c. p. 205.

## 38) Guttiferen.

*Calophyllum inophyllum* L. Trop. Asien, Küsten Ostafrikas. — Die Samen geben bis 60 Proc. eines grünlich gelben, unangenehm riechenden, bei 40° C. festen, sonst halbfesten Fettes, das zur Seifenfabrication und medicinisch gegen Rheumatismus verwendet wird. Das Fett führt die Namen: Njamplungöl, Pinnay Pun, Dombaöl, Tacamahacfett. Wiesner, l. c. p. 712. Schaedler, l. c. p. 806. Harms, l. c. p. 481. Semler, l. c. p. 527.

*Cal. Calaba* Jacq. Westindien. — Calabafett. Wiesner, l. c. p. 712. Schaedler, l. c. p. 806.

*Garcinia indica* Choisy. Indien. — Kokumbutter. Die Samen geben ein talgartiges, brüchiges, weisslich oder gelblich gefärbtes Fett, das in Indien zur Verfälschung der Butter gebraucht wird. Wiesner, l. c. p. 497. Schaedler, l. c. p. 802. Engler in Engler-Prantl, l. c. III. 6, p. 239. R. Heise, Chem. Revue über die Fett- u. Harzindustrie. 1897. p. 54. Semler, l. c. p. 544.

*Garc. pictoria* Roxb. Vorder- und Hinterindien. — Gambogebutter. Schaedler, l. c. p. 804.

*Pentadesma butyraceum* Don (afrik. Butterbaum, Tallow tree). Westafrika. — Die zerkleinerten Samen werden in Wasser ausgekocht und geben ein hellgelbes Fett, Kanyabutter. Wiesner, l. c. p. 497. Schaedler, l. c. p. 805. Semler, l. c. p. 544. — Der dicke, gelbe Saft dieses Baumes wird von den Eingeborenen ähnlich wie Butter den Speisen zugesetzt. Harms, l. c. p. 484.

*Allanblackia Stuhlmannii* Engl. (*Stearodendron* Engl.). Trop. Ostafrika. — Aus den Samen wird ein talgartiges Fett, Mkanifett genannt, dargestellt, das der Sheabutter ähnlich und der Hauptmasse nach Oleodistearin ist. Das Fett eignet sich zur Fabrication von Kerzen und Seife und dient den Einwohnern Ostafrikas als Speisefett. Harms, l. c. p. 482. Henriques und Künne, Chem. Revue über die Fett- u. Harzindustrie. 1899. p. 45. Engler in Engler-Prantl, l. c. Nachträge zu III. 6, p. 249. Semler, l. c. p. 551.

*All. Sacleuxii* Hua. Trop. Afrika. — Das Fett (Kagné oder Kanyé) wird durch Auskochen der im Mörser zerstoßenen Samen erhalten; es kommt in Ngura und Ukami in  $20 \times 45$  cm grossen Körben auf den Markt und wird zu Speise- und Beleuchtungszwecken verwendet. Der Geschmack dieses Fettes erinnert an Schweineschmalz. Engler in Engler-Prantl, l. c. Nachträge zu III. 6, p. 249.

### 39) Dipterocarpeen.

*Hopea makrophylla* de Vriese, *Hop. Balangeran* de Vriese, *Hop. aspera* de Vriese, *Hop. lanceolata* de Vriese. Sundainseln. — Die genannten Arten liefern ein Fett, das unter dem Namen Borneotalg (Tangkawang) von Singapore aus nach England und Holland kommt und ein ausgezeichnetes Schmierfett für Maschinen abgibt. Henkel, Zeitschr. des allg. österr. Apothekervereins. 1865. p. 63 ff., und Neues Jahrb. f. Pharmacie. 1865; nach Wiesner, l. c. p. 497. Schaedler, l. c. p. 793.

<p><i>Shorea stenoptera</i> Burck. <i>Sh. aptera</i> Burck.</p>	}	<p>Borneo. — Die Samen geben ein Fett, das ebenso wie das vorige Tangkawang genannt wird. Brandis und Gilg in Engler-Prantl, l. c. III. 6, p. 266. <i>Sh. stenoptera</i> giebt die beste Sorte Borneotalg. Semler, l. c. p. 552.</p>
---	---	--

*Isoptera borneensis* Scheff. Borneo. — Das aus den Samen gewonnene Fett heisst gleichfalls Tangkawang. Brandis und Gilg, l. c. p. 267.

*Vateria indica* L., s. Vateriafett oder Malabartalge.

#### 40) Flacourtiaceen.

*Gynocardia odorata* R. Br. Hinterindien. — Chaulmugraöl. Schaedler, l. c. p. 807.

*Pangium edule* Reimw. Malayischer Archipel. — Aus den getrockneten und erwärmten Samen wird durch Pressung oder Auskochen ein Fett, »Pitjungöl« genannt, gewonnen, das braun gefärbt, meist fest, geruchlos ist und als Lampenöl sowie zu Speisezwecken verwendet wird. Semler, l. c. p. 528.

#### 41) Lecythydaceen.

*Barringtonia speciosa* L. } Molukken, Java. — Liefern gutes Brennöl.  
*Barr. racemosa* L. } Schaedler, l. c. p. 584.

*Lecythis ollaria* L. Brasilien, Guayana. — Sapucayaöl. Schaedler, l. c. p. 584. Semler, l. c. p. 549.

*Bertholletia excelsa* Humb. et Bonpl. Südamerika. — Paranussöl, Brazil nut oil. Die Samen, Paranüsse, enthalten bis 67 Proc. Fett, das wenig gefärbt, geruchlos ist und als Speiseöl sowie in der Seifenfabrication verwendet wird. Cat. des Col. fr. 1867. p. 94. de Negri und Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1894. p. 563. Semler, l. c. p. 548.

#### 42) Combretaceen.

*Combretum butyrosom* (Bertol.) Tul. Madagaskar. — Die Samen geben Fett, Chignitebutter. Brandis in Engler-Prantl, l. c. III. 7, p. 144. Semler, l. c. p. 546.

*Terminalia Catapa* L. Indien, Küsten Afrikas. — Catapaöl, ein durch seine Haltbarkeit ausgezeichnetes Speiseöl. Junghuhn, Java. I, p. 180. Duchesne, l. c. p. 52. Wiesner, l. c. p. 742. Schaedler, l. c. p. 585.

*Term. chebula* Retz. Central- und Südindien. — Chebulaöl. Schaedler, l. c. p. 586.

*Term. bellerica* Roxb. (= *T. punctata* DC.). Ostindien. — Myrobalanenöl ist dem Lentiscusöl ähnlich. Schaedler, l. c. p. 586.

#### 43) Cornaceen.

*Cornus sanguinea* L. Europa. — Hartriegelöl, wird in Frankreich zum Brennen und zur Seifenfabrication genommen. Schaedler, l. c.

p. 640. de Negri und Fabris, Ann. del Laboratorio chim. delle Gabelle. 1894. p. 181. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 464.

## 44) Sapotaceen.

*Payena lancifolia* Burck. Borneo. — Die Samen geben das »Kellakkifett«; wird als Speisefett in Westborneo benutzt. Semler, l. c. p. 555.

*P. latifolia* Burck. Riouw und Bangkainseln. — Liefert den »Bengkutalg«, ein hell gefärbtes, bei 4° C. festes Fett, das angenehmen Geschmack und Geruch nach bitteren Mandeln besitzt. Semler, l. c. p. 556.

*P. bankensis* Burck. Westborneo. — »Ketiauöl.« Semler, l. c. p. 556.

*Illipe butyracea* Engl. (= *Bassia butyracea* Roxb.), s. Fulwabutter (Bassiafett).

*Ill. latifolia* (Roxb.) Engl. Mahwabutter.

*Ill. Malabrorum* König (= *Bassia longifolia* L.). } S. Illipeöl  
Mahwabutter. } (Bassiafett).

*Palaquium pisang* Burck. Sumatra. — Die Samen geben 45 Proc. eines bitteren, gelblichen Fettes, das unter dem Namen »Balamtalg« in den Handel kommt. Semler, l. c. p. 555.

*P. oleosum* Blanco. Sumatra. — Aus den Samen wird der rein weisse, süssliche »Sunteitalg« gepresst. Semler, l. c. p. 555.

*P. oblongifolium* Burck. Borneo. — Liefert den harten, weissen »Njatutalg«, der hauptsächlich aus Stearin und Olein besteht und in Westborneo Speisezwecken dient. Semler, l. c. p. 555.

*Argania Sideroxylon* Roem. et Schult. Marokko. — Das Oel der Samen dient als Ersatz des Olivenöls. Harms, l. c. p. 483.

*Butyrospermum Parkii* Kotschy, s. Sheabutter.

## 45) Oleaceen.

*Olea europaea* L., s. Olivenöl.

## 46) Apocyneen.

*Cerbera Thevetia* L. Westindien und Südamerika. — Exile oil. Schaedler, l. c. p. 644.

*Cerb. manghas* L. (*C. odollam* Gärt.). Ostindien. — Liefert gutes Brennöl. Schaedler, l. c. p. 644.

## 47) Labiaten.

*Lallemantia iberica* Fisch. et Mey. Wird in der Umgebung von Kiew gebaut. — Lallemantiaöl. Diesel Oel ist sehr trockenfähig und

übertrifft in dieser Beziehung noch das Leinöl. Hanausek, Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins. 1887. p. 30. Richter, Landw. Versuchsstat. XXXIV, p. 382. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 439.

*Hyptis spicigera Lamk.* Westindien, Peru, Brasilien, centralafrik. Seengebiet. — Aus den sehr kleinen Samen wird ein Oel gepresst. Semler, l. c. p. 532.

#### 48) Solanaceen.

*Hyoseyamus niger L.* Europa. — Bilsenkrautsamenöl. Das Oel ist leicht trocknend, dickflüssig, schwach gelblich gefärbt und von mildem Geschmack. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 443.

*Nicotiana Tabacum L.* Tabaksamenöl, ist ein leicht trocknendes, grünlichgelbes Oel, das als Brennöl gebraucht wird. Schaedler, l. c. p. 707. Benedikt und Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes. p. 297.

*Atropa Belladonna L.* Belladonnaöl. Die Samen werden in Württemberg auf Oel verarbeitet, das als Speiseöl, Brennöl und Schmieröl verwendet wird. Schaedler, l. c. p. 707.

#### 49) Scrophulariaceen.

*Paulownia imperialis Sieb. et Zucc.* (= *P. tomentosa* [Thunb.] Baill.). Aus den Samen wird in Japan ein Oel gewonnen, huile de toï, Abura toï, das zum Präpariren gewisser Papiersorten verwendet wird. Schaedler, l. c. p. 617. Wettstein in Engler-Prantl, l. c. IV. 3b, p. 67.

#### 50) Pedaliaceen.

*Sesamum indicum L.* }  
*Ses. orientale L.* } s. Sesamöl.

#### 51) Rubiaceen.

*Coffea arabica L.* Abessynien, Angola, Mozambique. — Kaffeebohnenöl. In seinen Eigenschaften ist dieses grünlichbraun gefärbte Oel dem Olivenöl ähnlich. de Negri und Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. p. 569. Benedikt und Ulzer, l. c. p. 494.

#### 52) Cucurbitaceen.

*Telfairia pedata Hook. fil.* Trop. Ostafrika. — Nach Sadebeck (Jahrb. d. Hamb. wissensch. Anst. IX [1891], p. 20) enthalten die entschälten Samen 59,14 Proc. Oel, das dem feinsten Olivenöl gleichgestellt wird, Castanahasöl, huile de noix d'Inhambane. Schaedler, l. c. p. 694. Harmš, l. c. p. 492. Semler, l. c. p. 526.

*Cucurbita Pepo* L., s. Kürbiskernöl.

*Cucumis melo* L. Die in Ostafrika cultivirten Melonen geben aus den Samen ein schwer trocknendes, dünnflüssiges, hellgelbes Oel. Harms, l. c. p. 492.

*Cucumis sativus* L., *Citrullus vulgaris* Schrad., *Cit. Colocynthis* Schrad. Die Samen dieser und noch anderer Arten werden von Senegal und den ostafrikanischen Colonien nach Frankreich gebracht, woraus dort ein Oel gepresst wird, das als Speiseöl und in der Seifenfabrication sich verwerthen lässt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 94; nach Wiesner, l. c. p. 712. Schaedler, l. c. p. 693 f.

*Trichosanthes kadam* Miq. Sumatra, Provinz Padang. — Liefert das sog. »Kadamöl«, ein Fett von butterartiger Consistenz. Semler, l. c. p. 526.

### 53) Compositen.

*Helianthus annuus* L., s. Sonnenblumenöl.

*Guixotia abyssinica* (L. fil.) Cass., s. Nigeröl.

*Madia sativa* Mol. Chile. — Madiaöl. Dieses dunkelgelb gefärbte Oel von eigenthümlichem Geruche steht zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen. Kalt gepresst dient es als Speiseöl, warm gepresst als Brenn-, Schmieröl und in der Seifenfabrication. Wiesner, l. c. p. 748. Schaedler, l. c. p. 714. Publ. delle Gabelle. II. 489, 407; nach Benedikt und Ulzer, l. c. p. 440. Semler, l. c. p. 510.

*Carthamus tinctorius* L. Aegypten, Indien, China. — Safloröl. Die Samen geben 30—35 Proc. eines hellgelben, klaren, dünnflüssigen, leicht trocknenden Oels, das in den genannten Ländern zum Lackiren der Möbel, als Speise- und Brennöl sowie zum Einölen des Körpers gebraucht wird. Schaedler, l. c. p. 720. Semler, l. c. II, p. 513.

<i>Arctium Lappa</i> L. Klettenöl.	} Werden als Brennöl benutzt. Schaedler, l. c. p. 720.
<i>Onopordon Acanthium</i> L. Distelöl.	

## Specielle Betrachtung der Pflanzenfette.

### I. Feste Fette.

#### 1) Palmfett.

Dieses Fett, auch Palmöl genannt, stammt von der im westlichen Afrika einheimischen, besonders häufig in Guinea vorkommenden Oelpalme, *Elæis guineensis*. Eine zweite *Elæis*-Art, *E. melanococca*, in Amerika heimisch, liefert gleichfalls Fett, doch in geringerer Menge. Wenn von der Oelpalme schlechtweg gesprochen wird,

so meint man stets *E. guineensis*. Diese Palme wird auch in Südamerika, z. B. in der Provinz Amazonas in Brasilien<sup>1)</sup>, in Westindien<sup>2)</sup>, auf Java und auf Nordborneo<sup>3)</sup> cultivirt. Das Palmöl ist gegenwärtig das unter den Pflanzenfetten am stärksten industriell verwerthete. Seit es in England in ausgedehntem Maassstabe in der Seifen- und Kerzenfabrication Anwendung gefunden hat, bürgerte sich dessen Gebrauch auch in der Industrie der übrigen Länder Europas ein, und seit Mitte des neunzehnten Jahrhunderts zählt es zu den wichtigsten Handelsartikeln, die Europa aus den Tropengegenden bezieht. In den Welthandel kommen jährlich ungefähr 700 000—800 000 dz (Doppelcentner, 1 dz = 100 kg) Palmöl und 1 200 000—1 300 000 dz Palmkerne im Werthe von rund 50 000 000 Mark. Hamburg allein führte im Jahre 1895 149 783 dz Oel ein<sup>4)</sup>. Im Handel Europas ist das Palmfett allerdings schon lange bekannt und kennt man hier schon seit dem achtzehnten Jahrhundert seine Abstammung, Herkunft und Bereitungsweise<sup>5)</sup>.

Der Sitz des Fettes ist die fleischige Fruchthülle, in deren Zellen es in Form von Tropfen oder Klumpen vorkommt. Auch in dem starren Gewebe des Sameneiweisses (Palmkerne) findet sich ein Fett vor, das in neuerer Zeit gewonnen wird (Palmkernöl).

Die Frucht von *Elais guineensis* ist pflaumenförmig, 2,5 cm lang, gelb, braun oder dunkelroth gefärbt, fettig glänzend und hat die Consistenz einer Olive. Die Früchte stehen an den Traubenfruchtständen so dicht neben einander, dass sie sich durch gegenseitigen Druck polyëdrisch abgrenzen. Sie keilen sich gegenseitig so stark ein, dass es schwer ist, eine Frucht mitten aus dem Fruchtstande herauszunehmen. Schneidet man hingegen die obersten Früchte weg, so ist es leicht, jede einzelne Frucht vom Stiele abzulösen. Ein Traubenfruchtstand hat ein Gewicht von 20—30, zuweilen selbst 50 kg.

Die Gewinnung des Palmöls ist eine ziemlich primitive. Nach Schweinfurth<sup>6)</sup> werden in den Mombattuländern die reifen Früchte entkernt und aus dem Fruchtfleisch das Oel ausgepresst, welches in der Farbe der Frucht gleichkommt, anfänglich einen höchst angenehmen Geschmack besitzt und dort als Nahrungsmittel dient. Das Fett verdirbt

1) Das Kaiserthum Brasilien auf der Pariser Ausstellung 1867. Rio de Janeiro. p. 65.

2) Maycock, Flora Barbadosensis. London 1830. p. 391.

3) Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. I (1897), p. 667.

4) Semler, l. c. p. 662 und 665.

5) Böhmer, l. c. p. 660 ff. Hier auch die ältere Literatur über diesen Gegenstand. Im vorigen Jahrhundert wurde das Palmfett in Deutschland häufig imitirt, indem man thierischen Talg mit Curcuma färbte und durch Veilchenwurzel parfümirte (l. c. p. 464).

6) Bot. Zeitung. 1871. p. 336 ff.

aber bald und nimmt dann breiartige Consistenz an, die es selbst in der grössten dort herrschenden Wärme beibehält. Um das für den Export bestimmte Fett zu erhalten, werden die abgeernteten Früchte in eine Grube oder auf einen Haufen geworfen, wo sie 6—10 Tage liegen bleiben. Nunmehr, bei beginnender Fäulniss, lassen sich die Kerne aus dem Fruchtfleische leicht entfernen. Die Früchte werden zunächst 2 Stunden lang in Wasser gekocht, dann durch 42 Stunden sich selbst überlassen, hierauf kaltes oder heisses Wasser auf die Masse gegossen und nun von den Arbeitern die Kerne von den Hüllen getrennt, diese gründlich gewaschen, mit den Händen gepresst und stark ausgerungen. In dem mörserförmigen Gefässe oder in dem Holztroge sammelt sich auf dem Wasser das ausgepresste, stark verunreinigte Oel an. Dieses wird abgeschöpft, durch feine Siebe von den gröbereren Unreinigkeiten befreit, dann gekocht. Das Kochen und Durchsiehen durch Siebe wird einigemale wiederholt, bis die erforderliche Reinheit erreicht ist. Das Oel wird in die Magazine der europäischen Kaufleute gebracht, daselbst in der Regel noch einmal gekocht und gereinigt und dann erst in Fässer für den Export nach Europa gethan <sup>1)</sup>.

Frisches Palmöl hat bei mittlerer Temperatur Butterconsistenz. Es ist lebhaft orangegelb gefärbt und riecht angenehm nach Veilchenwurz. Der Luft ausgesetzt, nimmt die Farbe immer mehr und mehr ab, endlich wird es weiss und riecht dann ranzig. Frisch schmeckt es milde, süsslich, alt ranzig. Der Schmelzpunkt des Fettes ist je nach Alter und Herkunft 27—42,5° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren 47,75° C., Erstarrungspunkt 43° C. (Valenta). Das specifische Gewicht beträgt bei 45° C. 0,945 (Schaedler).

Am frischen Palmfett erkennt man bei 20° C. im Mikroskop eine gelbliche, ölige Grundsubstanz, in welcher theils kleine Krystallnadeln und kleine Gruppen solcher Krystalle, theils (optisch) röthlich erscheinende Tröpfchen enthalten sind. Im alten ranzigen Palmfett ist die Masse der Krystalle (Fettsäure) eine viel grössere; sie treten hier in grossen rundlichen Klumpen auf. Schon an halbranzigem Palmfett erkennt man mit freiem Auge in einer lichtgelblichen öligen Grundmasse dichtere weissliche Partien, die sich als Aggregate krystallisirter Fettsäuren im Mikroskop erweisen. Schmilzt man das Palmfett, so krystallisiren nach dem Erkalten die Fettsäuren in Form kleiner dendritischer Krystallaggregate heraus.

Das Palmöl besteht vorwiegend aus Palmitin (Tripalmitin) und Olein; ferner enthält es stets freie Palmitinsäure und Oelsäure, welche Fettsäuren im freien Zustande mit dem Ranzigwerden zunehmen, und Glycerin.

<sup>1)</sup> Semler, l. c. p. 669.

das dem Palmöl durch Wasser entzogen werden kann. Weiter enthält es eine riechende Substanz, wahrscheinlich dieselbe, welche auch im trockenen Rhizom der Schwertlilie (Veilchenwurzel), im Blauholz, in einigen Sorten von Rothholz und in verschiedenen Theilen vieler anderer Pflanzen vorkommt, dann einen Farbstoff, Reste der Pflanzensubstanz und Wasser. Der Farbstoff lässt sich durch Wasser nicht entziehen; er ist im Fett nicht suspendirt, sondern aufgelöst; er wird durch Luft, Licht, Wärme und Oxydationsmittel, aber nicht durch Verseifen zerstört; daher giebt frisches Palmöl eine gelbe Seife. Pelouze und Boudet nehmen im Palmfett ein Ferment an, welches die Zerlegung der Fette in Fettsäure und Glycerin bedingen soll<sup>1)</sup>.

Hehner'sche Zahl: 95,6 (Hehner), Verseifungszahl: 202,0—202,5 (Valenta), Reichert'sche Zahl: 0,5 (Medicus und Scheerer), Jodzahl: 54,5 (Hübl)<sup>2)</sup>.

In kaltem Alkohol ist Palmfett nur wenig löslich, leichter in heissem Alkohol, vollständig in Aether.

Palmöl ist leicht verseifbar.

Das Palmöl erscheint im Handel theils in rohem Zustande und ist dann, wenn es etwa nicht stark ranzig geworden ist, gelb bis orange gefärbt, theils gebleicht.

Palmöl wird in sehr grossen Mengen in der Seifen- und Kerzenfabrication, auch zu Maschinenschmiere verwendet.

Palmkernöl. Die Palmkerne werden nur zu einem ganz geringen Theile an Ort und Stelle auf Oel verwerthet. Zu diesem Zwecke werden sie geröstet, zerstoßen und mit Wasser gekocht, worauf man das sich oben ansammelnde Oel abschöpft<sup>3)</sup>. Dieses Oel wird aber nicht ausgeführt; wohl aber gelangen die Palmkerne nach Europa, wo aus ihnen nach einem sehr vollkommenen Verfahren ein Fett, das Palmkernöl, gewonnen wird. Die Darstellung dieses Oels bildet heute einen ziemlich umfangreichen Industriezweig, der hauptsächlich in Marseille und in Harburg concentrirt ist. Die Einfuhr Hamburgs an Palmkernen betrug im Jahre 1895 411 400 tons (1 ton = 4016,05 kg) im beiläufigen Werthe von 2 Millionen Mark<sup>4)</sup>. — Das durch Extraction gewonnene Palmkernöl

1) Wiesner, l. c. p. 204.

2) Sämmtliche Zahlen, die sich auf die Constanten, spec. Gewichte, Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte beziehen, sind dem Werke »Analyse der Fette und Wachsarten« von Benedikt und Ulzer. 3. Aufl. 1897, entnommen.

3) Semler, l. c. p. 670. — Nach Schweinfurth werden in den Mombattuländern die harten Kerne von *Elæis guineensis* in Krüge gefüllt, in die Erde versenkt und darüber ein Feuer angemacht, worauf alsbald das Palmkernöl austritt. Das Product hat einen unangenehmen brenzlichen Geruch (l. c. p. 336 ff.). Auch in Brasilien wird Palmkernöl gewonnen (Das Kaiserthum Brasilien u. s. w. p. 65).

4) Semler, l. c. p. 665.

hat eine weisse Farbe, das gepresste eine gelbliche, graue, früher fast immer chocoladebraune Farbe, die durch Bleichen entfernt werden musste. Das Fett ist grieslich-körnig, hat frisch einen milden, angenehmen Geruch und Geschmack, wird leicht ranzig und nimmt dann einen stechenden, cocosnussölartigen Geruch an. Specifisches Gewicht 0,952 bei 15° C. (Schaedler), Schmelzpunkt 25—26° C., Erstarrungspunkt 20,5° C. (Schaedler), Schmelzpunkt der Fettsäuren 25—28,5° C. (Valenta). Verseifungszahl: 247,6 (Valenta); Jodzahl: 40,3—47,5 (Valenta). Nach Oudemans<sup>1)</sup> enthält es Trioleïn, die Triglyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure. Im frischen Zustande enthält es keine freien Fettsäuren. In seinen Eigenschaften ähnelt das Palmkernöl dem Cocosnussfett und wird wie dieses zur Herstellung von Seifen und mit Cocosnussöl bei der Fabrication der Pflanzenbutter gebraucht.

## 2) Fett von *Astrocaryum vulgare*.

Dem Palmöl steht in den äusseren Eigenschaften sehr nahe das Fett von *Astrocaryum vulgare*, einer Palme Guayanas. Im Handel wird es Aouaraöl<sup>2)</sup>, Tucum oil genannt und dem Palmöl zugezählt, von dem es sich jedoch durch einige Eigenschaften präcise unterscheiden lässt.

Das Fett kommt in den Früchten in ähnlicher Weise wie bei der Oelpalme vor und wird hieraus auch in ähnlicher Weise abgeschieden. Aus den Früchten lassen sich 22—39 Proc. Fett gewinnen.

Sowohl im frischen Zustande als auch nach jahrelanger Aufbewahrung hat das Palmfett von *Astrocaryum vulgare* eine zinnoberrothe Farbe. Schon hierdurch unterscheidet es sich von gewöhnlichem Palmöl. Der Farbstoff scheint mit jenem des gewöhnlichen Palmfettes übereinzustimmen. Wie dieser ist er im Fette aufgelöst, kann durch Wasser nicht entzogen werden und lässt sich durch Erhitzen des Fettes unter Luftzutritt entfernen. Durch Säuren und Alkalien wird der Farbstoff nicht merklich geändert. Durch Oxydationsmittel wird er zerstört. Aber auch der Schmelzpunkt scheint sich bei diesem Fett nicht so rasch und stark wie bei dem Fett von *Elæis guineensis* zu ändern. Bei einer Temperatur von 45° C. ist es fast ganz flüssig und erstarrt erst bei 4° C. Es hat einen angenehmen, etwas säuerlichen, ziemlich genau mit dem Drafte frischer *Gleditschia*-Früchte übereinstimmenden Geruch, welcher auch

1) Journal f. prakt. Chemie. XI, p. 393.

2) Die französischen Colonisten unterscheiden zwei Arten von Oelpalmen, *Aouara d'Afrique* oder *A. de Guinée* (*Elæis guineensis*) und *Aouara de la Guayane* (*Astrocaryum vulgare*) und dem entsprechend ein Aouaraöl von Guinea und Guayana. S. Duchesne, l. c. p. 27, und Cat. des Col. fr. 1867. p. 88.

nach mehrjähriger Aufbewahrung sich nicht ändert, während das Palmfett alsbald seinen angenehmen Veilchenduft verliert und einen widerlichen, ranzigen Geruch annimmt. Der Geschmack ist milde und schwach säuerlich-aromatisch.

Untersucht man das Fett bei 40° C. mikroskopisch, so bietet es fast dasselbe Bild wie ein Präparat des Palmfettes dar. Auch die röthlichen Tröpfchen zeigen sich. Nur erscheint die ölige Grundmasse intensiver als bei gewöhnlichem Palmfett gefärbt und ist letzteres weitaus krystallreicher. Erwärmt man das Präparat durch einige Minuten auf 70—80° C. und untersucht es hierauf nach erfolgter langsamer Abkühlung, so findet man die Fettsäure nicht mehr in Nadelform, sondern in tafelförmigen oder breit-prismatischen Gestalten krystallisirt. Die röthlichen Tröpfchen sind völlig verschwunden, was ein gleich behandeltes Präparat von Palmfett nicht zeigt.

Die chemische Beschaffenheit des Fettes von *Astrocaryum vulgare* ist noch nicht näher untersucht worden. Es hat den Anschein, als würde darin weitaus mehr Olein als im gewöhnlichen Palmfett vorhanden sein.

Dieses Fett findet Anwendung in der Seifenfabrication.

### 3) Cocosnussfett.

Die fast über alle Küstenländer der Tropenwelt verbreitete Cocospalme, *Cocos nucifera*, wird in den meisten Gegenden, wo sie vorkommt, auf Cocosnussfett ausgebeutet. Die grössten Quantitäten dieses für die europäische Industrie dem Palmfett an Wichtigkeit zunächst stehenden Pflanzenfettes kommen aus Indien und den umliegenden Inseln, namentlich Ceylon, doch stellen auch Südamerika, Westindien und Senegal bedeutende Quantitäten dieses Fettes in den Handel. Um nur von den französischen Colonien zu reden, wird Cocosnussöl erzeugt auf Martinique, Réunion, Tahiti, in Französisch-Guayana, Französisch-Indien und Neucaledonien<sup>1)</sup>. Die Menge von Cocosnussöl, welche in der europäischen Industrie verarbeitet wird, erhellt aus folgenden Zahlen: England importirte an Cocosnussöl im Jahre 1895 14 266 Tonnen und Deutschland über Hamburg im selben Jahre 2735 Tonnen und 131 277 Tonnen an Oelnüssen und Copra<sup>2)</sup>.

Das Cocosnussöl war allerdings schon im achtzehnten Jahrhundert in Europa bekannt, fand aber damals noch keine Verwendung. Erst seit den fünfziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts hat es sich zu jener industriellen Bedeutung, welche ihm gegenwärtig zukommt,

1) Cat. des Col. fr. 4867. p. 89.

2) Semler, l. c. p. 627.

aufgeschwungen. In Indien steht dieses Fett seit alter Zeit als Nahrungsmittel und zu ärztlichem Gebrauche in Verwendung.

Behufs Bereitung des Oels werden die Fruchtkerne aus der Schale herausgenommen, an der Sonne getrocknet oder in Wasser gekocht, dann in Mörsern zerstoßen und gepresst, die durch das Pressen erhaltene milchartige Masse in grossen Kesseln erwärmt und das oben sich ansammelnde Fett abgeschöpft. Das auf diese Weise gewonnene Oel wird nur zu Parfümerien verwendet. Auf Malabar werden von den Eingeborenen die zerkleinerten Samen auf einem Lattengerüst über Kohlenfeuer erwärmt, dann auf Matten an der Sonne getrocknet und das Oel abgepresst. Auf Tahiti ist die Gewinnungsweise die primitivste. Dort werden die zerquetschten Samen in mit Löchern versehenen Trögen der Sonne ausgesetzt, das abfliessende Oel in untergestellten Gefässen gesammelt und in Bambusrohren zu Markte gebracht. Wo sich die Gewinnung des Oels in den Händen der Europäer befindet, wird sie in modern eingerichteten Oelmühlen betrieben. Die Rückstände bei dem Auspressen des Cocosnussöls, die sog. Cocosnusskuchen, bilden ein werthvolles Viehfutter, das sowohl bei uns als in den Tropenländern steigende Verwendung findet. Heute werden auch die ölführenden Fruchtkerne, nachdem man sie getrocknet hat, nach Europa zur Auspressung gebracht. Aus diesen »Mandeln«, welche man Copra oder Copperah nennt, wird in Marseille, Harburg und noch anderen Orten Cocosnussöl gepresst. [Mit dem Namen »dessicated copra« bezeichnet man aus den weissen Kernen frischer, reifer Cocosnüsse mittels einer Maschine hergestellte dünne Schnitzel, welche, mit Zucker überstreut und durchmischt, in einem Trockenapparat vorsichtig getrocknet werden; sie werden in Conditoreien vielfach verwendet<sup>1)</sup>.] — Das Fett ist noch bei 16—18° C. starr. Durch kalte Pressung erhält man ein schon bei 10° C. flüssiges, grünlichweisses Fett, das in den Heimathländern der Cocospalme als Genussmittel dient, aber nicht in den auswärtigen Handel gesetzt wird.

Das käufliche Cocosnussfett (Cochin oil, Ceylonöl, Coprahöl) hat eine schöne weisse Farbe, einen etwas unangenehmen Geruch und einen milden, eigenthümlichen Geschmack. Das Fett wird leicht ranzig. Es schmilzt bei 20—28°, erstarrt bei 16—20,5° C. (Allen). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24—25° C., Erstarrungspunkt: 10° C. (Thörner). Specificisches Gewicht bei 18° C.: 0,9250 (Stilurell). Verseifungszahl: 261,3 (Valenta); Reichert-Meissl'sche Zahl: 7,5 (Thörner); Jodzahl: 8,9 (Hübl). Cocosnussfett besteht aus den Triglyceriden der Myristinsäure und Laurinsäure und enthält ferner noch Palmitin, etwas Triolein<sup>2)</sup> und

1) Semler, l. c. p. 653.

2) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 528.

die Triglyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Die früher für das Cocosnussfett angenommene besondere Säure, die Cocinsäure, existirt nicht<sup>1)</sup>. Zum Schmelzen erhitzt, krystallisiren aus der abgekühlten Flüssigkeit bei einer Temperatur von 12—15° C. erst nach langer Zeit die Fettsäuren heraus.

Im Mikroskop erscheint es als ein dichtes Gewirre von meist sehr langen Krystallnadeln.

Cocosnussfett zeichnet sich durch seine verhältnissmässig grosse Löslichkeit in kaltem Alkohol aus, sehr rasch wird es von Aether gelöst. Mit verdünnten Alkalien lässt es sich auch in der Wärme nicht verseifen; mit concentrirten Alkalien hingegen verseift es sich schon in mässiger Wärme (kalte Verseifung). Die Seifen nehmen den unangenehmen Geruch des Fettes an.

Das Cocosnussfett findet in ausserordentlich grossen Mengen Verwendung in der Seifenfabrication; gereinigtes Cocosnussfett kommt gegenwärtig unter dem Namen Cocosbutter, feinste Pflanzenbutter, in den Handel und dient als Ersatz der Kuhbutter; auch wird es medicinisch verwendet.

#### 4) Cacaobutter.

Dieses Fett wird aus den Samen der in Westindien heimischen, daselbst und in anderen Tropenländern cultivirten *Theobroma Cacao* gewonnen. Behufs Gewinnung des Fettes werden die gerösteten und geschälten Cacaobohnen<sup>2)</sup> fein gemahlen, die Masse auf 70—80° C. erwärmt, in Zwillichsäcke gepackt, zwischen erwärmten oder durch Wasserdämpfe zu erwärmenden Pressplatten gepresst und das ablaufende Oel durch vorher getrocknete Filter filtrirt<sup>3)</sup>. Die Ausbeute beträgt ca. 30 bis 35 Proc. Frische Cacaobutter ist gelblichweiss, nach längerer Zeit rein weiss, hat einen milden, angenehmen Geschmack und schwachen Geruch nach Cacao. Das Fett wird schwer ranzig. Nach anderen Angaben<sup>4)</sup> soll die Haltbarkeit nicht grösser sein als diejenige anderer Fette. Cacaofett ist ziemlich hart. Schmelzpunkt: 28—30° C. (de Negri und Fabris), Erstarrungspunkt: 24,5—23° C. (de Negri und Fabris). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 49—50° C. (Thörner). Specificisches Gewicht bei 15° C.: frisch 0,950—0,952, alt 0,945—0,946 (Hager).

1) Muspratt, Techn. Chemie. 4. Aufl. III, p. 559. — Nach Ulzer ist das Vorkommen von Tripalmitin im Cocosnussfett zweifelhaft. Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie. 1897. Heft 11. p. 204.

2) Jene fettliefernden Rohstoffe, welche gleichzeitig Handelswaare sind, werden in den betreffenden Abschnitten: Samen, Früchte besprochen.

3) Schaedler, l. c. p. 797.

4) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 534.

Hehner'sche Zahl: 94,59 (Bensemam); Verseifungszahl: 192—202 (Filsinger); Reichert'sche Zahl: 1,6 (Allen); Säurezahl: 1,0—2,3 (Dieterich); Jodzahl: 34—37,5 (Filsinger). — Cacaobutter besteht der Hauptmasse nach aus den Glyceriden der Stearinsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure und lässt sich leicht verseifen. Sie lös sich in absolutem, heissem Alkohol, in Aether, Chloroform und Terpenöl leicht.

Dieses Fett wird als Nebenproduct bei der Chocoladefabrication gewonnen und in der Seifenfabrication, Parfümerie und Pharmacie verwendet; es wird häufig mit Wachs, Stearinsäure, Paraffin und Rinder nierentalg verfälscht.

### 5) Myristicafette.

Hierher gehören: die Muskatbutter, das Otoba-, Bicuhyba-, Oelnuß- und das Virolafett.

Die Muskatbutter wird aus den Samen (Muskatnüssen) von *Myristica fragrans*, einem auf den Inseln des indischen Archipels wild wachsenden, dort und in vielen anderen Tropenländern cultivirten Baume, gewonnen. Die Bandainseln, welche auch die weitaus grösste Menge von Muskatnüssen in den Handel setzen, lieferten früher auch bedeutende Quantitäten von Muskatbutter. Gegenwärtig wird wohl in allen Ländern Europas das Fett aus den importirten Samen dargestellt, am stärksten in Holland. Es scheint, dass in den Heimathländern des Muskatbaumes nur schlechte, nicht weiter verkäufliche Muskatnüsse zum Auspressen der Butter genommen werden. Semler (l. c. 2. Aufl. II, p. 343) berichtet über die Gewinnung der Muskatbutter folgendes: »Die zurückgeworfenen, kleinen und schadhafte Muskatnüsse werden zu feinem Pulver gemahlen, in Säcke gefüllt und sechs Stunden lang, auf einem Roste über einem breiten Kessel liegend, gedämpft. Im warmen Zustande werden sie dann unter eine kräftige Presse gebracht und ausgedrückt. Die bräunliche Flüssigkeit, welche ausläuft, lässt man in Metallgefässen erkalten.« In den europäischen Fabriken werden die gepulverten Nüsse der Einwirkung heisser Wasserdämpfe ausgesetzt und dann gepresst<sup>1)</sup>, oder das Fett wird durch Extraction gewonnen<sup>2)</sup>.

Die Muskatbutter kommt in würfelförmigen Stücken, die in Monocotyledonenblätter (indische) oder in Papier (holländisches) verpackt sind, in den Handel. Die indischen Muskatbutterwürfel haben ein Gewicht von etwa 0,32, die holländischen von etwa 0,75 kg. Sie hat eine

1) Schaedler, l. c. p. 844.

2) Muspratt, Techn. Chemie. 3. Aufl. p. 564. Als Extractionsmittel wird Petroleumäther genommen (Muspratt, l. c.).

talgartige Consistenz, ist gelbbraunlich bis röthlichbraun gefärbt und von körnigen weisslichen Massen durchsetzt. Die holländische Muskatbutter ist heller gefärbt und reicher an körniger Substanz als die indische. Erstere hat auch stets den angenehmen Geschmack und Geruch der Muskatnuss, während letztere einen scharfen Beigeschmack und einen minder angenehmen, wenn auch kräftigeren Geschmack besitzt. Die holländische Muskatbutter ist höher geschätzt als die indische, welche häufig mit Talg, Wachs u. dgl. verfälscht wird.

Die Muskatbutter besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, vorwiegend aus kugelig aggregirten Krystallnadeln von Myristin. Die erwähnte körnige Substanz ist ganz und gar aus krystallisirtem Myristin zusammengesetzt. Dazwischen treten Tröpfchen und Körnchen, endlich ganze Zellen und Gewebstücke aus dem Parenchym des Samengewebes auf. Die Zellen sind die Träger des Farbstoffes und umschliessen auch sehr regelmässig gestaltete, aus 4—6 Einzelkörnern bestehende, etwa 0,02 mm messende Stärkekörnchen.

Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,945—0,995 (Dieterich). Schmelzpunkt: 38,5—54° C. (Dieterich); Erstarrungspunkt: 44—42° C. (Rüddorff); Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42,5° C., Erstarrungspunkt: 40,0° C. (Hübl). Jodzahl: 34,0 (Hübl); Verseifungszahl: 454—464 (Dieterich). Muskatbutter ist nur zum Theil verseifbar, löst sich in heissem Alkohol, heissem Aether und in Chloroform bis auf die Gewebsbestandtheile vollständig auf. In kaltem Alkohol löst sich nur ein Bestandtheil der Muskatbutter<sup>1)</sup>.

Die Muskatbutter enthält 40—45 Proc. eines festen Fettes, das zum grössten Theil aus Myristin besteht, 4—7 Proc. eines ätherischen Oels, das hauptsächlich aus einem bei 165° siedenden Terpen besteht, ungefähr 52 Proc. eines flüssigen, gelblich bis bräunlich gefärbten, in kaltem Alkohol löslichen Fettes, etwas Myristicin ( $C_{12}H_{14}O_3$ ) und kleine Mengen der gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile, welche die Gewebsreste constituiren.

Die Muskatbutter findet als *Oleum rusticae* oder *Balsamum rusticae* medicinische Benutzung und wird auch in der Parfümerie angewendet.

Das Otobafett, auch amerikanische Muskatbutter genannt, wird in Neugranada durch Pressen der Samen von *Myristica Otoba* dargestellt. Anfänglich ist es talgartig, fast farblos, nur etwas gelblich gefärbt, später wird es körnig und nimmt eine hellbraune bis schmutzig bräunliche Farbe an. Im frischen Zustande riecht es angenehm nach Muskatnuss, stösst aber beim Schmelzen einen etwas unangenehmen Geruch aus. Mikroskopisch verhält es sich ähnlich wie Muskatbutter, nur ist es ärmer an krystallisirter Substanz. Es schmilzt schon bei

<sup>1)</sup> Schaedler, l. c. p. 844. — Benedikt und Ulzer, l. c. p. 534.

38° C. Nach Uricoechea enthält dieses Fett Myristin, Olein und Otobit, eine von dem genannten Forscher entdeckte, in farblosen, grossen Prismen krystallisirende, geruch- und geschmacklose, bei 133° C. schmelzende Substanz, welche höher erhitzt zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt und die Zusammensetzung  $C_{24}H_{26}O_5$  besitzt<sup>1)</sup>.

Das Otobafett wird in Amerika ähnlich so wie bei uns die Muskatbutter verwendet.

Das Bicuhybafett (Ucuhubafett, Urucabafett) wird in Brasilien aus den Samen von *Myristica officinalis* und *Virola Bicuhyba* bereitet. Das ausgepresste Fett ist nach Nördlinger<sup>2)</sup> gelbbraun, überzieht sich nach längerem Stehen an der Oberfläche mit einem weissen krystallinischen Beschlage. Der Geruch ist stark aromatisch, cacaoähnlich, Geschmack salzartig mit gewürzhaftem Nachgeschmack. Das mikroskopische Bild bietet keine auffälligen Besonderheiten dar. Schmelzpunkt: 42,5—43° C., Erstarrungspunkt: 32—32,5° C. (Nördlinger); Schmelzpunkt der Fettsäuren: 46° C. (Valenta). Verseifungszahl: 219—220; Hohner'sche Zahl: 93,4; Jodzahl: 9,5 (Valenta). Das Fett enthält nach Valenta Myristinsäure, Oelsäure, ein ätherisches Oel, einen harzartigen, nach Perubalsam riechenden Körper und geringe Mengen einer wachsartigen Substanz. Das Fett löst sich in heissem Aether, Petroleumäther, Chloroform leicht; in heissem Alkohol nur theilweise, sehr wenig in heissem Eisessig<sup>3)</sup>.

Das Oelnussfett<sup>4)</sup> wird aus den unter der Bezeichnung »Oelnüsse« nach Deutschland importirten Früchten von *Virola surinamensis* dargestellt. Das Fett ist sehr hart und spröde, fühlt sich wenig fettig an, hat hellgelbbraune Farbe, krystallinische Structur und schmilzt bei 45° C. Geruch ist schwach, nicht unangenehm. Es löst sich in heissem Aether, Benzol und Chloroform leicht und vollständig, in Petroleumäther und heissem Alkohol nur unvollkommen. Das Rohfett enthält etwa 87 Proc. reines Fett, das fast aus reinem Myristin besteht, dann einen in heissem Alkohol unlöslichen, kautschukähnlichen, amorphen Körper und 6,5 Proc. freie Myristinsäure.

Das Virolafett. Die ersten Nachrichten über dieses aus den Samen von *Virola sebifera* bereitete, in neuerer Zeit auch in der europäischen Industrie eingeführte talgartige Fett verdanken wir Aublet<sup>5)</sup>. Er berichtet, dass dieses Fett seit alter Zeit in Guayana zur Verfertigung von Kerzen im Gebrauche steht.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. XCI, p. 369.

2) Ber. d. chem. Gesellsch. XVIII, p. 2647. — Valenta, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889. p. 4.

3) Muspratt, l. c. p. 570.

4) Muspratt, l. c. p. 569.

5) Plant. de la Guayane. — S. auch Böhlmer, l. c. p. 675.

Die zerkleinerten Samen werden mit Wasser abgekocht, das Fett oben abgeschöpft, durchgeseiht und kommt in länglich viereckigen Stücken in den Handel<sup>1)</sup>. Dieses Fett bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche, talgartige Masse, die sich beim Liegen mit einem perlmutterglänzenden, krystallinischen Beschlage überzieht. Die Innenmasse der einzelnen Stücke ist häufig bräunlich gefärbt und mit punktförmigen Krystallaggregaten durchsetzt. Der Geruch des frischen Fettes erinnert an Muskatbutter; es wird bald ranzig.

Das Mikroskop lässt darin eine fettige Grundmasse, in der eine Unzahl von radialfaserigen Krystallaggregaten, eine braune feinkörnige Masse und bräunliche parenchymatische Zellen eingebettet sind, die neben Fettropfen und Farbstoff noch kleine Körnchen führen, erkennen.

Das Fett schmilzt bei 45—50° C., löst sich vollständig in Aether und Alkohol, zur Hälfte in Ammoniakwasser und ist nur theilweise verseifbar. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,995 (Schaedler). Das Virolafett besteht hauptsächlich aus Myristin, Olein und freien Fettsäuren<sup>2)</sup>.

Der Virolatalg wird in Amerika, England und Frankreich zur Kerzen- und Seifenfabrication genommen und sollen sich die daraus gefertigten Kerzen dadurch auszeichnen, dass sie beim Brennen einen angenehmen Geruch verbreiten (Schaedler, l. c.).

### 6) Chinesischer Talg.

Der Baum, dessen Samen dieses Fett liefern, *Sapium sebiferum*, wächst in China wild, wird daselbst seit langer Zeit auch cultivirt. Die Engländer haben diesen Baum in Nordindien angepflanzt, wo er ganz gut gedeiht; auch in Südcarolina<sup>3)</sup> ist er eingeführt worden.

Der chinesische Talg ist wohl erst in neuerer Zeit Gegenstand des europäischen Handels geworden; über Abstammung, Gewinnung und Eigenschaften dieser Waare hatten wir jedoch schon im achtzehnten Jahrhundert einige Kenntnisse<sup>4)</sup>.

Die etwa haselnussgrossen, schwarzen Kapsel Früchte des chinesischen Talgbaumes enthalten drei eiförmige, von einer harten, weissen Talgschicht bedeckte Samen, deren Endosperm gleichfalls fetthaltig ist. Die reifen, im November oder December gesammelten Samen werden in grosse, mit zahlreichen Löchern versehene Holzcyliner gebracht und mit heissen Wasserdämpfen behandelt, wobei der Talg vollkommen abfließt, der nach dem Erstarren noch einmal geschmolzen und filtrirt wird<sup>5)</sup>. Die zurück-

1) Schaedler, l. c. p. 843.

2) Schaedler, l. c. p. 844.

3) Pursh, Flora amer. septent. London 1844. II, p. 608.

4) S. Osbeck, Reise nach China. p. 320. — S. auch Böhmmer, l. c. I, p. 678.

5) Schaedler, l. c. p. 780.

bleibenden, der äusseren Talgschicht beraubten Samen werden in Steinmörsern zerkleinert, mit Wasser erhitzt und stark ausgepresst, wobei ein flüssiges Fett erhalten wird, das in China den Namen Ting-yu führt und zur Firnissfabrication sowie als Brennöl benutzt wird. Nach einer anderen Methode werden die Samen mit der Talgschicht in Steinmörsern zerkleinert und die ziemlich trockene Masse in cylindrischen Gefässen heissen Wasserdämpfen ausgesetzt und schwach abgepresst. Die erstarrte Masse erwärmt man über heisser Asche und seigt sie durch Stroh<sup>1)</sup>.

Die verschiedene Darstellungsweise macht es erklärlich, dass der im englischen Handel vorkommende chinesische Talg nicht immer die gleichen Eigenschaften hat. So ist nach Schaedler (l. c. p. 781) das nach der ersten Methode gewonnene Sapiumfett rein weiss oder grünlichweiss, geruchlos, ziemlich hart, verursacht auf Papier wenig Fettflecke. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,918; Schmelzpunkt: 44,5° C.; es besteht der Hauptsache nach aus den Glyceriden der Palmitinsäure und Stearinsäure. Das nach der zweiten Methode dargestellte Fett bildet nach demselben Autor eine leichte, weisse, schwach riechende Masse, die beim Liegen gelb bis braun wird, neben den genannten Glyceriden auch noch das der Oelsäure, weiter etwas Essigsäure und Propionsäure führt, daher sauer reagirt. Specificisches Gewicht: 0,915; Schmelzpunkt: 35° C., erstarrt bei -22° C. (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39—47° C.; Erstarrungspunkt: 45,2—47,9° C. (de Negri und Fabris); Verseifungszahl: 198,5—202,2 (de Negri und Sburlati); Jodzahl: 28,5—37,74 (de Negri und Sburlati).

Das nach der ersten Methode dargestellte Fett gelangt in den europäischen Handel in Stücken von 41—50 kg, welche hart, brüchig, aussen röthlich bestäubt, innen mattweiss sind. In China dient der chinesische Talg seit alter Zeit zur Kerzenfabrication, in England wird er in grossen Mengen zur Kerzen- und Seifenfabrication verwendet und hat sich heute auch in der continentalen Industrie Eingang verschafft.

## 7) Vateriafett.

Die Samen des ostindischen Copalbaumes (»Butterbohnen«), *Vateria indica*, liefern ein ausgezeichnetes Fett, welches im europäischen Handel als Piney tallow, Pineytag, Pflanzentalg, Malabartalg bekannt ist. *Vateria indica* wurde früher irrthümlicherweise als Stamm-pflanze des Manilacopals angegeben; den Untersuchungen Wiesner's gelang es, den richtigen Sachverhalt darzulegen; s. II. Abschnitt, Harze, p. 285.

Behufs Gewinnung des Fettes werden die Samen geröstet, gemahlen und mit Wasser ausgekocht<sup>2)</sup>.

1) Vgl. Bulletin de la société impériale d'acclimatation. 1863. p. 75.

2) Schaedler, l. c. p. 794.

Im frischen Zustande ist dieses Fett gelblich, längere Zeit aufbewahrt nimmt es eine rein weisse Farbe und durch Auskrystallisiren freier Fettsäuren ein körniges, manchmal sogar strahliges Gefüge an. Es ist geschmacklos und von schwachem, angenehmem Geruche. Im Mikroskop gesehen erscheint es, trocken präparirt, als eine aus unförmlichen Klumpen bestehende, hier und dort kleine Fetttröpfchen führende Masse. Die Klumpen enthalten so viel Luft, dass man die Formbestandtheile nicht näher erkennen kann. Vertheilt man das Fett in Olivenöl, so zeigt es sich, dass es aus einer Unmasse von kleinen, einzelnen Krystallnadeln zusammengesetzt ist, zwischen welchen vereinzelt, mit Krystallnadeln erfüllte Parenchymzellen liegen. Beim Erkalten des auf den Schmelzpunkt erhitzten Fettes scheiden sich die Fettsäuren in Form von überaus kleinen Krystallnadeln aus.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,945 (Höhnel und Wolfbauer). Schmelzpunkt: 36,5° C. (Schaedler); Erstarrungspunkt: 30,5° C. (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56,6° C., Erstarrungspunkt: 54,8° C. Verseifungszahl: 491,9 (Höhnel und Wolfbauer). Durch Alkalien wird das Fett verseift, mit Chlorgas grün gefärbt. Es besteht aus Palmitin, Olein, ungefähr 2 Proc. eines in kaltem Alkohol löslichen und angenehm riechenden fetten Oels und beträchtlichen Mengen freier Fettsäuren<sup>1)</sup>.

Das Vateriafett wird in der Kerzenfabrication Englands besonders geschätzt.

### 8) Bassiafette.

Diese Fette werden aus den Samen mehrerer in Indien und dem tropischen Afrika heimischen, der Familie der Sapotaceen angehörenden Bäume gewonnen und führen im Handel nach ihrer Herkunft verschiedene Bezeichnungen: Sheabutter, Fulwabutter, Illipeöl. Die Sheabutter, auch Galambutter, Bambukbutter, Nungubutter, Djaveöl genannt, wird aus den Samen von *Butyrospermum Parkii*, einem im nördlichen tropischen Afrika einheimischen Baume, dargestellt. Die Fulwabutter oder Phulwarabutter, Choreabutter, Gheebutter stammt von den Samen von *Illipe butyracea*, dem indischen Butterbaum. Das Illipeöl, auch Bassiaöl, Mahwabutter, Illipebutter genannt, liefern die Samen von *Illipe latifolia* und *Illipe Malabrorum*, beide Bäume in Ostindien, namentlich Malabar und Coromandel heimisch.

Die Samen der genannten Arten sind gross, mehrere Centimeter lang, verschiedengestaltig, von einer ziemlich dicken braunen Schale umgeben,

1) Schaedler, l. c. p. 792.

innerhalb welcher ein ölreicher Kern liegt. Seit alten Zeiten werden in den Heimathländern der angeführten Sapotaceen die Samen gepresst oder ausgekocht und daraus ein zum Genusse dienliches Fett abgeschieden. Die bedeutende Menge von ölreichen Samen, welche die in vielen Gegenden Indiens und Afrikas massenhaft vorkommenden *Illipe*- und *Butyrosperrum*-Bäume liefern<sup>1)</sup>, hat die Aufmerksamkeit der Colonisten erregt und nunmehr werden grosse Quantitäten dieser Fette für die Ausfuhr gewonnen.

Nach den Untersuchungen von Wiesner<sup>2)</sup> besteht das ölführende Gewebe der Illipesamen (*Illipe Malabrorum*) aus dünnwandigen Zellen, deren längster Durchmesser etwa 60  $\mu$  misst, und die, unter Wasser betrachtet, fast ganz mit kleinen Oeltröpfchen erfüllt erscheinen; in Oel präparirt erkennt man in jeder einzelnen Zelle zahllose kleine doppelt lichtbrechende Körnchen und Stübchen, welche, nach den Löslichkeitsverhältnissen zu schliessen, krystallisirte Fettsäuren sind. Zwischen farblosen Parenchymzellen treten ziemlich regelmässig vertheilte Gruppen von bräunlich gefärbten Parenchymzellen auf, welche eine gefärbte, wie es scheint ölige Flüssigkeit enthalten, in der wohl Aleuronkörner, aber keine krystallisirten Fettsäuren auftreten. Die Beobachtungen wurden von Wiesner an drei Jahre alten Samen gemacht.

Sheabutter. Behufs Fettgewinnung<sup>3)</sup> werden die vorher gerösteten Samen von *Butyrosperrum Parkii* ihrer Schalen beraubt, hierauf grob zerstoßen und in Wasser gekocht. Das auf der Oberfläche des Wassers sich ansammelnde Oel wird abgeschöpft und in irdenen Töpfen zum Erkalten gestellt, wobei es sich zu einer butterähnlichen Masse verdichtet.

Die Sheabutter hat bei gewöhnlicher Temperatur Butterconsistenz, ist grauweiss, zähe, klebrig, im frischen Zustande von angenehmem, cacaoartigem Geruche und mildem Geschmack; dieses Fett hält sich lange Zeit, ohne ranzig zu werden. Specifisches Gewicht: 0,953—0,953 (Schaedler). Schmelzpunkt: 28—29° C., Erstarrungspunkt: 24—22° C. (Schaedler), 23,4—43,3° C. (Stohmann). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39,5° C., Erstarrungspunkt: 38° C. (Valenta). Verseifungszahl: 192,3 (Valenta); Jodzahl: 56,2—56,9 (Lewkowitsch). Sheabutter löst sich in kaltem Alkohol fast gar nicht, hingegen in 40 Theilen heissem Alkohol und Aether leicht. Mit Natronlauge giebt sie eine sehr

1) Nach Gibson (Hooker, Journal of Botany. 1853. p. 90) kommen enorme Mengen von *Illipe*-Bäumen an der Küste von Coromandel, in Circars, Bengalen und Malabar vor.

2) Rohstoffe. 1. Aufl. p. 244.

3) Semler, l. c. p. 544.

harte und weisse Seife. Sie besteht aus Tristearin und Triolein im Verhältniss von 7 : 3 und enthält 3,5 Proc. eines wachsartigen Körpers<sup>1)</sup>.

Die Sheabutter wird von den Eingeborenen als Speisefett, in der europäischen Industrie in der Seifen- und Kerzenfabrication vielfach verwendet. Früher bezeichnete man mit dem Namen Sheabutter, Galambutter, das rohe Palmöl<sup>2)</sup>.

Die Fulwabutter wird aus den Samen von *Illipe butyracea*, einem in den Himalayagegenden vorkommenden Baume (indischer Butterbaum), in derselben Weise wie die Sheabutter gewonnen, ist ein weiss erscheinendes, angenehm riechendes und schmeckendes Fett, das selbst in dem heissen Klima Indiens sich monatelang hält, ohne ranzig zu werden, und deshalb den wichtigsten Speisefetten Indiens beizuzählen ist<sup>3)</sup>. Es schmilzt bei 48—49° C. und erstarrt bei 35° C. (Schaedler). Der Verbrauch in den Productionsländern ist so gross, dass für den Export fast nichts übrig bleibt.

Das Illipeöl, Mahwabutter, wird aus den Samen von *Illipe latifolia* und *Ill. Malabrorum* gewonnen; beide Bäume sind in Ostindien einheimisch und werden in den meisten Gegenden Indiens cultivirt. Die Samen werden zerquetscht, etwas erwärmt und gepresst; man erhält auf diese Weise 35—40 Proc. Fett. Mit Petroleumäther lassen sich den Samen 51,44 Proc. Fett entziehen<sup>4)</sup>. Das Illipeöl hat schmalzartige Consistenz, ist im frischen Zustande gelb, bleicht an der Luft rasch aus. Geschmack und Geruch sind beim frischen Fett angenehm. Das Fett wird leicht ranzig und hat dann einen durchdringenden Geruch. Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9175 (Valenta). Schmelzpunkt: 23,3° C., Erstarrungspunkt: 17,5—18,5° C. (Valenta). Nach Schaedler ist der Schmelzpunkt 43—44° C., Erstarrungspunkt bei 36° C. Schmelzpunkt des Fettes von *Ill. Malabrorum*: 42° C., Erstarrungspunkt: 36° C. (de Negri und Fabris); Schmelzpunkt des Fettes von *Ill. latifolia*: 28—31° C., Erstarrungspunkt: 19—22° C. (de Negri und Fabris). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39,5° C., Erstarrungspunkt: 38° C. (Valenta). Verseifungszahl: 192,3 (Valenta). Verseifungszahl des Fettes von *Ill. Malabrorum*: 188,4 und von *Ill. latifolia*: 199,9 (de Negri und Fabris); Jodzahl des Fettes von *Ill. Malabrorum*: 50,1 und von *Ill. latifolia*: 60,4 (de Negri und Fabris). — Das Illipeöl ist in Aether leicht, in Alkohol zum Theil löslich; es lässt sich leicht verseifen. Es enthält Olein und vorzugsweise Palmitin<sup>5)</sup>, namhafte

1) Muspratt, Techn. Chemie. 4. Aufl. p. 574.

2) Böhmer, l. c. I, p. 664. — Duchesne, l. c. p. 27.

3) Semler, l. c. p. 537.

4) Muspratt, l. c. p. 574.

5) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 537.

Mengen freier Fettsäuren, welche sich bereits mikroskopisch nachweisen lassen.

Das Illipeöl wird in der Seifen- und Kerzenfabrication Englands und Frankreichs verwendet. Die daraus dargestellten Producte sind hart, weiss und haben einen angenehmen Geruch. — Die Sheabutter gilt als die beste, das Illipeöl als die geringste Sorte der Bassiafette. Als Speisefett nimmt unter den Bassiafetten die Fulwabutter den ersten Rang ein.

### 9) Dikafett.

Dieses Fett wird aus den Samen der in Gabon vorkommenden *Iringia gabonensis* (incl. *Irr. Barteri*) — Familie der Simarubaceen — durch Auskochung oder warme Pressung gewonnen<sup>1)</sup>. Nach anderen Angaben<sup>2)</sup> soll die Stammpflanze des Dikafettes die Anacardiacee *Mangifera gabonensis* sein; doch scheint bei den nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen den beiden genannten Pflanzenfamilien *Mangifera gabonensis* identisch zu sein mit *Iringia gabonensis*. Die Samen von *Iringia* enthalten 60 Proc.<sup>3)</sup>, nach Atfield<sup>4)</sup> sogar 65—66 Proc. eines der Cacaobutter ähnlichen Fettes, und werden nicht nur zur Gewinnung des letzteren, sondern auch zur Darstellung einer chocoladenartigen Masse (Dikabrot, Oba, chocolat du Gabon), die als Genussmittel dient, verwendet<sup>5)</sup>.

Das Dikafett ist eine feste Masse von der Consistenz der Cacaobutter. Anfänglich fast rein weiss, wird sie nach längerem Liegen gelb und ranzig. Der Geruch des frischen Dikafettes ist nach Wiesner<sup>6)</sup> angenehm cacaoartig. Nach Jackson<sup>7)</sup> soll es einen widerlichen Geruch haben. Altes Dikafett riecht nach Wiesner allerdings etwas ranzig, aber eben nicht unangenehmer als alte Cacaobutter; der Geschmack ist milde.

Im Mikroskop gesehen, besteht es aus einem dichten Haufwerk dicker, prismatischer, etwas corrodirtcr Krystalle.

Specifisches Gewicht: 0,890 (Schaedler). Die Angaben über den Schmelzpunkt lauten sehr verschieden. Nach Dieterich ist der Schmelzpunkt 29° C., nach Schaedler 30—32° C., nach Wiesner bei 40° C. Auch die chemische Zusammensetzung dieses Fettes ist nicht genügend

1) Semler, l. c. p. 542. — Henckel in Buchner's Repert. Pharm. XIV. p. 156.

2) O'Rorke, Journ. Pharm. Chim. (3) XXXI, p. 275.

3) Oesterr. offic. Ber. über die Pariser Ausstellung 1867. V, p. 343.

4) Pharmac. Journ. III (1862), p. 446.

5) Cat. des Col. fr. 1867. p. 93. — Muspratt, l. c. p. 576.

6) Rohstoffe. 1. Aufl. p. 204.

7) Technologist. IV, p. 746.

erforscht. Nach Oudemans<sup>1)</sup> besteht das Dikafett aus Myristin und Laurin und soll kein Olein enthalten. Letztere Angabe ist aber nach den Untersuchungen von Dieterich unrichtig, da sich aus der von diesem Forscher aufgefundenen Jodzahl des Dikafettes: 30,9—31,3 ein Trioleingehalt von ca. 34 Proc. berechnet<sup>2)</sup>.

Das Dikafett ist leicht verseifbar, wird in der Seifen-, vorzugsweise Kerzenfabrication sowie als Ersatzmittel der Cacaobutter verwendet.

#### 10) Carapafett.

Die ersten Nachrichten über dieses Fett erhielten wir schon durch Bancroft<sup>3)</sup>. Er sah in Guayana aus den Samen des Crabbaumes (Crab wood) durch Zerkleinern und Auskochen ein butterartiges Fett von gelblicher Farbe und bitterem Geschmack bereiten, womit die Indianer ihre Haut bestreichen, um sie geschmeidig zu erhalten und um sich vor den Stichen von Insecten zu schützen.

Der Baum, welcher dieses Fett liefert, ist zuerst von Aublet als *Carapa guyanensis* beschrieben worden. Die fast nussgrossen, tetraedrisch abgeplatteten, mit einer dünnen, braunen Schale versehenen, über 70 Proc. Fett enthaltenden Samen werden in Guayana und Brasilien in grossem Maassstabe zur Bereitung eines Fettes benutzt, das man nicht nur in den Heimathländern, sondern gegenwärtig auch in England und Frankreich in der Seifenfabrication verwendet. Nach Frankreich werden auch Samen importirt und daselbst ausgepresst<sup>4)</sup>. Nach Semler<sup>5)</sup> werden behufs Gewinnung des Fettes die von den Schalen befreiten Samenkern in Wasser gekocht, dann einige Tage auf Haufen geworfen und in einem hölzernen Mörser oder auf einem flachen Steine gequetscht. Den Brei legen die Arbeiter auf einen schwach ausgehöhlten Stein, der in schräger Richtung gegen die Sonne gestellt wird; das auslaufende Oel wird in einem Gefäss aufgefangen; oder der Brei wird in einen Sack gebracht und das Oel mit Steinen ausgepresst. Je nach der Temperatur und dem Grade der Pressung bekommt man verschiedene Producte. Das in der Sonnenwärme ausgepresste erste Fett ist bei  $+4^{\circ}$  C. völlig starr, schmilzt schon bei  $10^{\circ}$  C.; die bei höherer Temperatur gepressten Fette sind consistenter, schmelzen bei  $23$ — $25^{\circ}$  C. (Schaedler), bei  $23,6^{\circ}$  C. (Wiesner); Erstarrungspunkt:  $18^{\circ}$  C. (Schaedler). Es sollen jedoch

1) Journ. f. prakt. Chemie. LXXXI, p. 356.

2) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 538.

3) Guayana. p. 48. — S. auch Böhmer, l. c. p. 639.

4) Schaedler, l. c. p. 788. — Das Kaiserthum Brasilien u. s. w. p. 97. In Brasilien heisst der Baum *Andirobeira*, das Fett Andirobaöl. Letzteres dient hier häufig als Brennöl.

5) Semler, l. c. p. 530.

aus den Carapasamen auch Fette ausgepresst werden können, welche erst bei 40 und 50° C. schmelzen<sup>1)</sup>. Kalt gepresstes Carapafett ist nach Semler (l. c. p. 454) ganz klar und bernsteinfarbig.

Wiesner beschreibt ein ihm vorgelegenes Carapafett als eine bei 48° C. gelbliche, stellenweise lichtbräunliche Masse von breiartiger Consistenz, an der man deutlich eine fast ölige Grundmasse und weisse Inseln härterer Substanz unterscheiden kann. Der Geruch ist schwach säuerlich und nicht unangenehm aromatisch, der Geschmack stark bitter. Nach Cadet soll der bittere Geschmack von kleinen Mengen von Strychnin herrühren. Durch Schütteln mit kaltem Wasser lässt sich die bittere Substanz nicht, wohl aber durch lange andauerndes Kochen mit Wasser entfernen.

Im Mikroskop erkennt man im Carapafett eine farblos erscheinende, ölige Grundsubstanz, in welcher grosse kugelförmige Massen, die sich aus feinen Krystallnadeln von Fettsäuren zusammensetzen, ferner vereinzelte Krystallnadeln und überaus kleine, stark lichtbrechende Körnchen eingebettet sind.

Der Hauptsache nach besteht dieses Fett aus den Glyceriden der Palmitinsäure, nebst Oelsäure und etwas Stearinsäure<sup>2)</sup>. Verseifungszahl: 239 (Hannau); Jodzahl: 72,4 (Hannau). In Alkohol ist es nur wenig, in Aether völlig und leicht löslich und lässt sich durch Alkalien rasch und vollständig verseifen.

An der Westküste Afrikas wächst noch ein zweiter Carapabaum: *Carapa procera*, aus dessen Samen gleichfalls ein dem oben beschriebenen ähnliches Fett gewonnen wird. Endlich ist noch *Carapa moluccensis*, ein an den Küsten des tropischen Asiens einheimischer Baum, zu erwähnen. Die Samen der letztgenannten Art liefern ein Oel, das in Indien und auf Ceylon als schätzbares Heilmittel gegen Rheumatismus gilt. Dieses Oel wird auch nach Europa exportirt, wo es in der Seifenfabrication Verwendung findet<sup>3)</sup>.

1) Cadet, Journ. de Pharm. V, p. 44. — Boulay, Ebenda. VII, p. 293.

2) Schaedler, l. c. p. 788. — Von Milliau wird ein aus dem französischen Sudan stammendes Carapafett als feste, weisse, halbdurchsichtige Masse vom Schmelzpunkt 30,7° C. beschrieben, die zum grösseren Theile Stearinsäure und Oelsäure, zum kleineren Palmitinsäure enthält. Chem. Revue über die Fett- u. Harzindustrie. 1899. Heft 42. p. 234.

3) Semler. l. c. p. 534.

## II. Flüssige Fette.

### A. Nicht trocknende Oele (schwach trocknende Oele).

Die wichtigsten hierher gehörigen Oele des Pflanzenreiches sind: Olivenöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Rüböle, Senföl, Hederichöl, Sesamöl, Arachisöl, Bucheckerkernöl, Behenöl, Baumwollsamensamenöl, Leindotteröl, Crotonöl, Ricinusöl, Kürbiskernöl, Nigeröl.

#### 1) Olivenöl.

Dieses seit alter Zeit her im wärmeren Europa bereitete Oel wird bekanntlich aus der Frucht des Oelbaumes, aus der Olive gewonnen.

Ueber die Heimath des Oelbaumes, *Olea europæa* L., ist man nicht im Klaren. Dass dieser Baum im westlichen Asien wildwachsend vorkommt, ist lange sichergestellt. Aber auch in Europa hat man, fern von Olivengärten, und zwar in Andalusien und Griechenland, Oelbäume aufgefunden, die man für wild hielt. Bei dem Umstande, dass man an den Bäumen selbst meist nicht zu entscheiden vermag, ob sie wild oder verwildert sind, ist die directe Lösung der Frage über die Abstammung desto schwieriger, je älter und ausgedehnter ihre Cultur ist. Grisebach<sup>1)</sup> betont mit Recht, dass die lange Entwicklungsperiode des Oelbaumes auf eine Heimath hinweise, wo die Winter kurz und milde sind und die dürre Jahreszeit lange währt, und findet, dass diese Bedingungen innerhalb des Verbreitungsbezirktes des Oelbaumes in Syrien und der anatolischen Sandküste am besten erfüllt sind und wahrscheinlich dort die Heimath dieses wichtigen Culturgewächses zu suchen ist.

Die Cultur des Oelbaumes wird in den Mittelmeerländern, in Spanien, Portugal, Südfrankreich, Italien, Istrien, Dalmatien, Griechenland, an der marokkanischen Küste, ferner in der Krim und in Palästina betrieben. Seit dem sechzehnten Jahrhundert wird der Oelbaum in Peru und Chili, seit dem achtzehnten Jahrhundert in Californien cultivirt<sup>2)</sup>. In Peru sind stattliche Olivenhaine selbst im sterilen Boden der Küstengegenden anzutreffen<sup>3)</sup>. Der Oelbaum gedeiht auch in vielen Gegenden Mexikos<sup>4)</sup>, in Südcarolina, Florida, auf den Bermudas, auf Jamaica, in der Capcolonie, auf Kawau-Insel, in der Umgegend von Sydney<sup>5)</sup>.

Man unterscheidet zwei Hauptformen des Oelbaumes: die wilde Form, *Olea europæa* a. *Oleaster* DC., mit dornigen, mehr oder weniger

1) Die Vegetation der Erde. I (1872) p. 293.

2) Knoblauch in Engler-Prantl, l. c. IV. 2, p. 12.

3) Meyen, Pflanzengeographie. I, p. 387.

4) Becker, Mexiko. 1834. p. 142.

5) Knoblauch, l. c. p. 12.

vierkantigen Zweigen, länglichen oder eiförmigen Blättern und kleineren Früchten, und die cultivirte Form, *Ol. europæa*  $\beta$ . *sativa* DC., mit dornenlosen, fast stielrunden Zweigen und lauzettlichen Blättern. Bloss die letztere liefert Oliven zur Oelpressung; sie zerfällt in mehr als 40 — nach Duchesne (l. c. p. 76) 43 — Spielarten, die sich nicht nur im Habitus, in den Formen der Blätter und Blüten, sondern auch in der Grösse und dem chemischen Charakter der Frucht unterscheiden<sup>1)</sup>. Die wichtigsten cultivirten Spielarten sind *Ol. eur. var. pignola*, welche schon im achtzehnten Jahrhundert um Genua und in der Provence gezogen wurde<sup>2)</sup> und das beste Olivenöl liefert, und die besonders in Spanien häufig cultivirte *Ol. eur. var. hispanica*, mit grossen, etwas unangenehm riechenden Früchten, welche unter allen Olivensorten das meiste Oel giebt, das jedoch einen schärferen Geschmack besitzt.

Die völlig reife Olive hat eine dunkelviolette bis schwarze Farbe. Sie besitzt eine Länge von 2,5—4 cm. Um den öleichen Kern lagert ein im Reifestadium schlaffes Fruchtfleisch, dessen Parenchymzellen mit einer wässerigen Flüssigkeit erfüllt sind, in der Fetttropfen und feine, oft massenweise verbundene, überaus kleine Körnchen suspendirt sind. Das Fruchtfleisch wird von einer aus derbwandigen, mit einer violetten Farbstofflösung erfüllten Zellen bestehenden Fruchthaut umschlossen.

Die Ernte der Oliven erfolgt, will man ein gutes Speiseöl erhalten, Ende November, wenn die Früchte völlig reif geworden sind, und dauert den December hindurch an. Sehr häufig wird die Olive jedoch auch noch vor Eintritt der Reife geerntet. Reife Oliven geben ein gelbes, süsses, unreife ein grünliches, meist etwas herbes, überreife oder gelagerte reife Oliven ein gelbliches oder farbloses, säuerlich schmeckendes und oft etwas unangenehm riechendes Oel.

Die zur Herstellung der besten Speiseöle dienenden Oliven werden mit der Hand abgenommen (Aix und Grasse in der Provence). Wo man Fabrik- oder Brennöl darstellt, schüttelt man die Früchte ab oder löst sie durch Abschlagen mittels Stangen vom Baume los.

Um gutes Speiseöl zu bekommen, werden die mit der Hand geernteten Früchte einschichtig auf Horden gebreitet und in einem luftigen, trockenen Raume, der nicht direct der Sonne ausgesetzt ist, mehrere Tage hindurch liegen gelassen; oder die Horden werden in einen Trockenapparat, in dem die Temperatur zwischen 45—55° C. gehalten ist, gebracht und darin 48 Stunden lang belassen<sup>3)</sup>. Nun entfernt man die Kerne aus den Früchten und presst das Fruchtfleisch sofort in der Kälte

1) Semler führt in seinem Buche »Die tropische Agricultur.« 1. Aufl. II, p. 403 ff. 25 Spielarten an, die in Frankreich und Italien cultivirt werden.

2) Böhmmer, l. c. p. 622.

3) Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. II, p. 442.

aus. Man erhält so, wie schon du Hamel berichtet, das Jungfernöl (Huile vierge). — Auch aus den Kernen wird ein zu Fabrikszwecken ganz gut dienliches Oel gewonnen. Die Gewinnung des Olivenkernöls ist jedoch keine neue Erfindung. Schon im achtzehnten Jahrhundert wurde sie in Spanien betrieben<sup>1)</sup>. — Für die Darstellung der anderen Oele werden die Oliven nicht geschält und entkernt, sondern direct zerquetscht und später gepresst. Die Methode der Darstellung des Olivenöls ist in verschiedenen Ländern eine verschiedene; das Princip der Fabrication ist aber überall dasselbe, nämlich: für die besten Sorten des Oels werden die Früchte in der Kälte nur schwach gepresst, für die zweite, gewöhnliche Sorte wird ein stärkerer Druck, für die dritte Sorte warme Pressung und Zusatz von warmem Wasser angewendet; die vierte Sorte endlich wird durch Auskochen der Pressrückstände mit Wasser erhalten<sup>2)</sup>.

Die grösste Oelausbeute erhält man, wenn man die Oliven in Haufen zusammengeworfen einer kurzen Selbstgährung überlässt und hierauf stark auspresst. Bei dieser Gährung gelangen die Zellen aus dem gegenseitigen Verbande, und es lässt sich sonach das Oel durch Pressen weit vollständiger gewinnen. Die Pressrückstände geben, mit heissem Wasser behandelt, neuerdings eine gewisse Menge von Oel. Aber noch immer sind die Gewebe der Olive nicht völlig erschöpft; durch Sammlung der Rückstände in tiefen, mit Wasser halb gefüllten Cisternen, in Frankreich enfer genannt, scheidet sich nach monatelanger Aufbewahrung an der Oberfläche der Flüssigkeit, unter Entwicklung eines höchst widerlichen Geruches, eine schlechte, aber zu Fabrikszwecken noch immerhin brauchbare Oelsorte aus, welche man Hölleöl (huile d'enfer) genannt hat. Zu dieser Sorte gehören auch die sog. fermentirten Olivenöle, huiles tournautes, Tournantöle, welche in der Türkischrothfärberei in bedeutenden Mengen verbraucht werden.

Mit Ausnahme des Jungfernöls sind alle Sorten von Olivenöl anfänglich trübe. Es schwimmen darin zerrissene Zellenstücke, die oben erwähnte feinkörnige, wahrscheinlich der Hauptmasse nach aus Eiweisskörpern zusammengesetzte Masse herum. Durch längeres Lagern werden die Oele klar und oft auch heller gefärbt. Schon im achtzehnten Jahrhundert hat man in Italien durch langes Lagern der Oele in grossen, eigens hierzu bestimmten Magazinen ihre Güte zu verbessern gesucht<sup>3)</sup>. Die Farbe der grünlichen Oele rührt von Chlorophyll her.

Die farblosen Olivenöle des Handels werden auf verschiedene Weise erhalten; so durch Schütteln mit Thierkohle, durch Stehenlassen in

1) Dillon, Reise durch Spanien. II (1782), p. 138.

2) Schaedler, l. c. p. 624.

3) Volkmann, Italien. 2. Aufl. I (1777—78), p. 608.

Glasgefässen, der Luft und dem Lichte ausgesetzt. Auch durch Auspressen von Oliven, die man den ganzen Winter über an den Bäumen liess, soll ein farbloses Oel erhalten werden<sup>1)</sup>. Alle diese Oele eignen sich sehr gut als Brennöl und zu manchen technischen Zwecken, sind aber stets ranzig und können deshalb als Genussmittel nicht verwendet werden. — Das feine von Uhrmachern benutzte Olivenöl wird durch Aufbewahrung in verkorkten Flaschen, in denen sich eine Bleiplatte befindet, erhalten; auf das Metall schlägt sich bei der Klärung des Oels eine weissliche, schmierige Masse nieder. Nach Tolomei<sup>2)</sup> enthält das Fruchtfleisch der Olive ein Enzym, Olease genannt, welches bei Gegenwart von Sauerstoff die sogenannte Gähmung der Oliven hervorruft. Dieses Enzym geht auch in das Olivenöl über und bewirkt die Entfärbung des Oels. Durch das Licht wird die Wirkung der Olease gefördert.

Nach den Untersuchungen Saussure's<sup>3)</sup> ändert das Olivenöl nach der Temperatur in folgenden Graden seine Dichte:

bei 42° C.	Dichte	0,9122
» 45° C.	»	0,9177
» 25° C.	»	0,9109
» 50° C.	»	0,8932
» 94° C.	»	0,8625—0,8632.

Nach demselben Forscher siedet das Olivenöl bei 345° C. Auf 420° C. erhitzt, wird es heller, bei 220° farblos, riecht und schmeckt nach dem Erkalten ranzig. — Manche Sorten erstarren theilweise schon bei +40° C., andere jedoch erst einige Grade über oder sogar erst unter Null. Der Erstarrungspunkt hängt von dem Gehalt an Palmitin ab. Die durch kalte und schwache Pressung erhaltenen Sorten sind arm an Palmitin, überaus reich an Olein und erstarren deshalb später als die durch warme und starke Pressung erhaltenen, an Palmitin reichen Sorten. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 26—28° C., Erstarrungspunkt: 24—22° C. (Thörner). Verseifungszahl: 194,8 (Köttsdorfer); Hehner'sche Zahl: 95,43 (West-Knights); Reichert'sche Zahl: 0,3 (Medicus und Scheerer); Jodzahl: 82,8 (Hübl).

Das Olivenöl enthält bei 28 Proc. fester Glyceride (Palmitin, Stearin und wenig Arachin) und 72 Proc. flüssiger Triglyceride, die man früher für reines Olein gehalten hat; von Hazura und Grüssner wurden im Olivenöl 6 Proc. Linolsäure aufgefunden<sup>4)</sup>, wodurch sich die hohe

1) Handwörterbuch der Chemie. Lit. F. p. 402.

2) Nach Benedikt und Ulzer, l. c. p. 447.

3) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 446.

4) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 447.

Jodzahl des Oels erklärt. Beneke<sup>1)</sup> hat im Olivenöl auch Cholesterin nachgewiesen.

Olivenöl löst sich in Alkohol sehr wenig, nur zu 0,38 Proc.; etwas mehr löst es sich in Eisessig und Aether; vollständig löslich ist es in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff<sup>2)</sup>. Es ist verseifbar und wird ranzig.

Die besten Olivenöle werden zu Aix und Grasse in der Provence erzeugt. — Die Verwendung des Olivenöls ist eine sehr mannigfaltige. Im Handel werden zwei Hauptsorten von Olivenölen unterschieden<sup>3)</sup>: 1) Speiseöl, auch Provenceröl genannt, wird nur durch kalte Pressung gewonnen; dazu gehören: a) feinstes Speiseöl, Jungfernöl, aus dem reifsten Fruchtfleisch, von grünlichgelber, goldgelber oder blassgelber Farbe, sehr mildem Geschmack; b) ordinäre Speiseöle aus gemahlten Oliven von verschiedener Reife, Farbe hellgelb. 2) Baumöle oder Fabriköle; hierher werden alle nicht geniessbaren Oele von verschiedener Zubereitung gerechnet. Sie sind trübe, haben einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Sie klären sich erst nach mehrmonatlicher Ruhe. Nach ihrer Herstellung und Verwendung werden sie unterschieden in: a) Brennöle, durch heisse Pressung gewonnen, mit verschiedenen Sorten; b) Nachmühlenöle; darunter werden die von der letzten Pressung mit warmem Wasser erhaltenen Oele verstanden; sie sind meist grün, dickflüssig und haben unangenehmen Geruch; bei ruhigem Stehen scheiden sie sich in zwei Schichten: eine obere klare, welche als Maschinenöl und zum Einfetten der Wolle verwendet wird, und in eine untere, trübe, die zur Seifenfabrication dient; c) Höllenöle, d. s. die Oele, welche aus den mit heissem Wasser behandelten Pressrückständen bei längerer Aufbewahrung in Cisternen sich ansammeln; sie sind stets trübe, ranzig, stark sauer; hierher gehört auch das schon früher erwähnte Tournantöl.

## 2) Mandelöl.

Das Mandelöl, *Oleum amygdalarum*, wird aus den süssen und bitteren Mandeln, den Samen der beiden Varietäten von *Prunus Amygdalus Stokes*, gewonnen. Behufs Oelgewinnung werden die vom Staube gereinigten und durch Aussonderung von Bruchstücken, welche ranziges Oel liefern, sortirten Mandeln<sup>4)</sup> in geeigneter Weise zerkleinert, in Zwillichsäcke gepackt und gepresst. Das Pressen geschieht zweimal kalt, zum dritten Pressen, welches die geringste Qualität Oel giebt, werden erwärmte Pressplatten angewendet. Wenn nur Oel dargestellt werden soll, werden

1) Studien. Giessen 1862. p. 108.

2) Schaedler, l. c. p. 635.

3) Schaedler, l. c. p. 634.

4) Ueber Mandeln siehe den Abschnitt »Samen«.

bittere und süsse Mandeln gemischt zum Pressen genommen. Sollen jedoch die Pressrückstände verwerthet werden, entweder zur Bereitung von Bittermandelwasser und ätherischem Bittermandelöl oder zur Bereitung von Mandelkleie, die in der Kosmetik verwendet wird, so werden im ersteren Falle nur bittere Mandeln, im letzteren Falle nur süsse und geschälte Mandeln der Pressung unterworfen. Die süssen Mandeln geben durch Pressen im Mittel 45 Proc., die bitteren Mandeln nur 38 Proc. Oel<sup>1)</sup>. Die Oele beider Arten werden als gleichwerthig genommen, doch neigt das fette Oel der bitteren Mandeln leichter zum Ranzigwerden (Schaedler, l. c.).

Das Mandelöl ist ein klares Oel von hellgelber oder strohgelber Farbe, sehr angenehmem Geschmack und fast geruchlos. Das Oel ist dickflüssiger als Mohnöl, dünnflüssiger als Olivenöl, wird bei  $-10^{\circ}$  C. dick, bei  $-16^{\circ}$  C. weiss getrübt und bei  $-20^{\circ}$  C. starr (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren:  $44,0^{\circ}$  C., Erstarrungspunkt:  $3^{\circ}$  C. (Hübl). Specifisches Gewicht bei  $15^{\circ}$  C.: 0,9190 (Schaedler). Hehner'sche Zahl: 96,6 (West-Knight); Verseifungszahl: 195,4 (Valenta); Jodzahl: 98,4 (Hübl).

Das Mandelöl besteht fast aus reinem Olein und enthält nur ganz geringe Mengen freier Fettsäuren. Das Oel löst sich in Aether, Chloroform leicht und wird an der Luft bald ranzig.

Mandelöl wird hauptsächlich gefälscht mit Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Baumwollsamölen, Pfirsich- und Aprikosenkernöl. Letztere zwei Oele, welche dem Mandelöl sehr nahe verwandt sind, werden in Italien und Südfrankreich im Grossen producirt und als Mandelöl (»süßes Mandelöl«) verkauft. Echtes Mandelöl wird im grossen Maassstabe nur in England erzeugt, und zwar aus den bitteren nordafrikanischen und aus den von Ostindien importirten Mandeln<sup>2)</sup>.

Das Mandelöl wird zu Parfümeriezwecken, zur Seifenfabrication — es liefert eine sehr feste Seife — und in der Medicin verwendet.

### 3) Rüböle.

Mit diesem Namen bezeichnet man die durch Pressung oder Extraction mittels Schwefelkohlenstoff aus den Samen verschiedener Varietäten<sup>3)</sup> des Feldkohls, *Brassica campestris*, erhaltenen Oele. Von Schaedler<sup>4)</sup> werden unterschieden: 1) das Kohlsaätöl, Colzaöl von *Brassica campestris*, 2) das Raps- oder Reptsöl von *Brassica Napus*, und 3) das Rüb- oder Rübsenöl von *Brassica Rapa*.

1) Schaedler, l. c. p. 532.

2) Schaedler, l. c. p. 535.

3) Ueber diese sowie über die davon stammenden Samen s. Abschnitt »Samen«.

4) Schaedler, l. c. p. 587.

Die englischen Oelfabriken beziehen grosse Quantitäten von Rapssamen aus Ostindien, namentlich von Calcutta, Madras, Bombay, Guzerote und Ferozepore<sup>1)</sup>).

Die Oelproducte aller *Brassica*-Arten stimmen in ihren Haupteigenschaften überein; sie haben frisch gepresst eine mehr oder weniger dunkelbraungelbe Farbe, sind fast ganz geruchlos, nehmen aber beim Lagern, wobei sich stets viel Schleim und Eiweiss absetzt, einen unangenehmen Geruch an; sie haben einen widerwärtigen kratzenden Geschmack. Im rohen Zustande sind die Oele nur als Schmieröle zu verwenden; raffinierte Rüböle — die Raffinirung wird durch Zusatz von 1—1,5 Proc. concentrirter Schwefelsäure bewerkstelligt — werden vorzugsweise als Brennöl, Schmieröl, zur Herstellung von Seifen, auch als Speiseöl (sog. Schmalzöl, das aus Rüböl durch Erhitzen und nachherigen Zusatz von Kartoffelstärke und Filtriren bereitet wird) benutzt. Das specifische Gewicht der Oele ist bei 15° C.: 0,9112—0,9175 (Schaedler), ihr Erstarrungspunkt liegt zwischen — 2 und — 10° C. (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20—24° C., Erstarrungspunkt: 16° C. (Schaedler).

Die verschiedenen Rüböle haben folgende Eigenschaften<sup>2)</sup>:

1) Sommerrübsenöl von *Brassica Rapa L. var. annua Koch* ist bräunlichgelb, dickflüssig; specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9139. Bei — 8° C. wird Stearin ausgeschieden und bei — 10° C. erstarrt das Oel zu einer gelbweissen Butter.

2) Winterrübsenöl von *Brassica Rapa L. var. oleifera DC.* ist bräunlichgelb, specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9154; bei — 4° C. finden feste Ausscheidungen statt, bei — 7,5° C. erstarrt es zu einer weissgelben Masse. Das raffinierte Oel ist blassgelb, specifisches Gewicht: 0,9127.

3) Sommerrapsöl von *Brassica Napus L. var. annua Koch* ist bräunlichgelb, ins Grüngelbe übergehend. Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9147. Bei — 1° C. finden Ausscheidungen statt, bei — 4° C. erstarrt es zu einer grünlichgelbweissen Butter.

4) Winterrapsöl von *Brassica Napus L. var. oleifera DC.*; Farbe wie beim Sommerrapsöl; specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9157; scheidet bei — 1° C. festes Fett ab und erstarrt bei — 2 bis — 3° C. zu einer gelbweissen Masse. Das frisch gepresste Oel sondert beim Stehen Schleim ab, klärt sich und erscheint in den oberen Schichten grünlichgelb, in den unteren goldgelb. Das raffinierte Oel ist hell, weingelb; specifisches Gewicht: 0,9132.

1) Morgan, The British Trade Journal. Febr. 1872.

2) Schaedler, l. c. p. 593.

5) Das Kohlsaätöl oder Colzaöl von *Brassica campestris* L. hat die Farbe des Winterrapsöls, ist nur wenig dickflüssiger als dieses. Bei  $-4^{\circ}$  C. scheidet es festes Fett aus und bei  $-6^{\circ}$  C. erstarrt es zu einer gelben butterähnlichen Masse.

Hegner'sche Zahl: 95,10 (Bensemänn); Verseifungszahl: 178,7 (Köttisdorfer); Reichert'sche Zahl: 0,25 (Reichert); Jodzahl: 400 (Hübl). Die Rüböle bestehen hauptsächlich aus den Glyceriden der Oelsäure, Stearinsäure und Erucasäure. Von Reimer und Will<sup>1)</sup> wurde im Rüböl auch noch das Diglycerid der Erucasäure, das Dierucin, aufgefunden. Nach denselben Forschern soll die flüssige Säure des Rüböls nicht Oelsäure, sondern Rapinsäure  $C_{18}H_{34}O_3$  sein und letztere die sehr niedere Verseifungszahl bedingen. Die Rüböle enthalten auch noch (sowie alle fetten Cruciferenöle) kleine Mengen schwefelhaltiger Körper, welche als Mittel zum Nachweis dieser Oele dienen können<sup>2)</sup>.

Alle Rüböle sind in Alkohol sehr wenig löslich, lassen sich schwer verseifen und werden an der Luft unter gleichzeitigem Verdicken ranzig, trocknen aber nicht.

#### 4) Senföl.

Dieses Oel wird aus den Samen von *Brassica nigra* (*Sinapis nigra*), schwarzer Senf, und *Sinapis alba*, weisser Senf, gewonnen. Auch von der im südlichen Asien und nordöstlichen Afrika wild wachsenden und daselbst sowie im südöstlichen Russland (Sarepta) in grossem Maassstabe cultivirten *Brassica juncea* (*Sinapis juncea*) wird als Nebenproduct bei der Senfmehlbereitung ein fettes Oel dargestellt.

Die fetten Oele der verschiedenen Senfsamen scheinen identisch zu sein. Der schwarze Senf giebt 18 Proc. Oel; es hat eine bräunlichgelbe Farbe, milden Geschmack und schwachen Senfgeruch. Specificisches Gewicht bei  $15^{\circ}$  C.: 0,9170 (Chateau). Es ist etwas dünnflüssiger als das weisse Senföl und erstarrt bei  $-47,5^{\circ}$  C. (Chateau) zu einer braungelblichen Masse. Schmelzpunkt der Fettsäuren:  $46^{\circ}$  C., Erstarrungspunkt:  $45,5^{\circ}$  C. (Girard). Verseifungszahl: 174,0—174,6 (de Negri und Fabris); Jodzahl: 96 (Moore), 106,25—106,57 (de Negri und Fabris). Das schwarze Senföl ist in 4 Theilen Aether und in 1000 Theilen Alkohol löslich. Nach Goldschmiedt<sup>3)</sup> enthält es die Glyceride der Behensäure  $C_{22}H_{44}O_2$  und Erucasäure und Glyceride flüssiger Fettsäuren. Stearinsäure kommt darin nicht vor. De Negri und Fabris

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1889. p. 183.

<sup>2)</sup> Husemann, Pflanzenstoffe. II (1884). p. 798.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien. LXX. 2, p. 451.

haben darin stets Schwefelgehalt nachgewiesen, durch welchen es sich von kalt gepresstem weissem Senföhl unterscheidet<sup>1)</sup>. — Der weisse Senf giebt etwa 35 Proc. Oel, das goldgelb ist und einen eigenthümlichen, scharfen Geschmack besitzt. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,9145 (Schaedler). Es erstarrt bei —8 bis —16° C. (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 15—16° C. Verseifungszahl: 170,3—171,4; Jodzahl: 92,1—93,8.

Die Senföle werden in der Regel nur als Nebenproduct gewonnen, nur der weisse Senf wird zur Brennölgewinnung in Indien gebaut<sup>2)</sup>. Das schwarze Senföhl wird in der Seifenfabrication, das weisse Senföhl und Sareptasenöhl als Brennöl und Schmieröl, letzteres in Russland als Speiseöl verwendet.

### 5) Sesamöl.

Dieses Oel (Til- oder Gingelyöl) wird aus den Samen von *Sesamum indicum* und *S. orientale* (letzteres wird auch nur als eine Varietät von *Ses. indicum* DC. betrachtet) durch Pressung gewonnen. Die Sesampflanze wird in allen tropischen und wärmeren Gegenden cultivirt und zählt zu den wichtigsten Oelpflanzen. Aus den Productionsländern werden meistens die Samen, weniger das Oel, das dort in einer sehr primitiven Weise dargestellt wird, nach Europa gebracht und daselbst das Oel erst gepresst. Das wichtigste Productionsland dieser Oelfrucht ist Ostindien und die hervorragendsten Plätze für diesen Handelsartikel sind Marseille und Triest. Frankreich (in diesem Falle nahezu gleichbedeutend mit Marseille) importirte im Jahre 1896 86457076 kg Sesamsamen (Werth: 23262414 Francs) und 27951 kg Sesamöl (Werth: 43886 Francs)<sup>3)</sup>.

Das Oel wird dreimal gepresst, und zwar die ersten beiden Male kalt, das letzte Mal warm. Die Samen geben 45—56 Proc. Oel<sup>4)</sup>. Das Oel der ersten Pressung — huile de sésame de froissage — ist das beste und wird dem feinsten Olivenöl als Speiseöl gleichgestellt. Das Oel der dritten Pressung sowie das extrahirte Oel — huile de rabat — wird in Frankreich nur zur Seifenfabrication genommen. Sonst findet das Sesamöl auch noch Verwendung als Brennöl, Schmieröl, zu Parfümeriezwecken (zur Extraction des Parfüms von Jasmin, Tuberosen und Orangenblüthen) und zum Verschneiden des Olivenöls. In Deutschland wird das Sesamöl in neuerer Zeit in Folge gesetzlicher Vorschrift bei der Herstellung von

1) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 471.

2) Schaedler, l. c. p. 607.

3) Semler, l. c. p. 479.

4) Schaedler, l. c. p. 614. — Semler, l. c. p. 473.

Margarine benutzt<sup>1)</sup>. Der Bodensatz des Sesamöls soll nach Semler (Trop. Agricultur. 4. Aufl. II, p. 480) zur Bereitung der chinesischen Tusche verwendet werden. Die Pressrückstände, Sesamkuchen, finden in Folge ihres hohen Eiweissgehaltes (34,9—36,9 Proc.) in der Landwirthschaft als Viehfutter und Düngemittel vielfach Anwendung.

Das Sesamöl hat eine schön goldgelbe oder hellgelbe Farbe, einen milden, angenehmen Geschmack, ist fast geruchlos und wird schwer ranzig. Specifisches Gewicht bei 45° C.: 0,9235 (Schaedler). Das Oel bleibt bis +4° C. klar, verdickt sich dann mehr und erstarrt bei —5° C. zu einer gelblichweissen, homogenen Masse. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 26° C., Erstarrungspunkt: 22,3° C. (Hübl). Hehner'sche Zahl: 93,86 (Bensemänn); Verseifungszahl: 490,0 (Valenta); Reichert'sche Zahl: 0,35 (Medicus und Scheerer); Jodzahl: 106 (Hübl). Das Oel enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Linolsäure. Charakteristisch für Sesamöl sind einige Farbenreactionen, durch welche seine Anwesenheit in anderen Oelen leicht erkannt werden kann. Wird ein Stückchen Zucker mit concentrirter Salzsäure übergossen und mit dem doppelten Volumen Oel geschüttelt, so färbt sich Sesamöl roth und nach dem Absetzen ist die wässerige Schicht roth gefärbt (Baudouin)<sup>2)</sup>. Nach Behrens<sup>3)</sup> nimmt Sesamöl mit einer aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser hergestellten Mischung eine vorübergehende blaugrüne Färbung an. Nach Flückiger<sup>4)</sup> wird diese Reaction deutlicher, wenn 5 Tropfen des Oels auf 5 Tropfen des Gemisches gegossen, die Flüssigkeiten durch Neigen des Rohres in nähere Berührung gebracht und sofort 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt werden und geschüttelt wird, wodurch sich eine obere, schön grüne Schicht herstellen lässt, die sich langsamer entfärbt, als dies bei dem von Behrens angegebenen Verfahren der Fall ist.

Sesamöl wird häufig mit Arachisöl verfälscht.

Das Sesamöl ist nicht zu verwechseln mit dem Leindotteröl, das nicht selten unter dem Namen »deutsches Sesamöl« in den Handel gelangt.

## 6) Arachisöl.

Das Arachisöl, Erdnussöl (Huile d'Arachide, Huile de pistache de terre, Earth-nut oil, Pea-nut oil), wird aus den Samen von *Arachis hypogaea*, einer in allen Tropenländern und auch im südlichen Europa

1) Semler, l. c. p. 474.

2) Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe. 1878. p. 771; nach Benedikt und Ulzer, l. c. p. 474.

3) Mittheil. des schweiz. Apothekervereins. 1852. p. 117.

4) Zeitschr. f. analyt. Chemie. X. p. 235.

cultivirten Leguminose, durch Pressung gewonnen. Die Samen geben 30—55 Proc. Oel. Das durch die erste kalte Pressung dargestellte Oel ist fast farblos, von angenehmem Geruch und Geschmack und dient als ganz feines Tafelöl. Bei der zweiten Pressung, wobei die Oelkuchen mit Wasser besprengt werden, wird ein Oel erhalten, das auch noch als Speiseöl, häufiger als Brennöl Verwendung findet. Das dritte, warm gepresste Oel, Nachlauföl, Huile de rabat, ist gelblich, von minder angenehmem, bohnenartigem Geruch und Geschmack und wird nur zur Seifenfabrication benutzt. Durch Extraction erhöht sich die Oelausbeute auf 40—42 Proc.<sup>1)</sup> Das specifische Gewicht des feinen und frischen Arachisöls ist 0,918, das des älteren Oels und des Nachlauföls 0,9202 bei 15° C. (Schaedler). Das Oel ist dünnflüssiger als Olivenöl, wird bei + 3° C. trübe und erstarrt bei — 4 bis — 7° C. (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27,7° C., Erstarrungspunkt: 23,8° C. (Hübl). Hehner'sche Zahl: 95,86 (Bensemam); Verseifungszahl: 191,3 (Valenta); Jodzahl: 103 (Hübl). Arachisöl besteht aus den Triglyceriden der Lignocerinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$ , Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$ , Palmitinsäure, Oelsäure und Hypogäasäure<sup>2)</sup>. Die Arachinsäure, von Gössmann<sup>3)</sup> im Arachisöl entdeckt, wurde von Heintz<sup>4)</sup> im Butterfett nachgewiesen, kommt auch in der Cacaobutter vor. Die Hypogäasäure, von Gössmann und Scheven<sup>5)</sup> entdeckt, hat dieselbe Zusammensetzung:  $C_{16}H_{30}O_2$  wie die im Walrathöl vorkommende Phytensäure.

Das Arachisöl ist in Alkohol wenig löslich, leicht löslich in Aether, Chloroform und Terpentinöl; es wird nicht leicht ranzig und lässt sich nur langsam verseifen, giebt aber eine sehr gute feste, weissliche und geruchlose Seife.

Das Arachisöl wird zuweilen mit Mohnöl, Sesamöl und Baumwollsaamenöl verfälscht und wird selbst auch zur Verfälschung des Olivenöls genommen.

Arachisöl wird nach Europa weniger importirt als vielmehr die Erdnüsse. Der Import von diesen ist ein ganz bedeutender; von der westafrikanischen Küste allein werden nach Marseille jährlich 70—80 Millionen Kilogramm Erdnüsse gebracht, woselbst auch das meiste Arachisöl gepresst wird. Die Pressrückstände, Erdnussölkuchen, finden als Viehfutter Anwendung.

1) Schaedler, l. c. p. 548.

2) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 478.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie. LXXXIX, p. 4.

4) Poggendorff's Annalen. XC, p. 446.

5) Annalen der Chemie und Pharmacie. XCIV, p. 230.

## 7) Bucheckerkernöl.

Aus den Samen der Rothbuche, *Fagus sylvatica*, wurde schon zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts in England ein Oel bereitet<sup>1)</sup>; nach Mittheilungen von Porta, welche Böhmer<sup>2)</sup> citirt, scheint die Oelbereitung aus den Samen der Rothbuche noch älter zu sein. Heute wird die Darstellung des Bucheckerkernöls in Thüringen, Hannover, am Rhein und im nördlichen Frankreich betrieben<sup>3)</sup>.

Kalt gepresstes Bucheckerkernöl ist hellgelb, klar, von schwachem, eigenartigem Geruch und mildem Geschmack: heiss gepresstes Oel ist dunkler gefärbt und von herbem Geschmack, der sich mit dem Alter des Oels verliert. Das Oel wird sehr schwer ranzig, hat ein specifisches Gewicht von 0,9225 bei 15° C. (Schaedler) und erstarrt bei —16,5 bis —17,5° C. (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24° C. (Girard, Erstarrungspunkt: 17° C.

Hehner'sche Zahl: 95,16; Verseifungszahl: 196,25; Jodzahl: 111,2 (de Negri und Fabris). Bucheckerkernöl besteht der Hauptsache nach aus Olein neben sehr wenig Stearin und Palmitin (Schaedler, l. c. p. 647).

Das Oel wird verwendet zur Fälschung des Nuss-, Mohn-, Oliven- und insbesondere des Mandelöls: überdies ist es ein gutes Speiseöl und Brennöl und wird auch in der Seifenfabrication benutzt. Die daraus bereiteten Seifen sind ziemlich weich, gelblich und später grünlich gefärbt.

## 8) Baumwollsameneröl.

Die Samen verschiedener Baumwollenarten liefern 15—25 Proc. fettes Oel, das als Baumwollsameneröl, Cottonöl, heute eine wichtige Rolle unter den vegetabilischen Oelen spielt. Früher hat man die Samen, als Nebenproduct der Fasergewinnung, für ganz werthlos gehalten; zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts begann man die Baumwollsameneröl als Dünger zu verwenden und seit 1852, in welchem Jahre das erste Baumwollsameneröl aus Aegypten nach Frankreich kam, fing man an, Oel aus den Samen zu gewinnen. Heute werden in Frankreich, England, Italien, Deutschland und Nordamerika theils durch Pressen, theils durch Extraction bedeutende Quantitäten von Baumwollsameneröl erzeugt, das als Speiseöl, zur Herstellung von Kunstbutter, zur Verfälschung von Olivenöl und Schweinefett und in der Seifenfabrication Verwendung findet. Oesterreich-Ungarn importirte im Jahre 1897 aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika 129000 dz Baumwollsameneröl im Werthe von 3365000 fl. (Semler, l. c. p. 492).

1) Jacobson, Technol. Wörterbuch. I, p. 318.

2) l. c. I, p. 634.

3) Schaedler, l. c. p. 647.

Das rohe Cottonöl ist dickflüssig, trübe, braun bis schwarz; das raffinierte Oel ist strohgelb mit nussartigem Geschmack. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,9220—0,9260 (Benedikt und Wolfbauer). Das Oel scheidet schon unter 42° C. Stearin ab, wird bei 0 bis —1° C. fest. Das von den Ausscheidungen durch Abpressen befreite Oel erstarrt bei —12° C.<sup>1)</sup> Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38,3° C., Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 35,5° C. (Valenta). Hehner'sche Zahl: 95,87 (Bensemann); Verseifungszahl: 195 (Valenta); Jodzahl: 406 (Hübl). — Der flüssige Antheil des Cottonöls bildet das Speiseöl, der feste (Stearin) das Baumwollens-tearin (Cottonmargarin). Das Oel besteht hauptsächlich aus den Triglyceriden der Palmitinsäure, Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure, enthält nach Benedikt und Ulzer (l. c. p. 484) eine geringe Menge von Oxyfettsäuren und Spuren eines aldehydartigen, unverseifbaren Körpers (Benedikt und Ulzer). Das Baumwollsamensöl gehört zu den schwach trocknenden Oelen und unterscheidet sich von allen anderen Oelen durch den sehr hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren.

### 9) Crotonöl.

Dieses nur zu medicinischen Zwecken (drastisches Purgirmittel) gebrauchte Oel wird heute ausschliesslich aus den Samen von *Croton Tiglium* durch Pressen oder Extraction gewonnen.

Das Oel ist dickflüssig, bernsteingelb bis braun, von unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,942 (Schäedler); es erstarrt bei —16° C. (Schäedler); Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 48,6—49° C. (Lewkowitsch). Verseifungszahl: 210,3—245 (Lewkowitsch); Reichert-Meissl'sche Zahl: 43,3—43,6 (Lewkowitsch); Jodzahl: 104,7—104,7 (Lewkowitsch); Acetylzahl: 8,5 (Benedikt).

Die chemische Zusammensetzung des Crotonöls ist von der anderer Oele ziemlich abweichend. Es enthält<sup>2)</sup> theils frei, theils als Triglycerid: Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Ameisen-, Oel-, Tiglin-, Valerian-, Butter- und Essigsäure; als wirksamen Bestandtheil die noch nicht untersuchte, ungesättigte, nicht flüssige Crotonölsäure. — Crotonöl löst sich in 36 Theilen kalten Alkohols (Schäedler, l. c. p. 545), ist vollständig löslich in Petroleumäther, wodurch es sich vom Ricinusöl unterscheidet. — Das Oel erzeugt auf der Haut brennenden Schmerz und Blasen.

1) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 482.

2) Schmidt und Berendes, Annalen der Chemie. CXCI, p. 94. — Geutter und Fröhlich, Jahresber. der Chemie. 4870, p. 672.

## 10) Ricinusöl.

Das Ricinusöl, auch Castoröl, Oleum Palmae Christi genannt, wird aus den Samen von *Ricinus communis* und noch einiger anderer *Ricinus*-Arten, die vielleicht mehr als Varietäten oder Spielarten zu betrachten sind (Semler, l. c. p. 494), nach verschiedenen Methoden dargestellt. In Ostindien werden die zerquetschten Samen in Hantsäcke gefüllt und in einer Schraubenpresse ausgedrückt. Das auslaufende Oel wird mit Wasser gekocht, wobei die Unreinlichkeiten als Schaum an die Oberfläche treten. Das Oel wird dann geseiht, an der Sonne gebleicht und in Fässer gegeben<sup>1)</sup>. In Ouda (Indien) werden die zerkleinerten Samen in Wasser ausgekocht; in Nordamerika erwärmt man vor der Pressung die Samen, das ausgepresste Oel wird mit Wasser gekocht (Semler). Heute werden in den Productionsländern die besten Sorten des Ricinusöls aus entschälten Samen durch zweimalige kalte Pressung erzeugt; eine dritte, warme Pressung liefert minderes Oel, das noch als Brennöl benutzt werden kann. In Italien wird auch noch geringwerthiges Ricinusöl durch Einwirkung von heissen Wasserdämpfen auf die Samen und nachherige heisse Pressung gewonnen<sup>2)</sup>. Auch mit Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol werden behufs Oelgewinnung die *Ricinus*-Samen vielfach extrahirt.

Das Ricinusöl ist farblos oder wenig grünlichgelblich, hat einen milden, nachher kratzenden Geschmack, ist sehr dickflüssig und verdickt sich beim Stehen an der Luft, bis es in eine zähe Masse übergeht; es trocknet auch in dünnen Schichten nicht vollständig ein. Bemerkenswerth ist sein Drehungsvermögen. Nach Peter<sup>3)</sup> ist es stark rechtsdrehend (+ 40,7°). Specifisches Gewicht bei 45° C.: 0,9643—0,9763 (Valenta). Es erstarrt bei — 47 bis — 48° C., nachdem es sich vorher bei — 42° C. trübt (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 43,0° C., Erstarrungspunkt: 3,0° C. (Hübl). Verseifungszahl: 484,0 bis 484,5 (Valenta); Acetylzahl: 453,4—456 (Benedikt und Ulzer); Jodzahl: 84,4 (Hübl). Hauptbestandtheil des Ricinusöls ist das Glycerid der Ricinusölsäure, daneben geringe Mengen von Stearinsäure und Palmitinsäure<sup>4)</sup>. Mit absolutem Alkohol und mit Eisessig ist Ricinusöl in jedem Verhältniss mischbar, in Petroleumäther ist es völlig unlöslich. Ricinusöl verseift sich leicht.

Ricinusöl findet Anwendung in der Seifenfabrication, Medicin, zur

1) Semler, l. c. p. 504.

2) Schaedler, l. c. p. 533.

3) Chem. Zeitung. 4887. p. 267. Rep.

4) Schaedler, l. c. p. 534.

Herstellung des Türkischrothöls und als Brennöl; in China soll frisches Ricinusöl auch als Speiseöl dienen<sup>1)</sup>.

### 11) Kürbiskernöl.

Dieses aus den Samen von *Cucurbita Pepo* durch Pressung gewonnene, in Oesterreich-Ungarn (Steiermark) häufig als Speiseöl, sonst in seinen geringeren Sorten als Brennöl verwendete Oel<sup>2)</sup> ist dickflüssig, im durchfallenden Lichte grünlich, im auffallenden Lichte dunkelbraun, von charakteristischem Geruch und Geschmack. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,9234 (Schaedler), bei 20° C.: 0,9226 (Schattenfroh). Das Oel erstarrt bei —15 bis —16° C. zu einer graugelben Masse. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25—27° C., Erstarrungspunkt: 23—24° C. (Schattenfroh). Verseifungszahl des Oels: 188,7 (Schattenfroh); Hehner'sche Zahl: 96,2 (Schattenfroh); Acetylzahl: 27,2 (Schattenfroh); Jodzahl: 113,4 (Schattenfroh). — Das Kürbiskernöl enthält die Glyceride der Leinölsäure, nur Spuren freier Fettsäuren, ist in heissem Alkohol fast unlöslich, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. An der Luft trocknet es sehr langsam und bildet den Uebergang von den nicht trocknenden Oelen zu den trocknenden Oelen.

### 12) Nigeröl.

Unter diesem Namen kommt ein schwach trocknendes Oel in den europäischen Handel, das aus den Früchten von *Guizotia oleifera*, einer in Abessynien einheimischen, dort und in Indien<sup>3)</sup> cultivirten Composite, gewonnen wird. Die Früchte kommen als Nigersamen, Niger seeds, nach Europa und werden jetzt in England und Deutschland auf Oel ausgebeutet. Durch Pressen erhält man 35—40 Proc. Oel.

Das Nigeröl ist von gelber Farbe, hat nussartigen Geruch und Geschmack und die Consistenz des Sesamöls. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,9242 (Schaedler). Es verdickt sich bei —8° C., bei —10° C. bildet es eine durchscheinende, gelbliche, bei —15° C. eine feste weissliche Masse (Schaedler). Verseifungszahl: 189—191 (Stoddard); Jodzahl: 132,9 (Archbutt). Das Oel besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und einer in die Leinölsäuregruppe gehörenden Säure<sup>4)</sup>. Mit Natron verseift giebt das Oel eine schöne, harte

1) Schaedler, l. c. p. 556.

2) Schattenfroh, Ueber das Kürbisöl. Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters., Hygiene. 1894. p. 201 ff.

3) Hier heisst die Pflanze Ram-til. Semler, l. c. p. 513.

4) Schaedler, l. c. p. 719.

Seife. Es hat wenig trocknende Eigenschaften, bildet an der Luft in dünnen Schichten nur eine zähe, klebrige Masse (Schaedler). Nach Allen trocknet es bei  $100^{\circ}$  C. rasch ein<sup>1)</sup>. Charakteristisch für das Nigeröl ist die Färbung, die es mit einem zu gleichen Theilen aus Salpetersäure und Schwefelsäure bereiteten Gemisch annimmt; es färbt sich darin anfänglich schmutzig braungelb, nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde schwarzbraun und erst nach vielen Stunden rothbraun<sup>2)</sup>. Das Nigeröl ist in Indien Speiseöl, in der europäischen Industrie wird es als Brennöl, Schmieröl und zur Seifenfabrication verwendet.

## B. Trocknende Oele.

Die wichtigsten hierher gehörigen Oele sind: Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl, Sonnenblumenöl, Lallelantiaöl und Madaöl.

### 1) Leinöl.

Dieses Oel wird aus den Samen des Flachses oder Leines, *Linum usitatissimum*, gewonnen. Die Gewinnung des Oels findet statt durch kaltes Pressen (Speiseöl), durch warmes Pressen oder durch Extraction (Oel zu technischen Zwecken). Zum Pressen werden entweder die zur Oelgewinnung direct gebauten und ausgereiften Leinsamen oder die Samen von zur Fasergewinnung gebauten Pflanzen genommen. Frische Samen werden zur Oelgewinnung selten benutzt, weil das Oel daraus trübe und schleimig ist; in der Regel nimmt man zum Pressen 2—6 Monate alte Samen. Die bei der Darstellung des Oels zurückbleibenden Rückstände (Leinkuchen) finden in der Landwirthschaft Verwendung als Viehfutter.

Kalt gepresstes Leinöl ist goldgelb, warm gepresstes bräunlichgelb. Geschmack und Geruch des Leinöls sind durchdringend scharf, süßlich-bitter, nachher kratzend. Das Oel ist etwas dickflüssig, wird an der Luft bald ranzig und dickflüssiger, heller an Farbe und trocknet in dünner Schicht schliesslich zu einem neutralen, in Aether unlöslichen Körper, dem Linoxyn  $C_{32}H_{44}O_{11}$ <sup>3)</sup>, ein. Specifisches Gewicht bei  $15^{\circ}$  C.: 0,9350 (Schaedler). Bei  $-27^{\circ}$  C. (Chateau) erstarrt es zu einer festen, gelben Masse. Bei  $130^{\circ}$  C. beginnt Leinöl zu siedern; wird es einige Zeit bei  $250$ — $290^{\circ}$  C. gekocht, bis es etwa  $\frac{1}{12}$  an Gewicht verloren hat, so wird es dicker, zähe, klebrig und liefert die Firnisse; in

1) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 444.

2) Schaedler, l. c. p. 749.

3) Schaedler, l. c. p. 678.

diesem Zustande trocknet es leichter als frisch. Wird das Oel noch weiter erhitzt, bis es  $\frac{1}{6}$  des Gewichts verloren hat, so wird es noch dicker und liefert den Buchdruckerfirniss. Wird Leinöl auf  $320-375^{\circ}$  C. erhitzt, so entzündet es sich.

Schmelzpunkt der Fettsäuren:  $47,0^{\circ}$  C., Erstarrungspunkt:  $43,3^{\circ}$  C. (Hübl). Verseifungszahl: 189—195 (Allen); Leinöl hat als das am stärksten trocknende Oel die höchste Jodzahl: 158 (Hübl), 170—181 (Benedikt); bei frischem Leinöl soll die Jodzahl über 170 liegen (Benedikt, l. c. p. 430). Das Leinöl enthält 40—45 Proc. Glyceride fester Fettsäuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, und 85—90 Proc. flüssiger Glyceride. Die flüssigen Fettsäuren bestehen nach Hazura und Grüssner<sup>1)</sup> aus ungefähr 5 Proc. Oelsäure, 45 Proc. Linolsäure, 45 Proc. Linolensäure und 65 Proc. Isolinolensäure.

Reines Leinöl ist in kleinen Mengen Schwefelkohlenstoffs völlig löslich, ebenso löslich in 5 Theilen absoluten Alkohols<sup>2)</sup>.

Die Anwendung des Leinöls ist eine sehr mannigfaltige. In einigen Ländern (Polen, Russland, Spreewald) ist es Speiseöl. Die wichtigste Verwendung findet das Leinöl bei der Herstellung der Firnisse, der Druckerschwärze, zur Darstellung wasserdichter Stoffe, von Kautschuk-surrogaten (Faktis) und Linoleum.

Leinöl wird gefälscht mit Rüböl, Hanföl, Harzöl, Thran und Mineralöl.

## 2) Mohnöl.

Das Mohnöl wird aus den Samen des weissen Mohns, *Papaver album*, und des schwarzen Mohns, *Papaver nigrum*, gewonnen. Beide Formen werden gebaut; der weisse Mohn giebt feineres Oel. Zur Oelgewinnung wird jedoch meistens der schwarze Mohn genommen, da dessen Cultur lohnender ist. Der Oelgehalt beider Arten ist ziemlich gleich, er schwankt zwischen 50—60 Proc. — Die Mohnsamensamen werden zweimal gepresst; das erste Mal kalt, dabei erhält man das weisse Mohnöl, huile blanche, als feinste Sorte. Die zweite, warme Pressung giebt das rothe Mohnöl, huile de fabrique, huile russe, ein minderwerthiges Oel, das nur industriell verwendet wird. Das weisse Mohnöl ist blassgelb bis hell goldgelb, klar, dünnflüssig, mit angenehmem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, wird schwer ranzig. Im nördlichen Frankreich wird dieses Oel als huile d'oelette fin du Nord zu Speisezwecken verwendet<sup>3)</sup>; ältere Oele werden als Brennöl und zur Seifenfabrication benutzt. Das rothe Mohnöl ist dunkel gefärbt, hat kratzenden Geschmack und einen an Leim erinnernden Geruch; es wird

1) Monatsb. f. Chem. IX, p. 494.

2) Schaedler, l. c. p. 676.

3) Schaedler, l. c. p. 702.

zur Firnisbereitung, Anfertigung von Malerfarben und als Zusatz zur Darstellung der Kernseifen genommen.

Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9250 (Schaedler). Bei —15° C. ist es noch klar, dickflüssig, bei —20° C. erstarrt es zu einer dicken, festen, weissen Masse (Schaedler). Einmal erstarrt, bleibt es bis zu —2° C. fest und erst über dieser Temperatur beginnt es flüssig zu werden. — Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20,5° C. (Hübl). — Hehnerische Zahl: 95,38 (Dietzell und Kressner); Verseifungszahl: 494,6 (Valenta); Jodzahl: 436 (Hübl). Das Mohnöl besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure. — An der Luft trocknet Mohnöl langsam, ist in 25 Theilen kalten und 6 Theilen heissen Alkohols löslich (Schaedler) und lässt sich leicht verseifen, wobei es eine harte, an der Luft sich nicht verändernde Seife giebt. Das Mohnöl wird selten verfälscht (mit Sesamöl), wird aber als Zusatz zu anderen Speiseölen (Olivenöl) gegeben.

### 3) Hanföl.

Die Samen des Hanfes, *Cannabis sativa*, enthalten 30 bis 35 Proc. Oel; durch Pressung werden ca. 25 Proc., durch Extraction 30—32 Proc. Oel gewonnen. Frisch gepresstes Hanföl ist grünlichgelb, mit Aether extrahirtes intensiv grün, mit Schwefelkohlenstoff extrahirtes bräunlichgelb. Die grüne Färbung verliert sich nach einiger Zeit, das Oel wird dann braungelb. Der Geruch und Geschmack sind eigenthümlich, an jene der Hanfsamen erinnernd. Specifisches Gewicht bei 15° C.: 0,9276 (Schaedler). Bei —15° C. wird es dick, bei —27,5° C. bildet es eine feste, bräunlichgelbe Masse<sup>1)</sup>. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19,0° C., Erstarrungspunkt: 45,0° C. (Hübl). Verseifungszahl: 193,4 (Valenta); Jodzahl: 443 (Hübl). Hanföl enthält Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolsäure und wenig Linolen- und Isolinolensäure (Bauer, Hazura, Grüssner).

Das Oel löst sich in 30 Theilen kalten Alkohols und in jeder Menge siedenden Alkohols (Schaedler); eine Lösung in 42 Theilen heissen Alkohols scheidet in der Kälte Stearin aus.

Das Hanföl hat weniger trocknende Eigenschaften als das Leinöl, wird zur Erzeugung minderwerthiger Firnisse und in der Seifenfabrication zu grünen Schmierseifen genommen.

### 4) Nussöl.

Die Samen des Wallnussbaumes, *Juglans regia*, enthalten 40 bis 50 Proc. Oel; behufs Oelgewinnung werden sie von den gelben Samen-

<sup>1)</sup> Benedikt und Ulzer, l. c. p. 437.

häutchen befreit und einer kalten und warmen Pressung unterzogen. Kalt gepresstes, frisches Nussöl ist fast farblos oder hell grünlichgelb, die grünliche Färbung verschwindet bald; es hat angenehmen Geruch und Geschmack. Das warm gepresste Oel ist grünlich, mit scharfem Geschmack und Geruch. Specificisches Gewicht des kalt gepressten Oels bei 15° C.: 0,9250, des heiss gepressten Oels: 0,9268 (Schaedler). Das Nussöl ist dünnflüssig, beginnt erst bei — 17 bis — 18° C. sich zu verdicken und erstarrt bei — 27 bis — 28° C. zu einer festen, weissen Masse (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20° C., Erstarrungspunkt: 16° C. (Hübl). Verseifungszahl: 196 (Valenta); Jodzahl: 143 (Hübl). — Das Nussöl enthält die Glyceride der Leinölsäure, Oelsäure, Myristinsäure und Laurinsäure, wird leicht ränzig und bedarf zur Lösung mehr als 100 Theile kalten Alkohols und 60 Theile heissen Alkohols; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Fettsäurekrystalle aus. — Das Nussöl trocknet noch leichter als Leinöl, ohne beim Eintrocknen rissig zu werden, und wird deshalb namentlich zur Bereitung feiner Oelfarben benutzt. Dann wird es noch als Speiseöl, Brennöl (es giebt ein schönes, helles Licht), zur Herstellung von Firnissen und auch in der Seifenfabrication verwendet.

### 5) Sonnenblumenöl.

Die entschälten Früchte der Sonnenblume, *Helianthus annuus*, geben 28—30 Proc. Oel. Die Früchte werden zuerst kalt, dann warm gepresst oder sogleich warm gepresst. — Das Sonnenblumenöl ist klar, blassgelb bis hellgelb, fast geruchlos, von angenehmem Geruch und mildem Geschmack; es ist dünnflüssiger als Mohnöl und trocknet langsam ein. Specificisches Gewicht bei 15° C.: 0,9260 (Schaedler). Es erstarrt bei — 16° C. zu einer weissgelben Masse (Schaedler). Schmelzpunkt der Fettsäuren: 22—24° C., Erstarrungspunkt: 18° C. (de Negri und Fabris). Verseifungszahl: 193 (Spüller); Hehner'sche Zahl: 95; Jodzahl: 120 (de Negri und Fabris). Es besteht aus den Glyceriden der Linolsäure, Oelsäure, Palmitinsäure und wenig Arachinsäure<sup>1</sup>). In Chloroform und Benzol löst sich Sonnenblumenöl in jedem Verhältniss, in Aether im Verhältniss 5:2; in Alkohol lösen sich nur 0,62 Proc.<sup>2</sup>). — Kalt gepresstes Sonnenblumenöl dient im östlichen Russland als vorzügliches Speiseöl, das warm gepresste Oel findet in der Firnis- und Seifenfabrication Anwendung. Das Oel wird vorzugsweise in Russland und Ungarn erzeugt und kommt von dort aus auch in den Handel.

1) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 440.

2) Schaedler, l. c. p. 712.

## Neunter Abschnitt.

### Vegetabilisches Wachs <sup>1)</sup>.

Mehrere Pflanzen aus sehr verschiedenen Abtheilungen des Gewächsreiches liefern Handelsproducte, welche im Aussehen, in der Härte und Schmelzbarkeit dem Bienenwachs nahe kommen und in der Industrie eine ähnliche Anwendung wie dieses finden. Man hat diese Körper mit dem Namen vegetabilisches Wachs bezeichnet, obgleich, wie die unten folgenden Darlegungen lehren werden, die meisten dieser Substanzen im chemischen Charakter mit den Fetten übereinstimmen. Aber es ist nicht nur der allgemein eingeführte Usus, welcher Wiesner in der 4. Auflage dieses Buches bestimmte, die als vegetabilisches Wachs bezeichneten Körper aus der Reihe der Fette auszuschneiden und in eine besondere Gruppe zusammenzufassen; hauptsächlich wurde er hierzu veranlasst durch das Eigenthümliche des Vorkommens und die Bildungsweise fast aller dieser Substanzen. Die meisten Arten vegetabilischen Wachses kommen im fertig gebildeten Zustande nicht, wie die Pflanzenfette, im Innern der sie erzeugenden Gewebe und Organe, sondern auf ihrer Oberfläche vor, so z. B. das Wachs der *Myrica*-Arten, das Carnaubawachs, das Palmwachs u. v. a. Sie treten hier in eigenthümlicher Weise, nämlich häufig in Form von parallel gestellten Stäbchen oder als Körnerüberzug, oder krystallinische Krusten bildend, auf, und nur selten bilden sie völlig homogene Ueberzüge auf der Oberhaut der betreffenden Pflanzenorgane. Auch das optische Verhalten der meisten dieser Substanzen und die Structurverhältnisse der natürlichen Wachsüberzüge der Pflanzen bieten manche Besonderheit dar, welche die Zusammenfassung dieser Körper in eine eigene Gruppe rechtfertigt.

---

4) Neu bearbeitet von Dr. K. Mikosch, Professor der Botanik, techn. Waarenkunde und techn. Mikroskopie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.

## I. Uebersicht der wachsliefernden Pflanzen.

Man kennt bereits eine grosse Zahl von Pflanzen, deren Hautgewebe mit wachsartigen Schichten bedeckt sind. Häufig bildet das Pflanzenwachs einen zarten, weisslichen oder bläulichen, seiner Dicke nach kaum messbaren Ueberzug. Hierher gehört der sog. Reif oder Duft der Pflaumen, der Kohlblätter, der Nadeln vieler Coniferen, der Blätter vieler Gräser, der *Ricinus*-Blätter u. s. w. Etwas dicker sind diese Wachsüberzüge an unserer Hauswurz (*Sempervivum tectorum* L.), an *Euphorbia caput medusæ* L. und *canariensis* L., an mehreren Cacteen (z. B. *Lepismium paradoxum* Dyck), wo sie bereits eine Dicke von 1—70  $\mu$  erreichen. Wahre Wachskrusten sind bis jetzt schon an vielen Pflanzen, z. B. an den Früchten von *Benincasa cerifera* Sav. (*Cucurbita cerifera* Fisch.), einer Cucurbitacee Ostindiens, an den Blättern von *Cotyledon orbiculata* L., einer capensischen Crassulacee, an einer Form des Zuckerrohrs (*Saccharum violaceum* Tussac), an der Unterseite der Blätter von *Heliconia farinosa* Raddi, einer in Südamerika vorkommenden Musacee, an den Blättern von *Chamadorea Schiedeana* Mart., einer mexikanischen Palme, beobachtet worden<sup>1</sup>). Doch hat man bis jetzt das Wachs der genannten Pflanzen noch nicht für die Zwecke der Industrie dargestellt.

Die Gewächse, deren Wachs bereits Handelsproduct geworden ist oder doch wenigstens local verwendet wird, sind im Nachfolgenden zusammengestellt.

### 1) Palmen.

*Copernicia cerifera* Mart. (= *Corypha cerifera* Virey), s. Carinaubawachs.

*Ceroxylon andicola* Humb. et Bonpl., s. Palmwachs.

*Klopstockia cerifera* Karst. Südamerika. — Karsten in Poggendorff's Annalen. CIX, p. 640. Auch an den Stämmen mehrerer in Ostindien und Südamerika vorkommenden *Cocos*-Arten soll sich ein reichlicher Wachsüberzug vorfinden, der in einigen Ländern ähnlich so wie das Wachs von *Ceroxylon andicola* gewonnen werden soll. (S. Martius, Reise in Brasilien. II, p. 753 ff.)

### 2) Myricaceen.

*Myrica cerifera* L. (= *M. carolinensis* Mill.) } s. Myrica-  
*M. carolinensis* Willd. (= *M. cerifera* Mich.  $\beta$ ) } wachs.

<sup>1</sup> Siehe de Bary, Die Wachsüberzüge der Epidermis. Bot. Zeitung. 1874. p. 129 ff. — Göppert, Nova Acta Acad. Car. Leop. XVIII, Suppl. 4, p. 257 ff.

*M. cordifolia* L.

*M. quereifolia* L.

*M. arguta* Kunth

*M. caracassana* Humb., Bonpl. et K.

*M. laciniata* Willd.

} s. Myricawachs.

*M. serrata* Lam. Südafrika. — Soll am Cap zur Wachsgewinnung dienen; ebenso

*M. brevifolia* E. Mey. et C. DC.

*M. Kraussiana* Buching.

*M. Burmannii* L. Pappe, Bonplandia. 1856. p. 162.

*M. aethiopica* L. Abessinien. — Schaedler, l. c. p. 878.

*M. Xalapensis* Kth. (= *M. mexicana* Willd.). Mexiko. — Ueber das natürliche Vorkommen des Wachses an den Früchten dieser *Myrica*, ferner der *M. serrata* Lam. s. de Bary, l. c.

*M. Faya* Ait. Canarische Inseln. — Das Wachs dieser Pflanze dürfte wohl kaum in den Handel kommen. Duchesne, l. c. p. 324.

### 3) Moraceen.

*Ficus ceriflua* Jungh., s. Javanisches Pflanzenwachs.

*Brosimum Galactodendron* Don, s. Kuhbaumwachs.

### 4) Balanophoraceen.

*Balanophora elongata* Bl.

*Langsdorffia hypogaea* Mart. } s. Balanophorenwachs.

### 5) Myristicaceen.

*Myristica Ocuba* Humb. et Bonpl., s. Ocubawachs.

### 6) Lauraceen.

*Cinnamomum pedunculatum* N. ab E. Japan. — Kagawachs. C. Bühner, American Druggist. Vol. XXI, Nr. 7. Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters., Hygiene u. Waarenkunde. VI (1892), p. 305.

### 7) Tamaricaceen.

*Fouquieria splendens* Engelm. Nordmexiko, Westtexas und Südkalifornien. — (Coach-Whip-Cactus der Yankees, Ocotilla der Mexikaner. Die Rinde enthält ausser Gummi und Harz ein Wachs — Ocotillawachs —, das im Schmelzpunkte und specifischen Gewichte dem Carnaubawachs, sonst, besonders in den Löslichkeitsverhältnissen, dem Bahiawachs sehr ähnlich ist. Ed. Schaer, Archiv d. Pharm. CCXXXVI, p. 1—8.

## 8) Anacardiaceen.

<i>Rhus succedanea</i> L.	} s. Japanisches Wachs.
<i>Rh. vernicifera</i> DC.	
<i>Rh. silvestris</i> Sieb. et Zucc.	
<i>Rh. juglandifolia</i> H. B. K.	

## 9) Compositen.

*Bacharis confertifolia* Colla. Das grünliche, zähe schmelzende Wachs dieses Baumes befindet sich im Besitze der Waarensammlung der Wiener technischen Hochschule. Der Pflanzentheil, aus welchem es abgetrennt wird, ist nicht ermittelt. Wiesner, l. c. p. 248.

## II. Natürliches Vorkommen und Entstehung des vegetabilischen Wachses.

Gewöhnlich kommt das vegetabilische Wachs in Form eines Ueberzuges an der Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte vor. In einigen Pflanzen tritt es hingegen genau in derselben Form im Innern der Zellen wie die Pflanzenfette auf. Ersterer Fall findet sich u. a. bei den Früchten der Myricaceen und den Blättern und Stämmen mancher Palmen; letzteren hat man an den Samen mehrerer *Rhus*-Arten, den Früchten von *Myristica Ocuba*, im Milchsaft von *Ficus ceriflua* und im Stengelparenchym einiger Balanophoren<sup>1)</sup> beobachtet. Eine eigenthümliche, von der erwähnten ganz verschiedene Form des Auftretens vegetabilischen Wachses beschreibt E. Schaer für die Rinde von *Fouquieria splendens*. Dasselbst kommen wachsartige Substanzen in der Membran der Sklerenchymfasern (Bastfasern) vor<sup>2)</sup>. Hiernach richtet sich auch die Darstellungsweise des vegetabilischen Wachses. Das an der Oberfläche der Pflanzentheile vorkommende Wachs wird in der Regel von der Oberhaut mechanisch abgelöst und die so erhaltenen Schuppen durch Zusammenschmelzen in Wasser in eine compacte Masse verwandelt. Auch kann das in solcher Form vorkommende Wachs durch Abschmelzen der betreffenden Pflanzentheile in kochendem Wasser gewonnen werden. Das in den Zellen eingeschlossene Wachs muss hingegen durch Zerkleinern der dasselbe enthaltenden Pflanzenorgane und hierauf folgendes Ausschmelzen in heissem Wasser oder durch Auspressen in der Wärme dargestellt werden.

1) Göppert, Nova acta. Vol. XVIII, Suppl. 4, 1844, p. 229.

2) E. Schaer, Ueber *Fouquieria splendens*, die Stammpflanze des »Ocotilla«-Wachses. Archiv d. Pharm. CCXXXVI (1898), p. 5.

Das als Ueberzug auftretende Wachs bildet entweder eine homogene »Glaser«, wie bei den oben genannten Euphorbien, bei Cacteen und Semperviven, oder es besteht aus kleinen Körnchen, die bald in einfacher Lage, »einfacher Körnchenüberzug«, bald in mehrschichtiger Lage, »gehäufte Ueberzug«, den Pflanztheil bedecken. Diese beiden letztgenannten Wachsüberzüge finden wir in dem sog. Duft oder Reif der Pflanzen. Oder, und dies ist an den meisten jener Pflanzen zu beobachten, deren wachsführende Organe mit ganzen Krusten bedeckt sind, es setzt sich das Wachs aus feinen, dicht gedrängten, auf der Oberhaut senkrecht stehenden Stäbchen zusammen, »Stäbchenüberzug«. Dickere Wachskrusten haben gewöhnlich ein kristallinisches Gefüge und sind manchmal parallel der Oberfläche geschichtet.

Man hat die natürlichen Wachsschichten der Pflanzen früher für structurlos gehalten, und erklärte sie für Producte einer chemischen Metamorphose der Wände jener Zellen, denen sie anhaften. de Bary<sup>1)</sup> hat zuerst die merkwürdigen Strukturverhältnisse des vegetabilischen Wachses dargelegt und gezeigt, dass das ausgeschiedene Wachs zuerst in der Cuticula nachweisbar ist und aus dieser auf die Oberfläche tritt; in keinem Falle konnte dieser Forscher eine Spur von Wachs finden, welches im Innern der ausschließenden Zellen vorgebildet und durch die Membran hindurch nach aussen befördert wurde. Wiesner<sup>2)</sup> machte aufmerksam, dass die Wachsdecken der pflanzlichen Oberhäute häufig regelmässige Unterbrechungen zeigen, nämlich Lücken, welche davon

Fig. 89. a Vergr. 300. Wachsschüppchen von der oberen Blattseite von *Copernicia cerifera* Mart. s s Partien, welche die Spaltöffnungen deckten. b Beobachtet mit Hartnack's Syst. ä immers. Nr. 11. Ocul. holost. Stäbchen der Wachsschuppen vom Blatte der *Copernicia cerifera*. Die schraffirten Partien erscheinen im Mikroskop bläulich, die übrigen röthlich.

herrühren, dass gewisse Gewebsbestandtheile, z. B. Spaltöffnungen, Haare u. s. w. an der Wachssecretion manchmal nicht Antheil nehmen. Dass

1) Ueber die Wachsüberzüge der Epidermis. Bot. Zeitung. 1874. p. 429 ff. — S. auch de Bary, Vergl. Anatomie der Vegetationsorgane. 1877. p. 92.

2) Technische Mikroskopie. 1867. p. 252.

jedoch in einigen Fällen die Schliesszellen der Spaltöffnungen dennoch an der Wachsbildung participiren, zeigte Wiesner für die Wachsschuppen, die an den Blättern der *Copernicia cerifera* entstehen. Diese Wachsschuppen, aus denen das Carnaubawachs des Handels dargestellt wird, lassen in ununterbrochenem Zuge kleine, mehr oder minder gut abgegrenzte Felderchen erkennen, welche in Grösse und Form theils den Oberhautzellen, theils den Spaltöffnungszellen der Oberhaut des die Schuppen tragenden Blattes gleichen. Die Unterseite jeder Schuppe zeigt also einen sehr genauen Abdruck der Oberhaut des Blattes der Carnaubapalme<sup>1)</sup>.

Wiesner hat den Nachweis geliefert, dass alle geformten Wachsüberzüge (einfacher Körnchenüberzug, gehäufter Ueberzug, Stäbchenüberzug, Wachskrusten) thatsächlich einen krystallinischen Charakter tragen, nämlich entweder aus Krystallen bestehen, oder sich aus Aggregaten unvollkommen ausgebildeter Krystalle zusammensetzen, man daher von amorphen Ueberzügen (Glasure) und von krystallinischen Ueberzügen sprechen kann<sup>2)</sup>.

### III. Chemische Zusammensetzung des vegetabilischen Wachses.

Die Chemie bezeichnet als Wachse alle vom pflanzlichen und thierischen Organismus gebildeten Substanzen, welche aus einatomigen, hoch zusammengesetzten Alkoholen und Fettsäuren entstandene Aether enthalten<sup>3)</sup>. Nun ergab die chemische Untersuchung der vegetabilischen Wachse, dass die Mehrzahl dieser Substanzen keineswegs der eben erwähnten Zusammensetzung entspricht, sondern in dieser Hinsicht den echten Fetten beizuzählen ist, daher die alte Anschauung, dass diese Körper mit dem Bienenwachs in chemischer Beziehung nahe übereinstimmen oder gar übereinstimmen, heute nicht mehr haltbar ist. Nur das Carnaubawachs und das Palmenwachs können vom chemischen Standpunkte aus zu den Wachsen gerechnet werden. Aus Carnaubawachs hat man den Myricylalkohol (Melissylalkohol)  $C_{30}H_{62}O$  abgeschieden, eine Substanz, die sich auch aus dem Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther)  $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{30}H_{61}$  gewinnen lässt, und weiter hat man in demselben Wachs einen Körper aufgefunden, der isomer oder identisch mit

1) Wiesner, Beobachtungen über die Wachsüberzüge der Epidermis. Bot. Zeitung. 1874. p. 769 ff.

2) Wiesner, Ueber die krystallinische Beschaffenheit der geformten Wachsüberzüge pflanzlicher Oberhäute. Bot. Zeitung. 1876. p. 223 ff.

3) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 4.

der Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$  (sog. Cerin des Bienenwachses) ist<sup>1)</sup>. Dieselben Körper hat man auch in dem Palmenwachs nachgewiesen<sup>2)</sup>. Fasst man aber die in den anderen vegetabilischen Wachsarten bis jetzt aufgefundenen chemischen Individuen ins Auge, so ergibt sich, dass erstere vorwiegend Glyceride, mithin zu den echten Fetten zu stellen sind. Am häufigsten scheint von allen Fettsäuren im vegetabilischen Wachs Palmitinsäure vorzukommen; es sind ferner darin Stearinsäure, Oleinsäure, Myristinsäure, Laurostearinsäure und Arachinsäure aufgefunden worden. Die genannten fetten Säuren treten im vegetabilischen Wachs theils gebunden an Glycerin, theils frei auf. Neben den genannten chemischen Individuen, welche stets die Hauptmasse des Pflanzenwachses bilden, kommen stets noch kleine Quantitäten anderer, namentlich färbender, riechender und mineralischer Bestandtheile vor. Alle führen eine kleine Menge von Wasser, einige auch Substanzen harzartiger Natur. Nach den im vorigen Capitel besprochenen Untersuchungen von Wiesner<sup>3)</sup> sind die geformten Wachsüberzüge krystallinische Efflorescenzen beziehungsweise krystallinisch gefügte Krusten von Glyceriden, freien Fettsäuren, wachsartigen und noch anderen Substanzen.

Im Zuckerrohrwachs, dessen morphologischer Charakter zuerst von Wiesner erkannt wurde<sup>3)</sup>, kommt eine eigenthümliche, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende, auf Papier keine Fettflecke hinterlassende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{48}O$  vor, welche bei  $82^\circ$  C. schmilzt, in kaltem Alkohol und Aether unlöslich, in siedendem Alkohol löslich ist und ein specifisches Gewicht von 0,964 besitzt. Man hat diese Substanz Cerosin genannt<sup>4)</sup>.

#### IV. Physikalische Charakteristik.

Die käuflichen Sorten des Pflanzenwachses bilden zusammenschmolzene Massen von unregelmässigen oder künstlich hervorgebrachten regelmässigen Gestalten (Scheiben, Platten u. s. w.). Obwohl die integrirenden Bestandtheile aller Arten von vegetabilischem Wachs farblos sind, so ist letzteres doch stets mehr oder minder gefärbt. Das japanische Wachs ist gelblich und überzieht sich an der Oberfläche bei längerer Aufbewahrung mit einem weisslichen Beschlage, nachdem die

1) Story-Maskelyne, Chem. Soc. Journ. VII, p. 87. Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. 1869. p. 44. — Stürcke, Liebig's Annalen. CCXXIII, p. 283.

2) Schaedler, l. c. p. 886.

3) Bot. Zeitung. 1876. p. 232.

4) Avequin, Ann. Chim. Phys. (2) LXXV, p. 248. — Dumas, Ebenda. (2) LXXV, p. 222. — Levy, Ebenda. (3) XIII, p. 454.

äussere Partie sich dunkler gelb bis braun färbte. Das Carnaubawachs ist gelblichgrün, das Myricawachs blassgrünlich bis lebhaft apfelgrün, das Palmwachs graugelblich bis grauweiss von Farbe, das javanische Pflanzenwachs ist aschgrau, das Balanophorenwachs graugelb, das Ocubawachs gelblichweiss, das Kuhbaumwachs gelblich durchscheinend. Die Härte ist variabel, bei einigen grösser, bei anderen geringer als die des Bienenwachses. Es lassen sich indess alle mit dem Fingernagel ritzen. Die geringste Härte hat das Ocuba-, die grösste das Carnaubawachs. Bis auf die beiden letztgenannten haben alle Pflanzenwachse eine wachsartige Consistenz, wachsartige Schneidbarkeit; nur dem Carnaubawachs kommt eine fast harzartige Sprödigkeit und muscheliger Bruch zu. Das spezifische Gewicht dieser Körper kommt dem des Wassers sehr nahe. Das Myricawachs hat fast genau die Dichte von 1, die übrigen zeigen etwas geringere Dichte (0,94—0,99). Die Schmelzpunkte sind jedoch bei verschiedenen Arten sehr auffällig verschieden. Die weichen Arten, z. B. das japanesische, das Myricawachs, haben einen zwischen 40—50° C. liegenden Schmelzpunkt. Die harten Sorten, z. B. das Carnaubawachs, das Wachs der Balanophoren, schmelzen erst bei höheren Temperaturen als das Bienenwachs. Die Lösungsmittel der Fette lösen sämtliche Arten von vegetabilischem Wachs auf. Von siedendem Alkohol werden sie alle in Lösung gebracht und fallen beim Erkalten zum grössten Theil aus der Lösung heraus. Alle Arten von Pflanzenwachs sind nahezu oder völlig geruch- und geschmacklos.

## V. Mikroskopische Charakteristik.

Keine Sorte von vegetabilischem Wachs bildet, mikroskopisch betrachtet, eine homogene Substanz; alle zeigen ein körniges bis strahliges Gefüge, indem ein dichtes Haufwerk von Körnchen oder überaus feinen Stäbchen oder Blättchen, seltener radial angeordnete, nur mit starken Vergrösserungen erkennbare Stengelchen diese Körper constituiren. Untersucht man die stäbchenförmigen Gebilde mit starken Vergrösserungen, so findet man auch an ihnen jenen Bau häufig vor, der die natürlichen Wachsstäbchen auszeichnet. Je deutlicher die Stäbchen ausgebildet sind, desto besser erkennt man an ihnen einen geschichteten, aus mehreren verschieden lichtbrechenden Substanzen bestehenden Bau. An den körnigen Formen ist von diesem Schichtenbau nichts mehr zu erkennen, wohl aber kann man deutlich an jedem einzelnen Blättchen optisch gut differenzirte Partien wahrnehmen.

Im Polarisationsmikroskop erscheinen die strahlig gebauten Arten des vegetabilischen Wachses ausgezeichnet doppeltbrechend; die körnigen und blätterig gefügten Arten zeigen die Doppelbrechung minder deutlich,

aber noch immer erkennbar. Die Doppelbrechung kann ihren Grund entweder darin haben, dass die Substanz des Waxes an sich anisotrop ist oder in Folge von Spannungsunterschieden das Phänomen der Doppelbrechung darbietet. Durch die Untersuchungen von Wiesner ist erwiesen, dass bei den geformten Wachsüberzügen die krystallinische Beschaffenheit der Substanz die Ursache der Doppelbrechung<sup>1)</sup> und dass gar kein Grund vorhanden ist, die geformten Wachsüberzüge, wie de Bary (l. c. p. 130) meinte, den organisirten Bildungen beizuzählen.

Zwischen der eigentlichen Substanz des vegetabilischen Waxes befinden sich fast immer kleine Luftbläschen, in den unreinen Sorten auch Gewebsbestandtheile der Stammpflanzen, namentlich Antheile des Hautgewebes (Oberhautzellen, Drüsen, Haare u. s. w.).

## VI. Die Arten des vegetabilischen Waxes.

### 1) Carnaubawachs.

Dieser seit einigen Decennien im europäischen Handel vorkommende, auch unter dem Namen Cereawachs bekannte Körper stammt von der Carnaubapalme, *Copernicia cerifera*, einer herrlichen Fächerpalme, welche nach Martius<sup>2)</sup> auf feuchtgründigem Boden der brasilianischen Provinzen Pernambuco, Rio grande und Ceará vorkommt. Der genannte Forscher giebt an, dass das Wachs dieser Palme von jungen Blättern herrühre. Nach Semler<sup>3)</sup> werden die jungen, an der Unterseite klar gelb gefärbten Blätter in jenem Entwicklungsstadium, in welchem sie sich fächerförmig ausbreiten, zur Wachsgewinnung genommen. Die von Wiesner bei der Pariser Ausstellung (1867) gesehenen, der Wachsgewinnung dienenden Carnaubablätter hatten eine Länge von etwa 4 m.

Das Wachs überzieht, wie Wiesner gefunden hat<sup>4)</sup>, sowohl die obere als untere Blattseite der genannten Palme in Form einer für das freie Auge völlig gleichartigen Decke. Auf der oberen Blattseite ist die Wachsschicht stärker entwickelt. Von dieser Blattseite löst sich das Wachs in Form dünner, bis 5 mm langer Schüppchen ab. An der Unterseite ist nicht nur die Wachsschicht weniger dick, sie liegt hier auch so dicht an, dass sie nur durch Abschaben gewonnen werden könnte. Die Wachsschüppchen zeigen sehr interessante Formverhältnisse, nämlich an der Unterseite einen sehr genauen Abdruck der Sculptur der Oberhaut.

1) Wiesner, Bot. Zeitung. 1876. p. 229.

2) Reise in Brasilien. II, p. 753.

3) Tropische Agricultur. 2. Aufl. I (1897), p. 733.

4) Bot. Zeitung. 1871. p. 769 ff.

Die Schüppchen lassen den Abdruck der Oberhaut und der Spaltöffnungszellen, besonders der letzteren, sehr gut erkennen und zeigen deutlich, dass alle der oberen Oberhaut des Carnaubapalmenblattes angehörigen Zellen an der Wachsausscheidung Antheil nehmen. Die Schüppchen setzen sich ganz und gar aus mikroskopischen, theils cylindrischen, theils prismatischen Stäbchen zusammen, die auf der Blattfläche senkrecht stehen.

Die Gewinnung des Carnaubawachses ist in Kurzem folgende. Die vorsichtig abgeschnittenen Blätter werden an Ort und Stelle getrocknet, indem sie in langen Reihen, mit der unteren Fläche nach aufwärts, auf den Boden gelegt werden. Nach 4—5 Tagen werden sie auf einen Haufen getragen und Blatt für Blatt mit einem Stocke so lange geklopft, bis sie vollständig wachsfrei geworden sind. Das abgefallene Wachs bildet ein grauweisses Pulver, das nun entweder über freiem Feuer zusammengeschmolzen oder mit wenig Wasser in einem eisernen Topfe gekocht wird. Nach einer anderen Methode werden die Blätter direct in heisses Wasser getaucht und das auf der Oberfläche sich abscheidende Wachs gesammelt<sup>1)</sup>. Im flüssigen Zustande wird nun das Wachs in thönerne Formen gegossen und daselbst zu Kuchen von beiläufig 2 kg erstarren gelassen. Das so gewonnene rohe Carnaubawachs kam früher in grossen Mengen nach England und dem übrigen Europa, wo es durch Umschmelzen gereinigt wurde. Jetzt wird es direct gereinigt aus Brasilien nach Europa verschickt und bildet einen nicht unerheblichen Handelsgegenstand. Die Jahresproduction wurde im Jahre 1876 auf mehr als 2 000 000 kg geschätzt, wovon 1 500 000 kg nach Europa exportirt wurden<sup>2)</sup>.

Das rohe Carnaubawachs ist schmutzig gelblichgrün, stellenweise bräunlich, und von kleinen Blasenräumen durchzogen. Dem freien Auge erscheint es bis auf die blasigen Stellen dicht; mit der Lupe erkennt man aber, dass es durch und durch von kleinen Luftbläschen durchsetzt wird. Es bildet Klumpen oder Kuchen, die an der Aussenfläche dunkler gefärbt und mit einem weisslichen Anfluge versehen sind, der aus krystallisirter Substanz besteht.

Diese Wachssorte ist hart, spröde, geschmacklos, im frischen Zustande etwas nach Cumarin riechend<sup>3)</sup>, später wird sie geruchlos. Im Mikroskop gesehen, zeigt sie viel deutlicher die Zusammensetzung aus Stäbchen als das gereinigte Wachs. Stellenweise hat sie ein radial-faseriges Gefüge. Im Polarisationsmikroskop erscheint sie viel deutlicher anisotrop als das gereinigte Carnaubawachs; an vielen Stellen treten die

1) Jahresber. d. Pharmacie. 1894. p. 137.

2) Muspratt, Techn. Chemie. 4. Aufl. p. 387.

3) Schaedler, l. c. p. 883.

prismatischen Farben mit grosser Schärfe hervor. Manche Partien dieser Wachssorte sind tief bräunlich gefärbt. Gewebsreste sind nicht selten darin, besonders Oberhautstücke. Erhitzt giebt das rohe Wachs eine grünlichbraune Schmelze, welche einen eben nicht unangenehmen Geruch ausstösst und in der zahlreiche braune Flöckchen herumschwimmen. Nach Wiesner<sup>1)</sup> haben diese Flöckchen eine körnige Textur, tief braune Farbe und schmelzen erst bei viel höherer Temperatur als das Wachs; in Alkohol sind sie nur schwer löslich.

Das reine Carnaubawachs hat eine blass grünlichgelbe Farbe, ein dichtes Gefüge, ist hart, spröde und geruch- und geschmacklos. Luftbläschen sind darin nur mikroskopisch nachweisbar. Gewebsreste wurden von Wiesner darin nicht aufgefunden. Es bildet beim Erhitzen eine klare, schwach aromatisch riechende Schmelze.

Die Dichte des Carnaubawachses beträgt bei 15° C. nach Story-Maskelyne<sup>2)</sup> 0,999. Der Schmelzpunkt wird verschieden angegeben. Nach Story-Maskelyne schmilzt dieses Wachs bei 84° C., nach anderen Beobachtern bei 97° C.<sup>3)</sup> Nach Wiesner<sup>4)</sup> beträgt der Schmelzpunkt des ungereinigten Wachses 84,4° C., Erstarrungspunkt: 80,9° C.; des gereinigten Wachses: 83,6° C., Erstarrungspunkt: 81° C. — Verseifungszahl: 93,4 (Becker); Säurezahl: 4 (Hübl); Aetherzahl: 75 (Hübl); Jodzahl: 13,5 (Lewkowitsch). In kaltem Alkohol ist das Carnaubawachs nur wenig löslich; in siedendem Alkohol und Aether löst es sich vollständig. Die concentrirten Lösungen erstarren beim Erkalten unter Ausscheidung einer weissen, krystallisirbaren, bei 105° C. schmelzenden Masse (Schaedler).

Nach Lewy<sup>5)</sup> enthält das gereinigte Wachs 80,33 Proc. Kohlenstoff, 13,07 Proc. Wasserstoff und 6,60 Proc. Sauerstoff. Es besteht vornehmlich aus Cerotinsäure-Myricyläther, etwas freier Cerotinsäure und Myricylalkohol, welcher dem Wachs durch kalten Alkohol entzogen werden kann<sup>6)</sup>. Ausser den genannten Körpern wurden von Stürcke<sup>7)</sup> im Carnaubawachs noch gefunden: ein bei 59° C. schmelzender Kohlenwasserstoff, ein Alkohol  $C_{26}H_{53} \cdot CH_2OH$ , ein zweisäuriger Alkohol

$C_{23}H_{46} \begin{matrix} / CH_2OH \\ \cdot \\ \backslash CH_2OH \end{matrix}$ , eine Säure  $C_{23}H_{27} \cdot COOH$  (isomer der Lignocerinsäure),

1) Rohstoffe. 4. Aufl. p. 226.

2) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. 1869. p. 44.

3) Fortsetzung zu Gmelin's Handbuch der Chemie. VII (2), p. 2133.

4) Rohstoffe. 4. Aufl. p. 226.

5) Ann. de Chim. et de Phys. XIII, p. 449.

6) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 623.

7) Liebig's Annalen. CCXXIII, p. 283.

eine Oxysäure  $C_{19}H_{35}$   $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , resp. ihr Lacton. Nach Story-Maske-

lyne beträgt die Aschenmenge dieses Wachses 0,44 Proc. Das von Wiesner untersuchte ungereinigte Wachs gab 0,83, das gereinigte nur 0,51 Proc. Asche. Die von Maskelyne untersuchte Asche enthielt hauptsächlich Kieselsäure, Eisenoxyd und Kochsalz.

Nach Brande<sup>1)</sup> färbt sich das Wachs durch halbstündiges Kochen mit Kalilauge röthlich; es lässt sich mit alkoholischer Kalilauge schwer und nur theilweise verseifen. Werden 5 Proc. Carnaubawachs mit Stearinsäure, Ceresin oder Paraffin gemischt, so erhöht sich dadurch der Schmelzpunkt der genannten Substanzen bedeutend; auch werden die Mischungen glänzender und fester<sup>2)</sup>. — Nach Lewy<sup>3)</sup> giebt Carnaubawachs bei der trockenen Destillation ein paraffinartiges Product mit einem Gehalt von 85,24 Proc. Kohlenstoff und 44,93 Proc. Wasserstoff.

Das Carnaubawachs wird in Brasilien zur Kerzenbereitung, in der europäischen Industrie zur Herstellung von Wachsfirnissen und anderweitig als Substitut des Bienenwachses, ferner zum Glänzendmachen des Sohlleders (Schuhmacherwachs) in Anwendung gebracht. Nach Gintl<sup>4)</sup> ist Carnaubawachs als mässiger Zusatz ein vorzüglicher Rohstoff für die Siegellackfabrication.

## 2) Palmwachs.

Das Palmwachs wird von den gefällten Bäumen der auf den Anden Südamerikas (Columbia, Ecuador, Neugranada) in einer Höhe von 2000 bis 3000 m vorkommenden Wachspalme, *Ceroxylon andicola* welche es in Form von Krusten überdeckt, abgeschabt, durch Zusammenschmelzen über freiem Feuer in eine compacte Masse verwandelt und durch Umschmelzen gereinigt. Auch durch Auskochen der Rinde mit Wasser soll es erhalten werden. Die Wachskrusten haben eine Dicke bis zu 6 mm. Jeder Baum giebt nach Purdie etwa 42,5 kg Wachs<sup>5)</sup>.

Im Handel erscheint dieses Wachs entweder in unförmlichen Klumpen oder in Form von Kugeln (Cera di palma). — Es stimmt in Härte und Sprödigkeit mit dem Carnaubawachs überein und hat muscheligen Bruch. Das rohe und gereinigte Wachs hat ein specifisches Gewicht bei 45° C.

1) Gilbert's Annalen. XLIV, p. 287.

2) Valenta, Zeitschr. f. analyt. Chemie. XXIII, p. 257.

3) l. c. V, p. 395.

4) Offic. österr. Ausstell.-Bericht 1873. Gp. 3. Sect. 7. Wien 1874. p. 45.

5) Seemann, Die Palmen. p. 97. — Nach Moritz (Reise nach Cumana. Bot. Zeitung. 1844. p. 433) hat es den Anschein, als würde auch von der Unterseite der Blätter von *Ceroxylon andicola* Wachs zu gewinnen sein.

von 0,992—0,995 (Schaedler), wird durch die Handwärme weich, schmilzt aber erst bei 102—105° C. Es ist ein Gemenge von Harz und wachsartigen Körpern, welche sich aus der heissen alkoholischen Lösung als weisse, etwas krystallinische Gallerte ausscheiden und durch wiederholtes Waschen und Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol vom Harz gereinigt werden können. Dieses reine Wachs ist weissgelb, dem Bienenwachs ähnlich und schmilzt bei 72° C. zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit<sup>1)</sup>. Unter den wachsartigen Körpern dieses Wachses kommen Cerin und Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther) vor<sup>2)</sup>.

Das Palmwachs wird in den Heimathländern, nach Seemann mit Talg gemengt, zur Kerzenbereitung, bei uns wie Carnaubawachs verwendet, kommt aber, wie es scheint, nur selten im europäischen Handel vor. Die Handelsproducte, welche Wiesner unter dem Namen Palmwachs zu Augen kamen, waren durchweg Carnaubawachs.

### 3) Myricawachs.

Dieses von den Früchten mehrerer *Myrica*-Arten gewonnene Pflanzenwachs führt im Handel auch den Namen Myrtle- oder Myrthenwachs.

Das Myricawachs wird in Nordamerika aus *Myrica cerifera* und *M. carolinensis*, in Südamerika, namentlich Neugranada und Venezuela, aus *M. arguta* und *M. caracasana*<sup>3)</sup>, in Südafrika (Cap) aus *M. quercifolia*, *M. cordifolia*, *M. laciniata* und *M. serrata* und in Abessinien aus *M. aethiopica* dargestellt<sup>4)</sup>.

Die harte braune Schale der höchstens erbsengrossen Myricafrucht ist mit einer beiläufig 0,1—0,3 mm dicken schneeweissen Wachskruste überzogen, welche von braunen oder schwarzen Pünktchen, nämlich von drüsenförmigen Anhängen der Fruchthaut durchsetzt wird. Diese Gebilde gehen, wenigstens theilweise, in das künstlich dargestellte Wachs über, fehlen weder in der capensischen noch in der amerikanischen Handelswaare. — Im Mikroskop erscheinen die erwähnten drüsenförmigen Anhänge undurchsichtig, sie werden erst durch länger andauerndes Kochen in Kalilauge durchscheinend und lassen dann den inneren Bau erkennen. Ihre Gestalt ist entweder tonnenförmig, an der freien Fläche halbkugelförmig abgegrenzt, oder kugelförmig, mit ganz kurzer Basis

1) Schaedler, l. c. p. 886. — Bonastre, Journ. de Pharm. XIV, p. 349. — Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. XXIX, p. 333.

2) Schaedler, l. c. p. 886.

3) *M. caracasana* soll nur eine Varietät von *M. arguta* sein, s. Ernst, Die Producte Venezuelas. Bremen 1874. p. 57.

4) S. Thunberg, Reisen. I, p. 453, und Fl. Cap. p. 459. — Böhmer, l. c. I, p. 678. — Rafinisque, Flora of the State of Louisiana. p. 416. — Pappe, l. c. — Schaedler, l. c. p. 878.

der Fruchthaut aufsitzend. Sie erreichen eine Höhe von etwa 0,5 mm und einen Durchmesser von 0,3—0,5 mm. Die Drüsen sind Ausstülpungen der äusseren Fruchthaut, von einer kleinzelligen Epidermis umkleidet, deren Elemente die Gestalt

kurzer, zur Oberfläche senkrecht stehender Prismen mit leicht gewölbter Aussenfläche haben. Bei *Myrica cerifera* sind die Epidermiszellen eines oberen, kurzen Segmentes der Drüsen dünnwandig, in den übrigen Theilen dickwandig, bei *M. caracasana* durchweg dünnwandig. Bei beiden Arten entwickeln sich einzelne Epidermiszellen, ob dick- oder dünnwandig, zu ziemlich langen, in einer Spitze endigenden, steifen, dickwandigen Haaren,

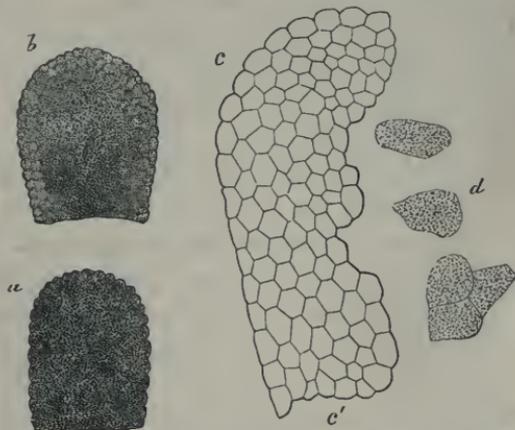


Fig. 90. *a b.* Vergr. 150. *a* Drüsen der Fruchthaut von *Myrica cordifolia*, beim Liegen des Objectes in Wasser, *b* nach kurzer Einwirkung von Kalilauge. — *c.* Vergr. 400. Bruchstücke einer Drüse nach längerem Kochen mit Kalilauge. *c'* Zellen des Hüllgewebes. *d* bräunliche Zellen der inneren Partie der Drüsen.

deren Lumen gleich den das Innere der Drüsen erfüllenden Parenchymzellen einen braun gefärbten, in kochenden Alkalien und heissem Alkohol schwer löslichen Inhalt führen. Diese Fruchthautdrüsen enthalten in ihrem Innern nicht selten Gefässbündel, sind daher als sog. Emergenzen aufzufassen<sup>1)</sup>. An den Drüsen ist die Wachsschicht stärker entwickelt als an der übrigen, stets dickwandigen Epidermis der Fruchthaut, mitunter erreicht sie hier eine solche Dicke, dass nur die Spitzen

der borstenförmigen Haare hervorragen. — Die Wachsschicht bildet keine zusammenhängende Kruste, sondern lässt sich nur in Form eines Pulvers von den Steinschalen ablösen. — Die natürliche

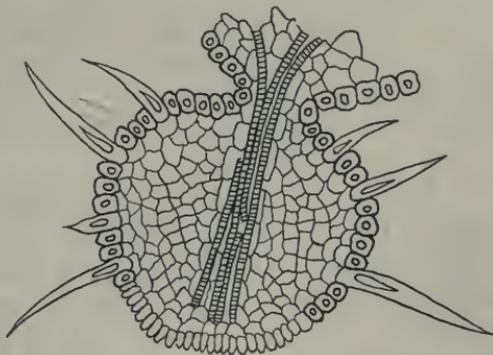


Fig. 91. Vergr. 450. Drüsen der Fruchthaut von *Myrica cerifera* nach Behandlung mit kochender Kalilauge.

Die Wachsschicht bildet keine zusammenhängende Kruste, sondern lässt sich nur in Form eines Pulvers von den Steinschalen ablösen. — Die natürliche

1) de Bary, Bot. Zeitung. 1874. p. 165.

Wachsschicht der Beeren vom Cap besteht aus einem Haufwerk von Körnchen, Nadeln und Blättchen, welche im Polarisationsmikroskop doppeltbrechend erscheinen.

Die Gewinnung des Waxes ist allerorts eine sehr einfache. Die Beeren werden in Wasser gekocht, sinken unter, das Wachs schmilzt an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer fettigen Masse zusammen, welche abgeschöpft, in flache Schüsseln gegossen und durch mehrmaliges Umschmelzen gereinigt wird.

Ein Strauch giebt 10—15 kg Beeren, die 14—25 Proc. Wachs liefern.

Die Farbe des Myricawaxes ist stets grünlich. Einige von Wiesner untersuchte nordamerikanische Sorten haben eine lebhaft apfelgrüne Farbe. Nach mehrjährigem Liegen an der Luft und am Lichte haben die äusseren Partien dieser Sorten an lebhaftem Grün eingebüsst, werden graugelblich, aber schon einige Millimeter unter der Oberfläche bleibt ihre Färbung unverändert. Nach John<sup>1)</sup> soll die grüne Farbe des Myricawaxes von Chlorophyll herrühren. Nach Wiesner's Untersuchungen scheint dies auch thatsächlich der Fall zu sein. Wenn man lebhaft grünes Myricawachs rasch in warmem Alkohol löst, die erkaltete Lösung von dem ausgeschiedenen Wachs abfiltrirt und durch die grüne Flüssigkeit einen Lichtkegel durchleitet, so erscheint dieser deutlich röthlich gefärbt<sup>2)</sup>. Die grüne Lösung des Myricawaxes fluorescirt mithin in der Farbe einer Chlorophylllösung, und zwar wahrscheinlich mit derselben Intensität, indem eine in der Farbensättigung mit der grünen Wachslösung übereinstimmende Chlorophyllsolution anscheinend gleich stark roth gefärbte Lichtkegel durchlässt. Das Chlorophyll, wenn solches wirklich im Myricawachs enthalten sein sollte, dürfte aus dem Parenchym der Fruchthaut, das selbst zur Zeit der völligen Reife der Beeren (von *Myrica cordifolia*) noch viel unverändertes Blattgrün führt, in das Wachs gelangen.

Aeltere Klumpen des Myricawaxes sind mit einem dünnen, aber dichten Ueberzuge von weisslicher bis bräunlicher Farbe überkleidet. Frische Bruchflächen des Waxes werden an der Luft alsbald von einem weissen, nicht zusammenhängenden, wie es scheint krystallinischen Hauche überdeckt. Die Härte dieses Waxes ist grösser als die des Bienenwaxes, geringer als die des Palm- und Carnaubawaxes. In der Tenacität kommt es dem Bienenwachs nahe. Es ist geschmacklos, von schwach balsamischem Geruche, aber dabei für die Hottentotten so anziehend, dass sie das Wachs wie Käse essen<sup>3)</sup>. Erwärmt bildet es eine

1) Chem. Schriften. IV, p. 38.

2) Wiesner, Rohstoffe. 1. Aufl. p. 229.

3) Schaedler, l. c. p. 378.

klare, mit zahllosen kleinen bräunlichen Pünktchen vermischte Schmelze von rosmarinähnlichem Geruche. Die Pünktchen sind entweder völlig wohlerhaltene Drüsen oder, und zwar häufiger, Fragmente derselben. Die Morphologie der Drüsen könnte wohl Anhaltspunkte zur Feststellung der *Myrica*-Species, von welcher das Wachs abstammt, liefern. Beim Umschmelzen fallen die braunen Körperchen nieder. Durch wiederholtes Umschmelzen gelingt es, das Myricawachs von diesen Beimengungen völlig zu befreien. Wiesner hat allerdings kein Myricawachs zur Hand bekommen, welches nicht wenigstens Spuren dieser Drüsen enthalten hätte.

Dichte und Schmelzpunkt des Myricawaxes werden verschieden angegeben. Der Grund hierfür mag wohl in der verschiedenen Abstammung, vielleicht auch in der Bereitungsweise liegen. Die Dichte ist bei 15° C. nach John gleich 1, nach Moore<sup>1)</sup> 1,005, nach Bostock<sup>2)</sup> 1,015. Nach John schmilzt das Wachs bei 42,5° C., nach Bostock bei 43° C., nach Moore bei 47—49° C. Erstarrungspunkt des Waxes: 39,5—43° C. Schmelzpunkt der Fettsäuren: 47,5° C., Erstarrungspunkt: 46° C. (Allen). — Säurezahl: 3, Verseifungszahl: 205,7—211,5 (Benedikt und Ulzer), Jodzahl: 10,7 (Mills).

Das Myricawachs enthält viel Palmitinsäure, wenig Myristinsäure und Stearinsäure, zum Theil frei, zum Theil an Glycerin gebunden<sup>3)</sup>. Die Aschenmenge beträgt 0,17—0,20 Proc.

In kaltem Alkohol und Aether löst es sich nur wenig; in 20 Theilen heissen Alkohols ist es mit Zurücklassung von Palmitin löslich; beim Erkalten scheiden sich aber  $\frac{4}{5}$  wieder aus. 4 Theile kochenden Aethers lösen 1 Theil Wachs. Kaltes Terpentinöl erweicht das Wachs nur, in heissem Terpentinöl lösen sich bei 6 Proc.; fette Oele lösen es leichter<sup>4)</sup>. Mit Alkalien ist es leicht verseifbar<sup>5)</sup>.

Das Myricawachs wird wie Bienenwachs verwendet. Da es jedoch eine geringere Dehnsamkeit und Knetbarkeit als dieses besitzt, steht es für plastische Arbeiten gegen das echte Wachs zurück. Es wird auch mit diesem gemengt verarbeitet. In Amerika dient es mit Vorliebe zur Anfertigung von Kerzen, da diese nach dem Auslöschen einen angenehmen Geruch verbreiten (Schaedler, l. c.).

1) Silliman Amer. Journ. (2), p. 33. — Chem. Centralblatt. 4862.

2) Nichols, Journ. of nat. Philos. 4.

3) Moore, Chem. Centralblatt. 4862. p. 779.

4) Schaedler, l. c. p. 878.

5) Cadet, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV, p. 140.

## 4) Japanesisches Wachs.

Dieses Wachs wird aus den Samen mehrerer *Rhus*-Arten, in Japan und China einheimischer, daselbst auch cultivirter Bäume, gewonnen. Die wichtigsten wachsliefernden Arten sind: *Rhus succedanea* (Wachsumbaum, Wachssumach), *Rh. vernicifera* (Firnissumach), *Rh. silvestris* (Waldsumach). Das Wachs tritt in den Zellen des Samengewebes, und zwar in den Cotyledonen, genau in derselben Form wie die Pflanzenfette auf und wird deshalb wie diese durch Auspressen und Auskochen erhalten. Nach dem ältesten, in Japan noch heute mitunter gebräuchlichen Verfahren werden die Früchte gestossen, gekocht und gepresst. Nach einer neueren Darstellungsmethode werden die Früchte von den Steinkernen befreit, zwischen Mühlsteinen zermalm, in grossen Kesseln mit Wasser gekocht und das Wachs abgeschöpft, welches behufs Reinigung mehrmals umgeschmolzen wird, bis es klar geworden; sodann wird es in Tafeln gegossen<sup>1)</sup>. Oder es werden die im Herbst geernteten Früchte von den Zweigen abgedroschen, durch 14 Tage getrocknet, schwach geröstet, zwischen Mühlsteinen zermahlen, dann in grobleinenen Säcken auf einem Roste über einem Wasserkessel gedämpft und nun erst ausgepresst<sup>2)</sup>. In neuester Zeit wird auch vielfach das Wachs mit Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahirt<sup>3)</sup>. Das gepresste Wachs wird an der Sonne gebleicht und je nach dem Grade des Bleichens verschiedene Sorten: Primawachs, Secundawachs, Rohwachs erhalten. Um die Pressrückstände vollständig auszunutzen, wird denselben nicht selten ein Zusatz von 10 Proc. des Oels von *Perilla ocimoides* L., einer Labiate, gegeben. Dieses Perillaöl führt in Japan den Namen Ye Goma oder Se-no-abura. Durch diesen Zusatz wird die Consistenz des Productes beeinflusst, und dies ist der Grund, dass sich im Handel härtere und weichere Sorten vorfinden<sup>4)</sup>. Die Samen geben etwa 25 Proc. Wachs.

Das japanesische Wachs kommt in Form von centnerschweren Blöcken, in neuerer Zeit auch in Gestalt kleiner, etwa 10 cm im Durchmesser haltender Scheiben, die durch Eingiessen des flüssigen Wachses in Thonschalen hergestellt werden, oder in ebenso grossen Quadrattafeln in den Handel. Es hat im rohen Zustande (Rohwachs) eine etwas blaugrüne, im gebleichten eine blassgelbliche Farbe. Beim längeren Liegen wird es aussen intensiver gelb bis bräunlich gefärbt und überzieht sich

1) Schaedler, l. c. p. 871.

2) Wittstein's Vierteljahrsschrift. XIV, p. 299. — Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. II, p. 550.

3) Schaedler, l. c. p. 872.

4) Schaedler, l. c. p. 872.

alsbald mit einem schneeweissen Anfluge. Das Aussehen der Masse ist wachsartig. Auch theilt diese Substanz mit dem Bienenwachs die Härte und die Eigenschaft, sich schon in der Hand kneten zu lassen. Es bricht eben oder grossmuschelrig. Die frische Bruchfläche ist glanzlos, die Schnittfläche hingegen wachsartig glänzend.

Die Innenmasse des Waxes besteht, mikroskopisch betrachtet, aus kleinen, verschieden lichtbrechenden Körnchen und grösseren Körnchen oder Blättchen, die aus mehreren verschieden lichtbrechenden Partien bestehen. Im Polarisationsmikroskop zeigt diese Masse Doppelbrechung. Zwischen dem Haufwerk von Körnchen und Blättchen erkennt man einzelne kleine, nadelförmige Krystalle, wahrscheinlich von Palmitinsäure. — Die peripherische, gelbe Substanz besteht aus überaus kleinen, dicht neben einander liegenden Körnchen, enthält etwas mehr Krystalle als die Innenmasse, unterscheidet sich aber sonst von dieser nicht weiter. — Der weisse Beschlag ist reich an stäbchenförmigen und breiten prismatischen Krystallen. Erstere sind nicht selten gebogen, letztere fast stets stark corrodirt.

Das japanesische Wachs hat etwas harzigen, talgartigen, ranzigen Geruch und Geschmack. Das specifische Gewicht des Rohwaxes ist nach Schaedler =  $1-1,006$ , das des gebleichten Waxes bei  $15^{\circ}$  C. =  $0,970-0,980$ . Die Angaben über den Schmelzpunkt variiren sehr. Nach H. Müller schmilzt es bei  $42^{\circ}$  C., nach Oppermann<sup>1)</sup> bei 48 bis  $50^{\circ}$  C. Schaedler<sup>2)</sup> giebt den Schmelzpunkt an:  $53,5-54,5^{\circ}$  C., Erstarrungspunkt:  $40,5-41^{\circ}$  C. Beim Erstarren erwärmt sich das Wachs auf  $45,5-46^{\circ}$  C.  $40-42^{\circ}$  C. unter seinem Schmelzpunkt wird das Wachs bereits durchsichtig; auf dieser Eigenthümlichkeit sowie auf der einzelner Fette (das Japanwachs gehört, wie die chemische Untersuchung ergeben hat, zu den Fetten), bei längerer Aufbewahrung einen höheren Schmelzpunkt anzunehmen, beruhen wohl die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt. Wird das Wachs kurze Zeit nach dem Erstarren wieder geschmolzen, so schmilzt es schon bei  $42^{\circ}$  C., und erst nach längerem Liegen tritt der gewöhnliche Schmelzpunkt von  $53,5^{\circ}$  C. ein (Schaedler, l. c. p. 873). Schmelzpunkt der Fettsäuren:  $56-57^{\circ}$  C., Erstarrungspunkt:  $53-56,5^{\circ}$  C. (Allen). Verseifungszahl: 222 (Valenta); Säurezahl: 20, Aetherzahl: 200 (Hübl); Jodzahl: 4,2 (Hübl).

Das japanesische Wachs besteht der Hauptmasse nach aus Palmitin und freier Palmitinsäure, enthält auch kleinere Mengen von Stearin und Arachin<sup>3)</sup>. Im unverfälschten Zustande sind nur Spuren von Wasser vorhanden; das Wachs giebt  $0,01-0,08$  Proc. Asche.

1) Ann. de Chim. et de Phys. XLIX, p. 242.

2) l. c. p. 873.

3) Benedikt und Ulzer, l. c. p. 539.

Japanwachs ist in kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol leicht löslich; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, körnig krystallinischen Masse. Aether, Benzin und Petroleumäther lösen es leicht. Die heiss ätherische Lösung setzt beim Erkalten Flocken ab (Schaedler, l. c. p. 874). Das Wachs ist sehr leicht verseifbar.

Es wird mit Unschlitt und Wasser, von welchem es bis 30 Proc. durch Einschmelzen aufnimmt, verfälscht (Wimmel). Auch Stärke wird als Verfälschungsmittel dem japanesischen Wachs zugesetzt. Ch. La Wall fand in einzelnen untersuchten Proben 20—25 Proc. Stärke<sup>1)</sup>. Das verfälschte Wachs hat ein höheres specifisches Gewicht und besitzt auch nicht das feinstrahlige Netzwerk, welches die Oberfläche echter Waare charakterisirt.

Das japanesische Wachs bildet unter allen Sorten von Pflanzenwachs den wichtigsten Handelsartikel. Von Japan und Singapore kommen grosse Mengen dieses Körpers in den Handel. Die Waare von Japan wird hauptsächlich auf den Inseln Hiogo, Hizen, Simabara, Chutugo, Chekusin und in der Provinz Kinas gewonnen und kommt theils direct von Nagasaki und Osaka, theils über Shanghai und Hongkong nach Europa. Auch das auf Formosa aus *Rhus succedanea* dargestellte vegetabilische Wachs gelangt auf demselben Wege zu uns. Die indische Waare wird von Singapore nach Europa gebracht. Die Ausfuhr aus Japan erreichte 1880—1891 durchschnittlich im Jahre die Höhe von 187 000 kg im Werthe von 160 820 Mark<sup>2)</sup>. Der bedeutendste europäische Handelsplatz für diese wichtige Waare ist London<sup>3)</sup>.

Das japanesische Wachs wird in den Heimathländern als Surrogat des thierischen Talges und des Bienenwachses zur Kerzenfabrication, aber auch zur Erzeugung von Glanz auf Holzdreharbeiten verwendet. In Europa dient es denselben Zwecken, und zwar vorzugsweise zur Erzeugung der Wachsstreichhölzer. Sonst wird es dem Bienenwachs zugesetzt in der Fabrication der Wachskerzen. Es kommt etwa halb so hoch zu stehen als Bienenwachs.

### 5) Vegetabilisches Wachs von *Ficus ceriflua*.

Die genannte Pflanze kommt auf West- und Mitteljava, Sumatra und Ceylon vor und liefert nach Junghuhn<sup>4)</sup> einen der fetten Milch ähnlichen Milchsaff. Ueber freiem Feuer eingedickt, dann mit Wasser

1) Amer. Journ. of Pharm. Vol. LXIX (1897), Nr. 4.

2) Semler, l. c. p. 549.

3) Fachmännische Berichte über die österr. Expedition nach Ostasien. 1874. p. 387 und Anhang p. 215.

4) Java. Deutsch von Hasskarl, I, p. 318.

behandelt, verwandelt sich letzterer in ein festes, graues Wachs, welches durch Bleichen rein weiss wird. Das javanische Pflanzenwachs (Cire de figuier, Fig wax) ist im Heimathlande Handelsgegenstand; eine technische Verwendung hat es bisher in Europa nicht gefunden. Das auf Sumatra und Ceylon gewonnene Wachs, Getah Lahoe genannt, stammt nach Blume von demselben Baume ab.

Das javanische Pflanzenwachs ist grau oder röthlichbraun, innen fast rosenroth, sehr bröcklig und leicht zerreiblich, härter und spröder als Bienenwachs. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 45° C. 0,963. Nach Bleekrode<sup>1)</sup> wird es bei 50° C. syrupartig und schmilzt bei 61° C. Nach Schaedler<sup>2)</sup> wird es schon bei 45° C. weich und schmilzt bei 56—57° C. Beim Erstarren wird es wachsartig. Bei 75° C. wird es dünnflüssig. In kaltem Alkohol lösen sich bloss 10 Proc. einer klebrigen, harzigen Substanz. In Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, hingegen in Aether, Petroleumäther und Terpentinöl löslich<sup>3)</sup>. Nach Bleekrode wird es von siedendem Alkohol vollkommen gelöst. Kochende Kalilauge entfärbt dieses Wachs, bringt es jedoch nicht in Lösung. Bei der trockenen Destillation liefert es Krystalle, die bei 37,5° C. schmelzen.

Auf Java und Sumatra wird dieses Wachs so wie Bienenwachs als Kerzenmaterial verwendet.

### 6) Kuhbaumwachs.

Aus dem Stamme und den Aesten von *Brosimum galactodendron* (amerikanischer Milch- oder Kuhbaum) wird durch Einschnitte ein Milchsaft gewonnen, welcher in Farbe und Geschmack der Kuhmilch gleicht, sich von letzterer aber dadurch unterscheidet, dass er consistenter ist und durch Säuren nicht gerinnt, sondern selbst etwas sauer ist<sup>4)</sup>. Der Baum wächst auf den Gebirgen Südamerikas, besonders charakteristisch für Venezuela. Durch Kochen wird aus dem Milchsaft ein gelblichweisser, harzig wachsartiger Stoff, das Kuhbaumwachs (Cow tree wax)<sup>5)</sup>, abgeschieden. Das Wachs ist etwas durchscheinend, lässt sich kneten, schmilzt bei 50—52° C., ist zum Theil verseifbar und hat von allen pflanzlichen Wachsarten äusserlich die meiste Aehnlichkeit mit dem Bienenwachs. Es liefert sehr gute, mit heller Flamme brennende Kerzen (Schaedler).

1) Neues Jahrbuch der Pharmacie. VII, p. 182.

2) l. c. p. 876.

3) Kaiser, Chem. Centralblatt. 1856. p. 477.

4) Engler in Engler-Prantl, Nat. Pflanzenfamilien. III. 4, p. 88.

5) Schaedler, l. c. p. 877.

## 7) Ocubawachs.

Ueber die Abstammung dieses Pflanzenwachses ist man noch nicht im Klaren. Nach Peckolt in Cantagallo<sup>1)</sup> wird dieser Körper aus der Frucht eines ihm nicht näher bekannten, am Amazonasstrom wachsenden Baumes, wahrscheinlich einer *Myristica*-Art, gewonnen. Ad. Brogniart lässt es unentschieden, ob *Myristica Ocuba*, *M. sebifera* oder *M. officinalis* dieses Pflanzenwachs liefert. Da aber die Früchte der beiden letztgenannten Pflanzen Fette geben, welche mit dem Ocubawachs nicht zu verwechseln sind, so hat die Herleitung von *M. Ocuba* die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Nach Peckolt werden die zerkleinerten Früchte mit Wasser durchgekocht, wobei sich das Wachs an der Oberfläche ansammelt und nach dem Erkalten abgehoben wird. Die Früchte liefern bei 18 Proc. Wachs.

Dieses Pflanzenwachs ist gelblichweiss, weicher als Bienenwachs, hat ein spezifisches Gewicht von 0,920 bei 15° C., schmilzt bei 36,5° C.<sup>2)</sup>, nach Schaedler<sup>3)</sup> bei 39—40° C., ist in kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether vollständig löslich. Es ist ein Gemisch von Wachs, Fett und Harz (Schaedler).

Das Ocubawachs bildet in Brasilien, besonders in der Provinz Pará, einen Handelsgegenstand und wird im Gemenge mit anderen Materialien zur Kerzenfabrication verwendet.

## 8) Balanophorenwachs.

Alle *Balanophora*-Arten, unter diesen insbesondere *Balanophora elongata* auf Java und *Langsdorffia hypogaea* in Südamerika, sind ausgezeichnet durch den reichen Gehalt an Wachs, welches die Parenchymzellen der Stämme (Knollen) in so bedeutender Menge erfüllt, dass die Pflanzen, angezündet, mit leuchtender Flamme brennen. In Südamerika (Neugranada) werden die ganzen Pflanzen von *Langsdorffia* als sog. »Siejas« auf den Märkten verkauft und an Festtagen als Kerzen verbrannt<sup>4)</sup>. Auf Java werden die Knollen von *Balanophora elongata* zu Brei gestossen, daraus eine Art »Pasta« gemacht und damit dünne Bambusstäbchen bestrichen, welche getrocknet als Kerzen dienen<sup>5)</sup>. Durch Auskochen der Pflanzen wird das Balanophorenwachs, Cire de Balanophore, Balanophor wax, erhalten. Dasselbe stellt

1) Zeitschr. des allg. österr. Apothekervereins. 1865. p. 434.

2) S. Gerhardt, Org. Chem. II, p. 1055.

3) l. c. p. 875.

4) Engler in Engler-Prantl, l. c. III, 4, p. 263.

5) Engler, l. c. p. 261.

eine graugelbliche Masse dar. Das mit Aether extrahirte Wachs hat Färbung und Consistenz des gewöhnlichen Bienenwachses. Es ist in Alkohol wenig, in Aether sehr leicht löslich, schmilzt bei etwa  $400^{\circ}$  C. (Schaedler) und hat bei  $15^{\circ}$  C. ein specifisches Gewicht von 0,995 (Schaedler). Das Wachs hat die Eigenthümlichkeit, sich in kalter Schwefelsäure zu lösen und durch Wasser aus dieser Lösung gefällt zu werden (Schaedler).

Dieses Wachs (harzartiges Wachs) ist theilweise ein Glycerid; es kommt im europäischen Handel nicht vor<sup>1)</sup>.

---

1) Schaedler, l. c. p. 384.

## Zehnter Abschnitt.

### Campher<sup>1)</sup>.

Der allgemein bekannte gewöhnliche Campher, nach seiner Abstammung Laurineencampher, nach seiner Provenienz chinesischer oder japanischer (Formosa-) Campher genannt, ist das Stearopten aus dem ätherischen Oel des Campherbaumes, *Cinnamomum Camphora* Nees et Eberm. (*Camphora officinarum* E. G. Nees, *Laurus Camphora* L.), eines ansehnlichen, ein hohes Alter erreichenden Baumes aus der Familie der Lauraceen.

Seine Heimath ist China (besonders die Küstenprovinzen von Shanghai bis Amoy), Japan (besonders die südlichen Inseln Kiusiu und Sikoku und einzelne Gegenden der Hauptinsel [Nipon] bis zum 35. Grade, selbst bis zum 36. Grade n. Br.), dann ganz besonders auch die Insel Formosa, wo der Baum im gebirgigen östlichen Theile wälderbildend vorkommt<sup>2)</sup>.

In neuerer Zeit ist der Campherbaum auch auf Ceylon und in einigen Gegenden des indischen Festlandes, auf Madagascar und in den südlichen Vereinigten Staaten Nordamerikas eingebürgert. In Florida sollen Anbauversuche sehr günstig ausgefallen sein.

Einzelne Campherbäume, als Zierpflanzen, gedeihen auch sonst in klimatisch entsprechenden Lagen, z. B. in Italien (Neapel, auf der Riviera im Garten der Villa Pallavicini bei Genua, in Pisa, am Lago maggiore u. s. w.) sehr gut<sup>3)</sup>.

1) Neu bearbeitet von Dr. A. E. v. Vogl, Professor der Pharmakognosie und Pharmakologie an der Wiener Universität.

2) Vgl. auch E. Grasmann, Ueber den Campherbaum. Pharm. Centralhalle. 1896, aus Mitth. der D. Gesellsch. f. Natur- und Völkerk. Ostasiens. 1895.

3) Das gegen den Angriff von Insecten vollkommen geschützte, fein gemaserte, etwas röthliche Holz des Campherbaumes ist sehr geschätzt zur Herstellung von Kisten zur Aufbewahrung verschiedener Objecte. Wird auch zu Fourniren empfohlen. Pharm. Z. 1896. p. 57.

Alle Theile des Baumes enthalten in besonderen Secretzellen ein ätherisches Oel, aus welchem zum Theil schon in der lebenden Pflanze der Campher in krystallinischem Zustande sich ausscheidet. In Spalten des Stammes des Campherbaumes sollen sich Ablagerungen von reinem Campher finden (Flückiger).

Camphergewinnung im Grossen, für den Handel, findet auf der Insel Formosa, in Japan und in neuerer Zeit in zunehmendem Umfange in China selbst statt.

Zu seiner Gewinnung wird der Baum gefällt, Stamm und Aeste werden klein zerhackt und in sehr primitiv eingerichteten Vorrichtungen den Dämpfen des siedenden Wassers ausgesetzt, mit welchen der Campher, gemischt mit den flüssigen Antheilen des ätherischen Oels, sich verflüchtigt und in Vorlagen, welche in rohester Art aus im Innern mit Reisstroh ausgelegten thönernen Töpfen oder aus einem hölzernen Helme bestehen, oder aber mit Hilfe von durch Wasser gespeisten Kühlapparaten sich verdichtet und in Krystallen ausscheidet. Eine Beschreibung des von Chinesen auf Formosa verwendeten Apparates mit Abbildung findet sich in *Pharmac. Zeit.* 1896. p. 56 (aus *Chem. and Druggist*). In Japan baut man (Gildemeister und Hoffmann, *Die ätherischen Oele.* p. 481 ff., mit Abbildung) aus Steinen in primitivster Art einen ca. 4 m hohen Ofen auf passender Oertlichkeit. Demselben wird ein flacher Kessel mit starkem durchlöcherten Holzdeckel und diesem ein etwas über 4 m hoher, gestutzt-kegelförmiger Bottich so aufgesetzt, dass der Deckel des Kessels als Boden genau in denselben passt. In den Bottich kommen die Holzspäne des Campherbaumes; sie werden von oben her, durch Abheben eines oberen Deckels des Bottichs in denselben eingefüllt, und durch eine am unteren Ende des Bottichs, knapp über dem Deckel des Kessels befindliche genau schliessende viereckige Oeffnung kann das verbrauchte Material herausgeschafft und durch frisches erneuert werden. In der Nähe des oberen Deckels des Bottichs, der eine Lehmbeleidung erhält, ist eine seitliche Oeffnung angebracht mit einem fast horizontal gelagerten Bambusrohr, durch welches die mit Campher geschwängerten Wasserdämpfe aus dem Bottich in eine erhöht angebrachte Kühlvorrichtung geleitet werden. Diese besteht aus zwei schachtelartig in einander gefügten Kästen oder Trögen mit mehreren (7) Abtheilungen, von denen der untere zur Aufnahme des Kühlwassers, der obere zur Condensation des Camphers dient. Der Bottich wird mit 112,5 kg Spänen beschickt, einer Menge, welche zur Destillation in 24 Stunden bestimmt ist. Jede Woche wird der Kühlapparat geöffnet und das Product, Campher und Campheröl, herausgenommen.

In Japan werden 5 kg Campher aus 100 kg Holzspänen als genügende Ausbeute angesehen (*Pharm. Journ. and Transact.* 1893. Beckurts,

Jahresber. 1893). Die Wurzeln des Campherbaumes sollen mehr Campher liefern. Schimmel et Comp. (Ber. Octob. 1892) erhielten aus dem Wurzelholze 4 Proc. eines grösstentheils aus Campher bestehenden Oels.

Auch aus den Blättern des Campherbaumes lässt sich Campher gewinnen (Hooper, Pharm. Journ. and Transact. 1896. Beckurts, Jahresber. 1896. p. 125). Schimmel et Comp. gewannen aus den getrockneten Blättern 1,85 Proc. eines Oels von 0,932 specifischem Gewicht, welches bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen zu einem Brei von Campherkrystallen erstarrte.

Aus dem in obiger Weise erhaltenen Rohproducte sickert beim Lagern desselben der flüssige ölige Antheil, gemischt mit etwas Wasser, heraus. Der Gehalt dieses Rohproductes an Oel und Wasser schwankt zwischen 5—20 Proc. (Pharm. Journ. and Transact. 1893. Beckurts, Jahresber. 1893. p. 112). Man gewinnt aus diesem Gemenge das Oel, Campheröl, welches gegenwärtig in grosser Menge, besonders in Japan, als Nebenproduct bei der Campherproduction erhalten und hauptsächlich zu technischen Zwecken in den Handel gebracht wird.

In Japan soll der Campherbaum im Winter mehr festen Campher (2,5 Proc.) liefern als im Sommer (2 Proc.), während die Menge des Campheröls umgekehrt im Sommer weit beträchtlicher ist als im Winter (H. Oishi, 1884; Beckurts, Jahresber. 1883/84. p. 132).

Das rohe Campheröl hat eine gelbe bis bräunlichgelbe Farbe; es enthält neben etwas Campher hauptsächlich Dipenten und andere Terpene, Cineol, Eugenol und Safrol, welches daraus fabrikmässig dargestellt wird. Von den durch fractionirte Destillation des Campheröls erhaltenen Antheilen sind insbesondere ein sog. leichtes rectificirtes weisses und ein bei der Gewinnung des Safrols resultirendes schweres Oel von grünlicher Farbe und angenehmem Geruche (von 0,970 specifischem Gewicht und 240—300° Siedepunkt; Schimmel et Comp., Ber. April 1899) Gegenstände des Handels. Sie finden eine ausgedehnte Anwendung als ausgezeichnete Lösungsmittel für Harze, auch Kautschuk, zum Aromatisiren von Seifen, zumal von Schmierseifen, zur Verdeckung des Geruches von Mineralölen, Wagenfetten, zu Hufschmieren, Wachsen, Lacken u. s. w.

Die Ausfuhr des Campheröls aus Japan hat sich in den letzten Jahren fast verdoppelt. Sie betrug 1897 über eine Million Cätties<sup>1)</sup> (Schimmel et Comp., l. c.).

Der vom Oel befreite Rohcampher wird zum Export in mit Bleiblech ausgelegte Kisten gefüllt; der japanische kam früher in Bambusrohren in den Handel.

1) à  $4\frac{1}{3}$  Centner.

Das Product von Formosa wird über Canton verschifft und auch der japanische Rohcampher soll zum Theil über chinesische Häfen, wo er umgeladen wird, gehen.

Die Gesamtausfuhr aus den drei Productionsgebieten des Camphers (Japan, Formosa, China) dürfte über 2 Millionen Kilogramm betragen. Das bei weitem Meiste liefert Japan (Durchschnitt aus den Jahren 1896 bis 1898 über 1 Million Kilogramm)<sup>1)</sup>. Formosa exportirte 1890 höchstens ca. 90 000 kg. Seit die Insel in die Hände der Japaner gelangt ist, dürften sich die Verhältnisse wohl geändert haben<sup>2)</sup>. Auch auf dem Festlande Chinas, zumal in der Provinz Kuangsi, nimmt die Campherproduction zu. Die Ausfuhr aus fünf chinesischen Häfen betrug 1895 über 1756 Piculs<sup>3)</sup> (Schimmel et Comp., Ber. April 1897).

Der Rohcampher bildet eine krystallinisch-körnige, ziemlich lockere, von fremden Beimengungen (2—10 Proc.) etwas grauliche oder grau-röthliche Masse.

In Europa (England, Holland, Frankreich, Hamburg u. s. w.) und in Nordamerika, in neuerer Zeit auch in Japan, wird er durch Umsublimiren gereinigt, raffinirt.

Dies geschieht in niedrigen, sehr breiten, dünnwandigen Glaskolben mit flachem, etwas eingedrücktem Boden und ziemlich weitem Halse (Bombolas). Man füllt sie etwa zur Hälfte mit Rohcampher, dem etwas Kohle, Sand, Eisenfeile oder Kalk beigemischt wurde, und erhitzt sie sehr langsam und vorsichtig im Sandbade. Nach beendeter Operation wird durch vorsichtiges Zersprengen des Kolbens die in Form eines Kuchens sublimirte Campher Masse frei gemacht, ihre Oberfläche durch Abschaben geglättet und sodann jeder Kuchen gewöhnlich in blaues Papier eingeschlagen.

In Amerika ist auch die Resublimation aus eisernen Retorten in einer abgekühlten Kammer, ähnlich wie bei der Herstellung der Schwefelblumen, üblich. Das auf diesem Wege erhaltene Krystallpulver des Camphers wird durch hydraulische Pressen in ca. 40 cm breite, an 3 cm dicke Scheiben gebracht. Auch aus Japan gelangt jetzt gereinigter Campher in dichten Scheiben und Tafeln in den Handel.

Der bei uns gewöhnlich vorkommende, nach dem ersterwähnten Verfahren erhaltene raffinirte Campher stellt ca. 1—2 kg und darüber schwere, scheibenrunde, convexconcave, in der Mitte der Kolbenöffnung entsprechend durchbohrte Kuchen oder Brote dar. Die Masse des Camphers ist krystallinisch-körnig, fettglänzend und etwas fettig anzufühlen, brüchig, zerreiblich, aber nur nach dem Befeuchten mit Alkohol oder

1. Nach anderen weit mehr.

2. 1891 = 2594, 1892 = 5141 Centner.

3. à 60 kg.

einem anderen Lösungsmittel des Camphers fein zu pulvern, in kleinen Stücken vollkommen farblos und durchsichtig. Er hat einen eigenthümlichen durchdringenden aromatischen Geruch und einen anfangs erwärmend-gewürzhaften, zugleich etwas bitteren, nachträglich kühlenden Geschmack. Gekaut, hängt er den Zähnen etwas an, ohne jedoch eine zusammenhängende Masse zu bilden.

Der Campher hat die Formel  $C_{10}H_{16}O$ ; sein spezifisches Gewicht ist bei 0° fast gleich dem Wasser, auf dem er in kleinen Stückchen in lebhaft kreisende Bewegung geräth; bei etwas höherer Temperatur wird er leichter, bei 42° hat er ein spezifisches Gewicht von 0,995.

Er verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam (die kreisende Bewegung auf reinem Wasser ist dadurch veranlasst) und sublimirt an den Gefäßwänden in schönen glänzenden hexagonalen Krystallen (Tafeln, Prismen); er ist daher doppeltbrechend.

Der Campher schmilzt bei 175°<sup>1)</sup>, siedet bei 204°, entzündet sich leicht und verbrennt vollständig mit russender Flamme. In Wasser ist er nur sehr wenig (1:1300), leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch in Fetten und ätherischen Oelen löslich. In concentrirter Lösung (nicht in Krystallen) dreht er die Polarisationsebene stark nach rechts.

Beim Verreiben von Chloralhydrat, ebenso von Phenol, Thymol, Menthol mit Campher erhält man ein flüssiges, öartiges Gemenge.

Verschieden nach Abstammung und chemischer Constitution von dem beschriebenen gewöhnlichen oder Laurineencampher ist der Sumatra- (Borneo-, Baros-) Campher.

Seine Stamm-pflanze ist *Dryobalanops aromatica* Gärt. (*D. Camphora* Colebr.), ein Riesenbaum aus der Familie der Dipterocarpaceen, einheimisch an der Nordwestküste Sumatras von Ayer-Bangis bis Baros und Singkel (0°—3° n. Br.), auch im nördlichen Theile von Borneo und auf der kleinen Insel Labuan.

Der Campher kommt hauptsächlich in Spaltenräumen des Holzes dieses Baumes angesammelt vor in krystallinischen Massen (Maisonnette, Étude sur la struct. et les produits du Camphrier de Borneo. Paris 1875), welche mühsam aus dem zerspaltenen Holze durch Ausschaben gesammelt werden.

Den auf Sumatra so erhaltenen Rohcampher bringen die Eingeborenen (namentlich aus der Landschaft Deirie hinter Baros) nach Baros, woselbst er auf sehr umständliche Weise einer unvollständigen Reinigung

1) Das neuestens als Substitution des Camphers aufgetauchte Pinenhydrochlorid (*Camphora artificialis*, künstlicher Campher) hat einen Schmelzpunkt von 145° als wichtigstes unterscheidendes Merkmal.

unterworfen wird (G. J. Deutz, Naturk. Tijdschrift voor Nederl. Indië. XXXII [1873]).

In diesem gereinigten Zustande besteht er aus einem Gemenge von gröberem und feinerem farblosen oder von anhängendem vegetabilischen Detritus oder Erde etwas bräunlich gefärbten Krystallen des regulären Systems und Krystallfragmenten, in Masse ein grobkörniges Krystallpulver von grau- oder bräunlichweisser Farbe bildend.

Der ganz reine Campher, Borneol ( $C_{10}H_{15}O$ ), besteht aus weissen, perlmutterglänzenden oder vollkommen farblosen Krystallblättchen, resp. blätterig krystallinischen Massen, die sich leicht in ein weisses Pulver zerreiben lassen von ganz eigenartigem, eben nicht angenehmem, gar nicht an gewöhnlichen Campher, eher etwa an Patschuli erinnerndem Geruch und campherartigem, nachträglich stark kühlendem Geschmack.

Baroscampher schmilzt bei  $207^{\circ}$ , dreht die Polarisationssebene wie Laurineencampher rechts, ist aber nicht doppelbrechend.

Er steht in Süd- und Ostasien in sehr hohem Ansehen, war wohl die zuerst nach Europa aus dem fernen Osten gebrachte Camphersorte und wurde dann etwa im Anfange des siebzehnten Jahrhunderts durch den gewöhnlichen, viel billigeren Campher verdrängt. Jetzt ist er kein Gegenstand des europäischen Handels.

Eine dritte, von den Chinesen in der Heilkunde und in der Tuschfabrication verwendete Camphersorte ist der sog. Ngai- oder Blumeacampher.

Er wird auf Hainan aus *Blumea balsamifera* DC. (>Ngai« der Chinesen, einer gemeinen süd- und südostasiatischen halbstrauchigen Composite) gewonnen und in Canton raffinirt (Pharm. Centralh. 1896). Er krystallisirt wie der Baroscampher im regulären System, hat auch dieselbe Zusammensetzung ( $C_{10}H_{15}O$ ), lenkt aber die Polarisationssebene nach links (Flückiger, Pharm. Journ. and Transact. 1874).

Vergl. auch die bei Aloë und Opium angeführten Lehr- und Handbücher; ferner E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Oele. Berlin 1899. p. 227 und 479.

## Elfter Abschnitt.

### Stärke<sup>1)</sup>.

Die Stärke oder das Stärkemehl (*fécule* des französischen, starch des englischen Handels, *Amylum* der Pharmakopöen) gehört zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Sie findet seit alter Zeit eine ausgedehnte, mit den industriellen Fortschritten sich immer mehr steigernde Verwendung. In der Handelswaare erscheint die Stärke, abgesehen vom Wassergehalt und von kleinen Mengen nebenher auftretender Substanzen, im Wesentlichen in jenem Zustande, in welchem sie in den Pflanzenzellen auftritt.

Die Stärke findet sich in der Pflanze stets in Form der Stärkekörner, nie gelöst, nie in formlosem Zustande. Die Stärkekörner tragen manche Eigenthümlichkeiten an sich, welche man sonst nur bei belebten, organisirten Theilen der Lebewesen findet, insbesondere erblich festgehaltene äussere und innere Gestaltung. Es weisen ja die Stärkekörner bestimmter Pflanzen und Pflanzentheile ganz bestimmte Formen und Structuren auf und auch bezüglich der Grösse bewegen sie sich innerhalb fester Grenzen. Diese und noch andere Gründe, auf die hier nicht eingegangen werden kann, wurden herangezogen, um die Stärke den organisirten Inhaltkörpern der Pflanzenzelle beizuzählen, also solchen, welche eine für Lebenszwecke bestimmte Structur, eine Organisation, besitzen. Diese lange herrschend gewesene Ansicht hat sich aber als vollkommen unrichtig herausgestellt. Die Stärkekörner müssen vielmehr in die Kategorie der organoiden Inhaltkörper der Pflanzenzelle<sup>2)</sup> gestellt werden. Hierunter sind aber alle jene festen Inhaltkörper der

1) Der chemische Theil dieses Abschnittes (p. 580—593) wurde gänzlich neu von Dr. S. Zeisel, Professor an der Hochschule für Bodencultur in Wien, bearbeitet.

2) Wiesner, Anatomie und Physiologie der Pflanzen. 4. Aufl. Wien 1898. p. 54 ff.

Zelle zu verstehen, welche vom Anfange an leblos, unter Mitwirkung der lebenden Substanz entstehend, erblich festgehaltene Formen annehmen, aber auch noch andere erblich festgehaltene Eigenthümlichkeiten (Structur, Dichte u. s. w.) besitzen können.

Die Stärke bietet ein grosses technisches und ein sehr vielseitiges biologisches Interesse dar. Das Schwergewicht der Darstellung muss hier auf jene Eigenschaften der Stärke gelegt werden, welche auf ihre praktische Verwendung und insbesondere auf die Unterscheidung der praktisch verwendeten Stärkesorten Bezug haben. Hingegen können die biologischen Verhältnisse hier nur in so weit hervorgehoben werden, als es zum Verständniss des Wesens und der Bedeutung dieses Körpers erforderlich erscheint.

Ohne der später folgenden eingehenden chemischen Charakteristik der Stärke vorgreifen zu wollen, ist es erforderlich, den auf die Morphologie und Physik der Stärkekörner bezugnehmenden Paragraphen dieses Abschnittes die Bemerkung voranzuschicken, dass die Stärke kein chemisches Individuum repräsentirt, sondern sich als ein Stoffgemenge zu erkennen giebt. Indem aber die Elementaranalyse der Stärke stets gleiche Mengen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausweist, so ergibt sich, dass die an der Zusammensetzung der Stärkekörner Antheil nehmenden Stoffe isomer (im weitesten Sinne) sein müssen. Da ferner die Stärkesorten des Handels in den Eigenschaften weit auseinander gehen, hingegen im Wesentlichen die gleiche chemische Beschaffenheit darbieten, so wird sich ihre Unterscheidung in erster Linie auf die Morphologie der sie zusammensetzenden Stärkekörner stützen müssen.

## I. Die Stärkekörner.

Entstehung der Stärkekörner. Die Stärkekörner können nur in der lebenden Zelle entstehen und nur in dieser sich weiter entwickeln. Dies ist lange bekannt. Aber lange Zeit glaubte man, dass die Stärkekörnchen im allgemeinen Protoplasma sich bilden können. Neuere, von A. F. W. Schimper ausgeführte Untersuchungen haben aber (1880) bewiesen, dass die Bildung der Stärkekörnchen von bestimmten lebenden Theilen der Pflanzenzelle, von den Stärkebildnern (Amyloplasten), ausgeht. Sehr häufig fungiren die allbekannten Chlorophyllkörner als Amyloplasten, also jene Protoplasmagebilde, welche unter dem Einfluss des Lichtes grüne Farbe annehmen. Die Chlorophyllkörner sind als Amyloplasten am längsten bekannt. Aber auch in unterirdischen Pflanzentheilen, z. B. in der Kartoffelknolle, entsteht die Stärke nur unter Mitwirkung von Amyloplasten, welche aber farblos sind. Die Amyloplasten sind zumeist rundlich, aber auch scheibenförmig gestaltet. Wenn

die Chlorophyllkörner als Amyloplasten fungiren, so entstehen die Stärkekörner stets im Innern dieser Protoplasmagebilde (Fig. 92). Sonst aber werden die Stärkekörner von einer bestimmten Seite der Amyloplasten her aufgebaut: die Stärkesubstanz wird hier gewissermaassen nach einer Seite hin von dem Stärkebildner ausgeschieden (Fig. 93 und 94)<sup>1)</sup>.

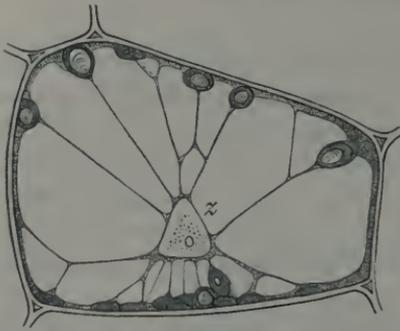


Fig. 92. Vergr. 500. Peripher gelegene Parenchymzelle einer ergrünenden Kartoffelknolle; vom Zellkern *z* aus strahlen Plasmafäden gegen die (autochthone) Stärkekörner enthaltenden Chlorophyllkörner. (Nach G. Haberlandt.)

Form der Stärkekörner. Für das Verständniss der morphologischen Verhältnisse der Amylumkörner ist erforderlich, zu wissen, dass dieselben niemals homogene Massen sind, sondern einen geschichteten Bau besitzen, und dass die Ausfüllung der innersten Schicht als Kern bezeichnet wird. Auf diese Verhältnisse der Structur der Stärkekörner werde ich weiter unten näher eingehen.

Nach Nägeli<sup>2)</sup> hat man einfache, echt zusammengesetzte, unecht zusammengesetzte und halb

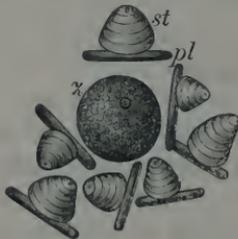


Fig. 93. Vergr. 850. Zellkern (*z*), *pl* Amyloplasten und von diesen erzeugte Stärkekörner *st* aus der jungen farblosen Knolle von *Phajus grandifolius*. (Nach A. F. W. Schimper.)

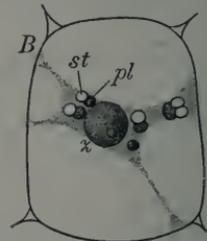
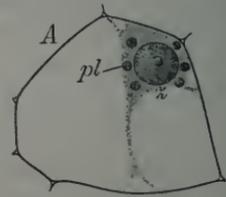


Fig. 94. Vergr. 850. *A* sehr junge Zelle des Markparenchyms aus dem Rhizom von *Canna gigantea*. *B* etwas ältere Zelle. *z* Zellkern. *pl* Plastiden (Amyloplasten), welche Stärkekörner (*st*) erzeugen. (Nach A. F. W. Schimper.)

1) Nach A. Meyer (Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena 1895) entstehen alle Stärkekörnchen im Innern der Amyloplasten, deren Substanz aber häufig in ungleicher Dicke die Stärkekörnchen umgibt. Es wird aber vom Autor selbst angegeben (p. 162), dass es in solchen Fällen oft schwierig ist, die Amyloplastenhülle nachzuweisen. Vgl. z. B. Fig. 93, in welcher diese Hülle (über der Scheibe) nicht zu sehen ist.

2) C. Nägeli, Die Stärkekörner. Zürich 1858.

zusammengesetzte Stärkekörner zu unterscheiden. Diese Eintheilung beruhte auf Vorstellungen über die Entwicklungsweise der Körner, welche

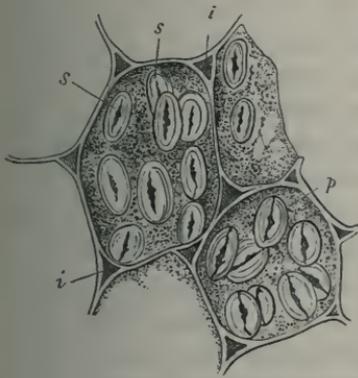


Fig. 95. Vergr. 300. Ein Gewebstück aus den Samenlappen der Erbse. *s* s Stärkekörnchen. *p* Protoplasma. *i* i luftführende Inter-cellulargänge.

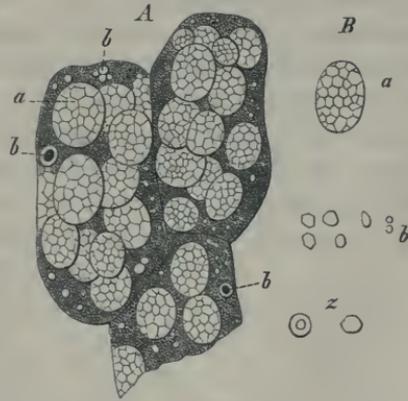


Fig. 96. Vergr. 300. A stärkeführende Zellen aus dem Sameneiweiss des Hafers. *a* echt zusammengesetzte *b* b einfache Stärkekörner. B Haferstärke. *a* zusammengesetztes Korn. *b* Theilkörner. *z* dieselben, stärker vergrößert.

sich aber als unrichtig herausstellten<sup>1)</sup>. Sieht man aber von der Entwicklung ab und unterscheidet man die Körner nach ihren uns anschaulich entgegen-tretenden morphologischen Eigen-thümlichkeiten der fertigen Zu-stände, so lässt sich die Nägeli-sche Eintheilung für die Unter-scheidung der Stärkekörnerarten praktisch verwerten.

Hiernach sind folgende Arten von Stärkekörnern zu unterschei-den: 1. Einfache Stärkekörner. Es sind dies diejenigen, welche nur einen Kern und um diesen herum nur ein Schichtensystem besitzen (s. Fig. 97 a-b).

2. Echt zu-sammengesetzte Stärkekörner. Sie bestehen aus zwei oder mehreren

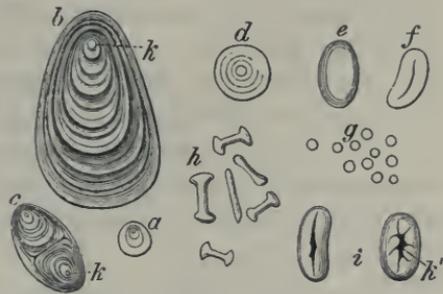


Fig. 97. Vergr. 300. Stärkekörner. *a*—*c* aus der Kartoffel. *a* junges, *b* herausgewachsenes einfaches, *c* herausgewachsenes halb zusammengesetztes Korn. *d*—*f* grosse, *g* kleine Stärkekörner aus dem Mehlkörper (Endosperm) des Weizens, *d* nach Behandlung mit Chromsäure, *h* aus dem Milchsafte von *Euphorbia splendens*, *i* aus den Keimblättern der Bohne. *k* Kern des Kornes, *k'* luftgefüllte Höhle, durch Eintrocknung der weichen Kernsubstanz entstanden.

1) S. hierüber Arth. Meyer, l. c. p. 488 ff. Auf die entwicklungsgeschichtlich wohlbegründete Eintheilung Meyer's in monorche, complexe, solitäre, adelphische Stärkekörner kann hier nicht eingegangen werden, da dieselbe wohl in biologischer Beziehung von Werth ist, aber für die Unterscheidung der Stärkesorten nicht herangezogen werden kann.

Körnern, von denen jedes einen Kern und ein Schichtensystem aufweist (Fig. 96 B a). 3. Halb zusammengesetzte Körner. Es sind dies zusammengesetzte Stärkekörner, welche von einer oder mehreren gemeinsamen Schichten umgeben sind (Fig. 97 c). Diese Art von Stärkekörnchen tritt verhältnissmässig nur selten auf.

Manche Stärkesorten bestehen nur aus einfachen Körnern (z. B. die Stärke der Hülsenfrüchte), andere nur aus zusammengesetzten (z. B. die Stärke der Tapioca, welche fast nur aus Zwillingskörnern besteht); in der Kartoffelknolle kommen einfache, zusammengesetzte und halb zusammengesetzte Stärkekörner vor. Einen seltenen Ausnahmefall bildet

die Stärke aus der Chataigne de la Guiane (*Pachira aquatica*), welche, abgesehen von wenigen einfachen, nur aus halb zusammengesetzten Stärkekörnchen besteht (Fig. 98).



Fig. 98. Vergr. 300. Stärkekörner der Chataigne de la Guiane (*Pachira aquatica*), alle halb zusammengesetzt bis auf das Korn a. k Kerne.

Die Gestalt der Amylumkörner, und zwar der einfachen, bezw. der Theilkörner der zusammengesetzten, ist fast stets eine rundliche; und nur

wenn Stärkekörner im beschränkten Raume sich noch eine Zeit weiter entwickeln, kommt es zu abgeplatteten (polyedrischen) Hemmungsbildungen. Nur sehr selten haben die Stärkekörner von den angegebenen verschiedene Formen, Folgen von sehr complicirten Wachsthumsvorgängen, so z. B. die schenkelknochenförmigen Stärkekörner aus dem Milchsaft der Euphorbiaceen (Fig. 97 h). In den käuflichen Stärkesorten findet man fast nur runde und polyedrische Formen.

#### a) Runde Formen.

Kugelig: einfache Stärkekörnchen des Hafers, viele der kleinen Stärkekörnchen von Weizen, Roggen und Gerste.

Elliptisch (etwas abgeplattet): Stärke der Hülsenfrüchte.

Linsenförmig: grosse Stärkekörnchen von Weizen, Roggen und Gerste.

Scheibenförmig: Stärkekörnchen von *Curcuma leukorrhiza* (Knollen).

Stabförmig gestreckt: Stärke von *Musa paradisiaca* (Frucht).

#### b) Polyedrische Formen.

Einfache Stärkekörnchen von Reis, Mais und Buchweizen.

Theilkörner von Reis, Hafer u. s. w.

Die Theilkörner der zusammengesetzten Stärkekörner halten oft zwischen den runden und polyedrischen Formen die Mitte, indem an denselben entweder eine sphärische und eine ebene Fläche vorkommt

Zwillingskörner der Tapioca und des Sago) oder die Begrenzung durch mehrere ebene und eine oder mehrere gekrümmte Flächen erfolgt.

Die Grösse der Amylumkörner muss als eine höchst variable bezeichnet werden. Dies erkennt man nicht nur beim Vergleiche der Stärkekörner verschiedener Pflanzen, sondern auch, wenn man die Stärkekörner verschiedener Organe einer und derselben Pflanze gegen einander hält. Selbst die Stärkekörner eines und desselben Gewebes zeigen niemals eine mathematische Uebereinstimmung ihrer Dimensionen unter einander. Nicht nur dass, wie dies z. B. im Sameneiweiss von Weizen, Gerste und Roggen der Fall ist, in einer und derselben Zelle mehrere in Form und Grösse verschiedenartige Stärkekörner vorkommen, lassen selbst die Körner der gleichen Art eine gewisse Variation der Grösse stets mehr oder weniger deutlich erkennen. Diese Variation bewegt aber sich stets innerhalb gewisser, bestimmbarer Grenzen, so dass die Grösse der Körner für die Charakterisirung der Stärkesorten einen sehr wichtigen Anhaltspunkt gewährt. Ich habe mich überzeugt, dass die Bestimmung von mittleren Grössenwerthen für die Unterscheidung der Stärkesorten ziemlich werthlos ist; dass man hingegen durch Ermittlung von Grenzwerten und Feststellung des aus einer grösseren Beobachtungsreihe sich ergebenden häufigsten Werthes die Dimensionen der Stärkekörner am zweckmässigsten für die Charakteristik der Stärkesorten ausnutzen kann. Wenn ich z. B. die Länge von 50—60 Theilkörnern der Tapioca messe, so werde ich finden, dass die kleinsten Längen nicht unter 0,007 fallen, die grössten nicht über 0,029 mm steigen, und dass die meisten der aufgefundenen Werthe sich der Grösse 0,020 mm nähern. Wenn ich nun durch Messung anderer Körner derselben Art eine neue Beobachtungsreihe aufstelle und diese in derselben Weise behandle, also Grenz- und häufigste Werthe ermittle, so gelange ich wieder zu denselben Resultaten. Wenn ich hingegen aus den gleichen Beobachtungsreihen Mittelwerthe berechne, so ergeben sich hierbei stets, und zwar nicht selten erhebliche Differenzen.

Nach der Grösse der Körner kann man grosse, mittlere und kleine Stärkekörner unterscheiden.

Kleine Körner (etwa 2—15  $\mu$ <sup>1</sup>) im Durchmesser):

Theilkörner und einfache Körner von Reis, Hafer, Buchweizen.

Die sog. kleinen Stärkekörnchen von Weizen, Roggen, Gerste u. s. w.

Körner mittlerer Grösse (etwa 20—50  $\mu$ ):

Zusammengesetzte Körner von Reis, Hafer.

Die sog. grossen Stärkekörnchen von Weizen, Roggen und Gerste.

Einfache Körner vom Mais.

<sup>1</sup>  $\mu$  = Mikromillimeter = 0,001 mm.

Die Stärkekörner der Hülsenfrüchte.

Die Theilkörner der Tapioca u. s. w.

Grosse, nämlich schon mit freiem Auge wahrnehmbare Stärkekörner:

Die einfachen Stärkekörner von *Curcuma leukorrhiza*, von *Canna edulis*, von der Kartoffel, vom echten Sagobaume u. s. w.

Structur der Stärkekörner. Alle einfachen Stärkekörner und ebenso alle Theilkörner eines zusammengesetzten Stärkekorns sind geschichtet. Zwischen einer äusseren continuirlichen, hautförmigen Grenzschicht und einem stets in der Axe, manchmal in der Mitte des Korns liegenden Kern ist ein System von Schichten anzutreffen, von denen jede einzelne ebenso wie die Grenzschicht eine continuirliche, gewöhnlich geschlossene Haut darstellt<sup>1)</sup>. An jedem Stärkekorn kann man mithin einen Kern und Schichten erkennen.

Der Kern eines jeden Stärkekorns ist stets wasserreicher und weicher als die ihn umgebenden Schichten. Immer ist der Kern von der Umgebung optisch unterschieden, und fast immer liegt der Grund hierfür in dem geringeren Brechungsindex der Substanz des Kernes gegen die Nachbarsubstanz. Die trockenen Stärkekörnchen führen an Stelle des Kernes häufig einen kleinen kugeligen oder spaltenförmigen Hohlraum, der mit Luft gefüllt ist und in Folge dessen im Mikroskop schwarz erscheint. Der Kern liegt, wie schon erwähnt, stets in der Axe des Kernes; befindet er sich genau in der Mitte des Kernes, so nennt man ihn central, ist er hingegen einem der Enden näher als dem anderen, so wird er als excentrisch bezeichnet.

Die Schichten treten nicht immer mit gleicher Schärfe hervor. Die Stärkekörner der *Canna edulis*, der *Curcuma leukorrhiza*, der Kartoffel erscheinen stets ausgezeichnet geschichtet; an anderen, wie z. B. an den grossen Stärkekörnern von Weizen, Roggen und Gerste sind die Schichten undeutlich, oft direct mit den besten optischen Hilfsmitteln nicht zu sehen; endlich giebt es Amylumsorten, deren Körner gar keinerlei Schichtung zeigen, wie z. B. die Stärkekörner aus der gelben Rübe und aus den Samen der *Ruellia parala*. Die Stärkekörner der süssen Kastanie (s. unten) bilden entweder gar keine Schichten oder nur eine Randzone aus. — Durch Säuren und Alkalien werden die Schichten deutlicher.

1) Bei manchen Stärkekörnern erscheinen wohl die inneren, nicht aber die äusseren Schichten geschlossen. Nach A. Meyer (l. c.) besteht jedes normal zur Entwicklung gekommene Stärkekorn aus durchaus geschlossenen Schichten, und nur durch Lösung der äusseren Schichten kann es vorkommen, dass sie nicht geschlossen sind und als über einander liegende Platten oder wenig gewölbte Schalen in Erscheinung treten. In extremen Fällen besteht ein solches durch Lösung angegriffenes Korn nur aus über einander liegenden Scheiben (A. Meyer, l. c. Taf. VIII, Fig. N.).

Viele Stärkekörner, welche im unveränderten Zustande gar keine oder nur eine höchst undeutliche Schichtung zu erkennen geben, werden durch Chromsäure<sup>1)</sup> oft überaus deutlich geschichtet, so z. B. die grossen Stärkekörner von Weizen, Roggen und Gerste. Manche Stärkesorten existiren, deren Stärkekörnchen bis jetzt noch nicht in Schichten zerlegt wurden, so z. B. die Amylumkörner aus den Samen von *Ruellia pavale*. Aber auch solche Körner scheinen nichtsdestoweniger doch geschichtet zu sein, wie ihr optischer Charakter vermuthen lässt. — Die Schichtung ist entweder eine concentrische oder eine excentrische, je nachdem sie um einen centralen oder excentrischen Kern gelagert ist.

Ein centraler Kern und concentrische Schichten finden sich an den Stärkekörnchen von Reis, Hafer, Gerste, Roggen, Weizen, Mais u. s. w.; ein excentrischer Kern und excentrische Schichten an den Amylumkörnern der Kartoffel-, Canna-, Curcumastärke u. s. w. — Die Grösse der Excentricität ist für die Körner bestimmter Sorten constant. Sie wird bezeichnet durch einen Bruch, dessen Zähler, gleich Eins, die Entfernung des Kernes vom nahen Ende, und dessen Nenner die Entfernung vom fernen Ende des Kornes, in der genannten Einheit ausgedrückt, angiebt. Die Excentricität steigt von  $\frac{1}{1,5}$  bis auf  $\frac{1}{70}$ . Ersterer Fall wurde am Port Natal bei Arrow-root, letzterer von Nägeli bei *Canna lagunensis* Lindl. beobachtet.

Ueber das Zustandekommen der Schichten sind die Ansichten wohl noch nicht geklärt. Nach Nägeli's Auffassung beruht die Schichtung nur auf einem Wechsel von wasserarmen und wasserreichen Schichten. Wenn nun auch nicht geleugnet werden kann, dass in der That in einem Stärkekorn sehr häufig Schichten von höchst verschiedenem Wassergehalt vorkommen, von denen die wasserreichen im Mikroskop röthlich, die wasserarmen bläulich erscheinen, so giebt es doch auch Gründe, welche dafür sprechen, dass die optisch verschiedenen Schichten chemisch different sind, nämlich die Hauptbestandtheile eines Stärkekorns (Granulose, Stärkecellulose und Amylodextrin) in verschiedenem Mischungsverhältnisse enthalten<sup>2)</sup>.

Durch Einwirkung von Reagentien lässt sich zeigen, dass die Stärkekörner nicht nur einen geschichteten Bau aufweisen, sondern dass die Schichten auch eine radiale Zusammensetzung besitzen.

Das Zustandekommen dieser Bauverhältnisse wurde in neuerer Zeit,

1) Weiss und Wiesner, Bot. Zeitung. 4866. p. 96 ff.

2) Diese Auffassung habe ich, allerdings nur rücksichtlich der beiden zuerst genannten Bestandtheile des Stärkekorns — das Amylodextrin war damals noch nicht entdeckt —, zuerst (Techn. Mikroskopie. 4867. p. 72 ff.) der damals herrschenden Nägeli'schen Auffassung entgegengestellt.

namentlich durch Schimper und Arth. Meyer, geklärt. Während man früher die Structur der Stärkekörner auf eine Organisation, ihr Wachsthum gleich der lebenden Substanz auf Intussusception zurückzuführen bemüht war (Nägeli), haben die Untersuchungen der genannten Forscher bewiesen, dass das Stärkekorn den Charakter eines Sphärokrystals an sich trage und gleich den krystallinischen Bildungen durch Apposition wachse.

Ueber die Natur dieser Sphärite oder Sphärokrystalle herrscht in so fern eine Differenz der Anschauungen, als die der krystallinischen Substanz gewöhnlich abgehende Eigenschaft der Quellbarkeit an den Stärkekörnern realisirt ist. Während die einen meinen, das Stärkekorn bestehe aus Krystalloiden, d. i. Krystallen, welche die Eigenschaft der Quellbarkeit besitzen, wie z. B. die Eiweisskrystalle, also das Amylumkorn als ein Sphärokrystalloid betrachten (Schimper, van Tieghem<sup>1</sup>), vertritt A. Meyer die Ansicht, dass es ein Sphärokrystall s. st. sei, also ein Körper, welcher aus Theilen besteht, denen die gewöhnlichen Eigenschaften der Krystalle zukommen<sup>1</sup>). Jüngsthin ist es Rodewald und Kattein<sup>2</sup>) gelungen, aus Stärkelösungen Krystallisationen zu erhalten, welche die Autoren als »künstliche Stärkekörner« bezeichnen, und die thatsächlich mit den natürlichen Stärkekörnern mehrfach übereinstimmen<sup>3</sup>).

Chemische Zusammensetzung der Stärkekörner. Eine eingehende chemische Charakteristik der Stärke folgt in einem späteren Capitel. Hier sei nur angeführt, dass die oben schon berührten isomeren chemischen Individuen, welche an der Zusammensetzung der Stärkekörner Antheil nehmen, folgende Kohlehydrate sind: Granulose ( $\beta$ -Amylose nach Arth. Meyer), Stärkecellulose ( $\alpha$ -Amylose nach Arth. Meyer) und das von Walter Nägeli zuerst genau untersuchte Amylodextrin (von Musculus entdeckt und als dextrine insoluble beschrieben).

Das Amylodextrin wurde zuerst als krystallisirter Körper erkannt, später auch die beiden Amylosen. Jedes Stärkekorn ist ein Sphärokrystall (oder Sphärokrystalloid), in welchem diese drei Körper entweder als solche oder als Mischkrystalle auftreten, was bisher nicht entschieden wurde.

Granulose wird durch Jodlösung gebläut, Stärkecellulose durch Jodgelb und erst auf Zusatz von Schwefelsäure gebläut, verhält sich also

1) Auf welche Weise A. Meyer unter Voraussetzung des Krystallcharakters der die Stärkekörner zusammensetzenden Elemente die Quellbarkeit des Amylums erklärt, kann hier nicht mehr erörtert werden, und es sei diesbezüglich auf des Autors bedeutungsvolles Werk, insbesondere auf das Capitel »Die Lösungsquellen der Stärkekörner« (p. 429 ff.) verwiesen.

2) Sitzungsber. der Berlin. Akad. d. Wiss. 1899. p. 628 ff.

3) S. über diese »künstlichen Stärkekörner« die Bemerkungen Arth. Meyer's in der Bot. Zeitung. 1899. p. 372 ff.

diesen Reagentien gegenüber wie die gewöhnliche Cellulose. Amylodextrin wird durch Jod weinroth gefärbt.

In der Regel werden die Stärkekörner durch Jodlösung gebläut, ein Zeichen, dass sie Granulose enthalten. Durch zahlreiche Substanzen (Speichel, Salzsäure u. s. w.) lässt sich die Granulose entziehen, es bleibt Stärkecellulose zurück. Selten kommt es vor, dass die Stärkekörner durch Jodlösung nicht blau, sondern weinroth gefärbt werden, ein Zeichen, dass in solchen Stärkekörnern keine Granulose oder nur ein sehr kleines Quantum dieser Substanz vorhanden ist, hingegen reichlich Amylodextrin auftritt (Stärke des Klebreises)<sup>1)</sup>.

Wie man sieht, enthält nicht jedes Stärkekorn alle drei oben genannten Kohlehydrate. In der Regel scheinen nur Granulose und Stärkecellulose ausschliesslich oder weitaus überwiegend in ihm vorzukommen.

Neben diesen Kohlehydraten tritt in den Stärkekörnchen Wasser auf. Die wasserreichen Schichtencomplexe erscheinen im Mikroskop in röthlicher, die wasserarmen in bläulicher Interferenzfarbe. Dass die Schichtung der Stärkekörner nicht bloss auf der Wechsellagerung wasserreicher und wasserarmer Substanzen, sondern auf chemischer (und in Folge dessen optischer) Differenzirung der Schichten beruht, wurde schon oben (p. 537) erwähnt.

Die Dichte der Stärkekörner beträgt beiläufig 1,5. Ueber die Dichte der Stärke im allgemeinen und der Stärkesorten folgen unten bei Besprechung der Eigenschaften der Stärke die erforderlichen Daten.

Mit Rücksicht auf die mikroskopische Untersuchung der Stärke erscheint es zweckmässig, die Lichtbrechungsverhältnisse der Stärke hier, bei der Charakteristik der Stärkekörner, abzuhandeln.

Jedes Stärkekorn erweist sich als doppelt lichtbrechend. Zwischen den Nicols eines Polarisationsmikroskopes betrachtet, hellen die Stärkekörner nicht nur das dunkle Gesichtsfeld auf, sondern erscheinen mit schwarzem Kreuz, dessen Kreuzungspunkt durch den Kern hindurchgeht.

Der Brechungsindex der Stärke wird seit langer Zeit schon mit 1,504 beziffert<sup>2)</sup>. Ich habe gezeigt, dass



Fig. 99. Vergr. 300. Kartoffelstärkekörner, zwischen den gekreuzten Nicol'schen Prismen im Polarisationsmikroskop gesehen. *a* einfaches, *b* echt zusammengesetztes Korn.

1) Japanischer Klebreis, Mozigome. S. über denselben Y. Shimoyama, Strassburger Dissertation (1886).

2) S. Hessler's Physik. Wien 1834. p. 48 der Tabellen. Wer diese Zahl festgestellt hat und nach welcher Methode sie ermittelt wurde, ist nicht angegeben.

die Stärkekörner verschiedener Stärkesorten mit einander in der Brechbarkeit nicht übereinstimmen, aber eine bestimmte Sorte auch eine bestimmte Brechbarkeit besitzt. Ich zeigte, dass die (lufttrockenen) Stärkekörnchen der *Canna edulis* in reinem Copaivabalsam verschwinden, in diesem aber (lufttrockene) Kartoffelstärkekörnchen mit ziemlicher Deutlichkeit hervortreten. Werden die letzteren in reinen Mekkabalsam gebracht, so verschwinden sie fast vollständig, während Cannastärkekörnchen in dieser Flüssigkeit recht deutlich sichtbar sind<sup>1)</sup>. Dass der Brechungsindex eines mit Wasser vollkommen imbibirten Stärkekornes geringer ist als der des lufttrockenen oder absolut trockenen, ist von vornherein klar und wurde von Arth. Meyer zahlenmässig festgestellt<sup>2)</sup>. Zu den erblich festgehaltenen Eigenthümlichkeiten der Stärkekörner gehört auch ihr spezifisches Lichtbrechungsvermögen. Es wurde dies durch eine im pflanzenphysiologischen Institut jüngsthin von Emma Ott mit Zuhilfenahme des S. Exner'schen Mikrorefractometers durchgeführte Untersuchung dargethan.

Diese Untersuchungen<sup>3)</sup> ergaben für die lufttrockenen Stärkekörner verschiedener, durchaus praktisch verwendeter Stärkesorten, folgende Werthe:

Fritillariastärke . . .	n = 4,5040
Kartoffelstärke . . .	= 4,5135
Cannastärke . . .	= 4,5200
Sagostärke . . .	= 4,5208
Roggenstärke . . .	= 4,5212
Reisstärke . . .	= 4,5219
Gerstenstärke . . .	= 4,5220
Maisstärke . . .	= 4,5222
Weizenstärke . . .	= 4,5245
Marantastärke . . .	= 4,5247
Tapiocastärke . . .	= 4,5293

## II. Das Vorkommen der Stärke.

Die Stärke ist, wie schon erwähnt, im Pflanzenreiche ungemein verbreitet. Man findet sie fast regelmässig in allen grünen (chlorophyllbesitzenden) Pflanzen<sup>4)</sup>; sie kommt fast in allen Organen und Geweben der Pflanze vor.

1) Wiesner, Gummi und Harze. 1869. p. 420 und 422.

2) l. c. p. 428.

3) Oesterr. bot. Zeitschr. 1899. Nr. 9.

4) Auf das Vorkommen der Stärke in manchen chlorophylllosen Gewächsen kann hier nicht eingegangen werden. Dieses Vorkommen, über welches in allen

Um einerseits den Zusammenhang zwischen Chlorophyll- und Stärkebesitz der Pflanze und andererseits das Vorkommen der Stärke in den verschiedensten Geweben oder Organen zu verstehen, ist es nothwendig, auf die drei physiologischen Formen, in welchen die Stärke im Pflanzenreiche vorkommt, aufmerksam zu machen. Diese drei Formen sind:

1) Die autochthone Stärke, d. i. die Stärke, welche im Chlorophyllkorn unter dem Einflusse des Lichtes aus Kohlensäure und Wasser entsteht. Sie erscheint hier als das erste sichtbare Product der Assimilation der Kohlensäure und des Wassers.

2) Die Stärke als Reservesubstanz. Die autochthone Stärke wird aus den Erzeugungsstätten (Laubblättern) zu anderen Organen geleitet, um hier im Vereine mit anderen gleichfalls aufgestapelten Substanzen das Material zum Aufbau neuer Organe zu bilden. Die Stärke und alle anderen als Baustoffe der Pflanze dienenden Substanzen sind für die Pflanze Reservestoffe, dem Menschen und dem Thiere gegenüber aber Nahrungsmittel.

3) Transitorische Stärke. Auf dem Wege von den Chlorophyllkörnern zu den Reservestoffbehältern der Pflanze (Knollen, Samen u. s. w.) und von diesen aus zu den Orten der Neubildung treibender Knollen, keimender Samen u. s. w. wird ein Theil der als Zucker von Zelle zu Zelle gehenden Stärke wieder in überaus kleine Stärkekörner umgeformt; diese wandernde Stärke wird transitorische Stärke genannt.

Zur Darstellung der Stärke im Grossen eignet sich nur die als Reservestoff angesammelte Stärke, also die Stärke der Knollen (Kartoffel u. s. w.), der Samen (der Hülsenfrüchte, des Mehlkörpers der Getreidearten u. s. w.), der Früchte (Bananen u. s. w.), der Stämme (Sagopalme u. s. w.). Die grünen Blätter, welche im Sonnenlichte manchmal so reichlich Stärke führen, dass dieselben nach passender Vorbehandlung mit Jod häufig blauschwarz gefärbt werden, sind aber zur Stärkegewinnung doch ungeeignet, weil die Stärkeausbeute nicht lohnend und weil es mit Schwierigkeiten verbunden wäre, die Stärke von den sie umhüllenden Chlorophyllkörnern zu befreien. Es kann also die autochthone Stärke, und ein Gleiches gilt auch für die transitorische, zur Darstellung der Stärke nicht herangezogen werden.

Damit aus einem Pflanzentheile Stärke mit Vortheil abgeschieden werden könne, ist es nicht nur nothwendig, dass das betreffende Organ der Pflanze diesen Körper in grosser Menge enthält, und ferner, was übrigens selbstverständlich ist, dass der betreffende Pflanzentheil leicht in grossen Massen beigestellt werden kann; es ist ferner Bedingung,

---

Werken über Pflanzenphysiologie Angaben zu finden sind, ist vom Standpunkte der Rohstofflehre auch ganz interesselos.

dass die Abscheidung leicht geräth und das Product auch Eigenschaften besitzt, welche es zu bestimmten praktischen Zwecken geeignet machen.

Alle stärkereichen Knollen (knollenförmige Stämme oder Wurzeln) haben ein zartwandiges Gewebe, aus welchem die Abscheidung der Stärke leicht gelingt. Auch das stärkereiche Mark verschiedener Palmen setzt der Stärkegewinnung nur wenig Hindernisse entgegen. Die Gewinnung der Stärke aus Samen und Früchten ist hingegen oft schwieriger, wegen der Dichte des Gewebes, oder wegen der Schwierigkeit, die Hüllen zu entfernen oder das Gewebe aufzuschliessen. Reichliche Mengen von in den Samen vorkommenden Eiweisskörpern machen häufig die Trennung der Stärke von diesen Substanzen schwierig und wäre in vielen Fällen so kostspielig, dass eine Abscheidung des Stärkemehls nicht rentiren würde.

Nicht selten ist die Stärke, welche man billig und massenhaft abscheiden könnte, mit Eigenschaften behaftet, welche sie zum Gebrauche untauglich machen. So liefern manche Varietäten der in den Tropen häufig gebauten *Dioscorea alata* eine stark gefärbte Stärke, welche durch Waschen mit Wasser nicht zu entfärben ist. So geben z. B. die Wurzelknollen der in Französisch-Guayana gebauten Varietät dieser Pflanze, *Igname indien rouge*, ein pfrsichblüthrothes, die Varietät *Igname pognon jaune* ein gelbes Stärkemehl. Es ist begreiflich, dass diese Färbungen die Verwendbarkeit solcher Stärkesorten sehr begrenzen. — Die Stärke mancher Samen (Rosskastanien u. s. w.) ist mit Gerbstoff stark imprägnirt und eignet sich deshalb nicht als Genussmittel und ebenso wenig zu vielerlei technischen Zwecken. Es ist nun allerdings möglich, den Gerbstoff der Stärke solcher Samen völlig zu entfernen, aber es verlohnt zu meist nicht die Kosten. Dies sind nur Beispiele. Geht man genauer in die Eigenschaften der Stärkesorten, die man aus den verschiedensten Pflanzen darstellen kann, ein, so wird man sich überzeugen, dass gar nicht selten dem Stärkemehl fremde, nur schwer entfernbare Stoffe anhängen, welche sie zum praktischen Gebrauche ganz oder theilweise untauglich machen.

Wie sich bei der Betrachtung der im Handel erscheinenden Stärkearten herausstellen wird, so sind auch diese nicht stets reine Stärke, sondern enthalten, wenn auch in kleinen Quantitäten, färbende und riechende Substanzen, welche deren Verwendbarkeit in mancher Beziehung einschränken.

Diese Umstände bedingen, dass nicht alle stärkereichen Pflanzen auf Stärke ausgenutzt werden können. Aber immerhin ist die Zahl der Gewächse, welche Stärke liefern könnten, eine sehr grosse, und es muss befremden, dass im Grunde genommen doch nur wenige Pflanzen zur Stärkegewinnung im grossen Maassstabe benutzt werden. Das Festhalten an dem Hergebrachten ist Schuld daran, dass von unseren

Getreidepflanzen am Continente bloss Weizen und Reis im Grossen auf Stärke ausgebeutet wird, dass die Fabrication der Maisstärke in Europa nur langsam Fuss fasst und dass man die Frage, ob nicht — wenigstens unter Umständen — die Gewinnung der Stärke aus anderen Getreidefrüchten, z. B. Buchweizen, Gerste, Hafer u. s. w., oder aus billig zu beschaffenden stärkehaltigen Samen rentiren würde, noch nicht beantwortet hat. Die Tropengegenden könnten eine enorme Quantität von Stärke liefern; aber mit Ausnahme von *Jatropha Manihot*, *Sagus Rumphii*, *Maranta arundinacea*, *Curcuma angustifolia* und *leukorrhiza*, endlich *Canna edulis* werden die stärke liefernden Pflanzen der Tropenwelt fast gar nicht industriell ausgebeutet. Die Stärke der *Tacca*-Arten, der Colocasien, der *Musa*-Arten (Bananen) und vieler anderer tropischer Pflanzen ist für die europäische Industrie noch belanglos, und die Verwerthung dieser Stärkesorten bleibt der Zukunft vorbehalten. Angesichts der Thatsache, dass die gesegneten Länder der Tropenwelt Stärke und andere Pflanzenstoffe in einer Massenhaftigkeit produciren, gegen welche die gleichen Hervorbringungen auf gleichen Bodenflächen in unseren Gegenden sehr zurückstehen, kann man den Gedanken nicht zurückdrängen, dass der Zukunft noch ausserordentlich viel zu leisten übrig geblieben ist, und es ist wohl kaum einem Zweifel unterlegen, dass mit den Fortschritten der tropischen Agricultur der Schatz an Stärkemehl und anderen Pflanzenstoffen der warmen Gegenden immer mehr und mehr der Industrie dienstbar werden dürfte. Diese verstärkte Ausnutzung des tropischen Rohmaterials für die Stärkefabrication wird eintreten müssen, da der Bedarf an Stärke für die Appretur der Gewebe, zur Leimung des Papiers, zur Darstellung von Stärkezucker u. s. w. in fortwährendem Steigen begriffen ist.

Ehe ich die Pflanzen, welche entweder käufliche Stärke liefern oder zur Darstellung derselben versuchsweise oder nur in kleinem Maassstabe verwendet werden, aufzähle, will ich vorerst jene Stärkesorten namhaft machen, welche wichtige Objecte des Handels sind. Dieselben sind:

Die Weizen- und Kartoffelstärke, hauptsächlich auf dem Continente erzeugt und verwendet.

Reisstärke, vorzugsweise in England dargestellt und benutzt.

Sagostärke, in Ostindien und einigen umliegenden Inseln dargestellt, zur Gewinnung des Sago, einer bekanntlich wichtigen Colonialwaare, dienend.

Marantastärke (westindisches Arrow-root), in Westindien und in anderen warmen Gegenden des alten und neuen Continents häufig dargestellt und als Arrow-root in den Handel gebracht.

Maniocstärke, seit alter Zeit in Brasilien massenhaft gewonnen, in neuerer Zeit auch in vielen anderen Tropengegenden zur Darstellung der Tapioca verwendet.

Curcumastärke, Ostindien, ist das ostindische Arrow-root.

Cannastärke, hauptsächlich in Australien gewonnen, bildet das Arrow-root von Queensland.

Hierzu kommt noch in neuerer Zeit die Maisstärke, welche nunmehr nicht nur für Nordamerika von grosser Bedeutung geworden ist, sondern auch in Europa (Ungarn, Oesterreich) im Grossen erzeugt wird.

Die nachstehenden Pflanzen liefern Stärke für den Handel oder werden local auf Stärke ausgebeutet. Einige sind wohl noch Objecte des Versuches. Die Stärkesorten der mit gesperrter Schrift aufgeführten Pflanzen werden im Buche ausführlich abgehandelt werden. Hierunter befinden sich nicht nur die wichtigsten Stärkemehle des Handels, sondern auch solche bis jetzt noch minder bedeutungsvolle Sorten, die aber in der Folge wichtig zu werden versprechen.

### 1) Cycadeen.

*Cycas revoluta* Thunb. Dient in Japan zur Sagobereitung.

*C. circinalis* L. Ostindien, Ceylon. Auch aus dem Mark dieses Baumes soll Sago gewonnen werden. Luerssen, Handbuch der Botanik. II (1882), p. 81. v. Höhnel, Die Stärke u. die Mehlproducte. 1882. p. 63.

*Dion edule* Lindl. Mexiko. Aus den geniessbaren Samen soll in Mexiko ein vortreffliches Arrow-root erzeugt werden. v. Höhnel, l. c. p. 8. Eichler in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien. II. 4 (1889), p. 22.

*Zamia spiralis* Salisb., s. Arrow-root von Queensland.

*Z. angustifolia* Jacq., *pumila* L. und *tenuis* Willd. liefern auf den Bahamas und Antillen ein Arrow-root, *Z. integrifolia* Ait. in Florida ein Satzmehl, genannt Coonti. v. Höhnel, l. c. p. 8.

*Z. sp.* Antillen. Die Stärke aus dem Mark des Stammes liefert eine Art Arrow-root. Martius, Flora brasil. IV. 4, p. 446.

### 2) Aponogetonaceen.

*Aponogeton monostachyum* L. fil. Knollen, Indien. Cat. des Col. fr. 1867. p. 432. Wiesner und Hübl in Wiesner, Mikr. Unters. Stuttgart 1872. p. 64.

*A. distachyum* Ait. Knollen, Indien. Payen, Handbuch der technischen Chemie. Deutsch von Stohmann und Engler. II, p. 83. Liefert nach v. Höhnel (l. c. p. 8) eine Art Arrow-root.

### 3) Alismaceen.

*Alisma Plantago* L. Diese bei uns gemeine Pflanze (Froschlöffel) liefert in Nordchina ein Stärkemehl. v. Höhnel, l. c. p. 8.

*Sagittaria chinensis* Sims. Aus den geniessbaren Wurzelstücken

wird in China Stärke gewonnen. Nach v. Höhnel, l. c. p. 8, dort auch aus *Sagittaria sagittifolia* L., welche bekanntlich auch bei uns wild wächst.

## 4) Gramineen.

*Triticum vulgare* Vill.

*T. turgidum* L.

*T. spelta* L.

*T. durum* Desf.

*T. dicoccum* Schrank (= *T. amyllum* Sering.)

*T. monococcum* L.

} s. Weizenstärke.

*Secale cereale* L. Früchte. Roggenstärke. Wiesner, Techn. Mikroskopie. p. 204. A. Vogl, Veget. Nahrungs- u. Genussmittel. 1898. p. 174. Nach Gintl, Weltausstellungsbericht 1874, wird Roggenstärke in Italien bereitet.

*Hordeum vulgare* L. Früchte. Gerstenstärke. Wiesner, l. c. p. 204. v. Höhnel, l. c. p. 10 und 39. A. Vogl, l. c. p. 99 und 174.

*Oryza sativa* L., s. Reisstärke.

*Zea mais* L., s. Maisstärke.

*Panicum miliaceum* L. Dient nach v. Höhnel (l. c. p. 11) in England in kleinem Maassstabe zur Stärkebereitung.

## 5) Palmen.

*Sagus Rumphii* Willd. (= *Metroxylon Sagus Roxb.*)  
= *M. Rumphii* König

*S. laevis* Rumph (= *Metroxylon laeve* König)

*S. farinifera* Lam. (= *Metroxylon fariniferum* Mart.)

*S. elata* Reinw. (= *Metroxylon elatum* Mart.)

*S. pedunculata* Poir. (= *Raphia pedunculata Beauv.* = *R. Ruffia* Mart.). Aus dem Mark der Stämme wird auf Madagaskar Stärke und Mehl bereitet.

*Arenga saccharifera* Lab. (= *Saguerus Rumphii* Roxb.)

= *Borassus Gomutus* Lour. = *Gomutus saccharifera* Spreng.)

*Borassus flabelliformis* L.

} s. Sago.

} s. Sago.

*B. tunicata* Lour. Dient in Indien zur Bereitung eines Sago, welcher aber nicht ausgeführt wird.

*Caryota urens* L., s. Sago.

*C. Rumphiana* Mart. Auf den Molukken wird aus dem Mark der Stämme Mehl bereitet.

*Guilielma granatensis* Karst. (= *Bactris granatensis* Wendl.). Aus dem Mark der Stämme wird in Neugranada und Venezuela Mehl und Stärke bereitet.

*Corypha elata* Roxb. Liefert in Bengalen eine geringe Sagosorte. Drude in Engler-Prantl's Pflanzenfamilien. II. 3 (1889), p. 35.

*C. umbraculifera* L. Ceylon, Malabar. Das Mark wird zuweilen, namentlich zur Zeit der Noth, zur Sagobereitung benutzt. Semler, Trop. Agricultur. 2. Aufl. v. Hindorf. I (1897), p. 724.

*Oreodoxa oleracea* Mart. (= *Areca oleracea* L. = *Euterpa caraiba* Spreng.). Westindien, auch sonst in den Tropen cultivirt (Kohlpalme). Liefert Sago, der aber nicht ausgeführt wird.

*Cocos flexuosa* Mart. Das Mark der Stämme liefert in Brasilien Mehl, desgleichen *C. Yatay* Mart.

## 6) Araceen.

*Arum maculatum* L. Die aus den Knollen dieser Pflanze abgetrennte Stärke gehört zu dem ältesten in den Apotheken benutzten Amylum (s. unten, Geschichtliches). Es soll jetzt noch als Portland-Arrow-root in England Verwendung finden. v. Höhnel, l. c. p. 8. A. Vogl, Nahrungsmittel (1899). p. 187.

*Arum esculentum* L. (= *Colocasia esculenta* Schott. = *C. antiquorum* Schott. = *Caladium esculentum* Vent.).

*A. italicum* Lam. Nach v. Höhnel (l. c. p. 8) in erheblicher Menge in Italien und in Algier zur Stärkebereitung benutzt.

*Dracontium polyphyllum* L. Knollen. Französisch-Indien. Cat. des Col. fr. 1867. p. 132.

*Amorphophallus sativus* Bl. Karani mavon. Wird in Französisch-Indien auf Stärke ausgebeutet. Wiesner, Fremdländische Pflanzenstoffe. (Wiener Ausstellungsbericht für 1873.) II. 1 (1874), p. 133.

## 7) Liliaceen.

### a) Uvularieen.

*Gloriosa superba* L. Tropisches Afrika und Asien. Unterirdischer Stamm, zu Stärke in Französisch-Indien. Cat. des Col. fr. 1867. p. 132. Ueber die Stärke s. Münter, Bot. Zeitung. III, p. 193 ff.

### b) Lilioideen.

*Fritillaria imperialis* L., s. Stärke der Kaiserkrone.

### c) Dracenoideen.

*Yucca gloriosa* L. Aus den Wurzelknollen wird in Centralamerika Stärke bereitet. Ueber dieses »Arrow-root von Costarica« s. A. Vogl, l. c. p. 188.

## 8) Amaryllideen.

*Paneratium maritimum* L. Mittelmeerländer. Knollen zur Stärkegewinnung. Giordane, Génie industr. 1893. p. 306. Dingler, Polytechn. Journ. CLXIX, p. 400. Gintl, l. c. (1874) p. 12. v. Höhnel, l. c. p. 40.

*Alstrœmeria pallida* Grah. Der Wurzelstock wird in Chili auf Stärke verarbeitet. v. Höhnel, l. c. p. 40.

## 9) Taccaceen.

*Tacca pinnatifida* Forst. (= *Leontice leontopetaloides* L.), s. Taccastärke.

*T. integrifolia* Gaubl. und *T. oceanica* Nutt., s. unten bei Taccastärke.

## 10) Dioscoreen.

*Dioscorea alata* L. Knollen, s. Dioscoreenstärke.

*D. sativa* L. Knollen, s. Dioscoreenstärke.

*D. trifida* L. In Venezuela als Mapuey gebaut. A. Ernst, Expos. nacion. Caracas. 1886. p. 400.

*D. Batatas* Decsn. (= *divaricata* Blanc), s. Dioscoreenstärke.

*D. Cliffortiana* Lam., s. Dioscoreenstärke.

## 11) Musaceen.

*Musa paradisiaca* L. Früchte, s. Bananenstärke.

## 12) Zingiberaceen.

*Curcuma leukorrhiza* Roxb., s. Curcumastärke.

*C. angustifolia* Roxb. Curcumastärke.

*C. rubescens* Roxb. v. Höhnel, l. c. p. 40. Dragendorff, Heilpflanzen. 1898. p. 443. Curcumastärke.

## 13) Cannaceen.

*Canna edulis* Ker. (= *C. rubricaulis* Link) } s. Cannastärke.

*C. coccinea* Ait. (= *C. rubra* Willd.) }

*C. Achiras* Gillies. Chili. Arrow-root.

*C. patens* Rose. St. Helena. Arrow-root.

## 14) Marantaceen.

*Maranta arundinacea* L., s. westindisches Arrow-root.

*M. indica* Juss. Knollen. Arrow-root. In Ostindien cultivirt. Ueber die Stärkekörner dieser Arrow-root-Art s. Wiesner, Techn. Mikroskopie:

p. 240, und Flückiger, Pharmakognosie. 4. Aufl. p. 740. Die Angaben stimmen nicht überein, weshalb eine erneute Untersuchung auf Grund von authentischem Material erwünscht wäre.

*M. nobilis* Moore. In Neusüdwaies behufs Erzeugung von Arrow-root cultivirt. Ueber diese Stärkesorte s. Wiesner und Hübl, l. c. p. 61.

*M. Alouya* Jacq. Cayenne. Die Knollen liefern Stärke. Duchesne, Rep. des plantes utiles. p. 46. Dragendorff, l. c. p. 447.

*M. Arouma* Aubl. Guayana. Knollen. Duchesne, l. c.

*M. Tonchat* Aubl. (= *Stromanthe Tonchat* Körn.). Guayana, West- und Ostindien. Die Knollen liefern Stärke. Dragendorff, l. c. p. 447.

*Phrynium dichotomum* Roxb. (= *Maranta ramosissima* Wall. = *Clinogyne dichotoma* Salisb.). Knollen liefern Stärke. Auf Martinique cultivirt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 432. Mikr. Kennzeichen: Wiesner und Hübl, l. c. p. 60.

#### 15) Fagaceen.

*Quercus sessiliflora* Sm. und *Q. pedunculata* Ehr. Samen. Eichelstärke. Nägeli, l. c. p. 405 und 472. Wiesner, Techn. Mikroskopie. p. 242. v. Höhnel, l. c. p. 7.

*Castanea vesca* Gärt. (= *Fagus Castanea* L.), s. Kastanienstärke.

#### 16) Moraceen.

*Artocarpus incisa* L. fil. Früchte. Fécule du fruit de l'arbre à pain. Brotfruchtstärke.

*A. integrifolia* L., s. Brotfruchtstärke.

#### 17) Polygoneen.

*Polygonum Fagopyrum* L., s. Buchweizenstärke.

#### 18) Nymphaeaceen.

*Nelumbium speciosum* Willd. (= *Nymphaea Nelumbo* L. = *Nelumbo nucifera* Gärt.). Süd- und Mittelasien, früher auch in Aegypten. Aus den Samen (ägyptischen Bohnen) wird Mehl bereitet und aus den Rhizomen in China auch ein Arrow-root dargestellt. Dragendorff, l. c. p. 240.

#### 19) Leguminosen (Papilionaten).

<i>Phaseolus multi-</i>	}	Samen. Bohnen. Allgemein, auch in warmen Gegenden gebaut. In England im beschränkten Maassstabe zur Stärkegewinnung benutzt <sup>1)</sup> .
<i>florus</i> Willd.		
<i>Ph. vulgaris</i> L.		

1) Proben hiervon von der Firma J. Reckit and Sons (London) befinden sich im Waarencabinet der Wiener technischen Hochschule.

Ueber die Eigenschaften und Kennzeichen dieser Stärkesorte s. Nägeli, Die Stärkekörner. Zürich. p. 425. Wiesner, Techn. Mikroskopie. p. 208. M. Hock in Wiesner, Mikrosk. Unters. Stuttgart 1872. p. 77. v. Höhnel, l. c. p. 59.

*Pisum sativum* L. und verwandte Arten. Erbse. v. Höhnel, l. c. p. 6.

*Errum Lens* L. Linse. In England zur Stärkebereitung benutzt. v. Höhnel, l. c. p. 6 und 59.

*Castanospermum australe* Cunn.

*Dolichos bulbosus* L. (= *D. mammosus* Nor. = *Pachyrhizus angulatus* Rich.). In Süd- und Ostasien cultivirt. Aus den Wurzeln dieser Pflanze wird eine sehr schöne und rein weisse Stärkesorte, das Arrow-root aus Japan, bereitet. Ueber diese Stärke s. A. Vogl, Nahrungs- und Genussmittel. 1872. Fig. 47. Derselbe, l. c. 1899. p. 189. Dragendorff, l. c. p. 338.

## 20) Euphorbiaceen.

*Manihot utilissima* Pohl (= *Jatropha Manihot* L. = *Janipha Manihot* Kth.), s. Tapioca.

*M. Aipi* Pohl (= *Manihot palmata* Müll.-Arg.), s. Tapioca.

*M. Janipha* Pohl (= *Jatropha Janipha* L. = *Manihot carthagenensis* Müll.-Arg.). Brasilien. Die Wurzeln sind stärkereich, aber neigen zur Verholzung, weshalb sie zur Tapiocaerzeugung wenig geeignet sind. Doch liefern sie stärkereiche Producte, welche als Nahrungsmittel in der Heimath verwendet werden.

*M. japonica*. Diese Species fehlt im Index Kewensis. Soll in Japan versuchsweise als Stärkepflanze gebaut werden. Semler, Trop. Agricultur. II (1887), p. 644. Aus diesem Werke in mehrere andere Schriften übergegangen. Diese Species dürfte wohl überhaupt und insbesondere als Tapioca-Pflanze zu streichen sein.

## 21) Anacardiaceen.

*Mangifera indica* L. Indien; auch sonst in den Tropen wird der Mangobaum cultivirt. Auf Martinique und Réunion wird aus den Samen Stärke (fécule de manguier) bereitet. Cat. des Col. fr. 1867. p. 133. Ueber die mikroskopischen Kennzeichen dieser Stärkeart s. Wiesner und Hübl, l. c. p. 68.

## 22) Hippocastaneen.

*Aesculus hippocastanum* L., s. Rosskastanienstärke.

## 23) Sterculiaceen.

*Pachira aquatica* Aubl. Auf Martinique wird aus den Samen ein Stärkemehl (fécule de la châtaigne de la Guiane) bereitet. Cat. des Col. fr. 1867. p. 133. Ueber die mikroskopischen Kennzeichen dieser charakteristischen Stärkeart s. Wiesner und Hübl, l. c. p. 67 ff. (Abbildung s. oben p. 554).

## 24) Convolvulaceen.

*Batatas edulis* Chois. (= *Convolvulus Batatas* L. = *Ipomea Batatas* Lam.), s. Batatenstärke.

## 25) Solanaceen.

*Solanum tuberosum* L., s. Kartoffelstärke.

## 26) Acanthaceen.

*Ruellia pavale* Roxb. Aus den Samen wird in Französisch-Indien eine Stärkesorte gewonnen. Cat. des Col. fr. 1867. p. 133. Ueber die mikroskopischen Kennzeichen dieser Stärkesorte s. Wiesner und Hübl, l. c. p. 66.

## 27) Cucurbitaceen.

*Sicyos angulata* L. Aus den Knollen wird auf Réunion ein Stärkemehl (fécule de chou-chou) gewonnen. Cat. des Col. fr. 1867. p. 133. Ueber Kennzeichen und Eigenschaften dieser Stärkeart s. Wiesner und Hübl, l. c. p. 67.

*Sechium edule* Swartz (= *Sicyos edulis* Jacq.). In Westindien Chocho, in Mexiko Chayote genannt. Ueber diese Nahrungspflanze s. Semler, Tropische Agricultur. 4. Aufl. II, p. 677 ff. Ueber die Stärkekörner aus den Samen dieser Pflanze s. A. Vogl, l. c. (1872) Fig. 48. Derselbe, l. c. (1899) p. 488.

*Bryonia epigaea* Rottl. Aus den Wurzelknollen dieser Pflanze wird in Französisch-Indien eine Stärkemehlsorte erzeugt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 133. Ueber Eigenschaften und Kennzeichen dieser Stärkeart ist nichts bekannt.

*Cucurbita* sp. Samen. Fécule de citrouille. Cat. des Col. fr. 1867. p. 133. Ueber Eigenschaften und Kennzeichen dieser Stärkesorte ist nichts bekannt.

### III. Die Gewinnung der Stärke.

Eine genaue Darstellung der Methoden, nach welchen die Stärkemehlarten im Grossen erzeugt werden, kann hier nicht erwartet werden; es ist dies wohl hauptsächlich ein Gegenstand der Technologie, da es hierbei ja vornehmlich auf die Beschreibung von Apparaten und Maschinen ankommt, welche im Betriebe der Stärkefabrication in Verwendung kommen. Da aber die Erzeugungsweisen der Stärkesorten auf die Eigenschaften des dargestellten Productes einen Einfluss nehmen, so kann ich diesen Gegenstand nicht ganz übergehen. Es soll hier nur das Principielle der Darstellungsmethoden der Stärke im Kurzen erörtert und vornehmlich nur das erwähnt werden, was mit dem histologischen Bau der zur Stärkegewinnung dienenden Pflanzentheile im Zusammenhange steht, ein Gegenstand, der in technologischen Schriften entweder übergangen oder nur wenig eingehend behandelt wird.

Für die Darstellung der Stärke aus Knollen (Kartoffelknollen u. s. w.) kennt man zwei principiell verschiedene Methoden. Die eine, es ist die fast allgemein angewendete, besteht in einer möglichst vollständigen mechanischen Zerkleinerung der Knollen auf Reibecylindern und dergleichen Apparaten. Auf diese Weise wird ein Brei erhalten, den man auf Sieben auswäscht, in neuerer Zeit unter Wasserzufluss auf Sieben ausbürstet<sup>1)</sup>. Von den Sieben läuft dann eine milchige Flüssigkeit ab, aus welcher sich Stärke niederschlägt, die man durch Waschen oder auch durch Centrifugiren reinigt. Diese noch sehr wasserreiche (etwa 40—45 Proc. Wasser haltende) Stärke wird entweder als »grüne Stärke« (Nassstärke) der Dextrin- und Stärkezuckerfabrication zugeführt, oder durch Trocknen zu gangbarer, für verschiedene Zwecke dienender Handelswaare gemacht. Diese Procedur wird gewöhnlich in Trockenkammern bei mässig erhöhter Temperatur (30—45° C.) vorgenommen. Die lufttrockene Masse wird sodann zwischen Walzen zerdrückt. — Die nach der Abscheidung der Stärke auf den Sieben zurückbleibende Masse, die Pülpe (»Stärkefaser«), enthält stets noch etwas Stärke, da es durch die Zerkleinerungsvorrichtungen nicht gelingt, alle Zellen des stärkeführenden Gewebes vollkommen aufzuschliessen. Die Pülpe wird deshalb verfüttert oder zur Stärkezucker- und Branntweinbereitung benutzt.

Eine zweite, von Völker angegebene Methode der Stärkegewinnung aus Knollen beruht auf einer chemischen Aufschliessung der Zellen. Die

1) Im Grossbetriebe werden die auf den Sieben zurückbleibenden unaufgeschlossenen Gewebspartien noch vermahlen (in Breimühlen). Eine vollständige Aufschliessung der Zellen ist aber auch nach diesem Verfahren nicht zu erzielen. Saare, Die Fabrication der Kartoffelstärke. Berlin 1897. p. 81.

Knollen (Kartoffelknollen, denn nur auf diese wird die Völker'sche Methode bis jetzt in Anwendung gebracht) werden in Scheiben zerschnitten, in lauem Wasser einige Zeit macerirt, hierauf in Haufen zusammengeworfen und durch einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Temperatur auf etwa 40° C. steigt. Hierbei gehen in den Geweben der Knollen chemische Veränderungen vor sich, die bis jetzt noch nicht näher studirt wurden, die aber gewiss darauf hinauslaufen, dass sich Substanzen bilden, welche nicht nur die Intercellularsubstanz (gemeinsame Aussenhäute oder Mittellamellen) des stärkeführenden Gewebes auflösen, sondern auch die Zellwände angreifen und theilweise zur Lösung bringen, so dass auf diese Weise die Zellen und zwar erwiesenermaassen viel vollständiger als bei der früher geschilderten Methode aufgeschlossen werden. Es dürften hierbei wohl hauptsächlich organische Säuren gebildet werden, welche die aus Pectinkörpern bestehende Intercellularsubstanz lösen. Welche chemische Vorgänge aber die Auflösung der Cellulosewände nach sich ziehen, ist bisher noch nicht aufgeklärt worden; es ist eben dieser Process bis jetzt noch nicht eingehend studirt worden. Der so erhaltene Brei wird auf Siebe gebracht und auf die oben angegebene Weise behandelt. — Die Aufschliessung der Zellen ist hierbei gewiss eine vollständigere als bei der mechanischen Zerstörung der Gewebe, ob aber hierbei nicht die Stärke eines Theils ihrer Granulose verbraucht wird, ist bis jetzt ununtersucht geblieben<sup>1)</sup>.

Da das Material zur Kartoffelstärkegewinnung nur im Winter in grossen Massen vorhanden ist, kann die Fabrication der Kartoffelstärke nur im Winter betrieben werden. Da das Licht einen entschieden bleichenden Einfluss auf die Stärke ausübt, so ist leicht einzusehen, dass die Kartoffelstärke — falls sie nicht einer chemischen Bleiche unterzogen wird — gegen tropische Knollenstärke oder gegen im Sommer dargestellte Sorten von Weizenstärke in Betreff der Weisse zurückstehen muss. Die Kartoffelstärke hat häufig einen deutlichen Stich ins Gelbliche. (S. Anmerk. p. 576.) —

Die Darstellung der Stärke aus Samengeweben ist immer complicirter und schwieriger als die aus Knollen; nicht nur weil das Gewebe der Samen trocken und dichter ist als die stärkereichen Gewebe unterirdischer Pflanzentheile, sondern weil neben der Stärke in den Samen häufig noch andere Körper vorkommen, deren Dichte mit jener des Amylum nahezu übereinstimmt, und die in passender Weise von der Stärke getrennt werden müssen. In der nachfolgenden Darstellung habe ich vorzugsweise die Weizenstärke im Auge, da die Fabrication derselben

---

1) Nach den neuesten Berichten hat die Völker'sche Methode wenig Eingang gefunden, wird aber erfolgreich auf die Aufschliessung der Pülpe in Anwendung gebracht. Ueber Versuche, durch Bacteriengährungen rationell auf gährungstechnischem Wege Stärke aus Kartoffeln zu gewinnen, s. Saare, l. c. p. 372 ff.

am meisten vervollkommenet ist und als Vorbild für die Verarbeitung trockener Früchte und Samen auf Stärke gelten kann.

Die Weizenstärke wird entweder aus Weizenkörnern, oder aus geschrotetem Weizen, oder endlich aus Weizenmehl dargestellt. — Die Abscheidung aus dem unzerkleinerten Korne ist die älteste und zweifels-ohne unzweckmässigste Gewinnungsart der Stärke, da hierbei der Kleber, ein doch werthvoller Körper, preisgegeben wird. Ein ähnliches gilt für geschroteten Weizen als Material zur Stärkegewinnung, nur hat man hierbei den Vortheil, dass die Dauer der Erzeugung abgekürzt wird. — Die Darstellung der Weizenstärke aus Weizen kann auf zweierlei Weise betrieben werden, nämlich ohne und mit Gährung. Erstere Methode besteht darin, dass man die Körner in Wasser erweicht, bis sie sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lassen, was im Winter zehn, im Sommer etwa fünf Tage in Anspruch nimmt. Die erweichten Körner werden hierauf zwischen Walzen zerdrückt, und die Stärke aus dem erhaltenen Brei entweder durch Austreten in Tretfässern oder durch Schlämmen abgeschieden. Bei dieser Erzeugung setzt sich mit der Stärke stets eine kleine Menge des Klebers ab, welche selbst durch Schlämmen nicht gänzlich entfernt werden kann. Eine derartig dargestellte Stärke hat stets eine grauliche Farbe oder doch wenigstens einen Stich ins Graue, und selbst durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes kann auf diese Weise kein völlig rein weisses Product erhalten werden; auch ist eine solche Stärke, ihres Klebergehaltes wegen, nicht so haltbar wie reine Stärke. Bei der Stärkegewinnung aus Weizenkörnern mittels Gährung überlässt man den Stärkebrei, mit Wasser verdünnt, einige Zeit sich selbst, bis Gährung (zuerst alkoholische, dann milchsaure) eingetreten ist und eine Schimmeldecke (gewöhnlich von *Penicillium glaucum* Link) an der Flüssigkeitsoberfläche sich gebildet hat. Die hierbei entstandenen organischen Säuren und auch andere organische Körper lösen den Kleber auf; es ist somit einleuchtend, dass die nach diesem Verfahren abgeschiedene Stärke völlig rein und weiss erhalten werden kann. In welcher Weise in dem Stärkebrei die Gährung eingeleitet wird, ist leicht begreiflich. Die den Weizenkörnern nur in Spuren anhaftenden und selbst die aus der atmosphärischen Luft in die Flüssigkeit hereintretenden Fermentorganismen können wohl nur anfänglich eine überaus schwache Gährung hervorbringen und es wird längere Zeit verfließen müssen, bis die Gährung eine genügend starke sein wird. Eine Beschleunigung der Auflösung des Klebers durch die Gährungsproducte wird begreiflicherweise eintreten, wenn man zu dem Brei Zusätze macht, welche reich an geeigneten Fermentorganismen sind, z. B. Hefe, Sauer- teig oder sog. Sauerwasser, nämlich die Flüssigkeit, welche bei der Gäh- rung des Stärkebreies theilhaftig war. Obwohl nun nach diesem Verfahren

(saures oder Hallesches Verfahren) eine sehr reine Weizenstärke, die durch Bleichung an der Sonne blendend weiss zu machen ist, erhalten werden kann, so ist diese Methode doch in so fern nicht als eine rationelle zu bezeichnen, als hierbei der Kleber, ein in unverändertem Zustande doch so werthvoller Körper, völlig preisgegeben wird.

Die vollkommenste Art der Stärkegewinnung aus Weizen ist entschieden die Abscheidung der Stärke aus Mehl. Diese Darstellungsmethode wurde bekanntlich von Martin angegeben. Sein Verfahren besteht darin, aus Weizenmehl und Wasser einen Teig von bestimmter Consistenz zu bereiten und diesen unter fortwährendem Kneten auf Sieben, auf die continuirlich Wasser strömt, in möglichst kurzer Zeit seiner Stärke zu berauben, welche mit dem Wasser von den Sieben abfließt und sich zu Boden schlägt. Das Kneten wird entweder durch Hand- oder Maschinenarbeit vollzogen. Am Siebe bleibt der Kleber in unverändertem Zustande zurück, der nun zur Herstellung von Nahrungsmitteln (kleberreichem Brode, Teigwaaren; gekörnt und mit Tapioca oder Reiskestärke versetzt zu sog. Potages des französischen Handels) u. s. w. verwendet wird. — In neuerer Zeit hat man das Martin'sche Verfahren in einigen deutschen Stärkefabriken derart abgeändert, dass man das Mehl mit Wasser zu einem Brei vereinigt, den man in Centrifugalapparaten behandelt, wobei sich die Stärke als dichtester Bestandtheil des Mehles, mit etwas Kleber gemengt, an den Wänden der rotirenden Trommeln (Rohstärke), mehr nach innen zu aber ein überaus kleberreiches Mehl (Kleberbrei) abscheidet. Die Rohstärke unterwirft man vor dem Auswaschen einer schwachen Gährung, wobei die kleinen Mengen von Kleber zerstört werden. Der Kleberbrei wird je nach dem Grade seiner Reinheit entweder zu einem Nahrungsmittel (Klebergries, Klebermehl) verarbeitet, oder als Viehfutter benutzt. Es kann der bei rationeller Stärkebereitung aus Weizen als Nebenproduct erhaltene Kleber auch eine bessere Verwendung finden, z. B. als »Lucin«, welcher Körper mit Erfolg als Ersatz für Albumin im Zeugdruck benutzt werden kann<sup>1)</sup>.

Wenn die Stärke als dichte Masse die Samen erfüllt, z. B. beim Reis, so muss die Aufschliessung der Körner durch energischere als durch die für Weizen ausreichenden Mittel bewirkt werden. Es würde zu diesem Zwecke schwach alkalisch gemachtes Wasser ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  procentige Natronlauge) mittels Luftpumpe den Körnern zugeführt, welche nach einigen Stunden wie gequollene Weizenkörner zur Stärkeabscheidung benutzt werden können. Zum Aufschliessen der Maiskörner behufs Stärkegewinnung verwendet man verschiedene alkalische Substanzen (Kalk, Natron, Ammoniak) oder schwefelige Säure.

1) Gintl in Dingler's Polytechn. Journal. CCXIV. p. 225.

Auch eine Bleichung der Stärke durch Chlorkalk wird in der Praxis vorgenommen, um dem Producte die erforderliche Weisse zu geben, auch erfolgt z. B. bei der Kartoffelstärkegewinnung manchmal ein Zusatz von Schwefelsäure zu den Waschwässern, damit die Stärke sich vollständiger absetze, u. a. m. In neuester Zeit wird die Schwefelsäure hierbei durch schwefelige Säure (oder durch Lösungen von doppeltschwefligsaurem Kalk) ersetzt, wobei man auch den Vortheil der Bleichung hat<sup>1)</sup>.

So wirkt also mancherlei zusammen, dass die Handelsstärke kein chemisch reines Product ist: erstlich die niemals bis zur Vollkommenheit getriebene Befreiung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen der Gewebe, aus welchen sie dargestellt wurde, und zweitens die Anwesenheit von Substanzen, welche von der Fabrication herrühren.

Die von den Pflanzengeweben herrührenden Verunreinigungen der Stärke können zum Theil mikroskopisch festgestellt werden. Bei dieser Untersuchung zeigt sich, dass im Allgemeinen die aus Wurzelknollen oder Wurzeln dargestellten Stärkearten, insbesondere die verschiedenen Sorten des Arrow-roots, aber auch die Kartoffelstärke, reiner sind als die aus Samen bereiteten, und namentlich die aus kleberreichen Getreidearten hergestellten sind relativ reich an Gewebsbestandtheilen. Aber auch im Aschengehalte geben sich die Verunreinigungen zu erkennen. Während im kleinen auf das sorgfältigste dargestellte Kartoffelstärke nur 0,2 Proc. Asche hinterliess, wurde in käuflicher Kartoffelstärke bis 0,9 Proc. (der Trockensubstanz) an mineralischen Stoffen gefunden, wobei eine künstliche Beimengung mineralischer Stoffe als Verfälschungsmittel ausgeschlossen war. Die Handelsstärke ist stets etwas stickstoffhaltig, besonders die aus stickstoffreichem Rohmaterial erzeugte (z. B. Weizenstärke). Aber selbst in Kartoffelstärke wird stickstoffhaltige Substanz gefunden. So hat Arth. Meyer in käuflicher Kartoffelstärke 0,32 Proc. N nachgewiesen<sup>2)</sup>.

Sowohl Kartoffel- als Weizenstärke reagiren in Folge anhaftender Nebenbestandtheile sauer<sup>3)</sup>. Neutral sind nur die besten Arrow-root-Sorten. Kartoffelstärke scheint nach Arth. Meyer's Untersuchungen (l. c. p. 76) nie neutral zu sein. Seltener als saure kommt bei manchen Stärkesorten alkalische Reaction vor.

Manche Eigenschaften fabrikmässig dargestellter Stärke haben ihren Grund in Zersetzungsproducten, welche bei der Abscheidung der Stärke sich bildeten und die von den Stärkekörnern absorbirt wurden. So

1) Saare, l. c. p. 244.

2) F. Alhin, Journ. f. praktische Chemie. II. 22 (1880), p. 80. — A. Meyer, l. c. p. 77.

3) Vgl. A. Meyer, l. c. p. 76 ff. — Soxhlet (Zeitschr. für das gesammte Brauwesen. 1884) fand die Weizenstärke des Handels meist sauer.

erklärt sich nach Arth. Meyer (l. c. p. 76) der bekannte unangenehme Geruch des aus Kartoffelstärke bereiteten Kleisters.

#### IV. Eigenschaften und Verwendung der Stärke.

Die Eigenschaften der Stärkearten beruhen selbstverständlich in erster Linie auf den Eigenthümlichkeiten der dieselben zusammensetzenden Stärkekörner, welche bereits oben geschildert wurden.

Die Stärke des Handels setzt sich aber gewöhnlich nicht bloss aus Stärkekörnern zusammen — nur die feinsten Arrow-root-Sorten machen vielleicht eine Ausnahme und sind als völlig rein zu betrachten — und noch weniger besteht die käufliche Stärke aus gänzlich unveränderten Stärkekörnern. Wie schon bei der Darstellung der Stärke erwähnt wurde, lässt sich die Stärke nicht vollständig von allen Bestandtheilen, welche in den betreffenden Geweben mit Stärke gemengt sind, befreien und auch durch die Fabrication werden manche den natürlich vorkommenden Stärkekörnern nicht angehörige Substanzen der Stärke einverleibt.

Die chemische Charakteristik der Stärke wird im nächstfolgenden Capitel geschildert werden; in diesem Capitel sollen nur die physikalischen Eigenschaften der Stärke, sofern dieselben nicht schon bei Besprechung der Stärkekörner erörtert wurden, vorgeführt werden.

Fast alle Stärkekörner haben eine weisse Farbe; manche Stärkearten sind aber von Natur aus gefärbt. So giebt es rothe und gelbe von bestimmten Varietäten der *Dioscorea alata* herrührende Amylumsorten. Die weissen Stärkearten zeigen verschiedene Grade von Weisse. Die feinsten Sorten von Weizen- und Reisstärke sind blendend weiss. Erstere werden bloss im Sommer gewonnen, und es ist gewiss, dass die starke Einwirkung des Lichtes der Hauptgrund der reinen weissen Farbe solcher Stärkesorten ist. Im Winter dargestellte Sorten stehen den im Sommer bereiteten an Weisse nach. Manche Weizenstärkesorten sind stark in grau geneigt; die Ursache dieser Färbung ist die Anwesenheit von einigen Procenten Kleber, welche in Folge unzuweckmässiger Darstellung sich mit dem Stärkemehl abgeschieden haben. Kartoffelstärke, welche bekanntlich stets im Winter dargestellt wird, da das Rohmaterial nur in dieser Zeit in genügender Menge vorhanden ist, hat meist eine gelbliche Farbe<sup>1)</sup>. Auch Curcuma- und Cannastärke sind etwas gelblich. Manche Stärkesorten werden beim Schlämmprocess als graugelbliche Massen erhalten, z. B. die Rosskastanienstärke. Diese, aber auch die

---

1) In neuester Zeit erscheinen auch rein weisse Sorten von Kartoffelstärke, indem man entweder einzelne Sorten mit besonderer Sorgfalt darstellt, oder durch Anwendung von schwefeliger Säure eine gebleichte Waare gewinnt.

gewöhnlichsten Stärkesorten werden in manchen Fällen durch künstliche Bleichmittel in einen Zustand oft sehr hoher Weisse gebracht. Manchen Stärkesorten benimmt man den gelben Farbenton durch schwache Bläuung. Für technische Zwecke (gleichzeitiges Appretiren und Färben von Stoffen) werden Stärkesorten auch gefärbt und erscheinen in stark gefärbtem Zustande im Handel.

Die Feinheit der Stärkemehlsorten hängt begreiflicherweise von der Grösse der constituirenden Körnchen ab. Die unten folgenden Angaben über die Dimensionen der Amylumkörnchen werden den besten Ausdruck für die Feinheitsgrade der verschiedenen Sorten abgeben. Hier sei nur erwähnt, dass Reis-, Hafer- und Buchweizenstärke als Repräsentanten der feinsten, Mais- und Weizenstärke als Muster mittelfeiner Sorten gelten können, und dass die Kartoffelstärke, die Stärke von *Canna edulis* und *Curcuma leukorrhiza*, deren Körnchen schon mit freiem Auge erkannt werden können, zu den grössten Stärkesorten des Handels zählen. Die neuesten Fortschritte in der Kartoffelstärkefabrication haben zur Entstehung von Sorten geführt, welche sich durch die durchschnittliche Grösse der Stärkekörnchen unterscheiden (s. unten bei Kartoffelstärke).

Geruch. Die Stärkesorten sind gewöhnlich geruchlos, aber die daraus bereiteten Kleister haben Geruch (s. unten p. 579).

Die Dichte der Stärke beträgt etwa 1,5, manchmal etwas mehr, manchmal weniger, je nach den Wassergehalten. Flückiger<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass lufttrockene Marantastärke ein spezifisches Gewicht von 1,504, völlig getrocknete Marantastärke hingegen von 1,565 bei einer Temperatur von 17—18° C. hat. Bringt man lufttrockene Stärke mit Chloroform (spezifisches Gewicht = 1,500 bei 45° C.) zusammen, so schwimmt das Pulyer auf der Flüssigkeit. Trocknet man die Stärke hingegen vollständig, so sinkt sie in Chloroform unter<sup>2)</sup>. Nach Beseitigung des Wassers kann sich die Dichte der Stärke bis auf 1,6 erheben<sup>3)</sup>. — Die Stärkearten bestimmter Pflanzen und Pflanzentheile haben wahrscheinlich bestimmte Dichten. So fand Flückiger, dass Kartoffelstärke, lufttrocken, ein spezifisches Gewicht von 1,503, völlig getrocknet von 1,633 besitzt, also in der Dichte von der Marantastärke verschieden ist. Die Stärkesorten sind in Bezug auf Dichte noch nicht durchgeprüft. Zur Unterscheidung der Stärkesorten könnten die Dichten wohl kaum herangezogen werden; aber möglicherweise würden sich Beziehungen zur Werthbestimmung ergeben.

1) Pharmakognosie. 4. Aufl. p. 744.

2) Flückiger in Fresenius, Zeitschr. für analytische Chemie. V, p. 302.

3) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 242.

Das Lichtbrechungsvermögen der Stärke ist bereits oben (p. 559 ff.) erörtert worden.

Der Wassergehalt frisch bereiteter Stärke beträgt nach Entfernung alles anhängenden tropfbaren Wassers 30 Proc. Im äussersten Falle vermag die Stärke 40 Proc. Wasser zu absorbiren<sup>1)</sup>. Lufttrocken führt sie 7—22 Proc. Wasser. Nach Soxhlet enthält die lufttrockene Kartoffelstärke meist ungefähr 20 Proc. Wasser<sup>2)</sup>. Die Hygroskopieität ist nicht bei allen Stärkesorten gleich. Bei gleicher Luftfeuchtigkeit führt Kartoffelstärke mehr hygroskopisches Wasser (ca. 20 Proc.) als Weizen- und Maisstärke (ca. 16 Proc.).

Die Aschenmenge reiner Stärkesorten erhebt sich wohl nicht über 0,6 Proc.

Die Verkleisterung der Stärke in Wasser tritt in der Regel bei Temperaturen über 60° C. auf. Die Temperaturen, bei welchen die Kleisterbildung eintritt, scheinen bei den verschiedenen Sorten von Stärke verschieden, für einzelne Sorten aber nach den Versuchen von Lippmann<sup>3)</sup> constant zu sein.

#### Verkleisterungstemperaturen einiger Stärkesorten nach Lippmann.

Roggenstärke . . .	50,0—55,0° C.
Reisstärke . . .	58,7—64,2 »
Kartoffelstärke . . .	58,7—62,5 »
Maisstärke . . .	55,0—67,5 »
Weizenstärke . . .	62,5—68,7 »
Tapiocastärke . . .	62,5—68,7 »
Sagostärke . . .	66,2—70,0 »
Buchweizenstärke . . .	68,7—74,2 »
Eichelstärke . . .	77,5—87,5 » <sup>4)</sup> .

Die Kleister der verschiedenen Stärkesorten haben verschiedene Eigenschaften und verschiedene Dauerhaftigkeit. Maisstärkekleister hat ein grösseres Steifungsvermögen als der Kleister von Weizenstärke, und dieser wieder ein grösseres als Kartoffelstärkekleister<sup>5)</sup>. Reiner

1) Arth. Meyer, l. c. p. 75. Dieses hohe Wasserabsorptionsvermögen befähigt die Stärke, in Wasser gelöste Substanzen reichlich aufzunehmen.

2) S. Arth. Meyer, l. c. p. 77.

3) Jahresbericht der Chemie. 1864. p. 745.

4) Die Bestimmung der Verkleisterungstemperatur bietet mancherlei Schwierigkeiten dar, so dass die Angaben verschiedener Autoren bezüglich der gleichen Stärkeart differiren. So verkleistert nach Daferri Reiskeärke erst bei 73° (Arth. Meyer, l. c. p. 134).

5) Wiesner in Dingler's Polytechn. Journ. CXC (1867), p. 454.

Kartoffelstärkekleister ist minder haltbar als ein Kleister aus reiner Weizenstärke. Ersterer verliert unter Bildung organischer Säure früher seine Klebkraft als letzterer. Manche Kleistersorten, wie die aus Marantastärke bereiteten, sind völlig geruchlos, während andere einen unangenehmen Geruch erkennen lassen, wie z. B. der Kartoffelstärkekleister. Dieser Geruch tritt am deutlichsten hervor, wenn man die Stärke mit dem zehnfachen Gewicht Salzsäure (von 1,083 spezifischem Gewicht) schüttelt.

Ueber Klebefähigkeit der Stärkesorten s. die Untersuchungen von Heron und Brown<sup>1)</sup>, Dafert<sup>2)</sup> und W. Thomson<sup>3)</sup>, welche aber bisher in die Praxis noch keinen Eingang gefunden haben<sup>4)</sup>.

Die Verwendung der Stärke soll hier nur in zusammenfassender Uebersicht geschildert werden; bei Besprechung der einzelnen Stärkesorten folgen nähere Details. Die »grüne Stärke« dient in grossem Maassstabe in der Fabrication von Dextrin, Traubenzucker und anderen chemischen Producten. Trockene Stärke wird zur Bereitung von Kleister u. s. w., der wieder entweder als Klebmittel oder zum Appretiren von aus Baumwolle oder Leinenfasern verfertigten Garnen und Geweben, ferner als Verdickungsmittel für Farben und Beizen in der Färberei und im Zeugdruck, zum Leimen vieler, namentlich besserer Papiersorten, auch zur Darstellung von Farben dient, verwendet. Waschblau ist zumeist gefärbte Stärke. Zur Färbung der besseren Waschblausorten dient Indigoblauchwefelsäure oder ein ähnliches Indigopräparat. Zu geringeren Sorten benutzt man auch Lackmus, Blauholzextract oder Mineralfarben. In neuerer Zeit stellen auch einige englische und deutsche Fabrikanten aus Reis- oder Weizenstärke ein durch Anilinfarben verschieden gefärbtes Product dar, welches zu gleichzeitigem Appretiren und Färben von Geweben dient und selbst im Haushalte verwendet werden kann. Um das Bläuen der Wäsche zu ersparen, erzeugt man jetzt in England (aus Reisstärke), in Frankreich und Deutschland (aus Weizenstärke) eine schwach bläulich gefärbte Stärke. Stärke, welche zur Appretur von Geweben dienen soll, wird häufig mit mineralischen Substanzen versetzt, um die appretirten Gewebe unverbrennlich zu machen. Zur Darstellung dieser Apyrinstärke (apyrous starch) oder feuersicheren Stärke dienen Salmiak, Borax, Ammoniakalaun, wolframsaures Natron u. s. w.<sup>5)</sup> Feine

1) Liebig's Annalen. CXCIX (1877), p. 465.

2) Landw. Jahrbücher. 1886.

3) Journal of the Society of Chemical Industry. 1886 (auch Dingler's Polytechn. Journ. CCLXI [1886]).

4) Bei Saare, l. c. p. 543, eine Methode, nach welcher die Glasgower Kattundrucker die Stärke auf ihre Klebkraft prüfen.

5) Gintl, Appreturmittel, im Wiener Ausstellungsberichte. 1874. — S. auch Branza in Dingler's Polytechn. Journ. 1873. p. 474.

Stärkesorten werden auch als Schminke und Haarpuder verwendet. Reine Stärkesorten, z. B. gute Weizenstärke (*amylum tritici*), Arrow-root (*amylum marantæ* u. s. w.), finden auch eine medicinische Benutzung und dienen namentlich in England in ausgedehntem Maasse zur Herstellung von Backwerken. Auch halbverkleisterte Stärke (Sago, Tapioca) ist in den Tropen ein wichtiges Nahrungsmittel, welches bekanntlich (zu Suppen und Speisen) auch bei uns Eingang gefunden hat.

## V. Chemische Charakteristik und Constitution der Stärke.

### A. Zusammensetzung der Stärke.

#### 1) Die Handelsstärke.

Die Stärkesorten des Handels enthalten neben eigentlicher Stärke-substanz und Wasser noch kleine Mengen anderer Körper, nämlich Zellwandreste, Antheile von Zellsaft, Fett, Cholesterin, lösliche Kohlenhydrate, organische Säuren, deren Entstehung auf die Fermentation zurückzuführen ist, welcher man gewisse Rohmaterialien der Stärkefabrication behufs Isolirung der Stärke aussetzt, stickstoffhaltige Substanz, riechende Stoffe, Reste der zur Reinigung verwendeten Schwefelsäure oder der bei der Neutralisation letzterer entstandenen Ammonium-, Natrium- und Kalium-Sulfate, mitunter Alkalicarbonat und andere Mineralsubstanzen, welche den Mutterpflanzen entstammen. Bezüglich dieser Verunreinigungen bestehen in qualitativer und quantitativer Hinsicht Unterschiede je nach der Stärkesorte. Näheren Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Stärke giebt nachfolgende Zusammenstellung<sup>1)</sup>.

Stärkesorte	Wasser Proc.	Stickstoff- substanz Proc.	Fett Proc.	Stärke Proc.	Zellwand- reste Proc.	Asche Proc.
Weizenstärke . . .	14,0	1,9	0,2	83,3	0,3	0,4
Maisstärke . . . .	14,0	1,5	—	84,1	—	0,4
Arrow-root - Stärke	15,7	1,1	0,1	82,8	0,05	0,2
Sagostärke . . . .	12,9	0,5	—	86,2	—	0,4
Tapiocastärke . .	14,4	0,5	—	84,8	—	0,25
Kartoffelstärke a .	19,2	0,7	0,04	79,6	0,1	0,3
»    b .	17,2	1,0	—	80,8	—	1,0

1) König. Die menschl. Nahrungs- und Genussmittel.

Kartoffel- und Weizenstärke reagiren in der Regel sauer, erstere von Schwefelsäure, letztere von durch Fermentation entstandener Milchsäure. Soxhlet<sup>1)</sup> fand in 5 Proben von Kartoffelstärke 0,11—0,77 Proc., in 3 Sorten Weizenstärke im Mittel 0,14 Proc. freier Säure, berechnet als Milchsäure. Hingegen fand er Reis- und Maisstärke stark alkalisch von der bei ihrer Herstellung verwendeten Natron- oder Sodalösung. In gewissen Arrow-root-Sorten trifft man constant Calciumoxalat in Krystallen an<sup>2)</sup>.

## 2) Reinigung.

Die Stärkesorten des Handels lassen sich durch Waschen mit verdünntem Ammoniak, welcher sich hierbei oft braun färbt, sodann durch Wasser und Entfernung gröberer Theilchen durch engmaschige Siebe, leichter und schwerer Partikelchen durch Schlämmen bis zu einem gewissen Grade reinigen. Besser ist es jedoch, behufs Gewinnung reiner Stärke im Laboratorium die betreffenden Ausgangsmaterialien nach Verfahrungsarten zu verarbeiten, welche sich in Arth. Meyer's Monographie »Untersuchungen über die Stärkekörner«<sup>3)</sup> beschrieben finden, und auf welche hier bloss verwiesen werden kann<sup>4)</sup>.

## 3) Die Kohlenhydrate des Stärkekornes.

Die Ansichten über die Zusammensetzung des Kohlenhydratantheiles der Stärkekörner haben sich im Laufe der Zeit geändert und sind auch gegenwärtig nicht völlig geklärt.

Nachdem C. Nägeli 1847 die äusserste Schicht der Stärkekörner als aus Cellulose bestehend erklärt hatte, hierin aber von Mohl und Schleiden widerlegt worden war, hielt er 1858 die nach längerer Einwirkung von Speichel auf die Stärkekörner zurückbleibenden Skelette für Cellulose und bezeichnete 1863 ähnliche Rückstände, welche nach  $\frac{5}{4}$ jähriger Behandlung von Stärke mit Salz- oder Schwefelsäure hinterblieben waren, als Amylocellulose, neben welcher in weit überwiegender Menge die eigentliche Stärkesubstanz, von ihm Granulose genannt, den Hauptbestandtheil der Stärkekörner bilde. Mohl erkannte 1859 zwar an, dass neben einem durch Enzyme und Säuren leichter angreifbaren ein resistenterer Antheil im Amylum vorhanden sei, bestritt jedoch unter Hinweis auf dessen Löslichkeit in Kalilauge, concentrirterer Salzsäure oder Zinkchloridlösung seine Identität mit Cellulose. Er bezeichnete die Substanz

1) Centralbl. f. Agriculturchemie. 1881. p. 554.

2) A. E. v. Vogl, Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel. Wien 1899.

3) Jena 1895.

4) Ueber ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Reinstärke aus Rohstärke nach D. P. 88447 siehe Ber. d. deutschen chem. Ges. XXIX c, p. 896.

der Stärkekornskelette als Farinose. 1886 glaubte Arth. Meyer auf mikrochemischem Wege festgestellt zu haben, dass sowohl die »Speichel- als auch die Säureskelette« der Stärkekörner, welche schon Walther Nägeli als identisch angesehen hatte, aus Amylodextrin, einem Umwandlungsproducte der eigentlichen Stärkesubstanz, Amylose, bestünden. 1893 berichtigte er jedoch diese Behauptung, wie folgt. Die jodbläuenden (»normalen«) Stärkekörner bestehen aus zwei Modificationen von Amylose,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylose, von denen die erstere, die resistente, durch Jod nicht blau werdende Form nur in geringer Menge vorhanden ist. Die »Säureskelette« bestehen je nach der Dauer der Einwirkung der Säure aus  $\alpha$ -Amylose,  $\beta$ -Amylose und dem zuerst von Walther Nägeli nachgewiesenen Amylodextrin oder aus  $\alpha$ -Amylose und Amylodextrin oder endlich, bei sehr langer Einwirkungsdauer, aus Amylodextrin<sup>1)</sup>, demnach zuletzt aus einem Umwandlungsproducte der Stärke, welches nicht in den ursprünglichen »normalen« Stärkekörnern vorhanden war. Hingegen bestehen die »Speichelskelette«, nachdem alle  $\beta$ -Amylose durch das Speichelenzym gelöst ist, bloss aus  $\alpha$ -Amylose und Amylodextrin<sup>2)</sup>. Durch Behandlung verschiedener Stärkesorten mit 1,56procentiger Salzsäure, anfangs in der Kälte, später bei 80° bis zum Eintritte rother oder brauner Jodreaction an Stelle der anfänglichen blauen, Entfernung der löslichen Producte und der Säure mit viel heissem Wasser hat Arth. Meyer die  $\alpha$ -Amylose isolirt und quantitativ bestimmt. Kartoffelstärke enthielt davon etwa 0,6, Reisstärke 0,9, Maisstärke 1,0, Weizenstärke 1,5, Arrow-root 2,5 Proc.

Meyer's  $\alpha$ -Amylose wird von Jodjodkaliumlösung nicht blau, sondern bloss schwach röthlich gefärbt. Bei 400° C. löst sie sich im Gegensatze zu  $\beta$ -Amylose auch in der doppelten oder mehrfachen Menge von Wasser nicht, wohl aber in Wasser von 138° C. zu einer klaren, nicht opalisirenden Flüssigkeit, welche anscheinend nicht verschieden ist — auch nicht in Bezug auf das polarimetrische Verhalten — von einer in gleicher Weise hergestellten Lösung der betreffenden Stärkekörner in toto<sup>3)</sup>. Auch die aus jeder der beiden Materien gewonnenen Lösungen in Natronlauge verhalten sich sehr ähnlich. Endlich liefert  $\alpha$ -Amylose bei vollständiger — sich allerdings schwieriger vollziehender — Hydrolyse mittels Salzsäure sehr angenähert die gleiche Menge Dextrose wie dasselbe Gewicht Stärkekörner, und zwar als einziges Hydrolysat. Für Meyer sind  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylose, einmal in Lösung gebracht, identisch: Amylose. Er ist geneigt, die  $\beta$ -Amylose als ein Hydrat der  $\alpha$ -Amylose anzusehen.

1) Brown und Morris, Chem. Soc. Journ. LV, p. 449.

2) Bezüglich Amylodextrin siehe weiter unten.

3)  $[\alpha]_D$  der  $\alpha$ -Amylose aus Arrow-root, bestimmt aus deren ca. 4procentiger Lösung = + 498,8°, der zugehörigen Arrow-root-Stärke = + 498,1°.

Neuestens hat Syniewski<sup>1)</sup> die Stärkesubstanz wenigstens der Kartoffelstärke als einheitlich angesprochen und das bei der Säure- oder Enzymhydrolyse beobachtete, nach ihm jedoch nicht unvermeidliche Auftreten geringer Mengen unlöslicher Substanz durch eine nachträgliche Umwandlung eines kleinen Antheiles der ursprünglich einheitlichen Stärkesubstanz erklärt.

Von in kaltem Wasser löslichen Kohlenhydraten findet sich in »normalen« Stärkekörnern nichts vor oder in nur minimalen Mengen vielleicht Amylodextrin und Dextrin. So fand Macdonald im trockenen Arrowroot 0,21 Proc. löslicher Kohlenhydrate, welche übrigens auch nachträglich entstanden sein konnten.

Es kommen aber auch — allerdings seltener — »anomale« Stärkekörner vor, welche sich mit Jod deutlich roth färben<sup>2)</sup>. In solchen wurde neben ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Amylose Amylodextrin nachgewiesen und die Gegenwart von Dextrin wahrscheinlich gemacht.

Die nachfolgenden Angaben über das chemische Verhalten der Stärke sind im Sinne Arth. Meyer's auf  $\beta$ -Amylose, den Hauptbestandtheil der Stärkekörner, zu beziehen, welche allerdings in reiner Substanz und unverändert bisher noch nicht isolirt wurde.

## B. Chemische Eigenschaften der Stärke.

### 1) Zusammensetzung.

Die empirische Formel der Stärke ist  $C_6H_{10}O_5$ , ihre Moleculargrösse nicht mit Sicherheit bekannt. Drückt man die Molecularformel durch  $(C_6H_{10}O_5)_n$  aus, so repräsentirt  $n$  eine vorläufig unbekannte Zahl, welche gewiss nicht kleiner<sup>3)</sup>, wahrscheinlich aber sehr viele Mal grösser ist als 4.

Der Verlauf der hydrolytischen Zertrümmerung des Stärkemoleküls hat die Aufstellung bestimmter Molecularformeln für die Stärke veranlasst. Von diesen sei  $[(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}]_5 = (C_6H_{10}O_5)_{200}$  (Brown und Morris) besonders erwähnt, weil sich diese Formel unter den Zymochemikern eines weitgehenden Ansehens erfreut hat und vielleicht noch erfreut, ohne jedoch unbestritten geblieben zu sein. Als die jüngste — noch der Bestätigung harrende — sei die Formel von Syniewski  $(C_{54}H_{96}O_{48})_n - 3nH_2O$  erwähnt, in welcher  $n$  unbekannt ist. Auf die Begründung der Ansicht von Syniewski, nach welcher die Stärke als ein hochmoleculares Anhydrid des Amylogens  $C_{54}H_{96}O_{48} =$

1) Annalen der Chemie. CCCIX, p. 282.

2) Vgl. Shimoyama, Beitr. z. Kenntn. d. japan. Klebreises. Dissert. Strassburg 1886, Dafert, Beitr. z. Kenntn. d. Stärkegruppe. Landw. Jahrb. 1886, Arth. Meyer, l. c. p. 80, und dieses Werk p. 559.

3) Siehe weiter unten bei den Metallverbindungen der Stärke.

$C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3(C_{12}H_{23}O_{11})_3$  anzusehen wäre, kann hier nicht eingegangen werden.

## 2) Verhalten bei höherer Temperatur.

Bei  $100^\circ C.$  und bei angrenzenden höheren Temperaturen bleibt die reine Stärke unverändert, bei  $150$ — $160^\circ C.$  färbt sie sich bereits gelblich und ist nun in kaltem Wasser löslich. So wird das Handelsdextrin oder das Röstgummi (wenigstens zum Theil)<sup>1)</sup> dargestellt. Ob dieses »Dextrin« mit einer der durch Hydrolyse der Stärke erhältlichen Dextrinarten identisch ist, scheint nicht mit Sicherheit ermittelt zu sein. Es ist dies — wenigstens bezüglich des noch nicht mit Wasser in Berührung gekommenen Röstproductes — recht unwahrscheinlich. Von  $160$  bis  $200^\circ C.$  nimmt die Färbung der Stärke zu. Bei  $200^\circ C.$  entsteht etwas Brenzcatechin  $C_6H_4(OH)_2$ <sup>2)</sup>. Bei höherer Temperatur verkohlt sie und liefert dieselben oder ähnliche gasförmige und flüssige Zersetzungsproducte, welche bei trockener Destillation anderer nahestehender Kohlenhydrate entstehen.

## 3) Verhalten gegen Wasser.

Intacte Stärkekörner sind in kaltem Wasser unlöslich. Dass mit kaltem Wasser und Sand verriebene Stärke ein jodbläuendes Filtrat liefert, kann entweder durch die Annahme einer geringen Löslichkeit der demolirten Körner oder des Durchgehens feinsten Korntrümmer durch das Filter in ungelöstem Zustande erklärt werden. Letzteres ist wahrscheinlicher<sup>3)</sup>. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich Stärkekleister nach vorhergegangener Aufquellen der Körner, Trennung ihrer Schichten und schliesslichem Platzen. Die Temperatur der vollkommenen Kleisterbildung schwankt je nach der Stärkesorte von  $55$  bis ca.  $87^\circ C.$  (siehe oben p. 578).

Die Klebrigkeit des Kleisters aus derselben Stärkesorte hängt theils von der Art der Reinigung der Stärke, noch mehr aber von der Art der Trocknung ab. Nach Brown und Heron lieferte mit Kali und Säure gereinigte Kartoffelstärke einen weniger klebrigen Kleister als anderweitig behandelte. Je langsamer und bei je niedrigerer Temperatur Kartoffelstärke getrocknet wird, um so grösser ist die Klebrigkeit ihres Kleisters<sup>4)</sup>.

Die Kleister verschiedener Stärkesorten zeigen verschiedene Eigenschaften und verschiedene Dauerhaftigkeit. Maisstärkekleister hat ein

1) Auch durch Rösten der mit sehr wenig Salpetersäure befeuchteten Stärke.

2) Hoppe, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. IV, p. 45.

3) Eine andere Erklärung und die einschlägige Literatur findet sich bei Arth. Meyer, l. c. p. 48.

4) Saare, Die Fabrication der Kartoffelstärke. Berlin 1897.

grosses Steifungsvermögen. Ihm folgen Weizen- und Kartoffelstärkekleister. Kartoffelstärkekleister verliert in Folge saurer Gährung seine Klebkraft früher als Weizenstärkekleister. Manche Stärkekleister sind geruchlos, wie der aus Marantastärke, manche zeigen einen eigenthümlichen Geruch, besonders penetrant der aus Kartoffelstärke. Stärkekleister scheidet bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  seine Stärke in Form einer faserigen Gallerte aus.

Bei längerer Digestion von Stärke mit dem 250- und mehrfachen Quantum Wassers bei  $90\text{--}100^{\circ}$  C. unter fortwährendem Umschütteln oder rascher bei Bearbeitung nach Art des Eierschneeschlagens erhält man eine dünne, auch bei  $100^{\circ}$  C. opalisirende Flüssigkeit, welche heiss ihren gesammten Stärkegehalt durch ein mehrfaches Papierfilter, jedoch nicht durch ein Thonfilter laufen lässt und deren Opalescenz beim Sinken der Temperatur zunimmt. Gegen Brown und Heron<sup>1)</sup>, und trotzdem sie selbst bei stärksten Vergrösserungen homogen erscheinen, hält jedoch Arth. Meyer solche Flüssigkeiten nicht für Lösungen von Stärke im Wasser, sondern für Emulsionen feinsten Tröpfchen von »amylosigen Wasserlösungen« in Wasser. Unter amylosiger Wasserlösung versteht Meyer eine mit Wasser nicht homogen mischbare zähflüssige Substanz, welche durch Aufnahme von Wasser seitens der Amylose bei der Quellungs- und Verkleisterungstemperatur der Stärke entsteht. Beim Erkalten solcher Emulsionen vereinigen sich die feinsten Tröpfchen dieser Substanz zu grösseren und gleichzeitig verdichten sie sich unter Wasserverlust. Daher die Zunahme der Opalescenz u. s. w. Bei  $138^{\circ}$  C. bildet Stärke mit Wasser eine nicht opalisirende, scheinbar homogene Flüssigkeit, welche selbst bei einem Gehalte von 30 Proc. an Stärke noch bei  $100^{\circ}$  die Consistenz eines nur mässig dicken Zuckersyrups zeigt und sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen lässt. Flüssigkeiten der letzten Art erstarren, falls sie concentrirter sind, in der Kälte zu weissen käsigen Massen. Falls sie verdünnter sind, nehmen sie beim Abkühlen wieder deutliche Opalescenz an, sind weder in der Wärme noch in der Kälte kleisterartig, zeigen jedoch bei gewöhnlicher Temperatur die Tröpfchen der amylosigen Wasserlösung (Arth. Meyer).

Syniewski<sup>2)</sup> hält die nach Kochen von Stärke mit Wasser bei gewöhnlichem oder höherem Drucke in der Flüssigkeit enthaltene Substanz nicht für unveränderte Stärke, sondern für ein durch chemische Bindung von Wasser entstandenes Spaltungsproduct der Amylose, welches geneigt sei, unter Wiederabspaltung eines Theiles des aufgenommenen Wassers in »Reversionsproducte« überzugehen.

Dextrose und andere Kupferlösung reducirende Substanzen entstehen

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. CXCIX, p. 165.

2) l. c.

durch Einwirkung von Wasser auf Stärke nur dann, wenn diese etwas Säure enthalten hat<sup>1)</sup>.

#### 4) Verhalten gegen neutrale Salzlösungen.

Rhodanammonium, Rhodankalium, Rhodancalcium, Rhodanbaryum, Rhodanmagnesium, Jodkalium, weinsaures Kalium, Natriumnitrat, Natriumacetat, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Zinckchlorid<sup>2)</sup> in concentrirter wässriger Lösung bringen schon bei gewöhnlicher Temperatur Stärke mehr oder weniger leicht zum Quellen. Besonders wirksam in dieser Richtung sind: 40procentige Calciumnitratlösung, 30procentige Calciumchloridlösung, 20procentige Lösungen der Rhodanide. Verdünntere, aber auch concentrirtere Lösungen wirken weniger gut oder auch gar nicht.

#### 5) Verhalten gegen Glycerin.

In wässrigem Glycerin quillt Stärke zu einem dicken Kleister. Aber selbst bei 440° bildet wasserfreies Glycerin mit lufttrockener Stärke keine homogene Lösung, wohl aber bei 490°, indem sie sich hierbei in »lösliche Stärke«<sup>3)</sup> umwandelt<sup>4)</sup>. Bei noch höheren Temperaturen werden verschiedene in Alkohol theils lösliche, theils unlösliche Dextrine gebildet<sup>5)</sup>, welche wenigstens zum Theil von den durch Säuren oder durch Enzyme gebildeten Dextrinen verschieden sind.

#### 6) Verhalten gegen Jod.

Von Jod, welches keine Spur von Jodwasserstoff oder von löslichen Metalljodiden enthält (Joddampf, festem Jod, reinwässriger Jodlösung), wird Stärke bloss gelb gefärbt. Hingegen färben sich Stärkekörner durch Jodwasserstoff haltende Jodlösung oder Jodjodkaliumlösung schwarzblau. sehr verdünnter Stärkekleister oder »Stärkelösung« durch dieselben Reagentien indigblau. Die so entstehende blaue Substanz, die Jodstärke, wurde früher als das Product der An- oder Einlagerung von Jod an oder in die Stärke angesehen<sup>6)</sup>, von Bondonneau als eine Verbindung nach festen Verhältnissen  $(C_6H_{10}O_5)_5J$ , von Mylius<sup>7)</sup> als  $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4 \cdot HJ$  beziehungsweise als  $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4KJ$  u. s. w. angesprochen, jedoch in neuerer Zeit von Küster<sup>8)</sup> und Arth. Meyer<sup>9)</sup> in Annäherung an die

1) Soxhlet, l. c.

2) Hierzu, obwohl kein Salz, mag auch das Chloralhydrat gezählt werden.

3) S. diese. 4) Zulkowsky, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XIII. p. 1395.

5) Zulkowsky, l. c. XXIII, p. 3295.

6) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. VII. 4 (1862), p. 552.

7) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XX, p. 688.

8) Annalen der Chemie. CCLXXXIII, p. 364.

9) l. c.

älteren Ansichten als eine Lösung von Jodjodkalium beziehungsweise von Jodjodwasserstoff in Stärkesubstanz erklärt. Der Gehalt der Jodstärke an freiem Jod wechselt je nach der Jodconcentration der Lösung, aus welcher sie abgeschieden wird, von 11—26,5 Proc. Das Verhältniss zwischen dem in die Stärke eingehenden und dem in wässriger Lösung verbleibenden Jod folgt dem Ostwald'schen Vertheilungsgesetze.

Nach Rouvier bildet sich bei Ueberschuss von Stärke  $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_2$ , bei Ueberschuss von Jod  $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ , bei dazwischen liegenden Jodmengen  $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_3$  und  $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_4$ , Verbindungen, von welchen jede entsprechend dem Vertheilungsgesetze für nicht mischbare Lösungsmittel Jod zu lösen vermag.

Jodstärke wird nicht bloss durch schwefelige Säure, arsenige Säure, Natriumthiosulfat, sondern auch durch Alkohol entfärbt. Beim Erhitzen mit Wasser verschwindet die blaue Farbe, um beim Erkalten wiederzukehren. Mit Wasser längere Zeit erhitzte Jodstärke bläut sich nicht wieder, theils weil das Jod verflüchtigt ist, theils weil es sich in Jodwasserstoff umgewandelt hat<sup>1)</sup>.

Das Verhalten der Stärke gegen Brom, durch welches sie orange-gelb gefärbt wird, ist nicht eingehend studirt worden.

### 7) Verhalten gegen starke Basen.

In Kali- oder in Natronlauge von 2 Proc. Gehalt und darüber quillt Stärke zu einer durchscheinenden Gallerte, welche nach Entziehung der überschüssigen Base durch mehrfach alternirende Behandlung mit Alkohol und Wasser die Zusammensetzung  $C_{24}H_{39}KO_{20}$  beziehungsweise  $C_{24}H_{19}NaO_{20}$  besitzt. Diese Kalium- und Natriumstärke ist in Alkohol unlöslich. Aus ihrer Zusammensetzung haben Pfeiffer und Tollens<sup>2)</sup> den Schluss gezogen, dass im Molekül der Stärke nicht weniger als 24 Kohlenstoffatome vorhanden sein können, was weiterhin zum oben (p. 583) angedeuteten Minimalwerthe  $(C_6H_{10}O_5)_4$  für das Stärkemolekül führt.

Andere Metallverbindungen der Stärke entstehen durch Fällung von Stärkekleister mit Kalk- und Barytwasser und mit Bleiessig unter Zuhilfenahme von Alkohol, scheinen jedoch nicht constante Zusammensetzung zu zeigen<sup>3)</sup>. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht lösliche

<sup>1)</sup> Bezüglich Zusammensetzung der Jodstärke siehe auch Seyfert, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XXI, Ref. 298, und Rouvier, Chem. Centralbl. 1892. I, p. 348 und 740; II, p. 163. 1893. II, p. 530 und 935. 1894. II, p. 895. 1895. II, p. 26. 1897. I, p. 804.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie. CCX, p. 295.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XXI, Ref. 454; vgl. dagegen v. Asboth, Chem.-Zeitung. 1887. Rep. 447, bezüglich Zusammensetzung der Baryumstärke mit einem constanten Gehalte von 49.8 Proc. Ba O.

Stärke\*, welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Essigsäure und Alkohol in Flocken gefällt wird <sup>1)</sup>).

Beim Schmelzen mit Kali entstehen neben anderen Zersetzungsproducten Oxalsäure und Essigsäure.

### 8) Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Salpetersäure bewirkt vorerst Hydrolyse, weiterhin die Bildung von Zuckersäure <sup>2)</sup>. Durch Brom- und Silberoxyd wird Gluconsäure gebildet <sup>3)</sup>. Andere Producte erhielt Petit durch Einwirkung von Salpetersäure <sup>4)</sup>, Kaliumpermanganat <sup>5)</sup> sowie Wasserstoffsperoxyd <sup>6)</sup> lassen amorphe Säuren (»Dextrinsäure«) entstehen. Chromsäure wandelt nach Cross, Bevan und Beadle <sup>7)</sup> Stärke in Producte um, welche bei Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern.

### 9) Verhalten gegen Säuren.

In der Kälte mit concentrirten Säuren verrieben, liefert Stärke dicke Gallerten. Unter Umständen, so bei Anwendung von Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure, entstehen hierbei die der Stärke zugehörigen Ester, also Stärke-Schwefelsäure-Ester, Stärkenitrat (fälschlich als Nitrostärke bezeichnet, und zwar Mono-, Di-, Tetra-Nitrostärke). Stärke-Schwefelsäure zerfällt leicht durch Wasser zu Schwefelsäure und Stärke oder zu deren Umwandlungsproducten: Dextrin und Dextrose. Durch andauerndes Erhitzen von Stärke mit concentrirter Schwefel- oder Salzsäure wird Stärke in huminähnliche Substanz, Ameisensäure  $\text{HCO}_2\text{H}$  und Lävulinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  übergeführt, Körper, welche unter gleichen Umständen auch aus Dextrose und anderen ihr isomeren Zuckerarten entstehen. Ohne Zweifel wird hierbei die Stärke vorerst in Dextrose umgewandelt.

### 10) Hydrolytischer Abbau der Stärke.

Das allem Anscheine nach eine sehr grosse Zahl von Atomen enthaltende und sehr complex gebaute Stärkemolekül zerfällt unter der Einwirkung von wässrigen Säuren oder amylolytischen Enzymen, indem es die Elemente des Wassers aufnimmt, zu einfacheren Molekülen anderer Kohlenhydrate.

a) Hydrolyse durch Säuren. Mit genügend concentrirten Säuren

1) Wroblewski, Chem.-Zeitung. XXII, p. 375. Chem. Centralbl. I/4891, p. 494.

2) Sohst und Tollens, Chem.-Zeitung. 1887. p. 99.

3) Herzfeld, Annalen der Chemie. CCXX, p. 364.

4) Chem. Centralbl. 1892. 2, p. 464.

5) Lintner, Zeitschr. f. angew. Chemie. 1890. p. 564.

6) v. Asboth, Chem.-Zeitung. XVI, p. 4547 und 4560.

7) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XXVI, p. 2520.

durch längere Zeit erhitzt, wird Stärke schliesslich vollständig in Dextrose umgewandelt, entsprechend der Gleichung:  $(C_6H_{10}O_5)_n + n H_2O = n C_6H_{12}O_6$ . Dies bewirkt beispielsweise eine Salzsäure von 2,3 Proc. Gehalt bei Anwendung von 220 ccm derselben und 2—3 g Stärke im Verlaufe von 3 Stunden bei der Temperatur des kochenden Wasserbades. Schwefelsäure, schwefelige Säure, sowie Oxalsäure und andere organische Säuren wirken entsprechend schwächer als Salzsäure. Mässigt man die Säurewirkung, indem man die Säuren zwar concentrirter, jedoch in der Kälte, dann aber durch längere Zeit (Wochen und Monate) einwirken lässt, so lässt sich neben der Bildung der Dextrose auch die von Kohlenhydraten constatiren, die der Stärke näher stehen als das Endproduct. Es sind dies die verschiedenen Dextrine und möglicherweise — es wurde dies bezüglich der Säurehydrolyse mehrfach bestritten — die Disaccharide Maltose und Isomaltose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Die Meinungen über den Verlauf des Vorganges und über die Individualität der bei einzelnen Untersuchungen isolirten Zwischenproducte sind noch keineswegs geklärt. Auch die Nomenclatur dieses Gebietes lässt ebenso wie die des Abbaues der Stärke durch Enzyme Vieles zu wünschen übrig.

Das der Stärke zunächst stehende fassbare Umwandlungsproduct bei Einwirkung von Säuren ist das Amylodextrin, dessen Darstellung und Eigenschaften nebst Angabe der einschlägigen Literatur in dem citirten Werke von Arth. Meyer zu finden sind. Hier sei davon nur das Wichtigste mitgetheilt.

Amylodextrin  $(C_6H_{10}O_5)_n + x H_2O^1)$  ist eine krystallinische Substanz, deren gesättigte wässrige Lösung bei  $0^\circ$  0,43 Proc., bei  $80^\circ$  9,33 Proc. gelöster Substanz enthält und deren Löslichkeit von da ab rapid steigt, so dass bei  $90^\circ$  hergestellte Lösungen bereits dick und nicht filtrirbar sind. Die wässrigen Lösungen sind absolut klar und farblos, bleiben gern übersättigt und scheiden beim Abkühlen die Substanz in Sphäriten aus. In siedendem Alkohol von 50 Proc. ist Amylodextrin noch reichlich löslich und aus heissen wässrig-alkoholischen Lösungen scheidet es sich — falls es rein ist — in relativ grossen und schmalen tafelförmigen Kryställchen aus oder auch in Krystallkrusten. Es lenkt die Schwingungsebene polarisirten Lichtes stark nach rechts ab.  $\alpha_D = +193,4^\circ$ . 100 Theile Amylodextrin scheiden aus Fehling'scher Lösung so viel Kupferoxydul aus wie 6,6 g Dextrose ( $R_d = 6,6$ ). Das Moleculargewicht des Körpers ist unzweifelhaft sehr hoch, aber eben deshalb derzeit nach den osmotischen Methoden nicht bestimmbar<sup>2)</sup>.

1) Hier bedeutet n eine unbekannte relativ grosse, x eine unbekannte relativ kleine Zahl.

2) Küster in Arth. Meyer's Monographie, gegenüber Lintner und Düll, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1893. p. 2544.

Wässrige Amylodextrinlösung färbt sich auf Zusatz von Jod intensiv rothbraun<sup>1)</sup>. Arth. Meyer sieht alle als Amylodextrin, lösliche Stärke, unlösliches Dextrin u. s. w. von einer grossen Zahl anderer Autoren als erstes Inversionsproduct der Stärke beschriebenen Substanzen, deren wässrige Lösungen eine blaue, violette oder selbst weinrothe Jodreaction aufweisen, als Gemenge von Amylose und Amylodextrin an, so die lösliche Stärke von Zulkowsky<sup>2)</sup> und Salomon<sup>3)</sup>, das Amylodextrin von Lintner und Düll<sup>4)</sup>. Hingegen dürften als Erythroextrine beschriebene Inversionsproducte entweder als nahezu reines Amylodextrin anzusehen sein, so vielleicht Lintner und Düll's mittels Oxalsäure erhaltenes Erythroextrin II $\alpha$ <sup>5)</sup> mit  $[\alpha]_D = +194^\circ$ , oder als Gemenge von wenig Amylose mit viel Amylodextrin oder endlich als Amylodextrin, welches mit solchem Dextrin vermenget ist, das mit Jod keine Färbung liefert — Meyer's »Dextrin«, sonst auch als Achroodextrin bezeichnet.

Die nachfolgenden Inversionsproducte der Stärke bilden sich auch bei schonender Hydrolyse mittels Säuren neben Amylodextrin und haben sich weiterhin aus diesem bei fortgesetzter Einwirkung der Säuren in der Hitze zu einer Zeit gebildet, wo die blaue Jodreaction verschwunden und die rothe nicht oder nur mehr schwach zu beobachten ist, ohne dass die Stärke bereits vollkommen zu Dextrose invertirt ist.

Dextrin  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot x H_2O$ <sup>6)</sup>. Während nach Musculus und Gruber<sup>7)</sup> 3, nach O'Sullivan<sup>4)</sup>, nach Brown und Heron<sup>8)</sup> sogar 7 Jod nicht färbende Extrine existiren sollen und nach Lintner und Düll neben und nach Amylodextrin und 2 Erythroextrinen durch Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke 2 Achroodextrine und weiterhin Isomaltose und Dextrose, jedoch keine Maltose entstehen soll, kennt Arth. Meyer nur ein Jod nicht färbendes Dextrin, welches aus Stärke durch Oxalsäure hervorgeht und identisch zu sein scheint mit jenem Achroodextrin von  $[\alpha]_D = +192^\circ$ <sup>9)</sup>, welches Lintner und Düll durch diastatische Hydrolyse der Stärke gewonnen haben. Meyer's Dextrin zeigte  $[\alpha]_D = 192$  und  $(R)_d = 10$  und ein kryoskopisches Verhalten, welches auf ein etwas

1) Arth. Meyer, l. c. — Brown und Morris, Journ. Chem. Soc. 4885.

2) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1880. p. 4395.

3) Journ. f. prakt. Chemie. XXVIII (1889), p. 82.

4) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1893. p. 2533. — Vgl. auch Tollens, Handb. d. Kohlenhydrate. II (1895), p. 209.

5) Angeblich  $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$ .

6) Auch hier sind n und x unbekannt Zahlen, n gegen x relativ gross, n jedoch kleiner als bei Amylodextrin.

7) Zeitschr. f. physiol. Chem. II, p. 184.

8) Liebig's Annalen d. Chem. u. Pharm. CXCIX, p. 165.

9) Im Mittel. Lintner und Düll schreiben diesem Dextrin die Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot H_2O$  und das Moleculargewicht 4962 zu.

grösseres Moleculargewicht als  $1223 \pm 25$  hinweist. Alle anderen »Achroodextrine« der übrigen Autoren sind nach Meyer Gemenge von Dextrin theils mit Maltose, theils mit Isomaltose gewesen und das Fehling'sche Lösung nicht reducirende Dextrin von Brown und Morris überdies durch die behufs Reinigung vorgenommene Behandlung mit Quecksilbercyanid und Natronlauge chemisch verändert (oxydirt).

Das trockene Dextrin im Sinne Meyer's ist farblos, dem arabischen Gummi ähnlich, in Wasser leicht löslich. In Alkohol löst es sich leichter als Amylodextrin, schwerer als Maltose und Isomaltose. Aus den wässerigen Lösungen wird es als ein unter Umständen erstarrender Syrup gefällt. Seine Trennung von den begleitenden sonstigen Inversionsproducten der Stärke durch oft wiederholtes fractionirtes Ausfällen aus Wasser durch Alkohol ist sehr schwierig. Es reducirt — wenn auch schwach — Fehling's, nicht aber Barfoed's Lösung<sup>1)</sup>. Dextrin bildet nach Scheibler und Mittelmeier<sup>2)</sup> mit freiem Phenylhydrazin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$  ein weisses amorphes, in Wasser leicht lösliches, durch Alkohol fällbares Phenylhydrazon mit 4,02 Proc. N, entsprechend der Formel  $C_{84}H_{142}O_{70} \cdot HN_2C_6H_5$  (?), und mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Wärme ein hellgelbes Phenylsazon mit 4,63 Proc. N. Durch Salzsäure wird es leicht und vollkommen in Dextrose umgewandelt, von Malzauszug etwa 30mal langsamer zu Maltose invertirt als Amylodextrin. Dextrin wird nicht durch den *Saccharomyces cerevisiae* der Oberhefe, wohl aber langsam durch Presshefe vergohren<sup>3)</sup>.

Weiterhin wollen Lintner und Düll unter den Producten der Einwirkung von Oxalsäure auf Stärke auch Isomaltose<sup>4)</sup> gefunden haben, während nach denselben Autoren und nach Flourens<sup>5)</sup> Säure keine Maltose bildet.

b) Hydrolyse durch Enzyme. Stärke wird durch die Enzyme des Speichels, des Pankreassecretes, des Malzes, durch solche, welche in Pflanzen constant vorkommen, und durch Pepsin verändert, indem Dextrine und Zuckerarten entstehen. Genauer studirt, wenn auch nicht vollkommen durchforscht, ist die Einwirkung der im Malz enthaltenen Enzyme, welche gewöhnlich als Diastase zusammengefasst werden. Die diastatische Hydrolyse der Stärke hat als Zwischenglied bei der Umwandlung von Stärke in Alkohol (Spiritusbrennerei, Bierbrauerei) grosse technische Bedeutung (Maischprocess). Die Producte dieser Art von

1) 40 g Kupferacetat gelöst in 450 g Wasser + 4,59 g Eisessig.

2) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1890. p. 3060. — Siehe auch Lintner und Düll, ebenda. 1893. p. 240.

3) Schifferer, Dissert. Kiel 1892.

4) Siehe weiter unten bei der diastatischen Hydrolyse der Stärke.

5) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XXIII, Ref. 461.

Hydrolyse sind zum Theil dieselben wie die durch Säure gebildeten: Amylodextrin, Dextrin. Hingegen ist das Endproduct ein anderes: hier Dextrose, dort — allerdings nur bei durchgreifender Verzuckerung, wie sie in der Technik nie geübt wird — Maltose.

Das Endproduct der Einwirkung thierischer Enzyme ist wie bei der Säurehydrolyse Dextrose. Diesen Enzymen fällt die entscheidende Rolle bei der Verdauung der Stärke der thierischen Nahrung zu. Die in der lebenden Pflanze auftretenden amylolytischen Enzyme besorgen die nothwendige Umformung der verschiedenen Stärkeformen zu löslichen Kohlenhydraten behufs Transportes und Metamorphose derselben.

Die Hydrolyse der Stärke durch Diastase verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und, falls die Körner intact sind, äusserst träge<sup>1)</sup>, rascher, wenn die Stärke verkleistert ist, namentlich bei Temperaturen von 50—70°, und zwar um so rascher, je höher innerhalb dieser Grenzen die Temperatur ist. Die verschiedenen Stärkesorten zeigen bezüglich des bei bestimmten Temperaturgraden sich einstellenden Grades der Verzuckerung weitgehende Unterschiede<sup>2)</sup>. Bei 70° C. und bei Gegenwart genügender Diastasemengen wird Stärkekleister fast sofort verflüssigt. Die blaue Jodreaction ist bereits nach 2,5 Minuten, wohl auch früher, in die violette übergegangen. Die Lösung enthält in diesem Stadium neben noch unveränderter Amylose hauptsächlich Amylodextrin, daneben aber auch bereits, jedoch wenig, Dextrin und Maltose (und Isomaltose<sup>2)</sup>). Bei weiterer Dauer der Einwirkung verschwindet die Amylose und mit ihr die violette Jodreaction, und an Stelle der letzteren tritt die rothbraune, dem Amylodextrin (Meyer's) eigenthümliche. Gleichzeitig schreitet die Bildung von Dextrin und Zucker vor, bis endlich auch das Verschwinden des Amylodextrins durch das Ausbleiben jeder Jodfärbung angezeigt wird. Von da ab verringert sich die Menge von Dextrin zu Gunsten des Zuckers mit abnehmender Geschwindigkeit.

Das sich als praktisch constant einstellende Verhältniss zwischen Dextrin und Zucker ist von der Temperatur abhängig, bei welcher der Maischprocess durchgeführt wird. Je niedriger die Temperatur innerhalb der oben angegebenen Grenzen, um so grösser ist die Menge der Maltose gegenüber der des Dextrins und umgekehrt. Ein weiteres Eingehen auf den quantitativen Verlauf der diastatischen Hydrolyse der Stärke gestattet der hier gebotene Raum nicht.

Noch weniger als bezüglich der Hydrolyse durch Säuren herrscht zur Zeit eine befriedigende Uebereinstimmung bezüglich der Einwirkung der Diastase auf Stärke. Nicht nur die chemische Individualität und die

1) Lintner, Brauer- und Mälzerkalender 1889/90. p. 89.

2) Näheres hierüber siehe Lintner, Grundriss der Bierbrauerei. Berlin 1893.

Zusammensetzung der zwischen der Stärke und dem beständigsten Dextrin stehenden Albanproducte, sondern auch die der Zuckerarten, welche angeblich neben und vor der Maltose auftreten, ist controvers und in einzelnen Fällen mehr als fraglich. Dies gilt von den Amyloinen [Amylodextrin  $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ , Maltodextrin  $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$  und ähnlichen Verbindungen] von Brown und Morris<sup>1)</sup>, ihrem beständigen Dextrin  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ , dem Maltodextrin von Herzfeld<sup>2)</sup>, dem Amylodextrin von Lintner und Düll (l. c.)  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$ , ihrem Erythro-dextrin  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} \cdot H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ , dem Achroodextrin  $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ , dem Achroodextrin II derselben Autoren von der Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$ , der Isomaltose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  von Lintner<sup>3)</sup>, der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomaltose von Bau<sup>4)</sup>, der Metamaltose von Mittelmeier<sup>5)</sup> u. s. w.

### 11) Constitution der Stärke.

Die Stärke ist nicht unzersetzt flüchtig und nicht unverändert löslich. Ihr Molekulargewicht ist daher derzeit nicht bestimmbar. Die bis nun mit Sicherheit bezüglich des Zerfalles ihres gewiss sehr complexen Moleküls durch Hydrolyse bekannt gewordenen Thatsachen reichen zur Bildung einer gut gegründeten Vorstellung über die Constitution der Stärke noch lange nicht aus. Es hat allerdings an zahlreichen Versuchen zur Lösung dieses schwierigen Problems nicht gefehlt. Aber aus den angedeuteten Gründen hat sich weder die Amylin- und Maltodextrintheorie von Brown und Morris (l. c.), noch die von Lintner und Düll (l. c.) entwickelte Anschauung oder die Ansicht von Scheibler und Mittelmeier<sup>6)</sup> oder die Lehre Mittelmeier's von den zwei Amylodextrinen auf die Dauer allgemeinere Anerkennung zu verschaffen vermocht. Und es bleibt dahingestellt, ob es dem neuesten Versuche einer Constitutionsbestimmung der Stärke, der Amylogentheorie Syniewski's<sup>7)</sup>, besser ergehen wird.

Von einer Darlegung dieser mitunter recht verwickelten Hypothesen muss mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum und den Hauptzweck dieses Werkes hier Abstand genommen werden. Ausser an den citirten Stellen ist Näheres hierüber in Priors, Malz und Bier. Berlin 1896, zu finden.

1) Journ. Chem. Soc. XXV, p. 579.

2) Dissert. Halle 1879.

3) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. 1894. p. 284. Vgl. dagegen Ost, Chemiker-Zeitung. 1895. p. 4504, und Ulrich, Ebenda. p. 4523.

4) Wochenschr. f. Brauerei. 1894.

5) Mittheilungen der österr. Versuchsstation f. Brauerei und Mälzerei in Wien. 7. Heft.

6) Ber. der deutschen chem. Gesellsch. XXVI, p. 2930.

7) Annalen der Chemie. CCCIX, p. 282.

## VI. Specielle Betrachtung der Stärkesorten des Handels.

### 1) Weizenstärke.

Nicht alle Weizenarten werden gleich häufig zur Gewinnung dieser industriell ungemein wichtigen Stärkeart benutzt. Es sind aber auch nicht alle hierzu gleich geeignet. Reichthum an Stärke und leichte Abscheidbarkeit derselben sind die Grundbedingungen für die zur Stärkegewinnung dienlichen Weizensorten. Die von gemeinem Weizen (*Triticum vulgare*) abstammenden Weizensorten sind hierzu ganz geeignet. Doch liefert Spelz oder Dinkel (*Triticum spelta*), eine besonders in Württemberg und Baden häufig gebaute Getreideart, ein schöneres Product; und der sog. englische Weizen (*Triticum turgidum*), durch ein volles, bauchiges Korn mit mehligem Bruche ausgezeichnet, giebt mehr Stärke als gemeiner Weizen.

Andere Weizenarten werden zum mindesten nicht in grossem Maassstabe zur Stärkegewinnung benutzt. Harter Weizen (*Triticum durum*), blé dur des französischen Handels, durch ein hartes, glasig brechendes Korn kenntlich, ist zur Stärkeerzeugung nur wenig geeignet. *Triticum dicocum*, nämlich sog. Emmer, und das Einkorn, *T. monococum*, sind wohl zur Abscheidung von Stärke tauglich, werden aber hierfür nur local und nur in beschränktem Maasse benutzt.

Der Weizen ist bekanntlich eine Frucht, an welcher eine äussere Haut (Fruchthaut) und eine mit dieser innig verwachsene innere Haut (Samenhaut), ferner der Keim und ein den letzteren begleitendes stärkeführendes Sameneiweiss (Endosperm) unterscheidbar sind. Dieses letztere Gewebe liefert die Stärke. Die Abscheidung erfolgt nach den oben (p. 573 f.) angegebenen Methoden.

Das erzeugte Product ist entweder rein weiss oder etwas grau, wenn es nicht genügend durch das Licht oder künstlich (durch chemische Mittel) gebleicht wurde, oder wenn es noch kleine Mengen von Kleber enthält. Es erscheint im Handel entweder in Form eines feinen Pulvers oder in unförmlichen Brocken (»Schäfchen«). Einige rheinländische Fabriken bringen die Weizenstärke in die Form cylindrischer Stängelchen, welche in Form und Durchmesser an das gegossene salpetersaure Silberoxyd erinnern (»Stängelstärke«, auch »Krystallstärke« genannt). Die Weizenstärke giebt guten haltbaren, stark klebenden und genügend steifenden Kleister, worauf zum grossen Theil ihre specifische Anwendung beruht. —

Es ist schon oben angedeutet worden, dass die Stärkekörner von Weizen, Roggen und Gerste unter einander eine grosse Uebereinstimmung in den morphologischen Verhältnissen zeigen. Es ist sehr leicht, auf

mikroskopischem Wege diese drei Stärkearten von allen übrigen Stärkesorten des Handels, aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden, jene drei Amylumsorten von einander zu unterscheiden. Da aber Roggen fast gar nicht (s. oben p. 565), Gerste meines Wissens gar nicht zur Stärkebereitung dient, so gehe ich hier auf die Unterscheidung dieser drei Stärkesorten nicht ein<sup>1)</sup>.

Alle Sorten des Weizens führen im Gewebe des Sameneiweisses drei Arten von Stärkekörnern. Zwei Arten, nämlich grosse linsenförmige und kleine kugelige oder unregelmässig rundliche und polyedrische, kennt man schon seit längerer Zeit; eine dritte Art, nämlich zusammengesetzte Körner, ist bis jetzt fast übersehen worden. Die letzte Art von Amylumkörnern ist meinen Vorgängern, bis auf Nägeli, welcher bereits Zwillings- und Drillingskörner in der Weizenstärke beobachtete, entgangen, da man sich fast immer damit begnügte, zur Feststellung der morphologischen Verhältnisse der Weizenstärke das käufliche Product zu verwenden, in welchem die zusammengesetzten Körner nicht mehr als solche vorhanden, sondern bereits in Theilkörner zerlegt sind, welche im Aussehen mit den kleinen Körnern der Weizenstärke nahe übereinstimmen. Durch sehr genaue Untersuchung selbst käuflicher Weizensorten, leichter durch Prüfung von frischem Samengewebe des Weizens überzeugt man sich, dass hierin auch aus 2—25 Theilkörnern bestehende componirte Körnchen auftreten.

Die grossen linsenförmigen und die kleinen einfachen Körner bilden die Hauptmasse. Kleine Zwillings- und Drillingskörner sind nicht selten. Höher zusammengesetzte Körner kommen aber nur spärlich vor und erscheinen in der Fabrikstärke nur in Form von polyedrischen Bruchkörnern.

a) Die grossen, linsenförmigen Stärkekörnchen des Weizens. Die Gestalt dieser Körner ist meist eine ziemlich genau linsenförmige, indem beide Grenzflächen in der Regel einerlei Krümmung haben. Kleine Unregelmässigkeiten kommen wohl hin und wieder vor. Der Kern frischer Körner aus lebenden Geweben ist im käuflichen Stärkemehl durch eine kleine luftefüllte und deshalb im Mikroskop schwarz erscheinende Höhlung, auch durch grössere luftefüllte Spalten

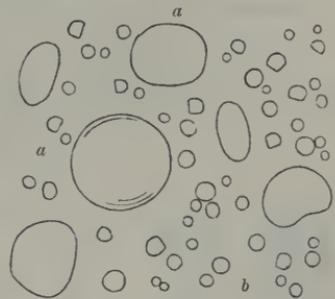


Fig. 100. Vergr. 350. Stärkekörner des Weizens. Gewöhnliche Formen der Stärkekörner, *a a* grosse, *b b* kleine Körner, unter den letzteren zahlreiche Bruchkörner von Zwillings- und auch von Drillingskörnern.

1) In der ersten Auflage wurde auf diese Unterscheidung mit Rücksicht auf die Untersuchung des Mehls, welche aber in dieser Auflage unbesprochen bleibt, eingegangen.

ersetzt. Das Polarisationskreuz ist gut erkennbar, tritt aber nie mit jener Schärfe wie bei den Kartoffelstärkekörnern hervor. Das Kreuz ist regelmässig, der Kreuzungspunkt fällt mit dem Kerne zusammen.

Die Schichten sind häufig gar nicht wahrzunehmen. Sind sie direct sichtbar, so erscheinen sie ziemlich undeutlich. Grosse Stärkekörnchen des Weizens (oder des Roggens oder der Gerste), welche während der Presshefenerzeugung in die Hefe hineingeriethen, erscheinen in prachtvollster Schichtung. Verdünnte Chromsäure, der etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, zerlegt die Weizenstärkekörner unter successiver Entfernung der Granulose in zahlreiche, scharf hervortretende Schichten, welche reichlich von radialen Streifen durchsetzt erscheinen<sup>1)</sup>. An der Oberfläche der grossen, linsenförmigen Körner findet sich häufig eine netzförmige Zeichnung vor. Näheres hierüber bei Nägeli<sup>2)</sup>.

Die Durchmesser der grossen, linsenförmigen Stärkekörner zeigen folgende Dimensionen:

	Grenzwerte	Häufigster Werth
<i>Triticum vulgare</i> . . .	= 44,0—39,0 $\mu$	= 28,2 $\mu$
» <i>durum</i> . . .	44,0—36,0	26,4
» <i>turgidum</i> . . .	47,6—44,4 <sup>3)</sup>	29,0
» <i>spelta</i> . . .	45,4—39,6	27,0
» <i>dicoccum</i> . . .	41,4—30,4	25,9
» <i>monococcum</i> . . .	42,0—27,0	19,5

b) Die kleinen Stärkekörnchen des Weizens. Dieselben sind, wie die vorhergehenden, einfache Körner. Ihre Form ist häufig kugelig;

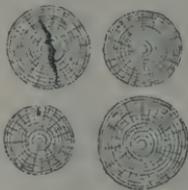


Fig. 101. Vergr. 350. Grosse Weizenstärkekörner nach Behandlung mit Chromsäure.

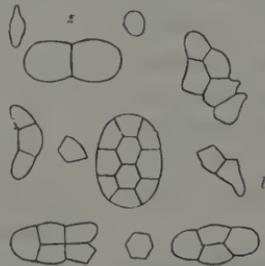


Fig. 102. Vergr. 600. Seltener vorkommende Formen von Stärkekörnchen des Weizens, darunter grosse Zwillingkörner  $\zeta$  und hoch zusammengesetzte Körner. *b b* Bruchstücke hoch zusammengesetzter Körner.

manchmal lassen sie stellenweise eine polyedrische Abplattung erkennen. Hin und wieder nehmen diese Körner auch unregelmässige, selbst zugespitzte Formen an. An den kleinen Körnern ist keine Schichtung zu erkennen, auch lässt sich eine solche durch Chromsäure nicht hervorrufen. Die Körner zeigen

1) Weiss und Wiesner, Bot. Zeitung. 1866.

2) l. c. p. 426 und 448. Ueber diese morphologische Eigenthümlichkeit, aber rücksichtlich der Stärkekörner der Gerste (*Hordeum distichum*) s. Arth. Meyer, l. c. p. 274 und Taf. I.

3) Nach Vogl (Nahrungsmittel. 1899. p. 68) kommen im Weizenmehl vereinzelt auch Körner von 45  $\mu$  Durchmesser vor.

im unveränderten Zustande bei starken Vergrößerungen eine dichtere (bläulich erscheinende) Hülle und einen weicheren (röthlich erscheinenden) Kern. Chromsäure höhlt den Kern aus.

Die Durchmesser der kleinen Körner zeigen folgende Grössen:

	Grenzwerte	Häufigster Werth
<i>Triticum vulgare</i> . .	= 2,2—8,2 $\mu$	= 7,2 $\mu$
» <i>durum</i> . .	2,2—7,8	7,2
» <i>turgidum</i> . .	2,2—8,2	7,2
» <i>spelta</i> . .	2,5—7,9	7,0
» <i>dicocum</i> . .	1,8—6,8	6,6
» <i>monococum</i>	1,8—6,0	5,8

Die kleinen Stärkekörner der vier erstgenannten sind in Bezug auf Grösse, wie die vorstehenden Zahlen lehren, nicht zu unterscheiden; wohl aber gelingt es, die kleinen Stärkekörner der beiden letzteren sowohl unter einander als von den vier übrigen zu unterscheiden.

c) Die zusammengesetzten Stärkekörner des Weizens<sup>1)</sup> bestehen aus 2—25 Theilkörnern, sind echt zusammengesetzt und zerfallen leicht in die Zusammensetzungsstücke. Zwillingskörner kommen häufig vor. Diese und Drillingskörner finden sich gar nicht selten in Stärkesorten des Handels und auch häufig in Mehlsorten vor. Höher componirte sind in den Stärkesorten nicht zu finden, da sie während der Fabrication in Theilkörner mehr oder weniger vollständig zerfielen. Die Theilkörner haben die Dimensionen der kleinen einfachen Körner, nur die Zwillingskörner sind häufig grösser. Die Menge der zusammengesetzten Körner der Weizenstärke ist gegenüber den grossen eine geringe, aber keineswegs verschwindende.

Anwendung. Als »grüne« (ungetrocknete) Stärke kommt Weizenstärke im Handel nicht vor. Die gewöhnliche (lufttrockene) Weizenstärke

1) Die Auffindung der höher zusammengesetzten Körner der Weizenstärke habe ich in den »Mikrosk. Unters.« (1872) und in der ersten Auflage dieses Werkes mitgetheilt. Nur bei sehr aufmerksamer Prüfung wird man diese Körner auffinden. Wenn auch spärlich auftretend, ist ihre Kenntniss doch erforderlich, um durch sie bei Prüfungen auf Fälschungen nicht irre geleitet zu werden. So viel mir bekannt, hat später nur J. Möller (Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel. Berlin 1886. p. 95, wo angegeben ist, dass die zusammengesetzten Stärkekörner des Weizens bis 20 Theilkörner enthalten), diese zusammengesetzten Körner der Weizenstärke berücksichtigt. — Nach einer in meinem Laboratorium von A. Peter ausgeführten Untersuchung kommen höher zusammengesetzte (aus mehr als drei Theilkörnchen bestehende) Stärkekörnchen auch in dem Endosperm von *Secale* und *Hordeum* vor. Bei *Hordeum distichum* hat Arth. Meyer (l. c. p. 274 ff.) nachgewiesen, dass in den Amyloplasten des Endosperms nur selten ein, in der Regel 2—10 Stärkekörnchen entstehen. Davon kommt häufig nur eines zur Ausbildung. Aber es erklärt sich aus dieser Thatsache auch das Vorkommen zusammengesetzter Stärkekörner im Endosperm der Gerste.

findet ausgedehnte Verwendung in der Appretur von Geweben, zum Stärken der Wäsche, zum Leimen des Papiers u. s. w. Sie findet medicinische Verwendung und erscheint in allen Pharmakopöen entweder als Amylum (Brit., Graec., Ital. u. s. w.) oder (Austr.) als amyllum tritici.

Um die Gewebe durch Appretur zugleich unverbrennlich zu machen, werden der Stärke verschiedene Salze zugesetzt, häufig schwefelsaures oder phosphorsaures Ammoniak oder wolframsaures Natron. Gintl empfiehlt unterschwelligsaures Natron oder Ammoniakalaun.

## 2) Reisstärke.

Die Reisstärke wird in England in ausserordentlich grossen Mengen gewonnen. Sie spielt dort im Haushalte und in der Industrie etwa die Rolle, welche auf dem Continente der Weizenstärke zufällt. Das Rohmaterial zur Gewinnung der englischen Reisstärke ist vorwiegend indischer Reis, der als Paddy (ungeschält) nach England kommt. Seit einem Vierteljahrhundert werden auch auf dem Continente (Belgien, Frankreich, Deutschland, Oesterreich, Italien) bereits grosse Mengen von Reisstärke, insbesondere aus billigem Bruchreis, erzeugt. Ueber Erzeugung von Reisstärke s. oben p. 574. Die Rohstärke wird häufig durch Chlorpräparate gebleicht. — Die ordinären Sorten der englischen Reisstärke haben eine gelbliche Farbe. In den Eigenschaften kommt die Reisstärke der Weizenstärke nahe. Die feinsten Sorten sind blendend weiss, übertreffen an Feinheit und Weisse die besten Weizenstärkesorten und sind deshalb für Appretur feinsten Gewebe diesen vorzuziehen<sup>1)</sup>. Ordinäre Reisstärke kommt in Form eines grübblichen Pulvers, feine in Form von unregelmässigen Stängeln (Strahlenstärke) in den Handel.

Dem freien Auge erscheint die Reisstärke gleich der Weizenstärke als ein gleichmässiges Mehl, mit weiter nicht unterscheidbaren Körnern. Aber selbst mit Zuhilfenahme einer scharfen Lupe lässt sie keine Körnchen erkennen. Diese und die oben bei Weizen- und Kartoffelstärke mitgetheilten Beobachtungen lehren, dass man die drei wichtigsten Stärkesorten des Handels, nämlich Kartoffel-, Weizen- und Reisstärke dadurch unterscheiden kann, dass erstere schon mit freiem Auge, die zweite mit einer scharfen Lupe, die letzte nicht einmal bei dieser Bewaffnung des Auges Körner erkennen lässt.

Zur sicheren Unterscheidung der Reisstärke von allen übrigen Stärkesorten des Handels muss man das Mikroskop zu Hilfe nehmen.

Im stärkeführenden Gewebe des Reiskornes, dessen Zellen dichtgedrängt mit Stärke erfüllt sind und nur sehr kleine Mengen von Kleber und anderen Pflanzenbestandtheilen enthalten, treten, wie auch schon

1) Gintl, Appreturmittel u. s. w., l. c. p. 2.

oben angeführt wurde, zweierlei Stärkekörner auf, nämlich zusammengesetzte und einfache. Erstere sind eiförmig, ihr grösster Durchmesser beträgt 18—36, meist 22  $\mu$ ; sie bestehen aus 2—100 Theilkörnern, die zumeist polyëdrisch sind, im Mikroskop meist fünf- bis sechsseitig, seltener drei- oder viereckig erscheinen und an Stelle des Kernes eine rundliche oder polyëdrische, manchmal sternförmige Höhlung besitzen. Einzelne Theilkörner, jene nämlich, die ein zusammengesetztes Korn von aussen begrenzen, sind an einer Seite mit einer schwach gekrümmten Fläche versehen. Der Durchmesser der Theilkörner liegt zwischen 3 und 7  $\mu$ ; meist beträgt er nahezu 5  $\mu$ <sup>1)</sup>. Direct lassen die Körner keine Schichtung erkennen, wohl aber wird eine solche durch verdünnte Chromsäure hervorgerufen. Die einfachen Körner stimmen in jeder Beziehung mit den Theilkörnern zusammen.

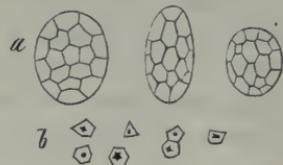


Fig. 103. Vergr. 400. a zusammengesetzte Stärkekörner aus dem Reiskorn. b einfache und Bruchkörner.

In der Reisstärke des Handels sind die zusammengesetzten Körner nicht mehr nachweisbar, sie sind hier stets in die Theilkörner zerlegt. Im Reismehl hingegen kommen noch Zellen und selbst ganze Gewebstücke vor; es treten hier die einfachen und zusammengesetzten Stärkekörner im unverletzten Zustande auf. Die Reisstärke bildet, im Mikroskop gesehen, eine aus gleichartigen, eckigen Körnchen bestehende Masse. Theilkörner und einfache Körner sind hier nicht mehr unterscheidbar.

Von allen Stärkesorten zeigt die, jedoch nur selten dargestellte, Haferstärke mit der Reisstärke die grösste Aehnlichkeit. Hafermehl ist wohl von Reismehl auf den ersten Blick mikroskopisch zu unterscheiden, indem im ersteren die Stärke hauptsächlich in Form zusammengesetzter Körner auftritt, im letzteren hingegen die einfachen prävaliren. Die Haferstärke besteht aber, wie die Reisstärke, fast nur aus gleichartigen eckigen Körnern, nämlich aus isolirten Theilkörnern, die nicht nur unter einander ziemlich gleichartig sind, sondern sich von den einzelnen Körnern der Reisstärke nur durch genaue Messung unterscheiden lassen. Die Theilkörner der Haferstärke messen 3—11, meist nahezu 8  $\mu$ . Die einfachen Stärkekörnchen des Hafers sind allerdings etwas anders gestaltet als die Theilkörner<sup>2)</sup>, sie treten aber in so geringer Menge auf, dass sie sich zur Unterscheidung der Haferstärke von anderen Stärkesorten nicht wohl eignen.

### 3) Maisstärke.

Seit dem Anfange der sechziger Jahre kommt eine feine, dem Arrowroot gleichwerthige Stärkesorte aus Nordamerika unter dem Namen

<sup>1)</sup> Ueber die Dimensionen dieser Stärkekörner s. Tschirch, Archiv d. Pharm. XXIII (1885), Heft 14. <sup>2)</sup> Wiesner, Technische Mikroskopie. p. 206.

»Maizena« zu uns, welche nichts anderes als reine Maisstärke ist. In Nordamerika wird schon seit längerer Zeit ausser dieser feinen, zur Herstellung von feinen Gebäcken dienlichen Stärke noch eine gemeine Nutzstärke dargestellt, die aber nicht auf den europäischen Markt kommt. Die Fabrication der Maisstärke (corn starch) wird in Amerika in grossartigstem Maassstabe betrieben. Die St. Bernhardswerke (Cincinnati, Ohio) liefern täglich bis 25 000 kg Stärke. Nunmehr wird nicht nur in stark maisbauenden Ländern Europas, vorzugsweise in Ungarn, sondern auch in England und Schottland<sup>1)</sup> aus dieser Getreideart eine beträchtliche Menge von gemeiner Stärke erzeugt, die im Aeussern mit der Weizenstärke übereinstimmt und häufig als Weizenstärke verkauft wird. In einigen Eigenschaften kommt die Maisstärke der Weizenstärke nahe, zeichnet sich vor ihr aber durch zwei Eigenthümlichkeiten aus, dass ihr Kleister ein grösseres Steifungsvermögen hat, und dass sie leichter in Traubenzucker übergeführt werden kann. Jene feine Appretur, welche die schönsten Weizenstärkesorten den Geweben verleihen, scheint die Maisstärke hingegen nicht geben zu können.

Die Maisstärke erscheint im Handel als ziemlich rein weisses Pulver oder in Form von Brocken, an welchen man mit starker Lupe die Körnchen eben wahrnimmt.

Die Angaben über die Dimensionen der Maisstärkekörner stimmen nicht völlig überein. Der Grund hierfür liegt gewiss in dem Umstande, dass verschiedene Maisvarietäten, welche nicht nur im Aeussern, sondern auch in den Dimensionen der Körnchen Verschiedenheiten darbieten, zur Darstellung von Stärke dienen.

M. Hock<sup>2)</sup> hat gefunden, dass die ältere Angabe, die Stärkekörner des mehligten Theiles eines Maiskornes seien stets grösser als die des hornigen Theiles, nicht allgemein richtig ist, nämlich auch der umgekehrte Fall eintritt, und dass in der That die Stärkekörner verschiedener Maisarten eine — allerdings innerhalb enger Grenzen liegende — Verschiedenartigkeit in der Grösse erkennen lassen, wie folgende Daten lehren:

		Grenzwerte	Häuf. Werthe
Gelber, gemeiner Mais aus Ungarn	mehliges Theil	41,0—23,1 $\mu$	49 $\mu$
	horniger »	44,7—23,2	20
Gelber Mais aus Neusüdwales	mehliges »	44,7—21,0	47
	horniger »	42,6—18,9	15
Pferdezahnmais aus Neusüdwales	mehliges »	40,5—20,1	16
	horniger »	42,0—24,0	48
Violetter Mais aus Nordamerika	mehliges »	42,6—25,0	48
	horniger »	8,4—31,5	16
Bräunlicher Mais aus Nordamerika	mehliges »	42,6—23,1	16
	horniger »	8,4—21,0	16

1) v. Höhnel, l. c. p. 59.

2) Wiesner, Mikr. Unters. p. 79 ff.

Diese Beobachtungen lehren, dass die Maisstärkekörnchen einen Durchmesser von  $8,4-31,5 \mu$  haben und dass deren häufigste Grösse sich zwischen  $15-20 \mu$  bewegt<sup>1)</sup>.

Diese Daten beziehen sich auf die Stärkekörnchen, welche die käufliche Maisstärke constituiren. Diese sind fast durchgängig einfache Körner von polyedrischem oder rundlichem Umriss. Im hornigen Theile des Maiskornes treten nur polyedrische, im mehligem Theile auch abgerundete Körner auf. Ausser den einfachen Stärkekörnchen treten, und zwar im mehligem Theile des Maiskornes, auch componirte Körnchen auf, die sich aus 2-4 Theilkörnern zusammensetzen.

Im frischen Gewebe sind alle Stärkekörnchen des Mais mit einem grossen rundlichen Kern versehen, der im trockenen Korne durch eine luft-erfüllte Höhle ersetzt wird, von der häufig radiale Risse auslaufen. Schichten habe ich

direct nie wahrgenommen; sie sollen nach Nägeli<sup>2)</sup> manchmal zu sehen sein. Behandelt man mit Chromsäure, so heben sich vom Umfange jedes Kornes eine, seltener 2-3 Schichten ab, während die ungeschichtet bleibende Innensubstanz eine radiale Streifung annimmt.

Die Maisstärke ist für Amerika die wichtigste Stärkeart. Sie wird allenthalben so wie Weizenstärke verwendet, dient aber als »Maizena«, »Patent corn flower«, Mondamin u. s. w. vielfach zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln (Bisquits u. s. w.).

#### 4) Sago.

Zahlreiche Palmen sammeln im Mark ihrer Stämme so grosse Mengen von Stärke an, dass man aus demselben in den Heimathländern dieser Gewächse seit alter Zeit Mehl oder Stärke darstellt und namentlich die Stärke in halb verkleistertem Zustande als Nahrungsmittel (Sago) verwendet.

Die grösste Menge des im Handel erscheinenden Sago liefern *Sagus*

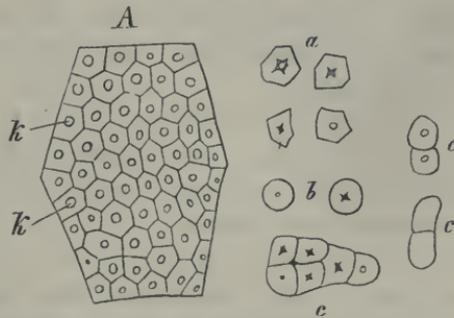


Fig. 104. Vergr. 300. A stärkeführende Zellen aus dem hornigen Theile des Maiskornes. *k k* Kerne der Stärkekörner. *a* Stärkekörner aus dem hornigen, *b* aus dem mehligem Theile des Maiskornes. *c c* zusammengesetzte Stärkekörner.

1) Ueber die Dimensionen der Maisstärkekörner s. Tschirch, l. c., wo die Messungen verschiedener Beobachter verglichen werden.

2) l. c. p. 409.

*Rumphii* und *S. laevis*, beide in Indien und auf dem Archipel wild wachsend, aber in neuerer Zeit auch cultivirt. Sodann folgt die in Indien heimische, aber jetzt auch in den Tropen der neuen Welt (z. B. in Brasilien, auf Guadeloupe) cultivirte *S. farinifera*. Von geringer Bedeutung ist der Sago von *Arenga saccharifera*<sup>1)</sup> (Westjava), von *Caryota urens*<sup>2)</sup> (Mysore), *Sagus elata* (Indien, Java), *Borassus flabelliformis*<sup>3)</sup> (Indien, Ceylon) und *Oreodoxa oleracea*.

Es giebt indess auch noch zahlreiche andere Palmen und Cycadeen, welche Stärke oder Mehl liefern, die aber bisher nur von localem Interesse sind. Die wichtigsten dieser Gewächse wurden oben (p. 564 f.) bereits genannt.

Das Hauptzeugungsgebiet des Sago ist seit Jahrhunderten Indien und der Archipel. Von besonderer Bedeutung für die in fortwährendem Steigen begriffene Sagoproduction sind in neuester Zeit Celebes<sup>4)</sup> und Nordborneo<sup>5)</sup> geworden.

Früher wurde Sago nur von wild wachsenden Bäumen gewonnen. Es gehört zu den grossen Fortschritten der tropischen Agricultur, dass man die Sagopalmen in Cultur genommen hat und so dem schwer erträglich zu machenden Sumpfboden (z. B. auf Celebes) ein reiches Erträgniss abringt. Nach Semler erfolgt die Vermehrung der Bäume durch Wurzelausschlag. Wenn die Blüthezeit vorüber ist, werden die Stämme geschlagen und in 2 m lange Klötze zerlegt. Diese werden gespalten, das Mark herausgeschnitten und in Holzgefässen zu Mehl zerstoßen. Mit Wasser angemacht treibt man die Masse durch Siebe, um sie von den Gewebsbestandtheilen zu befreien. Für den Versandt wird die so gewonnene Stärke grob gekörnt, indem man sie im noch feuchten Zustande durch Siebe drückt, oder (besonders auf Sumatra) in Zuckerbrodform bringt. Dieser Rohsago wird in grossen Massen nach Singapore gebracht, woselbst er von Chinesen in die nach Europa gelangende Handelswaare (Perlsago) umgewandelt wird. Hier werden jährlich etwa 18 000 000 kg Rohsago in Perlsago umgewandelt.

Die Darstellung des Perlsago beginnt mit einer Reinigung des Rohsago.

1) Semler, Tropische Agricultur. 2. Aufl. (von Hindorf). II (1897), p. 719.

2) Ueber Sago von *Caryota*-Arten s. Semler, l. c. p. 723.

3) Es wird angegeben, dass es die Wurzeln dieser Palme sind, welche Sagostärke liefern. Aubry-Lecomte, Cat. des Col. fr. 1867. p. 133.

4) Semler, Tropische Agricultur. 2. Aufl. I (1897), p. 696, werden als Hauptproductionsländer des Rohsago Sumatra, Celebes und die Halbinsel Malakka genannt. Der im Jahre 1895 in Singapore eingeführte rohe Sago hatte einen Werth von etwa 439 000 Dollar (1 Singapore-Dollar = 2,20 Mark).

5) Kew-Bulletin. 1894. p. 414. Die dortige Sagoproduction hat in den letzten Jahren eine enorme Steigerung erfahren, indem der Werth der Ernte von 1890 bis 1899 von 23 000 Dollar auf 419 000 Dollar gestiegen ist.

Dieser wird nun wieder in Wasser vertheilt und gewaschen. Die gereinigte Sagostärke wird mittels Siebvorrichtungen gekörnt. Die durch die Siebe hindurchgehenden unregelmässigen Körner werden in Singapore durch Schütteln in Säcken, worin ein Kreuzstock eingespannt ist, abgerundet. Die Körner werden auf Pfannen, die mit einem vegetabilischen Fett bestrichen sind, partiell verkleistert<sup>1)</sup>.

Der Sago erscheint gegenwärtig hauptsächlich (im österreichischen Handel ausschliesslich) in weissen, aber auch in braunen Körnern. Die braunen Sorten, welche noch in den holländischen Colonien erzeugt werden<sup>2)</sup>, verdanken ihre Farbe einem Zusatz von gebranntem Zucker. Früher kam auch ein ziegelroth gefärbter Sago im Handel vor, der, nach der rückständigen Asche zu urtheilen, durch eine mineralische Substanz, angeblich Bolerde, geröthet wurde.

Die Stärkekörnchen der Sagobäume scheinen unter einander eine ziemliche Uebereinstimmung zu zeigen, oder doch wenigstens nach dem gleichen Typus gebaut zu sein. Ich bin nicht in der Lage, die mikroskopische Charakteristik aller Sagostärkesorten, sondern bloss der Amylumkörnchen von *Sagus Rumphii* und von *Borassus flabelliformis* zu geben. Alle Sagosorten des europäischen Handels, welche ich untersucht habe, bestanden aus ersteren und wahrscheinlich auch aus den Stärkekörnchen von *Sagus lavis*, welche mit denen von *S. Rumphii* übereinzustimmen scheinen.

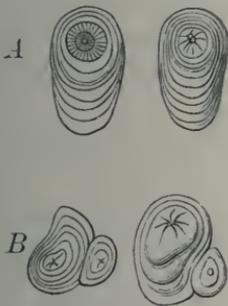


Fig. 105. Vergr. 300. Sagostärke. A Stärkekörnchen von *Sagus Rumphii*, B von *Borassus flabelliformis*.



Fig. 106. Vergr. 300. Stärkekörner von *Sagus Rumphii*. a a Zwillingskörner. b ein Drillingskorn, von welchem die zwei kleinen Körnchen sich abgelöst haben.

Die Stärkekörner von *Sagus Rumphii* sind echt zusammengesetzt und bestehen aus 2—3 Theilkörnern, von denen eines durch Grösse auffällt. Die grossen Theilkörner messen nach der Länge meist nahezu 65, die kleinen 18  $\mu$ . Im fertigen Sago sind unveränderte zusammen-

1) Nach brieflichen Mittheilungen, die mir durch Herrn Dr. v. Scherzer aus Singapore zugekommen sind. Ueber Sagobereitung s. Semler, Tropische Agri-cultur. 2. Aufl. (von R. Hindorf herausgegeben). I (1897), p. 698.

2) Wiesner, Fremdländische Pflanzenstoffe. I. c. p. 435.

gesetzte Stärkekörner nur sparsam vorhanden. Die Zusammensetzungsflächen treten an den Theilkörnern scharf hervor und geben ihnen ein sehr charakteristisches Gepräge. Sehr häufig erscheinen die Körner keilförmig zugestutzt. Es kommt dies dadurch zu Stande, dass von einem (grossen) Theilkorn eines zusammengesetzten Stärkekornes sich zwei (kleine) Theilkörner abgelöst haben (Fig. 406, *b*). Der Kern, von der Zusammensetzungsfläche abgewendet, ist ausgehöhlt, um ihn herum liegen, mehr oder weniger reichlich, matt contourirte Schichten. In verkleisterten Körnern erscheint die den Kern umgebende Masse homogen, in unveränderten häufig radial gestreift (Fig. 405, *A*).

Die Stärkekörnchen von *Borassus flabelliformis*<sup>1)</sup>, welche ein gelbliches Mehl bilden, sind theils einfach, theils zusammengesetzt; erstere prävaliren. Die zusammengesetzten haben einen ähnlichen Bau wie die Körner der vorhergehenden Sorte. Sie bestehen gewöhnlich aus 3 Theilkörnern. Die grossen Theilkörner sind platt und elliptisch, oder bohnenförmig, manchmal unregelmässig knollig. Die kleinen Theilkörner erscheinen häufig mit schwach convexer Fläche dem grossen Theilkorn angelagert. Die Länge der grossen Theilkörner beträgt 27—51, meist 34  $\mu$ ; die Breite 14—27, meist 23  $\mu$ . Wenn ein breites Ende am Korn vorhanden ist, so liegt an diesem der Kern, dessen Excentricität gewöhnlich zwischen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{4}$  schwankt. Der Kern erscheint häufig strahlig. Nach v. Höhnel<sup>2)</sup> kommen — allerdings selten — auch reich zusammengesetzte Stärkekörnchen im Mark der Palmyrapalme (*Borassus flabelliformis*) vor, welche aus kleinen traubig vereinigten Theilkörnern bestehen.

Ueber die Stärkekörnchen von *Arenga saccharifera* und den daraus in den Gebirgsgegenden Westjavas bereiteten Sago finden sich bei Flückiger<sup>3)</sup> folgende Mittheilungen. Die unveränderte Stärke des Baumes besitzt eine gelbliche Farbe; die Körnchen derselben haben häufig eine Länge von 50—60  $\mu$ , sind deutlich geschichtet und genabelt (d. i. mit einem deutlichen Kern versehen); ihre Gestalt ist eine ziemlich wechselvolle, bald kugelig, birnförmig, eiförmig, bald gestutzt. Die abgestutzten Körner sind zweifellos Theilkörner zusammengesetzter Körner. Aus dieser Stärkesorte wird im Innern Javas fast ausschliesslich der dortige Sago bereitet, dem jedoch ein gewisser Beigeschmack anhaftet.

Ausser dem hier abgehandelten indischen unterscheidet man im Handel noch brasilianischen und inländischen Sago.

In der Form stimmen diese beiden Sagosorten mit dem indischen

1) Wiesner und Hübl, l. c. p. 63.

2) l. c. p. 40.

3) Pharmakognosie, 4. Aufl. p. 743.

überein; gleich diesem bestehen die Körner zum Theil aus verkleisterten, zum Theil aus unveränderten Stärkekörnern. Der brasilianische Sago wird aus jener Stärkesorte bereitet, welche zur Darstellung der Tapioca dient (s. diese). Der inländische Sago (sagou français des französischen Handels) wird aus Kartoffelstärke dargestellt, daher denn auch der Name Kartoffelsago (auch Kartoffelgrauen genannt; s. Saare, l. c. p. 360).

Die Bereitung des inländischen Sago geschieht nach vervollkommenen Methoden, die partielle Verkleisterung erfolgt durch Anwendung von erhitztem Wasserdampf, die Kornbildung mittels Pressung der feuchten Stärke durch Siebe und später unter Benutzung rotirender Trommeln.

### 5) Die Stärke von *Arum esculentum*.

Diese auf Martinique und auch sonst noch in den Tropen dargestellte Stärke hat man fécule de chou choute oder fécule de chou caraïbe, auch fécule de chou-taró<sup>1)</sup> genannt. Das Product ist in Farbe und Feinheit tadellos.

Die Stärkekörnchen sind durchwegs zusammengesetzt und bestehen aus 2—10 ungleich grossen und unregelmässig gestellten Theilkörnern, welche an den Zusammensetzungsflächen von ebenen, an den freien Enden von gekrümmten Flächen begrenzt sind. Die Grösse der Theilkörner ist sehr variabel; der grösste Durchmesser schwankt zwischen 3—27  $\mu$ , meist zwischen 13—20  $\mu$ <sup>2)</sup>. Schichten sind direct entweder gar nicht oder nur undeutlich zu sehen. Der Kern hingegen ist stets gut sichtbar und häufig durch radiale Risse markirt. An allen nicht isometrischen Körnern ist er schwach excentrisch angeordnet. Es ist bemerkenswerth, dass er beim Liegen des Kornes in Glycerin hell erscheint, und in Wasser noch deutlicher als in diesem Reagens hervortritt, ein von dem gewöhnlichen Verhalten deutlich verschiedenes. Chromsäure ruft in den Körnern keine deutlichere Schichtung, wohl aber Radialstreifung hervor. Das Polarisationskreuz erscheint mit Schärfe.

### 6) Stärke der Kaiserkrone.

Die Kaiserkrone (*Fritillaria imperialis*) ist in Persien und Afghanistan zu Hause. Seit langer Zeit wird sie in Gärten cultivirt. Früher war die Zwiebel als *Bulbus coronae imperialis officinell*. Im frischen Zustande angeblich giftig, ist sie gekocht geniessbar<sup>3)</sup>. Seit einiger Zeit

1) Nach Dragendorff, l. c. p. 105, ist »Taro« die in Japan, nach A. Vogl (Nahrungsmittel. 1899. p. 487) die auf den Südseeinseln übliche Bezeichnung der Stärke von *Arum esculentum*.

2) Nach Vogl (l. c.) haben die kleinsten Stärkekörnchen von *Arum esculentum* einen Durchmesser von 4,5—3, die grössten von 21  $\mu$ .

3) Engler-Prantl, Pflanzenfamilien. II. 5, p. 62.

wird sie in grossem Maassstabe behufs Stärkefabrication gebaut, besonders in Frankreich interessirt man sich lebhaft für die Cultur dieser Stärkepflanze<sup>1)</sup>. Die Zwiebeln enthalten 68 Proc. Wasser und 23 Proc. Stärke. Sie werden jedes zweite Jahr geerntet, wobei man einen Stärkeertrag von 6300 kg pro Hectar erhält. Die Stärkegewinnung erfolgt in derselben Weise wie bei der Kartoffel<sup>2)</sup>.

Nach den eingehenden mikroskopischen Untersuchungen, welche Emma Ott<sup>3)</sup> über die Stärke der *Fritillaria imperialis*<sup>4)</sup> angestellt hat, besteht diese Amylumsorte der Hauptmasse nach aus einfachen Körnern. Vereinzelt finden wir auch kleine zusammengesetzte Körner vor, welche

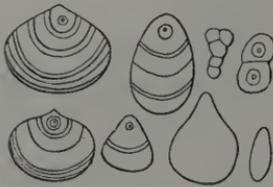


Fig. 107. Vergr. 300. Stärkekörner aus der Zwiebel der Kaiserkrone. (Nach Emma Ott).

aus 2—3, selten mehr Theilkörnern bestehen. Die einfachen Körner lassen sich auf folgende vier durch Uebergänge verbundene Typen zurückführen: 1) muschelförmig, am Kernende zugespitzt; 2) oval dreieckig bis rundlich dreieckig, mit Kern am schmalen Ende; 3) bohnenförmig, mit Kern an der concaven Seite; 4) kleinkugelige, concentrisch gebaute Körner. Schichten vereinzelt, aber an den grossen Körnern im frischen

Zustande besonders deutlich. Excentricität der grossen Körner  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ , meist  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ . Länge der muschel- und bohnenförmigen Körner 32—74  $\mu$ , Breite 27—55  $\mu$ . Grösse der kugeligen Körner von 9—17  $\mu$ .

Die Verkleisterung beginnt zwischen 60 und 62°, ist bei 77,8° zum grössten Theile, bei 79° C. ganz vollendet.

## 7) Tacca-Stärkemehl.

*Tacca pinnatifida* ist eine zwischen den Wendekreisen häufig cultivirte Pflanze, als deren Heimath man die Inseln des indischen und stillen Meeres betrachtet. Durch Cultur werden die ursprünglich bitteren Wurzeln milde und fleischig, enthalten eine grosse Menge von Stärke (nach Semler 28—30 Proc.) und dienen dann zur Erzeugung eines Brotmehles, aber auch schon seit längerer Zeit zur Darstellung eines aus Brasilien und Tahiti in den Handel kommenden Stärkemehls, welchem

1) Ueber die Cultur dieser Pflanze s. R. Sucker in Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie. III (1873), p. 52.

2) v. Höhnel, l. c. p. 23.

3) Oesterr. bot. Zeitschr. 1899. Nr. 9.

4) So viel mir bekannt, liegt ausser der oben genannten keine andere mikroskopische Untersuchung dieser Stärkeart vor. Nägeli (Stärkekörner, p. 440) hat die Stärkekörner von *Fritillaria Meleagris* beschrieben.

man die Namen Arrow-root<sup>1)</sup> von Tahiti, auch William's Arrow-root oder fécule de Pia (nach der Südseeinsel Pia benannt) gegeben hat. Im Handel der Südsee spielt die Stärke eine nicht unbedeutende Rolle, wengleich nur wenig davon nach Europa gebracht wird. Tahiti erzeugt nur wenig Stärke, ist aber der Mittelpunkt des Handels mit diesem Producte, welches vornehmlich von der Inselgruppe Raiatea, Huahine, Bora-Bora und Maupiti kommt.

Die Stärke dieser Pflanze soll einen unangenehmen Geruch haben. Die Probe von Taccastärkemehl, welche ich untersuchte, war völlig geruchlos, ferner fein und reinweiss. Die trockenen Knollen der Pflanze haben, wie ich mich selbst überzeigte, einen etwas unangenehmen Geruch, und so ist es ganz gut möglich, dass auch eine nicht sorgfältig bereitete Taccastärke unangenehm riecht. Die Stärkekörnchen<sup>2)</sup> dieser Amylumsorte sind theils einfach, theils zusammengesetzt; letztere herrschen weitaus vor. Die einfachen Körner zeigen elliptische, eiförmige bis birnförmige, niemals kugelige Gestalten. Die zusammengesetzten Körner, aus 2—5 Theilkörnern bestehend, sind im Stärkemehl fast immer nur in Bruchstücken vorhanden. Die Theilkörner haben theils eine regelmässig polyedrische, theils halbkugelförmige Gestalt. Die grössten einfachen Körner messen  $45 \mu$ . Die grössten Theilkörner stehen gegen sie an Grösse etwas zurück. Einfache und Theilkörner zeigen meist nur einen Durchmesser von  $26 \mu$ . Der Kern ist stets deutlich als dunkler Punkt oder als eine feinstrahlige, kugelige oder polyedrische Höhlung erkennbar. Wenn eine Excentricität des Kernes überhaupt wahrnehmbar ist, ist selbe nur eine geringe. Die Schichtung tritt stets klar hervor; nie sind jedoch an einem Kerne zahlreiche Schichten, sondern nur einige wenige, 2—5 Zonen, zu unterscheiden. Durch Chromsäure werden diese Zonen in feine Schichten zerlegt und nehmen eine radiale Streifung an. Das Polarisationskreuz ist schon bei mittleren Vergrösserungen gut wahrnehmbar.

### 8) Dioscoreenstärke.

*Dioscorea* ist ein artenreiches Genus der Familie der Dioscoreaceen. Man zählt gegenwärtig 450, z. Th. noch nicht genügend charakterisirte Species. Zahlreiche Arten bilden Knollen aus, welche ihres hohen Gehaltes an Kohlehydraten halber gute, stark verwendete Nahrungsmittel bilden (Yams, Ignames). Unter diesen befinden sich einige, welche zur

1) Ueber Arrow-root s. unten bei »Westindisches Arrow-root«.

2) Zuerst beschrieben von Walpers, Bot. Zeitung. 1854, dann von Soubeiran, Journ. Pharm. XXV (1854), p. 480, von Nägeli, l. c. p. 483, eingehend von Wiesner und Hübl, l. c. p. 58 ff.

Stärkegewinnung sehr geeignet, andere hingegen, welche für diese Zwecke gänzlich ungeeignet sind.

Eine von John Maisch<sup>1)</sup> ausgeführte vergleichende Analyse hat über den Stärkegehalt der Knollen verschiedener in den Tropen gebauter *Dioscorea*-Arten Aufklärung gebracht. Maisch fand:

	Stärke	Zucker <sup>2)</sup>
in den Knollen von <i>Dioscorea sativa</i>	22 Proc.	0,26 Proc.
» » » » » <i>alata</i>	47 »	?
» » » » » <i>Batatas</i>	46 »	4,4 »
» » » » » <i>bulbifera</i>	3,7 »	16,9 »

Es ist also *D. bulbifera* zur Stärkegewinnung nicht, wohl aber die drei anderen Species hierzu geeignet, und unter diesen scheint *D. sativa* den Vorrang zu verdienen.

Da die Knollen dieser Species aber meist gefärbt sind und eine gefärbte Stärke liefern<sup>3)</sup>, im Gegensatz zu *D. alata*, so wird hauptsächlich diese Art zur Stärkegewinnung benutzt.

Die von mir untersuchte (weisse) Dioscoreenstärke (Arrow-root von Guayana<sup>4)</sup>) ist mit Gewebsbestandtheilen durchsetzt, bildet ein etwas gelbliches Pulver von schwachem Geruche und mildem, milchähnlichem Geschmacke. Durch Waschen und mehrmaliges Absetzenlassen kann dieses Product gereinigt werden.

Diese Stärkesorte<sup>5)</sup> setzt sich bloß aus einfachen Stärkekörnern zusammen, welche mit stärkeren Vergrößerungen betrachtet ein sehr reich entwickeltes Schichtensystem erkennen lassen. Von der Fläche gesehen zeigen diese Stärkekörner einen meist etwas unregelmässigen ovalen Contour. Ein Ende jedes Kornes hat eine halbkugelförmige oder parabolische, das entgegengesetzte eine keilförmige Gestalt. Hierdurch gewinnen

1) Amer. Journ. of Pharmacy. 1893.

2) Bei annähernd gleichem Wassergehalt der Knollen.

3) Diese gelb oder roth (matt pflirsichblüthroth) gefärbten Stärkearten, welche als Handelsartikel aber wohl kaum eine Zukunft haben, erschienen auf den Weltausstellungen neben der weissen Yamsstärke. Ueber die Kennzeichen dieser gefärbten Stärkesorten s. Wiesner und Hübl, l. c. p. 56.

4) In Brasilien Farinha de Cará genannt. Nach Peckolt ist Cará der in Brasilien gebrauchte Name der cultivirten *Dioscorea*-Arten.

5) Ueber Stärke von *Dioscorea alata* s. Payen, Compt. rend. 26. Juli 1847. Nägeli, l. c. p. 444, Wiesner und Hübl, l. c. p. 56 ff. Ueber die Stärke von *Dioscorea villosa* s. Bastin, Pharm. Journ. and Transact. 1893—94. p. 245 ff. Dasselbst auch die Beschreibung zahlreicher anderer Stärkearten. S. auch Vines y Noguier in Bot. Jahresber. II (1885), p. 448. Dasselbst über die Stärke von *Dioscorea alata* und *Cliffortiana*.

diese Stärkekörner ein höchst charakteristisches Gepräge. Der Längsdurchmesser der Körner liegt zwischen 14—82  $\mu$ , meist zwischen 31 bis 45  $\mu$ . Die Breite des Kornes beträgt gewöhnlich  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  der Länge. Kern und Schichten treten in Wasser scharf, minder deutlich in Glycerin hervor. Die Excentricität des Kernes beträgt  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{7}$ . Durch Chromsäure tritt die Schichtung noch deutlicher hervor; gleichzeitig erscheinen die Schichten von radialen Streifen durchsetzt. Das Polarisationskreuz ist deutlich wahrnehmbar.

### 9) Bananenstärke.

*Musa paradisiaca*, der Pisang oder Plantain, gehört bekanntlich zu den allerwichtigsten Culturpflanzen. In der Regel finden nur die reifen Früchte (Bananen) als Nahrungs- und Genussmittel eine allerdings ungemein ausgedehnte Verwendung. In einigen Gebieten, besonders in Französisch- und Britisch-Guayana, in Brasilien und auf Jamaika<sup>1)</sup>, wird aber die Frucht zur Stärkegewinnung benutzt. Wo immer die Pflanze cultivirt wird, überall liesse sich aus der Frucht Stärkemehl abscheiden, hierzu kann aber nicht die reife Frucht benutzt werden, in welcher die aus den Blättern eingewanderte Stärke bereits in Zucker umgewandelt ist. Behufs Stärkegewinnung muss die unreife Frucht herangezogen werden, was, wie ersichtlich, nur in wenigen Gebieten geschieht.

Die unreife Frucht wird geschält, an der Sonne getrocknet, vermahlen und die zer kleinerte Masse gesiebt; auf diese Weise wird ein Mehl von angenehmem Geruch und Geschmack erhalten, welches als Conquintay in den Handel gebracht<sup>2)</sup>, aber auch in den Heimathländern, u. a. auch in Guayana (unter dem Namen fou-fou), als Nahrungsmittel benutzt wird.

Aus diesem angenehm theeartig riechenden, einige Proc. Eiweisskörper enthaltenden Mehle lässt sich nun leicht durch Ausschwemmen mit Wasser und Schlämmen Stärke gewinnen. Die Colonisten empfehlen aber nicht die Reindarstellung der Bananenstärke an Ort und Stelle, sondern halten es für zweckmässiger, das gut getrocknete Mehl zu versenden und die Abscheidung des Stärkemehls den europäischen Fabriken zu überlassen. Die Anpflanzungen der Bananen liefern eine so grosse Menge von Mehl, dass der Export des letzteren auch dann noch ren-

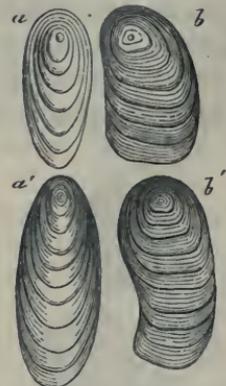


Fig. 108. Vergr. 300. Stärkekörner aus den Knollen von *Dioscorea alata*. a a' von der Seite, b b' von der Fläche.

1) Semler, Tropische Agricultur. II, p. 479.

2) Semler, l. c.

tiren würde, wenn sich der Kaufpreis des daraus dargestellten Amylons nur halb so hoch als der des Arrow-roots stellen würde<sup>1)</sup>.

Das Bananenmehl hat eine schwach röthliche Farbe, einen angenehmen Geruch und einen milden etwas süsslichen Geschmack; es besteht mikroskopisch fast ganz aus Stärke, nebenher treten aber auch zerrissene Zellwände und kleine Gewebstücke, ferner Spuren von eingetrocknetem körnigen Plasma und von Kalkoxalat-Krystallen (Raphiden) auf. Das hieraus dargestellte Amylum ist fein und reinweiss.

Die Stärkekörnchen von *Musa paradisiaca* wurden zuerst von Crüger<sup>2)</sup> untersucht, zuletzt eingehend von Wiesner und J. Hübl<sup>3)</sup>.

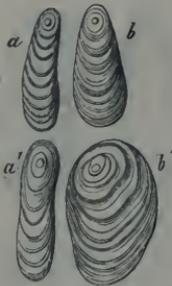


Fig. 109. Vergr. 300. Körnchen der Bananenstärke von *Musa paradisiaca*. a a' von der Seite, b b' von der Fläche.

Die Körnchen (Fig. 409) sind einfach und haben kugelige bis stabförmige Gestalten. Das Verhältniss der Länge der Körner zur Breite variiert von 4 : 4 bis 4 : 6. Der Dickendurchmesser der Körner ist relativ klein, da sie stets abgeplattet sind. Der längste Durchmesser beträgt meist 24—48  $\mu$ , doch sinkt seine Grösse bis 7, und steigt bis 58  $\mu$ . Ganz vereinzelt treten in der Peripherie des stärkehaltigen Fruchtgewebes lange, fast stabförmige Stärkekörnchen auf (s. Crüger, l. c. Fig. 4), welche eine Länge bis zu 92  $\mu$  erreichen. Schichtung ist stets scharf ausgesprochen und reich entwickelt. Der Kern ist immer deutlich wahr-

nehmbar und erscheint, wenn das Korn in Wasser liegt, als heller Körper entweder am schmalen oder am breiten Ende des Kornes. Manchmal ziehen durch den Kern zwei sich schief durchkreuzende Sprunglinien. Die Excentricität des Kernes ist eine beträchtliche; sie steigt bis  $\frac{1}{11}$ , meist liegt sie jedoch zwischen  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{8}$ . Auf Zusatz von Chromsäure treten die Schichten noch deutlicher hervor und erscheint hierbei auch eine zonenweise abgegrenzte Radialstreifung. Das Polarisationskreuz erscheint schon bei schwachen Vergrösserungen mit grosser Deutlichkeit.

1) Der Ertrag des mit Bananen bepflanzten Bodens ist ungemein überschätzt worden. Nach einer vorsichtigen Berechnung verhält sich der Ertrag an Kartoffeln (bei uns) zu dem an Bananen (in den Tropen) für die gleiche Bodenfläche wie 4 : 3.5 (Semler, l. c. II, p. 182).

2) Bot. Zeitung. 4854. Taf. II, Fig. 4.

3) Wiesner, Mikr. Unters. p. 64.

## 10) Westindisches Arrow-root.

Unter Arrow-root<sup>1)</sup> versteht man verschiedene, zumeist aus knolligen Wurzelstücken tropischer und subtropischer Pflanzen dargestellte reine Stärkesorten, die einen geruchlosen Kleister geben und entweder zur Herstellung feiner Speisen und Backwerke dienen oder medicinisch benutzt werden. Unter allen Arrow-root-Sorten des Handels ist das sogenannte westindische Arrow-root, auch Jamaika-Arrow-root genannt, oder besser gesagt die Marantastärke, die häufigste. Die genannte Waare wird nämlich nur aus den Knollen einiger *Maranta*-Arten dargestellt, kommt aber gegenwärtig von den verschiedensten Punkten der Erde in den Handel.

Von den zahlreichen *Maranta*-Arten (ca. 40 zumeist dem warmen Amerika angehörige Species) werden nur wenige cultivirt; weitaus am häufigsten *Maranta arundinacea* L., eine ursprünglich westindische und südamerikanische Art<sup>2)</sup>. Sie wird in den Tropen stark gebaut, auf den Antillen, Bermudas, seit 1840 in Ostindien, in neuer Zeit auch in Brasilien und Guayana, auf Ceylon, Réunion, in Natal u. s. w. Selbst in den neuesten Werken werden Bermudas, Jamaika und die Insel Kitts als besonders hervorragende Producenten von Marantastärke genannt. An allen drei Punkten ist die Arrow-root-Erzeugung von den Sechziger Jahren bis heute auf  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{25}$  gesunken. Hingegen ist die Production dieser Stärke in St. Vincent (kleine Antillen) seit vierzig Jahren von 50000 kg auf 1 000 000 kg pro Jahr gestiegen. Diese Insel ist für westindische Arrow-root-Erzeugung gegenwärtig maassgebend<sup>3)</sup>.

Die Cultur der stärkeliefernden Maranten ist sehr lohnend, nicht nur wegen des grossen Ertrages des Bodens an Stärke, sondern weil sich dieselbe leicht in hohem Grade der Reinheit darstellen lässt.

Die fleischigen Wurzelstücke der *Maranta arundinacea* werden als reif angesehen, wenn die Blätter der Pflanze zu welken beginnen. Die Wurzelstücke werden dann aus dem Boden gehoben, entweder mittels Düngergabeln oder mit Zuhilfenahme eines Wendepflugs. Die Darstellung des Arrow-roots ist entweder Gegenstand der Haus- oder der Grossindustrie. In beiden Fällen ist es nothwendig, die Wurzelstücke von der anhängenden Erde und von der Rinde zu befreien. Ersteres geschieht

1) Pfeilwurzel. Nach Martius (Flora brasil. IV. 4, p. 446) ist das Wort Arrow-root aus dem indianischen Aru-Aru (Mehl-Mehl) entstanden. R. Spruce's Meinung geht hingegen dahin, dass das englische Wort Arrow-root in die südamerikanischen Sprachen übergegangen ist, was auch der brasilianische Ausdruck Araruta bezeugt. Hanbury und Flückiger, Pharmacographia.

2) Ueber *Maranta indica* und *M. nobilis* als Arrow-root-Pflanzen s. oben p. 667 f.

3) Vgl. Semler, l. c. II, p. 631.

durch Waschen, letzteres durch Schälen. Beide Proceduren müssen mit grösster Sorgfalt betrieben werden. Erde oder Sand wären von der Stärke nicht mehr zu entfernen und anhaftende Rindentheile würden der Stärke einen bitteren Geschmack ertheilen und die Herstellung eines rein weissen Arrow-roots verhindern. Im Grossen erfolgt das Vermahlen der geschälten und neuerdings gewaschenen Wurzelstöcke auf einer Walzmühle, im Kleinen auf Handmühlen. Die unter Wasserzufluss gemahlene Wurzelstücke bilden einen Brei, welcher unter Wasserzufluss durch mehrere Haarsiebe durchgelassen wird. Das Waschen und Durchlassen der Stärke durch die Siebe wird so lange fortgesetzt, bis das von der abgesetzten Stärke stehende Wasser klar und farblos erscheint. Die abgesetzte Stärke wird in verschiedener Weise an der Luft zum Trocknen ausgebreitet, mit Gaze überdeckt, um Staub und Insekten abzuhalten. So viel als möglich nimmt man das Trocknen der Stärke in der Sonne vor, um ein möglichst weisses Arrow-root zu gewinnen<sup>1)</sup>.

Die Stärkekörner der *Maranta arundinacea* sind stets einfach, von der Fläche gesehen eiförmig, auch abgerundet dreieckig oder stumpfeckig deltoïdisch; ihr Querschnitt ist kreisförmig oder etwas abgeplattet. Die Grösse der Körner ist sehr variabel, so dass man die häufigsten Werthe nicht durch eine



Fig. 110. Vergr. 300. Stärkekörnchen aus den Knollen von *Maranta arundinacea* (Westindisches Arrow-root).

Zahl, sondern nur durch Grenzwerte ausdrücken kann. Der längste Durchmesser der Stärkekörner schwankt zwischen 43 bis

70, die häufigsten Werthe zwischen 27—54  $\mu$ . Schichtung ist stets nachweisbar, aber nie scharf ausgeprägt. Der Kern liegt entweder in der Mitte, häufiger aber ist er bis zu  $\frac{1}{6}$  excentrisch, und liegt dann entweder dem breiten oder dem schmalen Ende genähert. Vom Kerne geht häufig ein Querspalt aus, der mit Luft erfüllt ist und zumeist in einer Doppelcurve verläuft, welche an eine schwebende Möve erinnert (Fig. 440).

Dieses Arrow-root dient zu feinen Gebäcken, findet aber auch in der Küche Verwendung<sup>2)</sup> und wird medicinisch benutzt (*Amylum Marantæ*).

### 11) Ostindisches Arrow-root.

Diese Stärkesorte, Tik, Tikur oder Tikormehl, auch Travancorestärke genannt, stammt von zwei ostindischen Zingiberaceen: von *Cureuma*

1) Näheres über die Gewinnung des westindischen Arrow-roots, insbesondere im Grossbetriebe, bei Semler, l. c. II, p. 640 ff. S. auch die eben erschienene 2. Aufl. II (1900), p. 705 ff.

2) J. Favre, Dictionn. univ. de cuisine (Encycl. d'Hygiène alimentaire). Paris. I (1894), p. 474.

*angustifolia* und *C. leukorrhiza*, die vorzugsweise in Vorderindien (Madras und an der Malabarküste) der stärkereichen Wurzelstöcke wegen cultivirt werden. Die Stärkekörner<sup>1)</sup> beider Pflanzen sind gross, aber platt, elliptisch im Umriss, also scheibenförmig gestaltet. Nur wenige Stärkesorten bestehen aus Körnchen mit so reich entwickelter und so scharf ausgeprägter Schichtung, als das Curcuma-Arrow-root. Von der Fläche gesehen sind die Körner elliptisch oder mandelförmig, am breiten Ende oft mit einem kleinen Fortsatze versehen. Die grösste Breite beträgt etwa  $\frac{2}{3}$  der Länge des Kornes. Die Excentricität des hellen punktförmigen Kerns misst bei *Curcuma leukorrhiza*  $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{9}$  (nach Nägeli steigt sie bis  $\frac{1}{17}$ ), bei *C. angustifolia*  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{15}$ .

Der Unterschied beider Stärkesorten liegt in den Dimensionen. Der Längendurchmesser der Körner von *C. leukorrhiza* steigt von 21—445  $\mu$  und beträgt meist circa 405  $\mu$ . Die Körner sind leicht mit freiem Auge kenntlich. Die Dicke beträgt etwa 7—13  $\mu$ . Die Körnchen der *C. angustifolia* erreichen höchstens eine Länge von 70  $\mu$ ; meist beträgt sie etwa 60  $\mu$ . Die Dicke der Scheiben misst 5—7  $\mu$ .

Die Aufquellung der Curcumastärkekörnchen in warmem Wasser erfolgt nach Flückiger erst bei 72° C.

In den Bazaren Bombays erscheint diese Stärke auch intensiv roth gefärbt unter dem Namen Gūlal und dient zum gleichzeitigen Appretiren und Färben von Zeugen<sup>2)</sup>.

## 12) Cannastärke.

Die Stärke aus den Knollen der in den warmen Ländern (Brasilien, Venezuela, Martinique, Guadeloupe, Réunion, Australien u. s. w.) häufig cultivirten *Canna edulis* führt den Namen Arrow-root von Queensland oder fécule de Toloman (corrupirt aus »tous les mois«, womit diese und die aus *Canna coccinea* dargestellte Stärke bezeichnet wird) und ist schon Gegenstand eines ausgedehnten Handels.

1) Die Stärkekörner dieser beiden *Curcuma*-Arten sind oft beschrieben worden, und zwar von Schleiden, Nägeli, Soubeiran, Wiesner, Flückiger u. a.

2) Ueber dieses Product s. Wiesner, Technisch verwendete Pflanzenstoffe Indiens, in dem Werke: Fachmännische Berichte über die österr. Exped. nach Ostasien. Stuttgart 1874.

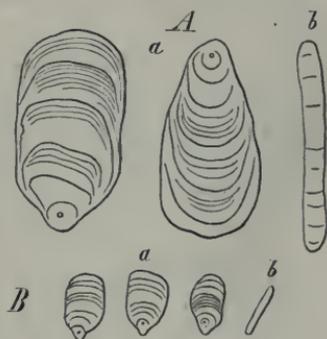


Fig. 111. Curcumastärke (ostindisches Arrow-root). A Vergr. 300. Stärkekörnchen von *Curcuma leukorrhiza*. a Flächen-, b Seitenansicht. B Vergr. 150. Stärkekörnchen von *C. angustifolia*. a Flächen-, b Seitenansicht.

Sie bildet ein aus glänzenden, schon für das freie Auge erkennbaren Körnern bestehendes, schimmerndes, jedoch nicht völlig rein weisses, vielmehr etwas gelbliches Mehl.

Nach den mikroskopischen Untersuchungen, welche Wilhelm Hauck an der ihm von mir übergebenen, aus Queensland<sup>1)</sup> stammenden Cannastärke anstellte, sind deren

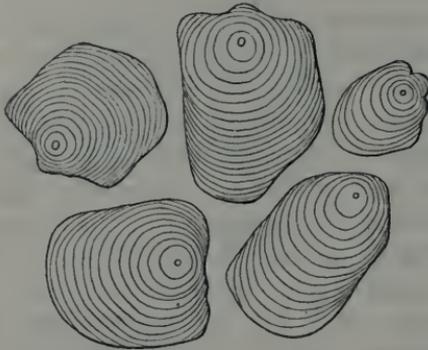


Fig. 112. Vergr. 300. Stärke aus den Knollen von *Canna edulis*.

Körnchen anstellte, sind deren Körnchen stets einfach. Der Kern liegt meist am breiten

Ende. Der Durchmesser schwankt zwischen 40 bis 106  $\mu$ <sup>2)</sup>, meist beträgt seine Länge 60  $\mu$ . Die Excentricität steigt von  $\frac{1}{1}$ — $\frac{1}{7}$ ; meist gleicht sie  $\frac{1}{6}$ . In Glycerin

verschwinden Kern und Schichten, in Copaivabalsam verschwindet das Korn fast vollständig. Der Hauptumriss ist bei manchen kleinen Individuen kreisförmig, sonst

undeutlich dreieckig, schildförmig, höckerig oder birnförmig. Das Polarisationskreuz erscheint sehr deutlich ausgeprägt.

### 13) Kastanienstärke.

Diese Stärke wird in Südeuropa aus den Samen der Edelkastanie, *Castanea vesca*, bereitet. Sie bildet ein feines, weisses Pulver und besteht nach den von A. Vogl<sup>3)</sup> angestellten Untersuchungen aus sehr verschieden gestalteten einfachen Körnern von 1,5—30  $\mu$  Grösse. Zwischen den kleinen und den grossen Körnern sind nur wenige Uebergänge zu beobachten. Die grossen Körner sind häufig stumpf 3—4seitig, auch herzförmig oder nierenförmig gebuchtet, auch flaschen-, keulen- und heilförmig. Die kleinen Körner sind gleichförmiger, rundlich, ei-, auch birnförmig. Meist ist ein Kern direct nicht sichtbar. Hin und wieder ist an seiner Stelle eine sternförmige oder spaltenförmige Kernhöhle zu sehen. Auch die Schichten fehlen fast gänzlich, nur manchmal ist eine

1) Cannastärke wird oft als »Arrow-root von Queensland« bezeichnet. Mehrfach findet man aber auch andere Stärkearten, unter den weniger bekannten auch die Stärke von *Zamia spiralis*, als Arrow-root von Queensland angeführt. Ueber Arrow-root von Queensland s. auch Thompson, Pharm. Zeitung. 1892.

2) Nach A. Vogl (Nahrungsmittel. 1899. p. 484) bis 135  $\mu$ .

3) l. c. p. 177.

Randzone zu bemerken. Selten kommen kleine Zwillings- oder Drillingskörner vor (Fig. 113).

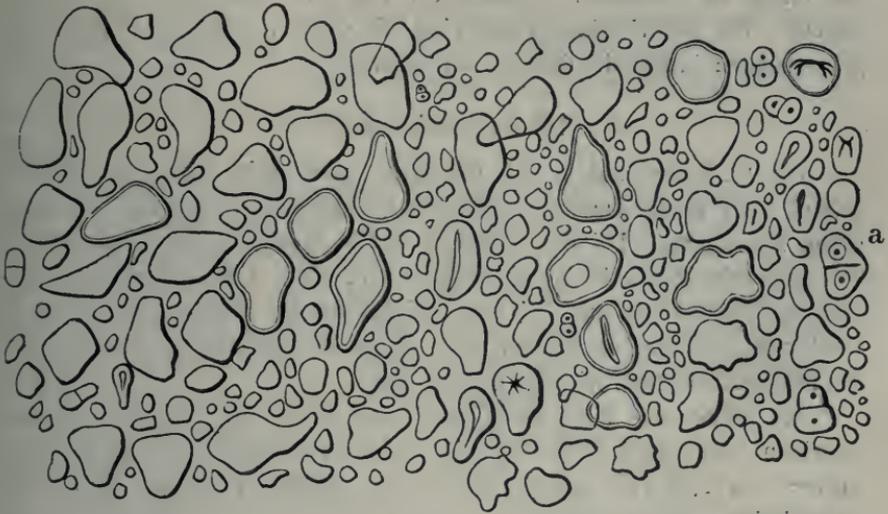


Fig. 113.. Vergr. 400. Stärke der süßen Kastanie (*Castanea vesca*). (Nach A. E. v. Vogl.)

#### 14) Die Stärke des Brodfruchtbaumes (*Artocarpus incisa*).

Die Früchte des Brodfruchtbaumes beherbergen eine so grosse Menge von Stärkemehl, dass ihnen ein kreideartiges Aussehen eigen ist. Im frischen Fruchtfleisch kommen nach v. Höhnel<sup>1)</sup> 17 Proc. Stärke vor. Diese Stärke (Brodfruchtstärke, fécule du fruit de l'arbre à pain) wird ebenfalls gegenwärtig nur versuchsweise auf Martinique, in Guayana, Brasilien und auf Réunion dargestellt. Die in den siebziger Jahren ausgesprochene Hoffnung, diese Stärke werde in der Folge ein bedeutender Handelsartikel werden, hat sich bisher noch nicht erfüllt.

Die nach offenbar ganz rohen Methoden gewonnene Stärke stellt ein feines, homogenes Pulver von weisser Farbe dar, welches einen Stich ins Gelbliche erkennen lässt.

Diese Stärkesorte<sup>2)</sup> setzt sich bloss aus componirten Amylumkörnern zusammen. Gewöhnlich besteht ein zusammengesetztes Korn aus 6 bis 8 Theilkörnchen. Dazwischen treten spärlich auch Zwillingskörner und aus 9—20 Individuen bestehende zusammengesetzte Körner auf. Die Theilkörnchen sind bis auf die die Oberfläche des Gesamtkornes abrundenden Individuen polyëdrisch gestaltet, also von ebenen Flächen begrenzt. Der Durchmesser eines Kornes liegt zwischen 2,5—13  $\mu$ ;

1) v. Höhnel, l. c. p. 67.

2) Wiesner und Hübl, l. c. p. 65.

gewöhnlich beträgt er nahezu  $7\ \mu$ . Von Structurverhältnissen ist an den unveränderten Körnern nichts zu bemerken, also weder Kern noch Schichten direct zu erkennen. Chromsäure ruft eine Aushöhlung der Körner hervor. Die Polarisationskreuze sind nie scharf, aber bei starken Vergrößerungen immerhin deutlich zu sehen.

### 15) Buchweizenstärke.

Die Buchweizenstärke ist allerdings noch kein wichtiger Handelsartikel, aber einige englische Fabriken beschäftigen sich doch schon mit deren Erzeugung. Bei der Billigkeit der in einzelnen Ländern, namentlich auf schlechtem Boden gewonnenen Früchte von *Polygonum fagopyrum* (Heidekorn), und bei dem Reichthum der Körner an Stärke ist wohl viel Hoffnung vorhanden, dass dieses Rohmaterial in der Folge für die Stärkefabrication wichtig werden wird.

Die Stärke des Heidekorns, wie eine solche aus einigen englischen Fabriken hervorgeht (z. B. Reckit and Sons, London), stellt ein feines Pulver von fast rein weisser Farbe dar, welches eben nur einen Stich ins Gelbliche erkennen lässt.

Die Körnchen der Buchweizenstärke sind vorwiegend einfach und polyëdrisch und bieten etwa das Aussehen der Reisstärkekörnchen dar,

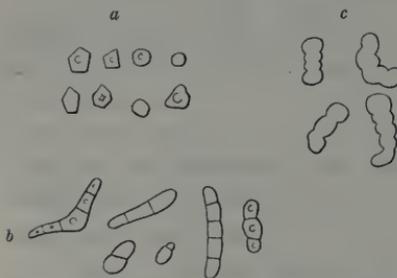


Fig. 114. Vergr. 300. Buchweizenstärke. *a* gewöhnliche Form der Stärkekörnchen. *b* zusammengesetzte Stärkekörner des Buchweizens. *c* eigenthümliche, von A. E. v. Vogl in der Buchweizenstärke aufgefundene Stärkekörner.

unterscheiden sich aber von diesen durch die Grösse. Der Durchmesser der einfachen Stärkekörnchen beträgt  $4-15\ \mu$  und nähert sich zu meist dem Werthe  $9\ \mu^1$ ). Die meisten Körner zeigen eine mehr oder minder grosse dunkle Innenhöhle. Direct ist an diesen Körnchen niemals Schichtung wahrzunehmen. Chromsäure, welche die Körner stärker aushöhlt, ruft nur selten eine Schichtung, stets aber eine radiale Streifung hervor. Neben

diesen Körnern treten in der genannten Stärke auch höchst charakteristische, nämlich linear zusammengesetzte, aus  $2-9$  Theilen bestehende Stärkekörner von nebenstehender Form auf. Die Theilkörner verhalten sich so wie die einfachen Körner; nur wäre zu bemerken, dass selbe nicht immer wie letztere scharfeckig polyëdrisch, sondern manchmal auch etwas abgerundet sind. Vogl bildet auch perlschnurförmig aussehende zusammengesetzte Stärkekörner ab.

1) Nach A. v. Vogl  $6-15$ , vereinzelt  $18$ , meist  $9-12\ \mu$ .

16) Stärke von *Castanospermum australe*.

Das Stärkemehl des genannten Gewächses (bean-tree, Bohnenbaum<sup>1)</sup>, welches in Neusüdwaies häufig vorkommt, dürfte seiner Eigenschaften und des massenhaften Vorkommens des Rohmaterials (australische Kastanien<sup>2)</sup> halber eine Zukunft haben, und soll deshalb hier besprochen werden.

Die Ureinwohner von Neusüdwaies benutzen die etwa wallnussgrossen Samen des Baumes seit alter Zeit gekocht oder gebraten zum Genusse oder zur Herstellung eines groben Brotmehles. Die reifen Samen werden durch 8—10 Tage in Wasser liegen gelassen, hierauf an der Sonne getrocknet, auf heissen Steinen schwach geröstet und zu grobem Mehle vermahlen. Aus dem Mehle, welches sich leicht aufbewahren lässt, wird die Stärke durch Ausschwemmen abgeschieden<sup>3)</sup>.

Die Stärkekörner aus den Samenlappen der genannten Pflanze<sup>4)</sup> sind beinahe durchwegs zusammengesetzt und bestehen zumeist aus 2—5 Theilkörnern. Die Zahl der Körnchen steigt jedoch in den zusammengesetzten Körnern bis 15. Die einfachen Körnchen sind kugelig, die Theilkörner nach dem Typus der Tapiocastärke gebaut. Die Amylumkörnchen aus dem Umfange der Samenlappen sind kleiner als die im Innern vorkommenden, stimmen aber sonst in allen morphologischen Eigenthümlichkeiten mit jenen überein. Die Theilkörnchen haben eine Länge von 2,7—17  $\mu$ , meist von 5—12  $\mu$ . Der Kern oder die an seine Stelle getretene kegelförmige Höhlung ist an jedem Korne schon beim Liegen in Wasser deutlich zu sehen. Schichten sind direct nicht sichtbar, auch nach Einwirkung von Chromsäure lassen sie sich nicht in Erscheinung bringen; wohl aber erkennt man an vielen Körnern, dass eine schon vor Einwirkung des Reagens sichtbare, dichtere Schicht im Umfange des Kornes nunmehr Radialstreifung angenommen hat.

Nach Nägeli fehlen in dieser Stärke die einfachen Körner. Ferner differiren dessen Angaben über die Dimensionen der Körner etwas von den hier angeführten Daten.

1) In manchen Werken über Nahrungsmittel constant mit dem unrichtigen Namen »beautree« bezeichnet.

2) Taubert in Engler-Prantl, Pflanzenfamilien. III. 3, p. 495.

3) Nach mündlichen Mittheilungen, die mir Herr Charles Moore, Director des botanischen Gartens in Sydney (Paris, 1867), machte.

4) Nägeli, l. c. p. 304. — Wiesner und Hübl, l. c. p. 69.

## 17) Tapioca.

Die Tapioca wird aus den Knollen der Maniocpflanze<sup>1)</sup> gewonnen. Sie bildet eine weissliche, aus groben, gewöhnlich zusammengebackenen Körnern bestehende Masse, welche theils unveränderte, theils halbverkleisterte Stärkekörner enthält. Diese Pflanze ist in Südamerika einheimisch. In Brasilien, wo die Hauptmasse der Tapioca gewonnen wird, unterscheidet man zwei Arten von Maniocpflanzen, den bitteren und den süssen Manioc; erstere ist *Manihot utilissima*, letztere *M. Aipi*. Die ganze Masse der exportirten Tapioca wird aus dem bitteren Manioc bereitet; der süsse giebt eine lichtgelbe bis schmutziggelbe Tapioca, welche in den Heimathländern als Nahrungsmittel verbraucht wird. Auch noch andere *Manihot*-Arten liefern in Brasilien stärkehaltige Producte (s. oben p. 569).

Die Cultur der Maniocpflanze ist eine sehr dankbare, indem eine damit bepflanzte Bodenfläche den grössten bis jetzt bekannten Ertrag an Stärke liefert, und dies ist wohl der Hauptgrund, weshalb man überall in den Tropen diese Pflanze — so viel bekannt immer nur *Manihot utilissima* — einzuführen bestrebt ist, wo immer nur die Cultur möglich ist.

Zu den Culturbedingungen der *Manihot utilissima* gehört beträchtliche Luftfeuchtigkeit, durchschnittlich mässige Bodenfeuchtigkeit bei nicht zu lange andauernder Bodennässe. Im Allgemeinen gedeiht der Manioc in den Küstengebieten besser als im Innern der Continente. Indess entwickelt sich diese Pflanze am üppigsten in den Uferlandschaften des Amazonas. In trockenen Gebieten der Tropen neigt die Wurzel zur Verholzung und liefert dann auch weniger Stärke, so dass sie zur Tapiocagewinnung ungeeignet ist.

Derzeit gehört die Manihotpflanze zu den wichtigsten Nahrungspflanzen, deren Cultur sich von dem Heimathlande (tropisches Amerika) über Westindien, Ostindien und über einen grossen Theil des tropischen Afrika (Westküste) ausgebreitet hat. In den meisten dieser Länder dient der Manioc als Nahrungspflanze, aber man ist vielfach bestrebt, aus demselben Maniocstärke oder Tapioca für den Export zu gewinnen.

Das Hauptproductionsland für Tapioca ist Brasilien, Hauptsitz der Fabrication ist Santa Catharina. Das beste brasilianische Rohproduct (Maniocstärke) kömmt von Rio und Bahia, mindere Sorten von Bahia. Wie weit aber auch in Ostindien die Production dieses Nahrungsmittels sich in neuester Zeit gehoben hat, geht aus der Thatsache hervor, dass

---

1) In Brasilien Manioc oder Mandioca genannt, mit welchem Namen aber auch das Mehl und die Knollen bezeichnet werden.

die Straits Settlements (die englischen Besitzungen auf Malakka) nunmehr alljährlich schon beinahe halb so viel Tapioca von Penang und Singapore verschiffen als Brasilien<sup>1)</sup>. Neuestens ist die hinterindische Tapiocafabrication im Wettbewerbe mit Sago etwas zurückgegangen<sup>2)</sup>. Im ausgedehnten Maasse wird *Manihot utilissima* in Venezuela gebaut, wo die Pflanze noch den alten Namen Yuca führt, und die aus ihr gewonnene Stärke fécule de Yuca oder amidon de Yuca genannt wird<sup>3)</sup>.

Zu den letzten Weltausstellungen wurde Tapioca oder Maniocstärke aus den verschiedensten Ländern gesendet. Es erschienen die Stärkeproducte des Manioc aus Brasilien und anderen südamerikanischen Ländern, aus den meisten der französischen Colonien (Französisch-Guayana, Martinique, Guadeloupe, Réunion, von den westafrikanischen Colonien, von Neucaledonien), aus Vorder- und Hinterindien.

Aus den Maniocpflanzen bereitet man in den Heimathländern mehrere verschiedene Producte: Stärke, Tapioca, Maniocschnitten und Maniocmehl. Die den Georginenwurzeln ähnlichen, bis 0,5 m langen und bis 5 kg schweren Knollen werden geschält und durch sorgfältiges Waschen, Abpressen und endlich durch Trocknen ihres — wie bekannt — giftigen Bestandtheiles (nach Henry, 1839, Blausäure, was später oftmals bestätigt wurde) beraubt. Durch Vermahlen der so vorbehandelten Wurzelknollen zu einem gröblichen Mehl entsteht das Maniocmehl, welches zur Bereitung von Speisen, vorzugsweise in Brasilien, angewendet wird. Durch weiteres Vermahlen der trockenen Manioc-Knollen und durch Ausschwemmen des erhaltenen Mehles mittelst Wasser gewinnt man eine Stärkesorte, die Maniocstärke oder das Cassavemehl, welches unter diesem, auch unter dem Namen brasilianisches Arrow-root Handelsgegenstand ist, vornehmlich aber zur Bereitung der Tapioca dient.

Im Principe besteht die Bereitung der Tapioca in einem Körnigmachen der feuchten Stärke mittelst Siebe und in einem Erhitzen der durch die Siebe durchgehenden Körner auf Metallplatten, wobei eine partielle Verkleisterung der Stärkekörnchen und ein Zusammenbacken der Tapiocakörner eintritt<sup>4)</sup>. Die Tapioca des europäischen Handels wird hauptsächlich im Heimathlande der Pflanze und auch noch in den oben genannten Tropenländern, wo *Manihot util.* cultivirt wird, betrieben. Früher kamen aus Brasilien nur ordinäre Tapiocasorten. Seit den siebziger Jahren werden aber dort nach vervollkommenem Verfahren sehr

1) Semler, l. c. II (1887), p. 646 ff.

2) Semler, l. c. 2. Aufl. II (1900), p. 773.

3) A. Ernst, Expos. nac. Caracas. 1886. p. 400. Auch in Neugranada, Peru und Ecuador wird *Manihot utilissima* cultivirt.

4) Näheres über Bereitungsweise der Tapioca s. Flora 1869. p. 369. Semler, l. c. p. 784.

feine Sorten erzeugt, welche den besten französischen Sorten gleichkommen<sup>1)</sup>. Die rein weissen, aus einem gröblichen nicht zusammengebackenen Mehle bestehenden Tapiocasorten des französischen Handels werden in Frankreich aus Cassavemehl bereitet. In Frankreich erzeugt man auch durch Vermischung von Tapioca mit anderen conservirten Genussmitteln besondere Handelsartikel. So ist z. B. die Tapioca Crécy ein Gemenge von sehr feiner Tapioca mit zerkleinerter und getrockneter gelber Rübe; die Tap. au cacao enthält das Mehl von entfetteten Cacao-bohnen u. s. w. In neuerer Zeit stellt man aus reiner Kartoffelstärke ein der Tapioca im Aussehen gleiches Product dar, welches unter dem Namen inländische Tapioca (t. indigène) in den deutschen und französischen Handel eintrat, die Verwendung der echten Tapioca findet und auch, da sie billiger als diese zu haben ist, zur Verfälschung des echten Productes verwendet wird. Nach Gintl<sup>2)</sup> wird die Tapiocastärke in England zu technischen Zwecken verwendet.

Die Stärkekörnchen der Tapioca (*Manihot utilissima*) sind fast durchwegs Zwillingskörner; nebenher kommen auch aus 3—8 Theilkörnern bestehende componirte Körnchen vor. Die auf den Zusammensetzungsflächen stehenden Körnchen erscheinen im Mikroskop kreisrund, mit einem von einer grossen, schwach lichtbrechenden Zone umschlossenen Kern versehen. Von der Seite gesehen hat jedes Theilkorn eine pauken- bis zuckerhutförmige Gestalt. Der Kern liegt, wie diese Ansicht

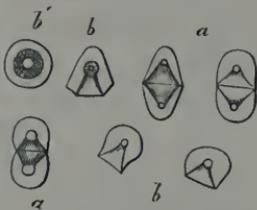


Fig. 115. Vergr. 300. Stärkekörnchen aus den Knollen von *Manihot utilissima* (Tapioca). a Zwillingskörner. b b Bruchkörner von der Seite, b' von der Fläche gesehen.

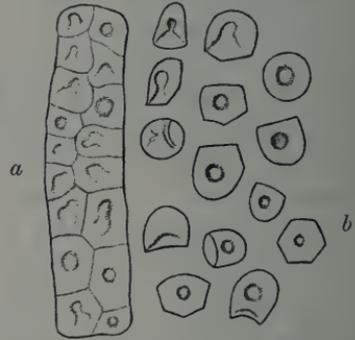


Fig. 116. Vergr. 400. Tapioca aus *Manihot Aipi*. b Stärkekörnchen, a isolirte gequollene Stärkekörner enthaltende Zellen.

lehrt, in der Nähe des gekrümmten Endes, und vom Kern aus zieht eine kegelförmig gestaltete, schwach lichtbrechende Substanz bis zur Zusammensetzungsfläche hinab, welche mit der in der Flächenansicht erscheinenden matten Zone identisch ist. Die Länge der Theilkörner beträgt

1) Wiesner, Fremdländische Pflanzenstoffe. Wiener Weltausstellungsbericht 1873. (1874.) p. 132.

2) Appreturmittel. Wiener Weltausstellungsbericht 1873. (1874.) p. 4.

7—29  $\mu$ , meist circa 20  $\mu$ . In Folge von Quellung bei der partiellen Verkleisterung werden die Körner begreiflicher Weise voluminöser.

Die Stärkekörner von *Manihot Aipi* sind von den Körnern der letztgenannten nicht leicht zu unterscheiden.

Der Unterschied liegt nur in dem relativ reicheren Auftreten von Drillings- und noch höher zusammengesetzten Körnern. Die Proben von aus *Manihot Aipi* dargestellter Tapioca, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, besaßen eine isabellgelbe Farbe und enthielten neben unveränderter und halbverkleisterter Stärke zahlreiche mit verkleisterten Stärkekörnchen erfüllte unverletzte Parenchymzellen (Fig. 116) der Knollen. Das Auftreten dieser mit glatten Wänden aus dem Verbande tretenden Zellen weist auf eine wahrscheinlich bei erhöhter Temperatur vorgenommene Maceration hin, welche bei der Gewinnung der zur Tapiocabereitung dienlichen Stärke in Anwendung gekommen sein dürfte. Ueber eine derartige Gewinnungsweise der Manihotstärke ist mir durch die Literatur nichts bekannt geworden.

### 18) Rosskastanienstärke.

Da das Rohmaterial (Rosskastanie) reichlich vorhanden, leicht zu beschaffen und sehr billig ist, und zudem beträchtliche Mengen von Stärke enthält (nach Jacquelin ca. 28 Proc. im ungeschälten Zustande, wovon 18—20 Proc. fabrikmässig gewonnen werden können), so taucht die Frage der Fabrication der Rosskastanienstärke, trotz wiederholten Misserfolgen, doch immer wieder auf. Die Gewinnung reiner Stärke aus Rosskastanien ist mit Schwierigkeiten verbunden, welche sich nur durch relativ hohe Erzeugungskosten beseitigen lassen. Diesen Nachtheil hofft man durch eine Nebennutzung auszugleichen, indem die Samen bis 17 Proc. Dextrin und Zucker enthalten, welche in der Spiritusfabrication Verwendung finden können<sup>1)</sup>.

Durch blosse mechanische Prozesse abgeschieden, hat diese Stärke stets eine graue Farbe und einen bitteren Geschmack. Durch Behandlung mit Sodalösung wird die Stärke weisser und nahezu geschmacklos.

Die Stärkekörner der Rosskastanienamen<sup>2)</sup> sind theils einfach, theils zusammengesetzt. Auch zwischen grossen (14—35  $\mu$ ) und kleinen (3—8  $\mu$ ) kann man unterscheiden. Die kleinen sind fast immer einfach, und wenn

1) Der Jahresbericht über chemische Technologie enthält Mittheilungen über die einschlägigen Versuche von O. Schreiner (1856), H. de Callias (1857 und 1862), Thibiérge und Romilly (1860), Jacquelin (1862), Stollár (1878) und Thomas (1896). S. auch Geissler und Möller, Realencyclopädie der gesammten Pharmacie. 1886. Artikel Stärke; endlich A. v. Vogl, Nahrungsmittel. 1899. p. 178.

2) Nach sehr eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen, welche Julie Suppantšitsch im pflanzenphysiologischen Institute anstellte.

sie zusammengesetzt sind, so bestehen sie aus gleich grossen Theilkörnern. Die grossen sind entweder einfach oder zusammengesetzt und bestehen im letzteren Falle aus ungleich grossen Theilkörnern. Die Structur der Stärkekörner ist so verschwommen, dass man häufig die Zusammensetzung der Körner aus mehreren Theilkörnern nur mit Zuhilfenahme des Polarisationsmikroskopes findet (Fig. 117 und 118).



Fig. 117. Vergr. 300. Rosskastanienstärke. (Nach Handzeichnungen von Julie Suppantšitsch.)



Fig. 118. Vergr. 300. Rosskastanienstärke im polarisirten Lichte. (Nach Handzeichnungen von Julie Suppantšitsch.)

Die grossen Körner sind häufig so wie die Sagostärkekörner zusammengesetzt, bestehen nämlich aus einem grossen und 1—2 kleinen Körnern.

Die kleinen Körner sind meist concentrisch, die grossen meist excentrisch geschichtet. Die Excentricität der grossen Körner reicht bis  $\frac{1}{4}$ . Der Umriss der grossen Körner ist höchst wechselvoll. Die kleinen sind kugelig oder ellipsoidisch, die grossen meist birn-, kegel- oder schildförmig oder sehr unregelmässig, wenn nämlich die kleinen Theilkörner als Buckel hervortreten. Im unveränderten Zustande ist an vielen grossen Körnern die Schichtung stellenweise deutlich sichtbar, desgleichen Aushöhungen des Kernes. Risse und Klüfte gehen vom Kerne aus oder laufen mitten durch das Korn, vorwiegend in der Richtung der langen Achse des Kornes.

Die Verkleisterungstemperatur beträgt 56,2—58,7.

### 19) Die Stärke der Batate.

*Batatas edulis*, die Batate, häufig auch weisse Kartoffel genannt, ist eine ausserordentlich wichtige Nahrungspflanze der tropischen und subtropischen Gebiete. Sie gedeiht, ja liefert hohe Ernte, selbst auf Böden, welche sonst wenig erträglich sind.

In Bezug auf die Stärkegewinnung aus den Knollen der Batate ist zu beachten, dass sie im tropischen Gebiete zuckerreich und stärkearm ist, im subtropischen sich aber umgekehrt verhält. Im Tropengürtel bringen die Wurzeln bis 10 Proc. Zucker, aber nur etwa 9 Proc. Stärke

hervor, während sie im subtropischen Gebiete bis 15 Proc. Stärke, aber nur etwa 3—4 Proc. Zucker liefern. Es ist damit ein Fingerzeig gegeben, in welchem Gebiete die Batate als Stärkepflanze rationell ausgebeutet werden kann. Es wird indess auch im Tropengebiete aus der Batate Stärke erzeugt. Dass diese Stärke aber als Exportartikel noch von ganz untergeordneter Bedeutung ist, mag daraus zu ersehen sei, dass Semler, obgleich er in seiner tropischen Agricultur der Batate eine ausführliche Besprechung widmet, ihrer Verwendung als Stärkepflanze keine Erwähnung thut.

Auch in der eben erschienenen, von Hindorf besorgten Ausgabe, II (1900), p. 804, wo von der Verwendung der Batate die Rede ist, wird derselben als Rohmaterial der Stärkebereitung nicht gedacht.

Das Stärkemehl dieser Pflanze lag mir in harmonirenden Proben, welche von Martinique, Guadeloupe, Réunion, Cochinchina und Indien stammten, und unter dem Namen *fécule de patate*<sup>1)</sup> auf den letzten Ausstellungen erschienen, vor. Handelsgegenstand ist die Batatenstärke noch nicht geworden, aber bei der Häufigkeit der Cultur der Batate in den tropischen und subtropischen Gebieten (auch in Japan), ihrem grossen Stärkeertrag und der sich immer mehr steigenden Verwendung der Stärke in den verschiedensten industriellen Zweigen ist zu erwarten, dass auch diese Stärkeart der Industrie dienstbar gemacht werden wird. Von den gewöhnlichen drei Culturformen, der rothen, gelben und weissen Batate, ist die gelbe die stärkereichste.

Das jedenfalls nach sehr unvollkommenen Methoden aus den Knollen der genannten Pflanze in den bezeichneten Ländern dargestellte *Amylum* bildet ein eben nicht sehr feines, auch nicht reinweisses, vielmehr etwas graugelbliches Pulver, das sich aber schon durch Waschen mit reinem Wasser und mehrmaliges Schlämmen in reinerem Zustande gewinnen lässt. Allerdings wollte es mir auf diese Weise nicht gelingen, ein völlig reinweisses Product zu erhalten, womit jedoch nicht gesagt sein soll, dass sich nicht Mittel finden lassen, ein weisses Stärkemehl aus der Pflanze abzuscheiden.

Die Batatenstärke wurde schon von Payen (1838), später von Crüger<sup>2)</sup>, zuletzt von Wiesner und Hübl<sup>3)</sup> untersucht. Sie besteht der Hauptmasse nach aus zusammengesetzten Körnchen; nebenher kommt auch eine sehr kleine Zahl einfacher Körnchen vor. Die zusammengesetzten Körner bestehen aus 2—12, gewöhnlich nur 4—5 in Bezug auf Form äusserst variablen Theilkörnern. Manchmal sind sie halbkugelig,

1) Erscheint nach Vogl (l. c. p. 486) als eine Sorte von brasilianischem Arrow-root im Handel, theils rein, theils mit Manihotstärke gemengt.

2) Bot. Zeitung. 1854. Taf. II, Fig. 4.

3) Wiesner, Mikr. Unters. p. 65 ff.

manchmal am freien Ende keulenförmig verdickt; aber nicht selten sind sie ganz flach und zeigen nur eine warzenförmige Erhabenheit. Die Theilkörner lassen deutlich Schichtung und Kern wahrnehmen. Die Excentricität des letzteren steigt bis  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{6}$ . Die Theilkörner sind aber auch in Betreff der Grösse sehr variabel, indem ihr grösster Durchmesser von 40—50  $\mu$  steigt. Die einfachen Körner sind entweder kugelig oder etwas verzerrt, und nehmen dann eiförmige oder birnförmige Gestalten an. Der Kern liegt central oder schwach excentrisch. Schichten sind selbst an den kleinen einfachen Körnern deutlich wahrnehmbar. Der Durchmesser, beziehungsweise der grösste Durchmesser der einfachen Körner beträgt 8—25  $\mu$ . — Chromsäure höhlt alle Körner aus. Polarisationskreuz bei stärkeren Vergrösserungen erkennbar, aber nie scharf ausgeprägt. Diese Stärkesorte wird in neuerer Zeit in England zu technischen Zwecken benutzt<sup>1)</sup>.

## 20) Kartoffelstärke.

Die Kartoffelstärke gehört zu den allerwichtigsten industriell verwertheten Stärkearten der Welt (s. »Geschichtliches« p. 628). Die Hauptmasse der fabrikmässig erzeugten Kartoffelstärke wird als »grüne Stärke« in der Stärkezucker- und Dextrinerzeugung, oder als trockene Stärke in der Papier- und Textilindustrie verwerthet (näheres s. unten); im Kleinhandel erscheint sie nicht in solcher Menge wie die Weizenstärke. Was im Detailhandel als Kartoffelstärke verkauft wird, ist häufig nichts anderes als eine geringe Sorte von Weizenstärke.

Die käufliche (trockene) Kartoffelstärke ist entweder ein feinkörniges Pulver, oder kommt auch, wie Weizen-, Mais- und Reisstärke, in unregelmässigen Brocken (»Schäfchen«), selten in Form prismatischer Stäbchen oder cylindrischer Stängel (»Krystallstärke«) vor. Diese Stärke hat meist einen gelblichen Ton und erreicht an Weisse wohl nie die besten Weizenstärkesorten. In neuester Zeit erzeugen die deutschen Kartoffelstärkefabriken aber bereits Stärke von hoher Weisse. Die Kartoffelstärke, deren Darstellung bereits oben (p. 574 f.) geschildert wurde, lässt sich von der Weizenstärke schon durch das freie Auge unterscheiden. Erstere besteht aus Körnchen, die schon das unbewaffnete Auge, besonders bei starker Beleuchtung als solche erkennt, während demselben die Weizenstärke als ein homogenes Mehl mit nicht weiter unterscheidbaren Körnern erscheint. Die Körnchen der Weizenstärke werden erst bei Betrachtung mit einer scharfen Lupe erkennbar. Eine sichere Unterscheidung der Kartoffelstärke von allen übrigen Stärkesorten gelingt erst durch das Mikroskop.

1) Gintl, Appreturmittel u. s. w. l. c. p. 4.

Die Stärkekörner der Kartoffel sind fast durchwegs einfach; erst nach langem Suchen findet man Zwillings- und Drillingskörner. Diese letzteren sind gewöhnlich echt zusammengesetzt; viel seltener sind halb zusammengesetzte Körner (Fig. 120). In der Kartoffel findet man alle Uebergänge von kleinen zu grossen Körnern. Letztere sind vollkommen ausgebildet und stets durch reiche und deutlich hervortretende Schichtung ausgezeichnet; die kleinen stellen Entwicklungsstufen von Stärkekörnern dar und unterscheiden sich von den vollkommen ausgewachsenen dadurch, dass sie ungeschichtet sind oder nur wenige und undeutliche

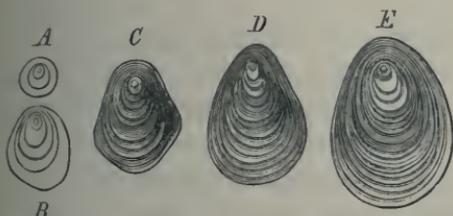


Fig. 119. Vergr. 300. Kartoffelstärke. Gewöhnliche Formen der Stärkekörner. *A B* junge, unentwickelte Körner. *C—E* entwickelte Körner.

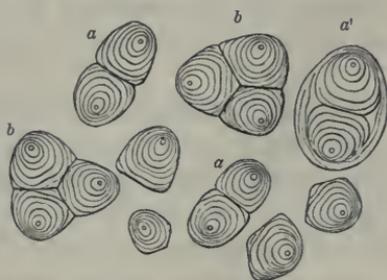


Fig. 120. Vergr. 500. Seltener vorkommende Formen von Stärkekörnern der Kartoffelstärke. *a a* Zwillingskörner, echt zusammengesetzt. *a'* Zwillingskorn, halb zusammengesetzt. *b b* Drillingskörner, echt zusammengesetzt. Die übrigen Körner sind Bruchkörner von Zwillings- und Drillingskörnern.

Schichten aufweisen. Die kleinen Körner sind kugelig oder elliptisch, die grossen, ausgewachsen eiförmig, führen den Kern fast immer am schmalen Ende, besitzen einen Durchmesser von 60—400  $\mu$ , zumeist von 70  $\mu$ . Die Excentricität des Kernes beträgt  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ . Polarisationskreuz ausgezeichnet zu sehen.

Je grösser die Zahl der ausgewachsenen Stärkekörner ist, als desto besser ist die Kartoffelstärke anzusehen, worauf ich schon in der ersten Auflage dieses Werkes aufmerksam machte. Neuestens hat Saare in der mittleren Grösse der Kartoffelstärkekörner ein Maass zur Werthbestimmung der Sorten gefunden. Nach Saare<sup>1)</sup> beträgt der mittlere Durchmesser der Kartoffelstärkekörner bei:

Küstriner Superior	35,5 $\mu$	Secundastärke	16,9 $\mu$
Genthiner	> 32,8	Tertiasstärke	12,5
Primastärke	21,0		

Der Kartoffelstärkekleister hat eine geringere Klebkraft und ein geringeres Steifungsvermögen als der Weizenstärkekleister, ist auch weniger haltbar

1) l. c. p. 350, woselbst die untersuchten Marken näher präcisirt sind.

als dieser und ist durch einen unangenehmen Beigeruch charakterisirt, welcher nach Payen von einem ätherischen Oele herrührt, dessen Menge, auf trockene Stärke bezogen, 0,01 Proc. beträgt (s. oben p. 579).

Die grüne Kartoffelstärke dient in der Fabrication von Dextrin und Zucker, die trockene in der Appretur von Geweben und Zwirn, zum Stärken der Wäsche, als Kleb- und Verdickungsmittel, zum Leimen des Papiers, in der Metallgiesserei zum Ueberstreuen der Hohlformen, in der Fabrication von inländischem Sago und inländischer Tapioca, in der Zuckerbäckerei und Brodbäckerei u. s. w. Von medicinischem Gebrauche ist sie wegen des unangenehmen Kleistergeruches ausgeschlossen (Flückiger).

## 20) Port Natal-Arrow-root.

Von dieser auch schon im deutschen Handel vorkommenden Stärkesorte kennt man allerdings den Ort der Herkunft, aber die Stammpflanze, aus welcher dieses Amylum abgeschieden wird, ist noch nicht bekannt geworden.

Dieses Arrow-root bildet ein blendend weisses, feinkörniges Mehl, dessen Körnchen bei günstiger Stellung gegen das Licht schon mit freiem

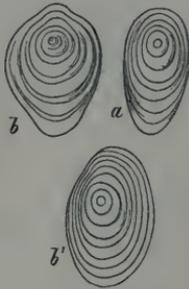


Fig. 121. Vergr. 300. Stärkekörnchen des Port Natal-Arrow-root. a Seiten-, b b' Flächenansicht.

Auge gesehen werden können. Es besteht aus einfachen Körnern, welche einen kreisförmigen oder ovalen bis abgerundet dreieckigen Contour haben und stets etwas abgeplattet sind. Der Längendurchmesser beträgt 8—9, meist 34—45  $\mu$ . Der Kern, ein fester, runder Körper, erscheint überaus deutlich, sowohl unter Wasser als Glycerin; im ersteren Falle als heller, im letzteren Falle als dunkler Körper. Wenn der Kern gross ist, so erscheint er mit einem breiten dunkeln Saume begrenzt und gleicht dann einer im Wasser schwebenden Luftblase. Die Excentricität des Kernes beträgt  $\frac{1}{1,5}$ — $\frac{1}{3}$ . Die Schichten, welche an jedem Korn in grosser Zahl vorkommen, treten mit seltener Schärfe hervor. Chromsäure ruft eine sehr ausgeprägte Radialstreifung hervor. Polarisationskreuz sehr deutlich.

In Natal wird in neuester Zeit auch *Maranta arundinacea* gebaut und auf Arrow-root ausgebeutet<sup>1)</sup>.

Geschichtliches. Den alten Griechen und Römern war die Stärke bereits bekannt. Das Wort amyllum ( $\alpha$  priv. und  $\mu\alpha\lambda\omicron\varsigma$  = Mühlstein)

1) Flückiger, Pharmakognosie. 1894. p. 244. Ueber Port Natal-Arrow-root s. auch Hansel in Bot. Jahrb. II (1879), p. 320.

bezeichnet einen Körper, welcher, ohne vermahlen worden zu sein, doch wie Mehl aussieht, nämlich Pulverform besitzt<sup>1)</sup>. Die ältesten Nachrichten über Stärke (Weizenstärke) und ihre Bereitung finden sich bei M. P. C. Cato (geb. 234 v. Chr.) in seinem Werke über die Landwirthschaft. Sehr bekannt wurden die Nachrichten über Stärke durch Dioscorides und Plinius d. Ae. Den Aegyptern war die Weizenstärke gleichfalls bekannt. Wie ich fand<sup>2)</sup>, sind die ältesten Hadernpapiere (Fund von el Fajjûm, unter anderem enthaltend Papier aus dem achten Jahrhundert n. Chr. und später) mit Weizenstärkekleister geleimt gewesen. Diese Erfindung ist verloren gegangen und tauchte erst wieder im neunzehnten Jahrhundert auf, etwa gleichzeitig mit der Maschinenpapierfabrication.

Im Mittelalter fand die Stärke nur wenig Verwendung. Die Schule von Salerno führte sie in die Heilkunde ein. Im siebzehnten Jahrhundert führen die Apotheken wohl Stärke (>fæcula<), aber nicht Weizenstärke, sondern das Amylum der Knollen von *Arum maculatum*, *Bryonia alba*, *Iris florentina* und *Paeonia officinalis*<sup>3)</sup>. — Unter den Colonialproducten erscheinen früh Sago, Tapioca<sup>4)</sup> und die Arrow-root-Sorten, von welchen das sog. westindische auch heute noch officinell ist. Als man in den Culturländern mit diesen feinen tropischen Stärkesorten bekannt wurde, verwendete man sie (wie heute noch) zu feinen Gebäcken und anderen Nahrungsmitteln.

Das alte Gewerbe der Weizenstärkebereitung hat sich nicht nur erhalten, sondern mit dem steigenden Bedarf an Stärke weiter entwickelt, und namentlich ist es der Aufschwung der Textil- und Papierindustrie im neunzehnten Jahrhundert, welcher die Fabrication der Stärke aus Weizen zu einem wichtigen Industriezweig emporhob, während die fabrikmässige Darstellung der Stärke aus Kartoffeln hauptsächlich auf die Entdeckung der leichten Umwandlung der Stärke in Zucker (Kirchhoff, 1811) und Dextrin zurückzuführen ist.

Die Kartoffel ist in Europa allerdings schon seit dem Ende des sechzehnten Jahrhunderts bekannt, aber die Ausbreitung dieser heute fast in der ganzen Welt cultivirten Pflanze, selbst in den Tropen und auf Island<sup>5)</sup>

1) Kopp, Geschichte der Chemie. IV (1847).

2) Wiesner, Die mikroskopische Untersuchung des Papiers mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere. Mittheilungen aus der Sammlung Papyrus Erzherzog Rainer. II und III. Wien 1887.

3) Flückiger, Pharmakognosie. 1891. p. 249.

4) Ueber die Geschichte der Tapioca s. die interessanten, von Flückiger (Pharmakognosie. 1891. p. 248) mitgetheilten Daten.

5) Im Jahre 1897 sah ich in Hammerfest ein kleines Kartoffelfeld in anscheinend gutem Culturzustande.

gebaut, hat lange gedauert. Erst seit etwa einem Jahrhundert breitete sich ihre Cultur allgemein aus; aber noch in der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts sah sich die russische Regierung genöthigt, den Anbau dieser Pflanze durch Prämien zu fördern. Schon bei der Einführung in Europa suchte man die Kartoffel auch für die Stärkebereitung zu benutzen. Friedrich der Grosse hat nicht nur den Kartoffelbau energisch gefördert, sondern in einer Kammerverordnung vom 10. December 1763 die Erzeugung von Kartoffelstärke angeeignet, welche am Ende des achtzehnten Jahrhunderts in Deutschland vielfach noch im Hause betrieben wurde, aber doch auch schon die Form eines auf — allerdings sehr primitivem — Maschinenbetrieb fussenden Industriezweiges anzunehmen begann<sup>1)</sup>. Factisch ist aber die moderne Fabrication der Kartoffelstärke von Frankreich ausgegangen, wo N. C. Bloch (1814) diesen Industriezweig zu Düttlenheim im Elsass einfuhrte. Auch heute blüht noch die Kartoffelstärkefabrication in Frankreich, besonders in den Departements Vosges, Oise, Loire, Sarthe und Seine. In den dreissiger Jahren des eben abgelaufenen Jahrhunderts hat der Aufschwung der deutschen Textil- und Papierindustrie und später die starke Nachfrage nach Stärkezucker zum Gallisiren des Weins auf die Erzeugung der Kartoffelstärke ungemein befruchtend gewirkt, und heute steht Deutschland als Producent dieser Stärke obenan, indem daselbst nicht weniger als 663 Kartoffelstärkefabriken (in Preussen bestehen 630 Fabriken; sodann folgen Mecklenburg, Anhalt, Braunschweig, Hessen u. s. w.) thätig sind, welche ca. 1 000 000 dz »grüne« und 3 000 000 dz trockene Stärke liefern, von welcher letzteren bis nahezu eine Viertelmillion Doppelcentner (1890) nach Grossbritannien allein exportirt wurden<sup>2)</sup>.

An die im Grossen betriebene Ausbeutung der Kartoffel in der Stärkebereitung schloss sich die fabrikmässige Darstellung der Reisstärke (zuerst in England) und der Maisstärke (zuerst in Nordamerika) an und nunmehr ist man bestrebt, auch andere Rohmaterialien, insbesondere tropische, zur Stärkeerzeugung heranzuziehen. Hier aber stehen wir noch am Anfange; allein der immer mehr zunehmende industrielle Verbrauch an Stärke wird zweifellos dahin führen, die reichsten Quellen vegetabilischen Rohstoffs auch in Rücksicht auf die Stärke der europäischen und nordamerikanischen Industrie nutzbar zu machen. Die tropischen Stärkearten werden vielfach noch nach rohen, althergebrachten Methoden erzeugt, wie etwa im achtzehnten Jahrhundert bei uns die Kartoffelstärke dargestellt wurde. Nunmehr beginnt man auch in den Tropen die Stärkeerzeugung unter anderem auch durch Einführung von

1) Saare, Die Fabrication der Kartoffelstärke. Berlin 1897. p. 2 ff.

2) Saare, l. c. p. 4.

Maschinenbetrieb rationell zu gestalten. So wird die Marantastärke auf St. Vincent schon nach den Principien des Grossbetriebs der Kartoffelstärkefabrication dargestellt. Die Erzeugung des Sago ruht in Singapore noch immer in den Händen der Chinesen und erfährt keinen Fortschritt; aber die in den Straits Settlements importirte Tapiocaerzeugung, welche anfangs nur von Chinesen, beiläufig nach dem Muster der Sagogewinnung, betrieben wurde, nimmt jetzt, wo die Europäer eine maschinelle Darstellung dieses Körpers in Angriff genommen haben, einen hohen Aufschwung und ist in dem genannten hinterindischen Gebiete die anfangs vorhandene chinesische Concurrenz vollständig beseitigt. »Der grosse Tross der Chinesen«, sagt Semler <sup>1)</sup> mit Bezug auf die neue Aera der Tapiocafabrication in den Straits Settlements, »fährt fort, nach der hergebrachten rohen Methode Tapioca zu bereiten; ihre Waare ist aber in einen solchen Misscredit gekommen, dass man sie zur Verschiffung nach Europa nicht mehr ankaufen will. Die europäischen Fabrikanten beherrschen die Situation.«

Die Einführung von Sago und Tapioca in Europa hat auf die europäische Industrie in so fern befruchtend eingewirkt, als die Kartoffelstärke durch Umwandlung in die Sago- und Tapioca-Form (inländischen Sago, Kartoffelsago u. s. w.) einer neuen und sehr lucrativen Verwerthung zugeführt wurde.

---

1) l. c. 4. Aufl. II, p. 647.

## Zwölfter Abschnitt.

### H e f e<sup>1)</sup>.

---

Die Begriffe Hefe und Gährerreger überhaupt waren noch vor weniger als zwei Jahrzehnten synonym, selbst bei wissenschaftlichen Forschern. Diese letzteren haben inzwischen eine scharfe Grenze gezogen und reden von Hefe nicht mehr in den Fällen, wo der Gährerreger in die Gruppe der Spaltpilze gehört. Und selbst innerhalb dieser derart getroffenen Beschränkung auf das Reich der höheren Pilze (Eumyceten) hat man dann noch weitere Sonderung eintreten lassen und versteht heut zu Tage, wenn man in der Gährungsphysiologie kurzweg von Hefe redet, nur solche Erreger von Alkoholgährung, welche in die Gruppe der Sprosspilze gehören. Das Merkmal, welches für diese letzteren kennzeichnend ist, hat einen vorwiegend anatomischen Charakter; es ist die besondere (als Sprossung bezeichnete) Art der Zellvermehrung, welche in der Weise verläuft, dass die Tochterzelle von der Mutterzelle nicht (wie bei den übrigen Eumyceten) auf dem Wege der Streckung und Querwand-Einschaltung abgegliedert, sondern derart hervorgebracht wird, dass die Mutterzelle, welche zur Vermehrung sich anschickt, an irgend einer Stelle ihres Umfanges eine knospenförmige Ausstülpung (Spross) hervortreibt, welche zur Grösse der Mutterzelle heranwächst und dann sich abschnürt, um als selbständiger Organismus weiter zu leben, der nun auch seinerseits jenen Vermehrungsvorgang einzugehen vermag. Nicht selten kommt es vor, dass die voll ausgewachsene Tochterzelle mit der Mutterzelle im Verbande bleibt, so dass dann bei Wiederholung des Vermehrungsvorganges mehrgliedrige Sprossverbände heranwachsen.

---

4) Neu bearbeitet von Dr. **Lafar**, Professor der Gährungsphysiologie und Bacteriologie an der technischen Hochschule in Wien.

In entwicklungsgeschichtlicher Hinsicht können verschiedene Sprosspilze sehr verschiedenen Gruppen des Pilzsystems angehören. Eine grosse Anzahl von ihnen ist, zu der Familie der Saccharomyceten vereinigt, in der grossen Gruppe der Ascomyceten untergebracht worden, und zwar auf Grund ihrer Fähigkeit zur Bildung von besonders gearteten Dauerzellen, welche innerhalb der Mutterzelle entstehen und als Ascosporen bezeichnet werden. Zusammen mit den beiden anderen Familien der Exoasci und Gymnoasci bilden die Saccharomyceten, unter dem Namen Gymnoasceen, die unterste der vier Ordnungen, in welche das Unterreich der Ascomycetes gegliedert ist.

Man kennt Sprosspilze, welche Alkoholgärung zu erregen vermögen, ohne die Fähigkeit zur Hervorbringung von Ascosporen. Sie können aus diesem Grunde nicht in die Familie der Saccharomyceten aufgenommen werden, ohne Rücksicht auf den Umstand, dass sie (zu Unrecht) den Gattungsnamen *Saccharomyces* tragen, da sie ihn erhalten hatten in einer früheren Zeit, wo jenes Merkmal noch nicht allgemein als entscheidend angesehen wurde; der sog. *Saccharomyces apiculatus*, der auf süssen Früchten und Obst so gewöhnlich sich vorfindet, ist dafür ein Beispiel. Im Gegensatze dazu giebt es aber auch wieder echte Saccharomyceten, welche zur Erregung von Alkoholgärung unfähig sind und also auf den Namen Hefe keinen Anspruch erheben können; der *Saccharomyces membranefaciens* ist dafür ein Beispiel. Es gilt demnach der Satz, dass nicht jede Hefe auch ein echter *Saccharomyces* ist, auch in seiner Umkehrung. Die Frage der Abstammung der Saccharomyceten von höheren Pilzen, von denen sie angeblich nur Entwicklungsglieder sein sollten, ist schon viel erörtert worden. Alle Behauptungen, wie sie von Hallier und seinen Nachfolgern über diesen Gegenstand aufgestellt worden sind, müssen auf Grund neuerer einwandfreier Ueberprüfung als hinfällig bezeichnet werden. In keinem einzigen Falle hat eine Umwandlung eines Saccharomyceten in einen höheren Pilz oder irgend ein entwicklungsgeschichtlicher Zusammenhang zwischen beiden nachgewiesen werden können. Von einer spontanen Entstehung der Hefen aus nichtorganisirter Materie (Urzeugung) kann selbstverständlich heut zu Tage noch weniger die Rede sein. Wo immer auch sich Entwicklung von Hefe bemerkbar macht, ist diese zurückzuführen auf gleichartige Zellen, welche auf irgend eine Weise in den nun der Vergärung unterliegenden Nährboden gelangt sind.

Jene Hefenarten, welche den wesentlichen Bestandtheil der technischen Bierhefe, der Presshefe und Weinhefe ausmachen, sind fast ausnahmslos echte Saccharomyceten und bilden also Ascosporen unter besonderen Bedingungen, welche zuerst durch Emil Christian Hansen genau festgestellt worden sind. Bis zu Beginn der siebziger Jahre unseres

(zur Neige gehenden) Jahrhunderts war man allgemein der Ansicht, dass die in den Betrieben der Brauereien (und Spiritusbrennereien) benutzte Hefe eine einheitliche Art sei, für welche schon im Jahre 1837 durch Meyen die Bezeichnung *Saccharomyces cerevisiac* gegeben worden war; desgleichen für die den Weinmost vergärende Hefe der Name *Saccharomyces vini*. Nachdem dann Reess im Jahre 1870 einen ersten Versuch einer Zerlegung dieser vermuthlichen Sammelbegriffe unternommen hatte, ohne aber zu einer entscheidenden Feststellung zu gelangen, zeigte um das Jahr 1880 E. Ch. Hansen, dass wir mit einer Vielzahl von *Saccharomyces*-Arten zu rechnen haben, die sich in anatomischer und physiologischer Hinsicht als von einander sehr verschieden erweisen. Er gab auch Verfahren an, mit Hilfe derer man eine vorgelegte Probe von Betriebshefe in die einzelnen Arten (»Stämme«, Rassen), aus denen sie zusammengesetzt ist, zerlegen, also daraus Reinzuchten darstellen kann, d. h. Zuchten, von denen eine jede zuverlässig von je einer einzigen Zelle (»Ein-Zell-Zucht«) abstammt. Diese Zuchten können unbeschadet ihrer Reinheit in besonderen Apparaten (Propagatoren, Hefenreinzucht-Apparate) dann bis zu solchen Mengen vermehrt werden, wie die Praxis der Gärungstechnik sie verlangt.

Jener Feststellung also Rechnung tragend, wird man nicht mehr von der Bierhefe, sondern von den Bierhefen zu reden haben, eben so von Spiritushefen, von Weinhefen. Eine Benennung der einzelnen Stämme, deren man im Laufe der Jahre einige Hunderte kennen gelernt hat, nach den Regeln der naturhistorischen Terminologie hat nur in verhältnissmässig wenigen Fällen stattgefunden. Die Versuchsstationen und Laboratorien, welche sich mit der Reinzüchtung solcher Stämme für den Bedarf der Gärungstechnik befassen, belegen sie zum Zwecke der Unterscheidung gewöhnlich kurzweg mit dem Namen des Ortes von deren Herkunft, also (bei Bierhefen) mit dem Namen der Brauerei, aus deren Betriebshefe der betreffende Stamm abgeschieden worden ist (»Hefe Saaz«) oder (bei Weinhefen) nach dem Gewinnungsorte des Mostes oder Weines, aus dem sie stammen (»Hefe Rüdesheim-Hinterhaus«), oder endlich, und das ist der häufigste Fall, gar nur mit jener Nummer, unter der sie in der Sammlung (also dem lebendigen Herbare) des Laboratoriums geführt und weiter gezüchtet werden. Gegenstand des Handels ist die Reinzuchthefer, und zwar solche für Brauereien und für Brennereien, in verschiedener Art der Zubereitung für die Versendung. Wenn sie innerhalb der gemässigten Zone verbleibt und nur wenige Tage braucht, um von dem Orte ihrer Herstellung nach dem Orte des Verbrauches zu gelangen, dann füllt man sie in stark gepresstem Zustande in Blechbüchsen ein, welche man luftdicht verlöthet. Soll sie hingegen in die Tropen gehen, wobei sie durch mehrere Wochen einer verhältnissmässig hohen

Temperatur ausgesetzt ist, dann muss man eine andere Art der Haltbarmachung wählen, widrigenfalls die Hefe in Selbstgärung geriethe und am Orte ihrer Bestimmung in sehr geschwächtem Zustande, wenn nicht sogar ganz unbrauchbar, anlangen würde. Man lässt also die Hefe durch Kieselguhr oder durch Holzcellulose aufsaugen, an welche sie dann unter besonderen Vorsichtsmaassregeln bei gelinder Wärme ange-trocknet wird.

Von den Unterschieden, welche, vom Standpunkte sowohl der Gährungsphysiologie als auch des technischen Betriebes aus betrachtet, die einzelnen Hefenarten erkennen lassen, ist am tiefsten greifend jener zwischen Oberhefe und Unterhefe. Stämme der ersten Art werfen in einer durch sie in Gärung gebrachten Flüssigkeit eine mächtige Schaumdecke auf, in welcher ein mehr oder minder grosser Theil der aus den eingesäten Zellen herangewachsenen Nachkommenschaft sich eingeschlossen vorfindet. Unterhefen hingegen verbleiben während der ganzen Dauer der Gärung so gut wie vollständig unterhalb des Spiegels der Flüssigkeit und liegen als eine mehr oder minder dichte Masse (Satzhefe, Bodensatzhefe) auf dem Grunde. In der Brauerei verwendet man entweder Unterhefe oder Oberhefe, und zwar die erstere in den untergährigen Brauereien von Lagerbier (Münchner, Wiener, Pilsner), die letztere hingegen in den obergährigen Brauereien. Diese sind auf dem Continente sehr zurückstehend gegen erstere und haben meist nur die Erzeugung von billigeren Getränken (Weissbier u. a.) zum Gegenstande. In England hingegen ist es umgekehrt. Die Maischen in den Spiritusbrennereien werden nur durch obergährige Hefe vergohren. Und auch die unverfälschte Presshefe besteht nur aus Zellen von obergährigen Stämmen.

Von besonderen (hier nicht weiter zu berücksichtigenden) Ausnahmefällen abgesehen, erweisen sich unter den gewöhnlichen Bedingungen der Züchtung die Hefenzellen als einzellige Organismen. Wenn sie jedoch in der von ihnen vergohrenen Flüssigkeit noch längere Zeit ruhig und ungestört belassen werden, dann wachsen die auf der Oberfläche schwimmenden Zellen zu einer Decke aus, welche sich als aus vielgliedrigen Verbänden bestehend erweist, denen der Charakter eines septirten Mycels zukommt. Diesem Verhalten, welches zuerst durch E. Ch. Hansen

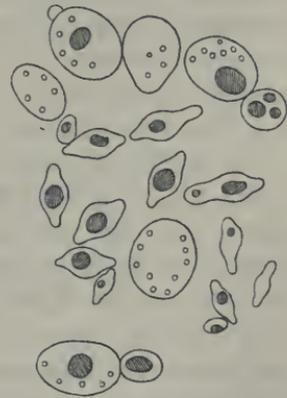


Fig. 122. Vergr 950. Mikroskopisches Bild eines Gemisches von Zellen des sog. *Saccharomyces apiculatus* mit denen des *Saccharomyces cerevisiae* I Hansen (einer obergährigen englischen Bierhefe). Jene sind citronenförmig und beträchtlich kleiner. Die Mehrzahl der Zellen weist eine oder mehrere (schraffierte) Vacuolen auf. (Nach E. Ch. Hansen.)

beobachtet wurde, kommt für die Frage nach der Stellung der Saccharomyceten im botanischen System eine hohe Bedeutsamkeit zu. Es hat ihnen die Zuteilung in das Unterreich der Mycomyceten, also der Pilze mit septirtem Mycel, ermöglicht und hat im Verein mit deren Fähigkeit zur Bildung von Ascosporen die Zuweisung zu den Ascomyceten gesichert. Ungeachtet des Obwaltens beträchtlicher Unterschiede unter einander kann man im allgemeinen doch sagen, dass die Zellen von obergährigen Hefen grösser sind als die der untergährigen Arten. Die Zellgestalt ist hier wie dort meist ähnlich derjenigen eines Eies, seltener ist sie kugelig. Die grössten Zellen finden sich wohl bei jenen Stämmen, welche den wesentlichen Bestandtheil der Presshefe ausmachen: eiförmige Gebilde, welche bis zu  $44 \mu$  lang und ca.  $10 \mu$  breit sind. Untergährige Bierhefe weist gewöhnlich Abmessungen von ungefähr  $8-10 \mu$ , bezw.  $6-8 \mu$  auf. Selbst in Reinzuchten ein und desselben Stammes kann man jedoch nicht selten sehr verschiedene Abmessungen feststellen. Einzelne Stämme sind gerade durch dieses Merkmal des Vorkommens verschieden grosser Zellen ausgezeichnet. Kleiner noch als die untergährigen Bierhefen sind im allgemeinen die Weinhefen-Arten. Unter diesen giebt es viele Stämme, welche elliptisch gestaltete Zellen aufweisen. Dieser Beobachtung ist schon sehr früh Rechnung getragen worden durch die (in populären Abhandlungen und Handbüchern auch heute noch so gebrauchte) allgemeine Bezeichnung *Saccharomyces ellipsoideus* für Weinhefe überhaupt.

Vom Nützlichkeitsstandpunkte aus betrachtet unterscheidet man in der Brauerei, Brennerei und Presshefenfabrication die Hefen in sog. wilde Hefen und Culturhefen. Die ersteren finden sich frei in der Natur, und zwar im Sommer auf den süssen Früchten und die übrige Zeit hindurch im Erdboden als ihrem Winterquartier, schleichen sich von dort her, durch den Staub im wehenden Winde oder durch naschhafte Insecten verschleppt, in die Gährgefässe und verursachen dort nicht selten unliebsame Störungen (wie schlechte Klärung, Trübung, Rauchgeschmack, Schleimbildung u. dgl. m.) und werden in solchem Falle auch als Krankheitshefen bezeichnet. Die Culturhefen hingegen sind jene Arten, welche der Techniker in seinem Betriebe arbeiten zu sehen wünscht; die also daselbst fort und fort gezüchtet (cultivirt) werden. Um sich vor jenen Schädlingen zu bewahren, stellt man nur Reinzuchthefe in Dienst, und zwar von jener Art, die man für tauglich erkannt hat. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die wilden Hefen, unter gleichen Bedingungen gehalten wie die Culturhefen, rascher und reichlicher Ascosporen hervorbringen als diese letzteren. Auf diesen Unterschied gründet sich auch das als Sporenanalyse bezeichnete Verfahren der Nachweisung von wilder Hefe in einer vorgelegten Probe von Betriebshefe

und somit auch der Erweisung der Reinheit einer als angebliche Reinzuchthefe gelieferten Bestellung.

Die Satzhefe, wie sie nach dem Ablassen des darüber stehenden Bieres sowohl aus dem Bottich der Brauerei wie auch aus dem Propagator einer Versuchsstation abgezogen wird, enthält neben den Hefenzellen als ihrem wesentlichen und Hauptbestandtheil noch allerlei Beimengungen: zu Verbänden vereinte Kügelchen von Hopfenharz, Krystalle von Calciumoxalat, aus der Würze stammende geformte eiweissartige Ausscheidungen (die sog. Glutinkörperchen und die sog. braunen Klümpchen u. s. w.), Gewebstheile des Hopfens und der Maischmaterialien, Hopfenblattläuse u. a. m. Eingehende Untersuchungen darüber sind von H. Will<sup>1)</sup> angestellt worden.

Abgesehen von ihrer Rolle in der Bierbrauerei wie auch ihrer Verwendung zum Anstellen (Vergähren) der Maischen der Melassebrennereien, dient die Bierhefe auch noch zu anderen Zwecken: zu dem noch weiter unten zu besprechenden Verfälschen der Presshefe und zur Darstellung stickstoffreicher organischer Nährpräparate. Solche benutzt man entweder für die Züchtung von Hefen im Grossen oder verkauft sie betrügerischerweise unter dem Namen Fleischextract, von dem sie sich aber nicht nur durch andere Herkunft und weitaus geringere Gesteungskosten, sondern auch durch ihre chemische Zusammensetzung beträchtlich unterscheiden.

Presshefe wird heutzutage nach zweierlei Verfahren gewonnen. Das ältere derselben, welches man nach seiner Heimath auch als das Wiener bezeichnet, verwendet für die Heranzüchtung der Hefen eine aus geschrotetem Gerstenmalz und Roggen (Mais u. dgl.) hergestellte dicke Maische, auf deren Oberfläche dann die eingesäte Hefe nach ihrer Vermehrung zum grössten Theil ausgestossen wird, getragen von den Blasen des während der lebhaften Gährung in grosser Mächtigkeit sich entwickelnden Schaumes. Dieser wird abgeschöpft und auf geeigneten Siebmaschinen zerlegt in mitgerissene Trebertheilchen u. s. w. und in Hefe. Diese wird dann noch gewaschen und hierauf in eigenen Pressen entwässert bis zu teigartiger Festigkeit. Das zweite, neuere Verfahren hingegen stellt aus jener Maische mit Hilfe von Filterpressen eine lautere Würze (»Würzeverfahren«) her und bläst in diese, alsbald nachdem sie mit Hefe besät (»angestellt«) worden ist, einen kräftigen Strom von keimfrei (bezw. keimarm) gemachter Luft ein. Die Vermehrung der Zellen verläuft viel rascher. Ist sie beendet, dann zieht man die vergohrene Flüssigkeit von der abgesetzten Hefenernte ab, wäscht diese und presst sie so wie oben angegeben. Derart hergestellte Hefe heisst gewöhnlich Lufthefe.

1) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen. XVII (1894), p. 187 ff.

Unverfälschte Presshefe hat gewöhnlich einen Wassergehalt zwischen 72 und 75 Proc. Von der Trockensubstanz entfällt ungefähr ein Drittel auf Kohlenhydrate (Zellwand, Hefengummi, Glycogen u. a.), das zweite Drittel auf stickstoffhaltige Körper (Proteine, Nucleine, Peptone, Amide), in den Rest theilen sich wasserlösliche Extractstoffe, Fett und Asche. Diese letztere findet sich ungefähr in der Menge von 5 Proc. vor und besteht zum grössten Theil aus Kali und Phosphorsäure.

Gute Presshefe im Sinne des Kaufmannes und der Consumenten muss zweierlei Eigenschaften aufweisen: schöne Farbe und hohe Triebkraft. Schön heisst man die Farbe dann, wenn sie gelblichweiss bis gelb ist. Minderwerthig ist graue oder graugelbe oder aber blau gewordene Hefe. In letzterem Falle trägt die Schuld ein Gehalt an Eisensalzen, welche bei Benutzung von eisernen Bottichen und unrichtig ausgeführter Säuerung der Maischen in übergrosser Menge aufgenommen wurden. In den beiden anderen Fällen weist die Missfarbe zurück entweder auf einen Gehalt an unreifer Hefe oder auf einen Gehalt an Maischeschleimstoffen, welche nicht genügend durch das Waschen der Hefe fortgeschafft worden sind. Die Feststellung der Grösse der Triebkraft der Presshefe, also deren Fähigkeit, den Teig, dem sie zugesetzt wurde, aufzutreiben, ist Sache des Chemikers. Da sie hauptsächlich (aber bei weitem nicht ausschliesslich!) durch die Gährkraft der Hefe bestimmt wird, also die Geschwindigkeit, mit der diese den ihr im Mehl bzw. Teig gebotenen Zucker in Alkohol und Kohlensäure spaltet, so ermittelt man dieses letztere Vermögen. Dies ist leicht auszuführen und wird im wesentlichen in der Art vorgenommen, dass man eine gewogene Menge Presshefe in eine zuckerhaltige Nährlösung bringt und nun die Menge der Kohlensäure misst, welche binnen einer bestimmten Zeit entbunden wird. Je nach der besonderen praktischen Gestaltung dieses Grundgedankens unterscheidet man dann verschiedene Verfahren, so das von Hayduck<sup>1)</sup>, das von Meissl<sup>2)</sup> u. a. In letzter Instanz entscheidend kann aber nur der praktische Backversuch sein.

Zweierlei Zusätze sind es, mit denen die echte Presshefe gewöhnlich verfälscht wird: nämlich Stärke und Bierhefe. Die erstere war in früheren Zeiten entweder unerlässlich oder doch sehr erwünscht aus dem Grunde, weil nur mit ihrer Hilfe eine tadellose haltbare Waare sich herstellen liess. Die heutigen vervollkommeneten Verfahren der Gewinnung und Zurichtung der Presshefe bedürfen dieser Unterstützung nicht mehr. Die Nachweisung eines Zusatzes von Stärke, der, nebenbei bemerkt, in der Fabrik vor dem Pressen geschieht, macht keine

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie. 1884. p. 200.

2) Ebenda. 1883. p. 933.

Schwierigkeiten, sofern ein Mikroskop zur Verfügung steht. Nur darf man das eine nicht ausser Acht lassen, dass auch in ganz reiner Presshefe sich (neben Bacterien und Gewebsresten der Maischmaterialien) vereinzelt Stärkekörner vorfinden, die noch aus der (nicht bis auf die letzte Spur von Stärke verzuckerten) Maische stammen, in welcher die Hefe herangewachsen ist. Stärkekörner solcher Herkunft erweisen sich aber fast stets in grösserem oder geringerem Maasse angegriffen und gequollen und werden zu Trugschlüssen um so weniger Anlass geben, als für die Bereitung der Presshefen-Maische nur Cerealien und fast niemals Kartoffeln verwendet werden, während hingegen für einen beabsichtigten Zusatz von Stärke fast ausnahmslos Kartoffelstärke (als die billigste) und nur selten Weizenstärke in Betracht kommt. Die quantitative Bestimmung der Höhe eines solchen Stärkezusatzes ist Sache des Chemikers.

Wenn nun so diese Art der Streckung der Presshefe heut zu Tage zwar nicht mehr sich rechtfertigen, aber doch wenigstens noch durch den Entwicklungsgang der Hefenfabrication sich geschichtlich erklären lässt, muss man hingegen ohne weiteres als Fälschung brandmarken den zweiten der genannten Zusätze. Theils mit theils ohne Wissen des Presshefen-Fabrikanten wird die von diesem bezogene Presshefe durch die Grosshändler in der Weise gestreckt, dass sie zusammengeknetet wird mit Bierhefe, welche durch jene für geringes Geld in den Brauereien als ein dort in überflüssiger Menge entstehendes Abfallproduct aufgekauft, gewaschen, durch Digeriren mit kohlsaurem Natron oder Ammon von den beigemengten Hopfenharzen befreit (entbittert) und dann durch Pressen stark entwässert worden ist. Die Nachweisung eines solchen Zusatzes von untergähriger Bierhefe lässt sich ausführen, kann aber nur durch einen gährungsphysiologisch geschulten Analytiker vorgenommen werden. Das von A. Bau<sup>1)</sup> angegebene Verfahren stützt sich auf das verschiedenartige Verhalten, welches die untergährigen Bierhefen-Stämme einerseits und die obergährigen Presshefen-Stämme andererseits zur Raffinose zeigen. Dieses Trisaccharid wird durch beide Gruppen von Hefen gespalten in d-Fructose und Melibiose. Diese letztere aber wird nur durch Unterhefen angegriffen, und zwar in der Art, dass sie gespalten wird in d-Glucose und d-Galactose, welche beiden Hexosen dann vergohren werden. Die obergährigen Hefen hingegen lassen die durch sie aus der Raffinose abgespaltene Melibiose unverändert. Wenn also die zu untersuchende Probe von Presshefe in einer mit den erforderlichen Hefen-Nährstoffen versehenen Raffinose-Lösung vollständige Vergärung durchzuführen vermag, enthält sie einen Zusatz von untergähriger Hefe, ist also mit Bierhefe verfälscht. Verarbeitet sie hingegen

---

1) Zeitschr. f. Spiritusindustrie. 1894. p. 374.

die gebotene Raffinose nur in so weit, dass sie daraus Melibiose abspaltet, die dann in der Flüssigkeit mit Hilfe chemischer Verfahren sich nachweisen lässt, so ist sie rein und frei von Bierhefen-Zusatz.

Weinhefe im Sinne des Sprachgebrauches des Handels ist der Absatz (Weingeläger, Trub), welcher sich in den Weinfässern ansammelt und nur zum Theil aus Hefezellen besteht. Neben diesen finden sich nebst anderen unwesentlichen Ausscheidungen, Krystalle von Weinstein, welcher in Folge des langsam angewachsenen Alkoholgehaltes aus der Flüssigkeit ausgefallen ist. So wie das Geläger von den Weinproducenten kommt, enthält es noch beträchtliche Mengen von Alkohol und riechende Oele eingeschlossen. Diese werden daraus in besonderen Weinhefe-Brennereien abdestillirt und so eine Flüssigkeit (Drusenbranntwein) aufgefangen, welche ihren eigenthümlichen Geruch einem ätherischen Oele verdankt, das auch für sich unter dem Namen Drusenöl oder Weinöl, auch Cognacöl, einen Gegenstand des Handels bildet. Der in der Destillirblase verbleibende Rückstand, in welchem man schon mit freiem Auge die groben Krystalle des Weinsteins erkennen kann, wird dann entwässert (event. gepresst) und getrocknet und entweder an die Weinsäure-Fabriken verkauft oder aber für die Zwecke der Darstellung von Drusenschwarz, auch Hefenschwarz genannt, verwendet. —

An die Eingangs gemachte Bemerkung, betreffend die in früheren Zeiten sehr weite Fassung des Begriffes Hefe wird man sich zu erinnern haben bei der in den folgenden Zeilen gegebenen Beschreibung einer Anzahl von Gährerregern complexer Natur.

Die sog. chinesische Hefe kommt im ostasiatischen Handel vor in Gestalt von kleinen, flachen Kuchen von der Grösse eines silbernen Fünffranken-Stückes und der Dicke von ca. 4 cm. Zum Zwecke von deren Bereitung werden bis zu 46 verschiedene Drogen (darunter Ingwer, Pfeffer, Zimmt, Cardamomen, Gewürznelken) fein gepulvert und zu gleichen Theilen mit Reismehl und der erforderlichen Menge von Wasser zu einem Teige angemacht, den man zu kleinen Broten von besagter Grösse zertheilt. Diese lässt man im Dunkeln bei ca. 30° Lufttemperatur auf Matten trocknen, welche zuvor mit Reisspelzen dicht bestreut worden sind. Nach 48 Stunden hat der Teig nun Schimmelgeruch angenommen und weist einen feinen, sammtähnlichen, weissen Belag auf. Man trocknet die Brötchen an der Sonne, worauf sie fertig sind zum Verkaufe an die Brenner. Diese verwenden sie für die Zwecke der Herstellung von Alkohol aus Reis, und zwar auf die Art, dass sie den in Wasser weich gekochten Reis auf Matten in dünner Schicht ausbreiten und mit der in einem Mörser zerstoßenen Hefe (im Verhältniss von ca. 4,5 Proc.) bestreuen. Das daraus hergestellte Gemisch wird

dann in damit halb gefüllten irdenen Töpfen bedeckt stehen gelassen. Die Masse verflüssigt sich langsam; die Stärke geht in Zucker über. Man füllt dann (nach 3 Tagen) mit Flusswasser auf und sieht nun bald Alkoholgährung eintreten, welche ungefähr durch zwei Tage dauert, worauf man den Inhalt des Topfes in blechernen Retorten über freiem Feuer der Destillation unterwirft und so aus 100 kg Reis ungefähr 60 l Spiritus von 36 Proc. gewinnt. Die Verzuckerung der Stärke wird, zufolge den durch Calmette<sup>1)</sup> angestellten Untersuchungen, durch einen Schimmelpilz durchgeführt, welcher den einen der beiden wesentlichen Bestandtheile der chinesischen Hefe ausmacht und von den Reisspelzen her, auf denen seine Keime regelmässig sich vorfinden, in jene Masse hinein gelangt. Er bringt ein Enzym hervor, welches auf Stärke (*Amylum*) verzuckernd einwirkt und ihm den (neuen) Gattungsnamen *Amylomyces Rouxii* verschafft hat. Er wurde später als in die Familie der Mucorineen gehörend erkannt. Der durch dessen Thätigkeit entstehende Zucker wird dann vergohren durch Hefenzellen, von denen eine Anzahl schon in der chinesischen Hefe selbst (als deren zweiter wesentlicher Bestandtheil) sich finden, andere aber während des lange andauernden Verzuckerungsvorganges sich in der immer süsser werdenden Maische ansiedeln. Hingegen sind die in der chinesischen Hefe sich findenden Bacterien praktisch ohne Bedeutsamkeit. Sie werden durch einige der vorhandenen aromatischen Gewürze in ihrer Entwicklung gehemmt. Jene scheinen übrigens auch den Zweck zu haben, dem Alkohol dann Parfümstoffe mitzugeben.

Koji oder japanische Hefe wird in Japan für die Zwecke der Bereitung des Reiskieres (*Saké*) verwendet und derart gewonnen, dass man gedämpften Reis im ungefähren Mengenverhältniss von 40000 : 4 mit einem (als *Tane-Koji* bezeichneten) feinen, gelben Pulver innig vermengt und dann, in Matten gehüllt, durch ungefähr 24 Stunden bei 25—30° C. in einer Kammer hält. Nach dieser Entwicklungszeit weisen die Reiskörner einen rein weissen, filzähnlichen Belag auf. Die Masse wird mit der Hälfte ihres Volumens Wasser digerirt, dann davon abgeseiht, auf kleine Bretter vertheilt, welche mit Randleisten versehen sind, und wieder in die Kammer eingestellt. Im Verlaufe des nächsten Tages arbeitet man die Masse, welche immer stärker zu verfilzen droht, mit den Händen wiederholt durch und hat dann am folgenden Tage das Koji gebrauchsfertig und zum Verkaufe an die Brenner bereit. Der filzähnliche Belag, der ein jedes Korn umhüllt, ist nichts anderes als das Mycelium eines Pilzes, welcher den Namen *Aspergillus oryzae* *Cohn* erhalten hat. Sofern das Koji kühl gehalten wird, kommt dieses Mycel

1) Annales de l'Institut Pasteur. VI (1892), p. 604.

nicht zur Fruchtbildung, und es kann jenes auf diese Art durch 2 bis 3 Monate aufbewahrt werden. Beabsichtigt man hingegen, die Conidienbildung hervorzurufen, dann bedeckt man das Koji mit Brettchen und lässt es so noch einige Tage in der Kammer. Es entwickeln sich dann bald die Fruchträger und diese schnüren die gelben Sporen (von je 6 bis 7  $\mu$  Durchmesser) ab; die Masse wird gelb. Man wendet sie um und klopft auf die Unterseite des Brettchens, an dem sie haftet. Die Sporen werden dadurch abgeworfen und können nun auf einem darunter gehaltenen Papiere aufgefangen und gesammelt werden; das ist dann das Tane-Koji, auch Moyashi genannt. Dieses wird nur zu Beginn der Brau-Campagne, welche gewöhnlich von Anfang November bis Ende Februar dauert, verwendet. Später besät man nicht mehr damit, sondern vermengt den gedämpften Reis mit Koji. Dieses selbst nun dient zur Durchführung der Verzuckerung des zu verbrauchenden Reises. Der *Aspergillus oryzae* bringt ein diastatisches Enzym hervor, welches die Stärke eben so kräftig und sogar noch weiter gehend verzuckert als die Diastase des Malzes in den europäischen Brauereien; nur ist die dafür erforderliche Zeit beträchtlich länger. In den Vereinigten Staaten wird nach einem Patente, welches Yokichi Takamine erteilt worden ist, in einigen Spiritusbrennereien versuchsweise Koji anstatt Malz für den Zweck der Verzuckerung des Maises verwendet.

Unter dem Namen javanische Hefe oder Raggi, auch Ragi, wird auf Java für die Zwecke der Arrak-Fabrication ein Product verwendet, welches in Gestalt von weissen, runden Ballen von ungefähr 4 cm Durchmesser auch einen Gegenstand des dortigen Handels bildet und zufolge Vorderman<sup>1)</sup> auf die Art hergestellt wird, dass man die zu Stücken zerschnittenen Internodien des Zuckerrohres und des Wurzelstockes von *Alpinia galanga* sowie auch Reismehl an der Sonne gut trocknet und dann mit Zusatz von Knoblauch und dem Saft von *Citrus limonellus* zu einem Brei zusammenknetet, den man zu Kuchen ballt und dann an der Sonne trocknet. Oft werden diese zwischen Reisstroh gelegt oder sogar mit einem Zusatz von Reisstroh versehen. Auf Java wird der Arrak eben so wohl aus der bei der Rohrzucker-Gewinnung abfallenden Melasse wie auch (und zwar insbesondere die feineren Sorten) aus Reis (Klebreis, *Oryza glutinosa*, javanisch: Kétan) hergestellt. Die Verzuckerung von dessen Stärke und die darauf folgende Vergäherung der süssen Maische wird nun eben mit Hilfe des Raggi erreicht. Von den Kleinlebewesen, welche dieser einschliesst, fanden Went und Prinsen Geerligts<sup>2)</sup> dreierlei Gruppen vor, die alle von dem Reisstroh her

1) Geneesk. Tijdschr. v. Nederl. Indië. 1893. p. 369.

2) Archief v. de Java-suikerindustrie. 1894.

in die Masse gekommen sind, nämlich Bacterien und je 2 Arten von Sprosspilzen und Fadenpilzen. Die ersteren sind hier ohne praktische Bedeutsamkeit. Von den Fadenpilzen wurde die eine Art als *Chlamydomucor oryzae* nov. spec. Went bezeichnet; sie steht dem in der sog. chinesischen Hefe sich findenden *Amylomyces Rouxii* Calmette nahe und wird demnach den Mucorineen zuzuzählen sein. Der zweite Fadenpilz ist mit dem Namen *Rhizopus oryzae* nov. spec. Went belegt worden. Diese beiden Phycomyceten sind es, welche durch ein von ihnen hervorgebrachtes diastatisches Enzym die Stärke des eingemaischten Reises, dem das Raggi zugesetzt worden war, verzuckern. Die Vergärung der derart entstehenden Dextrose wird dann durch die Sprosspilze des Raggi besorgt, von denen die eine Art als *Saccharomyces Vordermannii* nov. spec. Went, die andere als *Monilia javanica* nov. spec. Went bezeichnet worden ist. Jener ist ein echter Saccharomycet, während hingegen die systematische Stellung des zweiten noch unbestimmt ist.

Als Kefirkörner oder auch Kefirhefe kommen im Handel krümelige Körnchen von gelblichweisser bis bräunlicher Farbe und von der Grösse eines Hirsekornes bis zu der einer Erbse mit gekrümelig gefurchter Oberfläche und meist säuerlichem Geruche vor, welche zur Bereitung des Kefirs dienen. Nach einer Analyse von Struve<sup>1)</sup> bestand eine Probe solcher Körner im lufttrockenen Zustande aus 44,2 Proc. Wasser, 4,0 Proc. Fett, 44,0 Proc. wasserlöslicher Stickstoffsubstanz, 30,4 Proc. kalilöslichem Proteïn und 33,4 Proc. unlöslichem Rückstand. In Milch eingesät rufen sie darin eine Milchsäuregärung und eine Alkoholgärung hervor und bewirken das Ausfallen des Caseïns in Gestalt feiner Flocken. Dank den

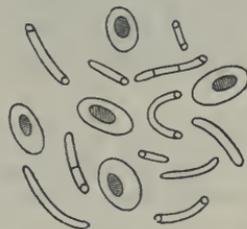


Fig. 123. Vergr. ca. 1000 lin. Mikroskopisches Bild eines Präparates aus Kefirkörnern; zeigt deren zwei Hauptbestandtheile: die (4) Sprosspilze und die Spaltpilze (*Dispora caucasica*). (Nach Ed. Kern.)

durch Ed. Kern, Beyerinck, E. v. Freudenreich u. a. vorgenommenen Untersuchungen wissen wir, dass die Kefirkörner im wesentlichen aus zweierlei Gruppen von Mikroorganismen aufgebaut sind, nämlich Bacterien und Sprosspilzen. Jene bewirken die Säuerung und die Fällung des Caseïns, diese die Bildung von Alkohol und Kohlensäure aus dem Zucker der Milch. Ueber die ursprüngliche Herkunft der Kefirkörner herrscht völliges Dunkel. Die muhammedanischen Völkerstämme der höchstgelegenen Theile des Kaukasus kennen und benutzen sie schon seit undenklichen Zeiten und bezeichnen sie als Hirse des Propheten;

1) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. XVII (1884), p. 344 und 4364.

der Legende zufolge sollen sie als Gottesgeschenk den Gläubigen durch Muhammed überbracht worden sein.

Die Ginger-Beer-Plant oder Ingwerbierhefe ist den Kefirkörnern ähnlich in Hinsicht auf Anatomie und Biologie, jedoch verschieden davon in ihrer Wirkungsart und Verwendung. Sie kommt im Handel vor in Gestalt von gelblichen, hornharten Krusten und dient zur Bereitung des in den englischen Familien sehr beliebten sog. Ingwerbieres, welches auf die Art zu Stande kommt, dass man in eine wässrige Auflösung von 10—20 Proc. Rohrzucker einige Stücke Ingwer und ein paar Körnchen der in Rede stehenden Ingwerbierhefe einwirft. Das Gemisch geräth bald in Gährung und wird nach Ablauf von 24 Stunden von dem Gährerreger, der inzwischen zu haselnussgrossen, durchscheinenden Massen aufgequollen und angewachsen ist, abgegossen und auf Flaschen abgezogen, um während der folgenden zwei Tage gegossen zu werden. Nach den von Marshall Ward<sup>1)</sup> angestellten Untersuchungen ist die Ingwerbierhefe im wesentlichen zu betrachten als Vergesellschaftung einer als *Saccharomyces pyriformis* Ward bezeichneten Sprosspilzart mit einer Spaltpilzart,

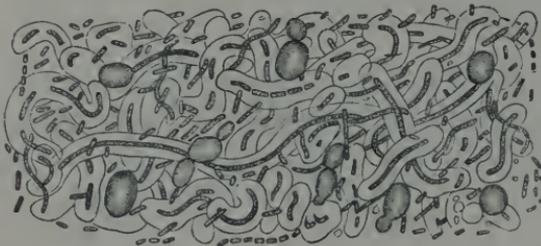


Fig. 124. Vergr. 680. Schnitt durch ein Körnchen von Ginger-Beer-Plant; zeigt die Zellen des *Saccharomyces pyriformis* eingeschlossen zwischen die Zellen des *Bacterium vermiforme*, dessen Membranen stark gequollen und verdickt sind. (Nach Ward. Aus Lafar, Technische Mykologie. I.)

welche den Namen *Bacterium vermiforme* Ward erhalten hat.

Der Ginger-Beer-Plant vermuthlich sehr ähnlich ist ein Gährerreger, welcher unter dem Namen Tiby oder Graine vivante in den letzten Jahren in Paris sehr in Mode gekommen sein soll für den Zweck der Umwandlung einer ungefähr 5procentigen Farinezuckerlösung in ein schäumendes geistiges Getränk. Nähere Angaben über die Beschaffenheit dieser »lebenden Körnchen« liegen noch nicht vor<sup>2)</sup>.

1) Philosophical Transactions. CLXXXIII B (1892), p. 125.

2) Ausführliche Angaben über die Morphologie und Physiologie der in den vorstehenden Zeilen kurz betrachteten Gährerreger und eingehende Nachweisung der ungeheuer angewachsenen Literatur darüber findet man in dem Werke: Lafar, Technische Mykologie. Jena, Gustav Fischer. 2 Bände.

## Dreizehnter Abschnitt.

### Algen<sup>1)</sup>.

Die Zahl der als Handelsartikel auftretenden Algen ist gering und noch geringer die Zahl derjenigen, welche als technisch verwendete Rohstoffe zu betrachten sind. Der nationalökonomische Werth einzelner ist freilich wieder für bestimmte Gegenden nicht gering anzuschlagen, vornehmlich in jenen Ländern, welche die Verbreitzungszone der an Jod reichen Brauntange, der als Agar-Agar zusammengefassten Rothalgen, des Carrageen, umfassen oder schneiden.

In der vorliegenden Bearbeitung werden lediglich typische Rohstoffe besprochen. Jene Algen, welche für den Welthandel oder für die europäischen Culturvölker keine Bedeutung besitzen, bleiben unberücksichtigt. Man findet über jene Algen, welche bei einzelnen Volksstämmen zu medicinischer Verwendung gelangen oder als Nahrungsmittel dienen, in Dragendorff's Heilpflanzen (Stuttgart 1898) und in Luerssen's Med.-pharm. Botanik. I (Leipzig 1879) die entsprechenden Auskünfte.

#### 1) Agar-Agar.

In Japan und China, auf Ceylon, Java und in Indien werden seit langer Zeit gewisse Florideen, insbesondere Arten von *Gracilaria*, *Eucheuma*, *Gelidium* und *Glæopeltis*, zur Bereitung von Nahrungsmitteln und von Klebstoffen, wie nicht minder als Arzneimittel benutzt.

Ihre Verwendung beruht auf ihrer chemischen Beschaffenheit. Sie lassen sich sehr leicht in Gallerte umwandeln, eine Eigenschaft, welche durch die von Payen entdeckte Gelose bedingt wird.

Sowohl der unveränderte Rohstoff als die mehr oder minder in

1) Neu bearbeitet von Dr. F. Krasser, Privatdocent der Anatomie und Physiologie der Pflanzen und der Phytopaläontologie an der Universität in Wien.

Gallerte verwandelte Waare werden als Agar-Agar (auch Agger-Agger) bezeichnet.

Nach Europa wurde sie zuerst als Heilmittel eingeführt, später jedoch hauptsächlich mit dem Bestreben, sie als Ersatz für Gelatine und Hausenblase<sup>1)</sup> einzubürgern. Gegenwärtig wird der Agar-Agar vornehmlich als Ersatz der Knochengelatine für die Küche und Conditoreien, sowie mit verschiedenen Zusätzen in der Bacteriologie als fester Nährboden<sup>2)</sup> verwendet.

Gegenüber der thierischen Gallerte ist die längere Haltbarkeit hervorzuheben. Agar-Agar quillt in kaltem Wasser bloss auf und löst sich erst beim Sieden. Eine Gallerte, welche durch Zusatz von 0,5 Proc. Agar mit Wasser bereitet wird, kommt an Festigkeit einer mit 3 bis 4 Proc. französischer Knochengelatine bereiteten Gallerte gleich.

In den Handel gelangt der Agar entweder direct als getrocknete Pflanze oder zubereitet, zumeist in Form von etwa federspuldicken, im Aussehen den »Federkielseelen« vergleichbaren häutigen Schläuchen von 3—20, seltener bis 50 cm Länge, welche geruch- und geschmacklos sind. Nach der Herkunft und Beschaffenheit werden mehrere Handelssorten<sup>3)</sup> von ungleichem Werthe unterschieden:

1. Agar-Agar von Ceylon (Ceylonmoos, Mousse de Jaffna) (*Alga ceylonica*, *Fucus amylicaceus*) ist an der Sonne getrockneter und gebleichter *Sphaeroeoccus lichenoides* Ag. (*Gracilaria lichenoides* Ag.), welcher im indischen Ocean, besonders an den Küsten von Ceylon und Java häufig ist. Der Thallus wird 8—12 cm lang, ist zwirnsfadendick, rund und wiederholt gabelig getheilt, weich, etwas zähe und von weisser Farbe. Die Zellen zwischen Rinden- und Marksicht sind reich an kugeligen Stärkekörnern. Die Drogue giebt mit 50 Theilen Wasser gekocht eine Gallerte. Sie enthält nach der Analyse von Greenish (Archiv d. Pharm. 3. Ser. XX) 36,74 Proc. Gelose.

2. Agar-Agar von Makassar und von Java (*Alga spinosa*) besteht lediglich aus getrocknetem *Eucheuma spinosum* Ag. (*Gigartina spinosa* Grev.). Thallus 3—4 cm lang, 2—3 mm dick, stielrund, unregelmässig verzweigt, mit verschieden langen, senkrecht abstehenden

1) Wohl deshalb hat Marchand (Bull. soc. bot. de France. XXVI (1879), p. 294) vorgeschlagen, den Agar als »Phycocolle« im Gegensatz zu »Ichthyocolle« zu bezeichnen.

2) Er eignet sich bekanntlich besonders zu Züchtungen bei Bruttemperatur und für solche Bacterien, welche die Gelatine verflüssigen.

3) Vgl. insbesondere Hartwich in Geissler-Möller, Realencycl. d. ges. Pharm. I, p. 476, ferner Marchand, Note sur la Phycocolle ou gélatine végétale produite par les Algues. Bull. soc. bot. de France. XXVI (1879), p. 287—294.

Ausbuchtungen. Färbung bräunlichgelb oder blassroth. Giebt mit 17 Theilen Wasser gekocht eine Gallerte.



Fig. 125. Natürliche Grösse. Theil von *Eucheuma spinosum* Ag. (Nach Kützing.)

3. Agar-Agar von Japan (vegetabilischer Fischleim, japanische oder ostindische Hausenblase, Phycocolle, Tjentjan, Tientjow, Lo-tha-ho, Hai Thao, Isinglass). Zur Herstellung dienen *Gelidium corneum* Lamx., *G. cartilagineum* Gaill., *Gloeopeltis tenax* Ag. und andere. Man kennt zwei verschiedene Formen, nämlich

- a) strohhalm- bis fingerdicke, farblose oder gelbliche Stücke vom Aussehen der »Seele« der Federkiele und von einer Länge bis zu 50 cm,
- b) vierkantige Stücke von grobblättrigem Gefüge und gelblicher Farbe, bis zu 20 cm lang bei 3—4 cm Breite.

Diese Droge, welche mit 200—300 Theilen Wasser eine Gallerte giebt, stellen die Japaner in der Weise her, dass sie die Algen in Wasser kochen, die entstehende Gallerte gefrieren lassen und dann in Streifen schneiden, welche an der Sonne getrocknet werden. Der Gehalt an Gelose beträgt 60 Proc. Man hat diese Droge auch direct als »Gelose« bezeichnet.

4. Japanisches Moos. Unter diesem Namen ist seit wenigen Jahren *Gloeopeltis coliformis* Harv. aus Japan eingeführt worden. Sie sollte als Ersatz für Agar dienen. Von diesem unterscheidet sie sich

schon dadurch unvortheilhaft, dass sich aus ihr nur ein dicker Schleim, keine consistente Gallerte gewinnen lässt.

Von allen Sorten kommt dem Agar-Agar von Japan die grösste technische Bedeutung zu. Diese Sorte ist es auch, welche zur Appretur feiner Gewebe angewendet wird, denen man einen geschmeidigen, dabei aber körnigen Griff ertheilen will<sup>1)</sup>.

In chemischer Beziehung ist der Agar-Agar noch immer mangelhaft bekannt. Greenish<sup>2)</sup> fand darin sieben Kohlehydrate (in Wasser löslichen Schleim, gallertbildende Substanz, Stärke, pararabinartige Substanz, Metaarabin, Holzgummi, Cellulose), die alle mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Zucker liefern. Am wichtigsten ist entschieden jene Substanz, welche Payen<sup>3)</sup> zuerst darstellte und Gelose nannte, Reichardt<sup>4)</sup> für identisch mit Pararabin erklärte, die sich aber nach Bauer<sup>5)</sup> davon unterscheidet, da sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lactose verwandelt wird. Sie dürfte wohl in die Gruppe der Pectinkörper gehören, wenigstens stimmt sie in der chemischen Zusammensetzung mit dem Fruchtfleischpectin<sup>6)</sup> nahezu überein.

Die Gelose<sup>7)</sup> wird dargestellt durch Behandeln des Agar-Agar mit kalten verdünnten Säuren, Wasser, sehr verdünntem Ammoniak, Waschen mit viel kaltem Wasser, wobei etwa 53 Proc. der Substanz in Lösung gehen, Auskochen des Rückstandes mit Wasser, worauf nach dem Erkalten die Gelose sich als Gallerte abscheidet. Von der getrockneten Gelose giebt 1 Theil nach dem Kochen mit 500 Theilen Wasser eine steif werdende Gallerte.

Agar-Agar wurde wiederholt als Verfälschungsmittel von Handelsproducten, insbesondere Fruchtgelées<sup>8)</sup>, beobachtet. Die Verfälschung kann in der Regel nur mikroskopisch, und zwar auf indirectem Wege, nachgewiesen werden. Die Pflanzen sind stets mehr oder minder mit Diatomaceen besetzt, deren charakteristische Kieselschalen auch in dem

1) Siehe J. Heilmann, Bull. soc. industr. de Rouen. 1875. p. 263, ferner Dingler's Polytechn. Journ. CCXVIII, p. 522.

2) Greenish, Pharm. Zeitschr. f. Russland. XX, p. 504.

3) Payen, Jahresber. d. Chem. 1859. p. 562.

4) Reichardt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. VIII, p. 840.

5) Bauer, Journ. f. prakt. Chem. 2. Ser. XXX, p. 375.

6) Marpmann, Beibl. z. Bot. Centralbl. 1878. p. 348.

7) Vgl. Muspratt. III, p. 4929.

8) Ch. Ménier, Falsification de la gelée de grosseille du commerce découverte par les Diatomées. Nantes 1879. — Marpmann, Ueber Agar-Agar und dessen Verwendung und Nachweis. Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. und f. mikrosk. Techn. II (1896). p. 257—264.

japanischen Agar in Menge zu finden sind. Es sind darunter sehr auffallende marine Formen. Besonders häufig sind *Amphora* Ehrb., *Stauroneis* Ehrb., *Liomphora* Ag., *Rhabdonema* Kütz., *Grammatophora* Ehrb., *Chaetoceras* Ehrb., *Triceratium* Ehrb., *Amphitetras* Ehrb., *Biddulphia* Gray. Die Anwesenheit mariner Diatomaceen in einem Gelée lässt also den Schluss auf Verfälschung mit Agar zu.

## 2) Carrageen (»Irländisches Moos«, »Perlmoos«, »Knorpeltang«).

Diese den Bewohnern der nordatlantischen Küsten, insbesondere in Irland, als Genuss- und Heilmittel lange bekannte Alge wurde Anfangs der dreissiger Jahre in Europa Handelsartikel, fand aber anfänglich nur medicinische Benutzung. Jetzt wird sie in weit grösseren Mengen industriell verwendet, indem man die aus diesem Rohstoff dargestellte Gallerte, den sogenannten Carrageenschleim, zum Klären flüssiger Genussmittel, als Farbengrund für Marmorpapiere, statt des Gummi in der Zeugdruckerei und Appretur, bei der Herstellung der Strohhüte und Filzhüte anwendet.

Speziell zum Klären des Bieres wird in der Regel das Carrageen selbst verwendet.

Zum grösseren Theile besteht das Carrageen aus *Chondrus crispus* Lyngb. (= *Ch. polymorphus* Lamx. = *Fucus crispus* L. = *Sphaerococcus crispus* Ag.), zum geringeren Theile aus *Mastocarpus mammillosus* Kütz. (= *Chondrus mammillosus* Grv. = *Sphaerococcus mammillosus* Ag. = *Gigartina mammillosa* Ag.), durchaus Florideen,

welche an den Felsen der nordatlantischen Küsten in Massen vorkommen. In geringer Menge finden sich in der Handelswaare sehr oft von Rothalgen: das zierliche *Ceramium rubrum* Ag., *Chondrus acicularis* Lamx. mit cylindrischem, gabeltheiligem Thallus, *Gigartina pistillata* Lamx., *Laurencia pinnatifida* Lamx., von Braunalgen insbesondere *Furcellaria fastigiata* Lamx. (*Fucus fastigiatus* Huds., *F. lumbricalis* Huds.) mit

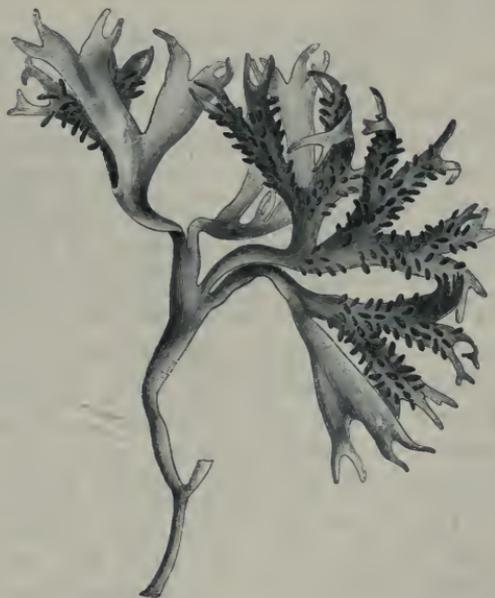


Fig. 126. Natürliche Grösse. *Gigartina mammillosa* Ag., Alge mit zäpfchen- oder zungenförmigen Auswüchsen, in denen sich die Cystocarprien befinden. (Nach Kützting.)

schwärzlichem, fadenförmigem, an den Enden büschelig verzweigtem Thallus.

Für den europäischen Bedarf wird das Carrageen vornehmlich an den West- und Nordküsten Irlands und an den südwestlichen Küsten Schottlands gesammelt. Die geschätztere nordamerikanische Waare wird an der Küste von Massachusetts bei dem nach den Springfluthen stets eintretenden niedersten Wasserstande unter sorgfältiger Auslese mit der Hand, bei gewöhnlicher Ebbe mittels eiserner Rechen geerntet.

Frisch aus dem Meere kommend ist die Waare gallertartig, schwarzroth oder gelblich, mit starker Neigung ins Violette oder Grüne. Durch wiederholtes Befeuchten wird die frische Waare an der Sonne gebleicht, dann mit Wasser in Fässern gerollt, gründlich ausgewaschen und schliesslich an der Sonne getrocknet<sup>1)</sup>. Trocken ist das Lager knorpelig, nur wenig durchscheinend, gelblich bis bräunlich, manchmal stellenweise weisslich, riemenförmig, vielfach verästelt, an den Enden dichotomisch getheilt.

*Chondrus crispus* ist mehr geschätzt als *Mastocarpus mammosus*. Gewöhnlich treten in der Waare beide Algen auf. Ihre Unterscheidung gelingt ohne Schwierigkeit. — Erstere erreicht eine Länge bis 20 cm. Die Breite des Lagers steigt bis 40 mm. Aeste flach, am Rande häufig gekraust oder doch wellig gekrümmt. Früchte (Cystocarpien) im Körper des Lagers eingeschlossen, an der Oberseite des letzteren etwas sphärisch erhaben, an der Unterseite vertieft erscheinend.

*Mastocarpus mammosus* erreicht bloss eine Länge von 5 cm und ist an den stets, wenigstens an der einen Seite rinnig aufwärts gebogenen, ganzrandigen, im Vergleich zu *Chondrus crispus* vorwiegend schmalen Thallusabschnitten leicht zu erkennen. Die Cystocarpien sind oft stark vorspringend, halbkugelig, eiförmig, selbst keulenförmig oder gestielt. Gewöhnlich sind die in der Waare vorkommenden Algen unfruchtbar, oder tragen nur spärlich Früchte.

Das Gewebe des Lagers beider Algen besteht aus rundlichen Zellen, welche von der Peripherie nach dem Innern hin an Grösse zunehmen. Die der lichtbräunlichen Rinde angehörigen Zellen sind rundlich, die das Mark zusammensetzenden parallel zur Achse des Lagers gestreckt, doch keineswegs noch als faserig zu bezeichnen. Im Wasser quellen die Wände aller Zellen, die des Markes stärker als die der Rinde. Die äusseren Zellwände verfließen alsbald, während die inneren, unter Annahme deutlicher Schichtung, dem Wasser viel länger Widerstand leisten. Der Inhalt aller Zellen ist feinkörnig. Durch Jodlösung wird der Inhalt der Rindenzellen goldgelb, der der Markzellen violett gefärbt. Stärke-

1) Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 280.

körner, die nach van Tieghem<sup>1)</sup> in manchen Florideen vorkommen, sind im Carrageen nicht vorhanden.

Nach Herberger<sup>2)</sup> enthält *Chondrus crispus* Schleim, zwei Harze, etwas Fett und Mineralbestandtheile. Grosse hat auch Brom und Jod gefunden<sup>3)</sup>, doch gehört Carrageen jedenfalls nicht zu den jodspeichernen Pflanzen<sup>4)</sup>. Die Angabe Blondeau's<sup>5)</sup>, dass der Carrageenschleim 24 Proc. Stickstoff enthalte, wurde durch Flückiger und L. Obermaier<sup>6)</sup> gründlich widerlegt. Die Genannten wiesen im Carrageen bloss etwa 1 Proc. Stickstoff, hingegen 16 Proc. Mineralbestandtheile nach, und zeigten ferner, dass der weder in Kupferoxydammoniak lösliche, noch durch Jod und Schwefelsäure sich bläuende, durch Salpetersäure in Schleimsäure übergehende Carrageenschleim in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit sich auflöst, in welcher keine in Wasser lösliche Gummiart nachweisbar ist. Auch Lävulinsäure, Galactose<sup>7)</sup> und »Fucusol« (ein Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol) wurden aus Carrageen dargestellt.

Die Eigenschaften des Carrageenschleimes entsprechen im Allgemeinen denen des Pararabin<sup>8)</sup>.

### 3) *Laminaria hyperborea* Gunn.

In der Chirurgie und Gynäkologie finden seit etwa 40 Jahren, gegenwärtig zwar nur mehr in beschränktem Maasse, zur Dilatation von Kanälen Stifte, Sonden und Meissel Anwendung, welche aus den Stielen eines Brauntanges, der *Laminaria hyperborea* Gunn. [= *L. Cloustoni* (Edm.) *Le Jol.*] gefertigt werden.

*Laminaria hyperborea* besitzt, wie alle Laminariaceen, einen Thallus, welcher sich in einen Stiel oder Stamm und in einen blattartigen Theil gliedert. Dieser trägt auf seiner Mitte in unregelmässiger Vertheilung die Fruchthäufchen. Der mit einem Klammerorgan versehene Stiel perennirt, während das Blatt auf eigenthümliche Weise alljährlich erneuert wird. Das junge Blatt ist lanzettlich, ungetheilt, schliesslich erscheint es bis zum Grunde handförmig in eine Anzahl linealischer oder rinnenförmiger Lappen gespalten. Es kann 0,30 bis 1,50 m an Länge und

1) van Tieghem, Ann. sc. nat. Botanique. 5. Sér. IV (1865), p. 315.

2) Buchner's Repertorium. XLIX, p. 134.

3) Rochleder, Chemie und Physiologie der Pflanzen. p. 94.

4) Stanford, Pharm. Journ. XIV (1884), p. 4012.

5) Blondeau, Journ. de Pharm. et de Chim. 1865. p. 160.

6) Flückiger und Obermaier, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1868. Nr. 43. p. 85 ff.

7) Hädicke, Unters. üb. d. aus Carrageenmoos u. s. w. entstehenden Zuckerarten. Dissert. Göttingen 1887.

8) Tollens, Handb. d. Kohlehydrate. 1888. p. 218.

0,30 bis 0,90 m an Breite erreichen. Die Stiele werden 4 bis 5 m lang und bis 12 cm dick. In frischem Zustande ist die ganze Pflanze hellbraun gefärbt, trocken werden insbesondere die Stiele graubraun.

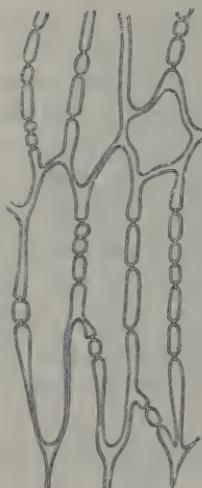


Fig. 127. Vergr. 220. Einige Zellen aus dem mittleren Theile eines Längsschnittes durch einen älteren Stamm von *Laminaria digitata* (L.) Lamx. (Nach Luerssen.)

Bei der ähnlichen *L. digitata* (L.) Lamx. sind die Stiele stets dunkelbraun, fast schwarz.

*L. hyperborea* ist in den nordischen Meeren einheimisch in einer nur bei tiefstem Wasserstande zu Tage tretenden Tiefenzone, sie wächst gesellig und ist längs der ganzen norwegischen Küsten, dann in den dänischen und deutschen Gewässern bis Nordfrankreich und Schottland häufig.

Handelswaare (*Stipites Laminarice*)<sup>1)</sup>. Graubraune cylindrische Stücke mit rauher Rinde und von hornartiger Beschaffenheit. Länge bis über 4 m bei einer Breite von 4 bis über 7 cm. Auch dünne Stiele sind niemals biegsam. Am Querschnitt erkennt man concentrische Kreise, welche die Grenzen von Zuwachszonen darstellen. Es sind Rinde, Mittelschicht und ein centrales, sehr verschlungenes Gewebe, das »Mark« zu unterscheiden. Dieses wird von senkrechten Reihen, an den beiden Enden trichterförmig erweiterter, sehr langer Zellen durchzogen. Im Uebrigen baut sich der Stiel aus ziemlich gleichmässigen, dickwandigen, axial gestreckten Zellen auf. In der Mittelschicht finden sich zahlreiche grosse, in einen Kreis gestellte Schleimhöhlen. Die Mittelschichten sämmtlicher Zellwände, insbesondere aber die des »Markes«, sind gallertartig und in hohem Grade quellungsfähig. In Folge der radiären Anordnung der Zellen schwellen die Laminariastiele beim Quellen gleichmässig an, obgleich das Quellungsvermögen der einzelnen Gewebe ungleich ist. Die Quellung ist am stärksten im Mark, am geringsten in der Rindenschicht<sup>2)</sup>.

In chemischer Beziehung ist der Jodreichtum der *Lam. hyperborea* bemerkenswerth (mehr als 5 Proc. nach Marchand<sup>3)</sup>). Der am meisten quellungsfähige Bestandtheil des Schleimes wird als Laminarsäure (Schmiedeberg) bezeichnet, ausserdem wurden ein indifferent

1) Die eingehendsten Untersuchungen hat Flückiger (Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. p. 276—280) angestellt.

2) Es müssen daher, wie schon Vogl (Commentar zur 7. Ausg. d. österr. Pharmakopöe. 1892. p. 17) mit Recht bemerkt, die Laminariasonden u. s. w. möglichst genau in der Längsachse der Stiele geschnitten werden.

3) Marchand, Ann. de Chim. et de Phys. VIII (1866), p. 320.

Schleim, von Schmiedeberg Laminarin<sup>1)</sup> genannt, Mannit<sup>2)</sup> und Dextrose nachgewiesen. Von den Spaltungsproducten ist das »Fucusol« (vgl. die Angaben beim Carrageen) bemerkenswerth. Die beim Trocknen der Stiele entstehenden Auswitterungen sind reich an Krystallen von Natriumsulfat<sup>3)</sup>.

#### 4) Tangschleim.

Beim Kochen mit Wasser geben viele der massig auftretenden Seetange, wie *Chondrus crispus* und insbesondere die *Laminaria*-Arten, einen dicken Schleim, ja lösen sich selbst fast ganz zu einer schleimigen Gallerte, welche von den Zellgewebsresten durch Percolation befreit werden kann. Schon Stanford und jüngst Krefling<sup>4)</sup> haben denselben in gereinigtem Zustande als Appreturmittel empfohlen. Unter dem Namen »Alginsäure«<sup>5)</sup> oder »Tangsäure« wurden diese Substanzen bekannt gemacht. Es wurde die empirische Formel  $C_{13}H_{20}O_{14}$  ermittelt. Die Tangsäure löst sich in keinem Mittel, mit welchem sie eine chemische Verbindung nicht eingeht. Ihre Alkalisalze sind stark klebrig, haben ein grosses Emulgirungsvermögen für Farbstoffe und sollen ein ausgezeichnetes Bindemittel für Papier und andere Stoffe abgeben.

#### 5) »Varec« und »Kelp«.

Vorzugsweise in Schottland, Island und an der Westküste Frankreichs verarbeitet man theils die vom Meere ausgeworfenen, theils besonders eingesammelte Tange zu Asche, welche ursprünglich als Rohmaterial für die Herstellung von Soda, später insbesondere zur Jodbereitung verwendet wurde. In Frankreich wird diese Tangasche »Varec« (Varech), in den übrigen Productionsländern »Kelp« genannt. Als Handelsartikel besitzt sie gegenwärtig weitaus geringere Bedeutung als vor der Erfindung des Leblanc'schen Verfahrens der Sodagewinnung und vor

1) Stanford's Algin und Alginsäure scheinen nach Flückiger (Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894) lediglich weniger rein dargestelltes Laminarin, resp. Laminarsäure zu sein und vermuthlich dem Schleime des Carrageen zu entsprechen.

2) Es ist nicht sichergestellt, ob der Mannit auch in der lebenden Pflanze vorkommt.

3) Bei der verwandten *Laminaria digitata* herrscht in den Auswitterungen der Mannit vor, nach Stenhouse 5—6 Proc. Noch reicher an Mannit (12 Proc.) ist die *L. saccharina Lamx.* (Zuckertang). Beim Trocknen dieses Tanges wittert er als weisses, süß schmeckendes Pulver aus, welches in Norwegen wie Zucker benutzt werden soll.

4) A. Krefling, Ueber wichtige organische Producte aus Tang. Chemische Industrie. 1897. Nr. 20. Ref. s. Beihefte z. Botan. Centralbl. 1898. p. 519.

5) Vgl. die Ausführungen über den Carrageenschleim (p. 649) und die chemischen Eigenschaften der *Stipites Laminarie* (p. 650).

Erschliessung der an Jodaten reichen Natronsalpeterlager in Chile und Peru<sup>1)</sup>, sowie der Stassfurter Abraunsalze. Die beiden letzteren haben ihre Bedeutung als Rohmaterial für Jod und für Kalisalze nahezu vernichtet; es ist indess bei dem kolossalen Jodverbrauch zu Heilzwecken und in der chemischen Industrie (Theerfarbenfabrication, Jodpräparate) nicht ausgeschlossen, dass man über kurz oder lang wieder die Tange in erhöhtem Maasse zur Jodgewinnung heranziehen wird. Namentlich in Frankreich ist man bestrebt, diesen Industriezweig wieder zu heben<sup>2)</sup>.

Als Rohstoffe kommen insbesondere *Laminaria*-Arten in Betracht, ausserdem noch *Alaria* und *Fucus*. Der Jodgehalt ist bei den einzelnen Arten sehr verschieden. Nach Marchand enthalten *Laminaria digitata* 5,352 Proc., *Laminaria saccharina* 2,73 Proc., *Fucus serratus* 1,834 Proc., *Fucus vesiculosus* 0,719 Proc., *Cystoseira siliquosa* 0,659 Proc. Jod in der Asche. Diese Zahlen können nur eine beiläufige Vorstellung geben, denn es wurde constatirt, dass sich der Jodgehalt der Tange mit der Jahreszeit ändert, das Maximum im Winter, das Minimum im Sommer (Juni, Juli, August) erreicht. Für den rationellen Betrieb ist von besonderer Wichtigkeit, dass, wie Pellieux gefunden hat, der Jodgehalt der Treibalgen beim Verbleiben im Meer sehr rasch abnimmt. In 2 Tagen kann er auf 59 Proc., in 40 Tagen auf 7 Proc. des ursprünglichen Gehaltes herabsinken. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass es für die Industrie von Vortheil ist, die Tange direct zu ernten. Sie werden daher von eigens ausgerüsteten Fahrzeugen mittels auf langen Stangen horizontal befestigter Sichern geschnitten (daher »Schnittalgen«) und dann sofort aufgesammelt. Aus 22 Tonnen Tang wird durchschnittlich 4 Tonne Kelp gewonnen. Da bei der Einäscherung der Tange in Gruben, wie es die Varcbrenner zu thun pflegen, grosse Jodverluste sich ergeben, war man bemüht, letztere durch Einführung der Verkohlung in geschlossenen Gefässen und andere Proceduren zu beheben. Die besten Resultate scheint die Methode von Pellieux und Mazé-Lannay ergeben zu haben. Sie beruht auf der Verarbeitung von Schnittalgen. Zur Trocknung der Tange dienen 3 terrassenartige Erhöhungen. Die beiden unteren sind mit Cement belegt. Auf der obersten Terrasse belässt man die Algen 4—5 Tage zum Abtropfen und oberflächlichen Trocknen. Auf der 2. Etage lässt man sie in Gährung<sup>3)</sup> kommen, dabei entlassen sie eine Menge Flüssigkeit von einem im Vergleich zu den

1) Der Jodgehalt beträgt durchschnittlich 0,05 Proc.

2) Siehe J. Pellieux, L'Industrie française de l'Jode à l'exposition de 1878. Im Auszug mitgetheilt in Dinger's Polytechn. Journ. CCXXX (1878), p. 53.

3) Nach F. Muck (Die Chemie der Steinkohle. 1894) dienen faulende Tange als Bindemittel für Kohlenstaub zu Briquettes. Siehe auch O. Kuntze, Geogn. Beitr. Leipzig 1895. p. 76 Anm.

getrockneten Tangen höheren Jodgehalt. Diese Flüssigkeit wird daher gesammelt und abgedampft. Der Abdampfungsrückstand gelangt schliesslich mit den auf der untersten Terrasse vollständig getrockneten Tangen behufs Veraschung in den Calcinirofen.

Zur Beurtheilung des technischen Werthes mögen die von E. Allazy<sup>1)</sup> an frischem bretagnischem Varec durchgeführten Jodbestimmungen dienen. Danach sind in 1000 kg Varech enthalten bei

*Laminaria stenoloba* De la Pyl.

im neuen Blatte . . . . .	4,224 kg Jod
im unteren Theil des alten Blattes	4,089 » »
im alten Blatte . . . . .	0,378 » »
in der ganzen Pflanze . . . . .	0,606 » »
<i>L. digitata</i> var. <i>stenophylla</i> Kütz. . . . .	0,996 » »
<i>L. saccharina</i> Lamx. . . . .	0,448 » »
<i>Alaria esculenta</i> Grev. . . . .	0,408 » »

1) E. Allazy in Bull. soc. chim. XXXVIII, p. 44.

## Vierzehnter Abschnitt.

### Flechten<sup>1)</sup>.

Unter denjenigen Flechten, welche als Rohstoffe in Betracht kommen, haben die »Farbflechten« die grösste Bedeutung. Ausser letzteren sind nur *Cetraria islandica* Ach., das »isländische Moos« und *Cladonia rangiferina* L., die »Renthierflechte«, von einiger Wichtigkeit; die eine wegen ihres medicinischen Werthes, die andere wegen der localen Bedeutung für Skandinavien als Material für die fabrikmässige Darstellung von Alkohol. Die *Lecanora esculenta* Erersm. und die *Gyrophora esculenta* Miyoshi, namentlich die letztere, haben als weitverbreitete Nahrungsmittel für Centralasien und für Japan Bedeutung<sup>2)</sup>, und werden vielleicht später eine technische Verwendung finden, weshalb sie hier nicht übergangen werden sollen.

### Farbflechten.

In der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts haben die meisten natürlichen Pflanzenfarbstoffe die Bedeutung, welche sie Jahrhunderte hindurch besaßen, eingebüsst. Sie wurden durch die Entwicklung der Anilinfarbenindustrie zurückgedrängt. Die aus den Farbflechten hergestellten Farbstoffe, welche sich als stickstoffhaltige Oxydationsproducte des Orcin erwiesen haben, die Orseille und ähnliche Farbwaaren, haben jedoch noch immer technische und commercielle Bedeutung. Vor

1) Neu bearbeitet von Dr. F. Krasser, Privatdocent der Anatomie und Physiologie der Pflanzen und der Phytaläontologie an der Wiener Universität.

2) Dragendorff, Die Heilpflanzen u. s. w. 1898. p. 45—50, enthält eine Aufzählung aller Flechten, welche irgendwie verwendet werden. Vgl. auch Fünfstück, »Lichenes«, in Engler-Prantl, Natürl. Pflanzenfamilien. I. 4\*, p. 47, »Nutzen und Schaden«.

der Entdeckung der Theerfarbenstoffe war man bestrebt, möglichst viel Farbstoff liefernde Flechtenarten<sup>1)</sup> ausfindig zu machen, denn der Orseillefarbstoff war sehr geschätzt. Schon die alten Griechen verstanden es, mit gewissen Flechten violett zu färben<sup>2)</sup>. Die Erzeugung der Orseille jedoch scheint eine levantinische Erfindung zu sein. Im vierzehnten Jahrhundert wurde die Orseille in Florenz dargestellt und von dort aus das übrige Europa damit versorgt. Die Versuche, neue Flechten, ausser den *Roccella*-Arten, zur industriellen Verwerthung heranzuziehen, ergaben wenig praktische Resultate<sup>3)</sup>. Nur *Ochrolechia parella* Massal. und *Ochrolechia tartarea* Massal. waren vorübergehend von grösserer Bedeutung.

Für die Industrié kommen gegenwärtig nur die im Nachstehenden verzeichneten Flechtenarten als Rohstoffe in Betracht.

1. *Roccella fuciformis* (L.) DC. (= *Lichen roccella* L. = *Parmelia roccella* Ach.) findet sich auf steiniger Unterlage hauptsächlich im Mittelmeergebiet, an den Meeresküsten der alten Welt. An den atlantischen Küsten Grossbritanniens, Frankreichs und der iberischen Halbinsel ist diese Flechte ziemlich verbreitet und auch an den meisten Küsten des Mittelmeeres. Von hier aus zieht sich ihr Verbreitungsgebiet die Westküste Afrikas hinunter, wo sie auf Madeira, den Canarischen Inseln, im Senegal- und Congogebiet vorkommt<sup>4)</sup>.

2. *Roccella Montagnei* Ból. Sehr weit verbreitet. In Afrika etwa von 20° nördl. bis 30° südl. Breite, zum Theil scheinbar in grossen Mengen auch im Inland, und zwar stets auf holziger Unterlage. In Britisch Ostindien steigt sie bis auf etwa 25° nördl. Breite und beherrscht dann das südliche Indien, mit Ceylon und den zu Niederländisch Indien gehörigen Inseln, Sumatra, Java und Letti. Auch aus China und von den Philippinen ist diese Art bekannt<sup>5)</sup>.

3. *Roccella portentosa* Mtg. (= *R. loriformis* Kze. = *R. flaccida* Bory) bis jetzt nur in Chile (Insel Chiloe, Coquimbo, Concepcion) und Peru gefunden und daselbst ziemlich häufig. Auf steiniger Unterlage.

1) Schon Dillenius (*Historia muscorum*. 1744. p. 128 ff.) giebt eine lange Reihe von Farbflechten an. Später hat insbesondere W. Lindsay (*The Dyeing Properties of Lichens*. Edinburgh 1853—55) eine Uebersicht dieser Materie gegeben.

2) Beckmann, *Geschichte der Erfindungen*. I, p. 334 ff. — Die von Theophrastes 300 vor Christus erwähnte Farbflechte «τὸ δὲ πόντιον φύκος» ist nach Krepelhuber *Roccella tinctoria*.

3) Siehe die Versuchsergebnisse von Westring mit verschiedenen in Schweden in grosser Menge vorkommenden Flechten bei Schützenberger, *Die Farbstoffe*. II. Berlin 1888. p. 379.

4) Die Standortsangaben der Roccellen sind Darbshire's Monogr. *Roccellarum* (Stuttgart 1898) entnommen.

5) Die früher als *R. »Montagnei«* oder als Varietät dieser Art bezeichneten amerikanischen Roccellen gehören zu anderen Arten, insbesondere zu *R. peruviana* Krphbr.

4. *Roccella tinctoria* DC. (= *Lichen Roccella* L.). Diese Art besitzt ein ziemlich kleines Verbreitungsgebiet. In erster Linie ist sie an den Mittelmeergestaden des westlichen Europa und Afrika heimisch. An der Westküste Afrikas findet sie sich bis zum Senegal. Auch am Gestade von Ascension und am Capland, sowie auf Sokotra kommt sie vor, vielleicht auch in Neuseeland. Stets auf Steinen sitzend und nur am Meeresgestade<sup>1)</sup>.

5. *Roccella phycopsis* Ach. bewohnt die südliche Küste Grossbritanniens, sowie alle Meeresgestade des Mittelmeergebietes. Auch auf den Canarischen Inseln, Madeira, Madagascar und auf Neucaledonien in Australasien kommt sie vor. Sie findet sich hauptsächlich auf Steinen am Meer, jedoch auch auf altem Holz.

6. *Roccella hypomecha* Ach. (*Roccella tinctoria* Ach. var. *hypomecha* Ach.). Nur am Cap der guten Hoffnung, auf Steinen.

7. *Roccella peruensis* Krphbr.<sup>2)</sup>. Nur in Amerika, Peru, Chile, Ecuador, Californien, Mexiko, Santo Domingo. Auf Holz.

8. *Roccella difficilis* Darbish.<sup>3)</sup>. Californien, Mexiko, Galapagos-Inseln, Peru, Brasilien. Nahe verwandt mit *R. peruensis* Krphbr., vielleicht nur deren Steinform.

9. *Roccella canariensis* Darbish.<sup>4)</sup> kommt in Menge, und zwar am Gestade der Canaren auf Stein vor.

10. *Ochrolechia parella* Massal. (= *Parmelia parella* Schaer. = *Lecanora parella* Ach.). Auvergne, auch in Deutschland nicht selten. Dient in der Auvergne zur Orseillegewinnung.

11. *Ochrolechia tartarea* Massal. (= *Lichen tart.* L. = *Lecanora tartarea* Ach.). Nordgebiet Europas und Amerikas. Auch in Deutschland nicht selten. Dient in Schweden und wahrscheinlich auch in Canada zur Bereitung des Persio.

Vielleicht jetzt noch, jedenfalls aber vor nicht langer Zeit dienten

1) *Roccella tinctoria* wurde früher auch für Süd- und Centralamerika angegeben. Diese Angaben beruhen theils auf Verwechslung mit *R. peruensis* Krphbr., theils darauf, dass vor Darbshire's Monogr. Roccellarum der Artbegriff zu weit gefasst war. Die in den verschiedenen von Darbshire eingesehenen Herbarien enthaltenen Exemplare von »*Roccella tinctoria*« gehörten meist zu anderen Arten, nämlich zu: *R. phycopsis* Ach., *R. hypomecha* Ach., *R. Montagnei* Bél., *R. canariensis* Darbish., *R. portentosa* Mtg.

2) Wurde gewöhnlich mit *R. Montagnei* Bél. oder mit *R. phycopsis* Ach. verwechselt.

3) Wurde von verschiedenen Autoren als *R. tinctoria*, *fuciformis* oder *phycopsis* bestimmt.

4) Wurde von den meisten Autoren als *R. tinctoria* bestimmt.

in Schweden nicht näher angegebene Arten von *Evernia*, *Parmelia*, *Umbilicaria*, sowie *Gyrophora vellea* Ach. zum Färben<sup>1)</sup>.

Im Rhöngebirge und in den Pyrenäen wird aus *Pertusaria communis* Fries Lackmus bereitet<sup>2)</sup>.

Im Grosshandel werden 2 Hauptsorten unterschieden: 1) Kraut-orseille (Orseille de mer, Orchal), die *Rocella*-Arten umfassend, und 2) Erdorseille (Orseille de terre, O. de montagne, hauptsächlich *Ochrolechia tartarea* und *O. Parella*).

Die Handelssorten der Farbflechten werden nach dem Lande ihrer Herkunft oder nach den Hauptstapelplätzen genannt, sie sind häufig Gemenge mehrerer *Rocella*-Arten. So fand Guibourt in der Orseilleflechte von Madeira *Rocella tinctoria* und *fuciformis*, in der Waare von Mogador *R. tinctoria* und *phycopsis*. In der von Sansibar abstammenden Farbflechte, welche in den Bazaren von Bombay angetroffen wird, fand Wiesner auf: *R. tinctoria*, *R. fuciformis* und *R. phycopsis*. Vogl<sup>3)</sup> giebt an für »Herbe de Canaries«, »Herbe de Madère«: *Rocella tinctoria*; »Mogador«, Cap Verden: *R. tinctoria* und *R. phycopsis*; »Valparaiso«: *R. fuciformis* und *tinctoria*<sup>4)</sup>; »Lima«: *R. fuciformis*; »Angola«: *R. fuciformis* und *Montagnei*; »Benguella«: *R. fuciformis*; »Ostindien«, »Mayotta«; »Réunion«: *R. Montagnei*.

*R. tinctoria* und *R. phycopsis* liefern den meisten Farbstoff, weshalb die hauptsächlich aus diesen Flechten bestehenden Waaren am gesuchtesten sind. Die Handelssorten wechseln indess nach der Menge des Erfordernisses an Rohstoff. So waren Anfangs die Küsten des Mittelmeeres die einzigen Sammelstätten, Mitte des achtzehnten Jahrhunderts kam die Farbflechte von den Küsten der Canarischen und Cap Verdeschen Inseln. Von den fünfziger Jahren bis 1873 wurde sehr viel *R. fuciformis* von der Sansibarküste, vorübergehend *R. difficilis* Darbish. von der Westküste Nordamerikas in den Handel gebracht. Die Flechte wird für den Seetransport gewöhnlich in Ballen von 200 bis 500 kg gepresst, welche durch eiserne Reifen gehalten werden<sup>5)</sup>.

1) Die angegebenen Flechten waren unter den schwedischen Sammelproben als Rohmaterialien zum Färben in Paris 1867 ausgestellt. Offic. österr. Bericht. V, p. 490. — Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 813 Anm. 3.

2) A. v. Vogl, Comment. zur 7. Ausg. d. österr. Pharmakopöe. II (1892), p. 490.

3) A. v. Vogl in Kick-Gintl, Wörterb. Artikel Orseille.

4) Die Angaben der Autoren über das Vorkommen von *R. tinctoria* in den Handelssorten bedürfen einer Nachprüfung, da die moderne Artumgrenzung eine engere ist. *R. tinctoria* von Valparaiso ist theils *R. peruensis* Krphlbr., theils *R. difficilis* Darbish.

5) Hildebrandt, Orseille. Verh. botan. Ver. Prov. Brandenburg. 1878. p. 55.

### Morphologische Eigenthümlichkeiten der wichtigsten Farbflechten.

Das Vegetationsorgan der Flechten, der Thallus, erscheint bekanntlich in drei verschiedenen Formen, nämlich strauchartig (Roccellen, Evernien), laubförmig (Parmelien) oder krustenförmig (Lecanoren, Umbilicarien und Pertusarien)<sup>1)</sup>. Der laubartige Typus unterscheidet sich von dem krustenförmigen nur dadurch, dass beim ersteren das Lager nur mit einem Theil seiner Unterseite dem Substrate angeheftet ist, bei dem

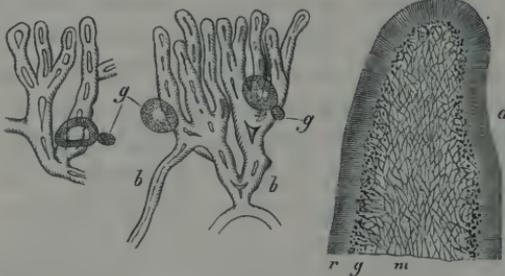


Fig. 128. a Vergr. Contour: 90, Details etwas stärker. Längsschnitt durch die Thallusspitze von *Roccella fuciformis*. r Rinde. g Gonidien. m Mark. b Vergr. 390. Rindenfasern vom Lager der *Roccella fuciformis* nach Vorbehandlung mit Ammoniak. g Gonidien. (Nach de Bary).

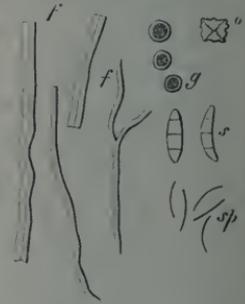


Fig. 129. Vergr. 300. Formbestandtheile einer aus *Roccella tinctoria* bereiteten Orseille. f Fasern. g Gonidien. s Sporen. sp Spermastien. o corrodirtcr Krystall von oxalsaurem Kalk. (Nach Wiesner.)

letzteren sich diesem mit der ganzen Unterseite dicht anschmiegt. Der Thallus setzt sich stets aus drei Schichten zusammen, welche als Rinden-, Gonidien- und Marksicht bezeichnet werden. An den freien Flächen des Flechtenkörpers tritt fast ausnahmslos eine Rindenschicht auf. Flächen hingegen, mit denen die Flechten dem Substrate anhaften, sind nicht selten unberindet (Parmelien). Solche Flechten sitzen mit dem Markkörper, von dem dann stellenweise Haftfasern (Rhizinen) ausgehen, der Unterlage auf. Die Rindenschicht besteht gewöhnlich aus kurzen isodiametrischen Zellen oder aus dickwandigen, ästigen Faserzellen, die

4) Erst durch die in den letzten Jahren erschienenen Untersuchungen von Reinke und von Darbishire wurde eine natürliche Systematik der Flechten begründet. »Die Flechten gleichen, dank dem Chlorophyllgehalt ihrer Gonidien, physiologisch den höheren grünen Blütenpflanzen. Wie diese streben sie darnach, den vegetativen Körper möglichst auszubilden, damit den grünen Chromatophoren Gelegenheit geboten wird, zu assimiliren. Diesem Grundsatz huldigen alle Flechten. So finden wir in den verschiedensten Flechtengruppen Entwicklungsreihen, deren Ziel in strauchig oder laubartig ausgebildete Formen ausläuft.« »Die Familien selber werden in erster Linie nach dem Aufbau der Frucht zusammengestellt.« (Darbishire's Monogr. Roccell. p. 7.)

entweder ein dichtes Geflecht bilden, oder, wie dies den Roccellen allein eigenthümlich ist<sup>1)</sup>, kleine Lücken zwischen sich frei lassen. Die Wand der Zellen zeigt entweder die Reaction der Cellulose oder wird schon durch Jodlösung allein blau gefärbt. Im engen Lumen der Zellen liegt eine feinkörnige, wie es scheint fettreiche Protoplasmamasse; aussen haften, bei allen genannten Gattungen, gewöhnlich stark corrodirt, octaëderähnliche Krystalle von oxalsaurem Kalk. Grosse Mengen dieses Salzes finden sich in den Lücken des Markes von *Ochrolechia tartarea*, eben so in der Rinde der Pertusarien, wo die Krystalle theils der Membran eingefügt sind, theils an ihr haften<sup>2)</sup>. Die Markschiicht besteht, wie die Rindenschicht, aus ästigen, dickwandigen Fasern; ihr Gefüge ist aber stets lockerer als das der Rinde. Zwischen Mark und Rindenschicht befindet sich die von mehr oder minder zarten und reich verästelten Zweigen der Markhyphen durchsetzte Gonidienschicht. Die »Gonidien« sind Algen<sup>3)</sup>, deren Lebensweise durch den auf ihnen schmarotzenden Pilz mehr oder minder verändert wird. Bei den meisten Strauch- und Laubflechten sind es Palmellaceen. Der Algenantheil des Roccellenthallus ist eine *Trentepohlia*. Die Hyphen umklammern entweder mit ihren Fadenästen die Algenzellen (*Roccella phycopsis*) oder sie dringen auf kleinere Strecken in die Algenmembran ein (*Roccella fuciformis*, *R. Montagnei* und andere). In den Gonidien der Roccellen findet sich ein gelblichgrüner Inhalt, der nach Wiesner relativ grosse Mengen des Chromogens dieser Flechten zu enthalten scheint. Die Hauptmasse der Flechtensäuren ist in der Rinde und in der Oberfläche des Thallus als graues Pulver abgelagert, welches durch mechanische Prozesse zum grössten Theil losgelöst werden kann. — Als Fructificationsorgane erscheinen an allen Flechten Apothecien (Sporenlager, sog. Früchte) und Spermogonien (oder Pycniden). Erstere sind schon mit freiem Auge sichtbar und enthalten Schläuche, in denen die ein- (Lecanoren, Evernien, Parmelien und Pertusarien) oder mehrzelligen (Roccellen, Umbilicarien) Sporen enthalten sind. Zwischen den Schläuchen liegen feine Fäden (Paraphysen). Die Spermogonien sind entweder mit der Lupe oder erst mit dem Mikroskop deutlich sichtbar und führen als Inhalt feine, meist bacterienartig geformte Körperchen (Spermatien).

Den Apothecien morphologisch gleichwerthig sind die nicht bei allen Flechten vorkommenden Sorale. An diesen kann man Scheibe, Rand und »Soredien« unterscheiden. Die einzelnen Soredien werden von Trag-

1) de Bary, Morphol. und Physiol. d. Pilze, Flechten und Myxomyeeten. p. 245. Detaillirtere Angaben über die Anatomie der Roccellen s. bei Darbishire, Monogr. Roccell. p. 16 ff., daselbst auch die ausführlichsten Diagnosen.

2) de Bary, l. c. p. 256.

3) Schwendener, Ueber die Algennatur der Flechtengonidien. Basel 1869.

fäden emporgehalten. Sie sind meist kugelig, stammen aus der Gonidien-schicht ab und enthalten beide Constituenten der Flechte. Sie dienen der Fortpflanzung des Flechtenthallus und treten oft in solchen Massen auf, dass der Flechtenkörper ein ganz eigenartiges Gepräge an sich trägt. Man hat diese soredienreichen Flechten früher als selbständige Flechtenformen unter dem Namen Variolarien zusammengefasst. Einige solcher Variolarienformen (z. B. *Variolaria oreina* Ach., Form von *Ochrolechia parella*) werden auch gesammelt und dienen hin und wieder, z. B. in der Auvergne und in den Pyrenäen<sup>1)</sup>, zur Orseillegewinnung.

### Chemische Beschaffenheit der Farbflechten<sup>2)</sup>.

In den Farbflechten kommen keine Farbstoffe, sondern nur verschiedene »Chromogene« vor, welche den Charakter von Säuren tragen. Aus diesen Verbindungen muss der Farbstoff erst abgespalten werden. Die wichtigsten Säuren sind: die Lecanorsäure  $C_{16}H_{14}O_7$  (= Lecanorin, Orsellsäure,  $\beta$ -Orsellsäure, Diorsellinsäure, Gyrophorsäure<sup>3)</sup>) in *Roccella tinctoria* DC., *R. canariensis* Darbish. und wahrscheinlich auch in *R. phycopsis* Ach.; die Parellsäure  $C_9H_6O_4$ <sup>4)</sup> in *Ochrolechia parella* L., *Roccella tinctoria* DC., und in *Darbshirella gracillima* (Krpelibr.) Zahlbr., die Erythrinsäure<sup>5)</sup> (Erythrin)  $C_{20}H_{22}O_{10}$  in *Roccella fuciformis* (L.) DC., *R. peruensis* Krpelibr., *R. Montagnei* Bél. und *Ochrolechia tartarea* (L.) Mass.; die Roccellsäure<sup>6)</sup>  $C_{17}H_{22}O_4$  in *R. tinctoria* DC. und *R. peruensis* Krpelibr.; die Oxyroccellsäure<sup>7)</sup>  $C_{15}H_{30}O$  in *R. Montagnei* Bél., *R. fuciformis* (L.) DC., *R. peruensis* Krpelibr., *R. tinctoria* DC. Die Flechtensäuren<sup>8)</sup>, deren eingehende Untersuchung namentlich Schunk, Strecker, Stenhouse, Heeren,

1) Guibouri, l. c. p. 62. *Lichen blanc* der Pyrenäen ist *Variolaria dealbata* DC.

2) Die eingehendsten Darstellungen des Chemismus der Flechten findet man bei Zopf (Die Pilze. Breslau 1890. p. 434 ff.) und besonders bei Fünfstück (Lichenes. 1898. l. c. p. 25—38). Beide Autoren geben reichlich Literaturnachweise.

3) Schunk, Ann. d. Chem. XLI, p. 457. — Stenhouse, Ueber die näheren Bestandtheile einiger Flechten. Ebenda. LXVIII, p. 425. — Fr. Schwarz, Chemisch-botan. Studien über die in den Flechten vorkommenden Flechtensäuren. Cohn's Beitr. z. Biologie. III (1880).

4) Schunk, Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, p. 257 u. 274. — Nach Zopf (l. c. p. 435) ist die Parellsäure vielleicht ein blosses Zersetzungsproduct der Lecanorsäure.

5) Hesse, Ueber einige Flechtenstoffe. Ann. d. Chem. CXVII, p. 304. — Stenhouse, l. c. p. 72. — Fr. Schwarz, l. c.

6, 7) Vgl. Hesse, Beiträge z. Kenntn. der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. I. Journ. f. prakt. Chem. N. F. LXXV (1898), p. 232.

8) Die »Flechtensäuren« sind zumeist esterartige Verbindungen des vierwerthigen Erythritradicales mit Carbonsäuren des Orcins und  $\beta$ -Orcins.

Hesse und Zopf zu danken ist, sind farblose krystallisirende Verbindungen, zumeist aus der Benzolreihe. In Wasser sind sie im allgemeinen unlöslich oder doch nur sehr wenig löslich. Sowohl bei der trockenen Destillation als bei der Behandlung mit Alkalien oder alkalischen Erden entsteht aus ihnen neben Kohlensäure durch Spaltung Orcin ( $C_7H_5O_2$ )<sup>1)</sup>, ein an sich farbloser, in Wasser leicht löslicher, krystallisirbarer Körper, der aber bei Zutritt von Sauerstoff und Ammoniak in Orcein  $C_7H_7NO_3$  übergeht, eine braune, amorphe Substanz, welche sich in Alkalien und in Alkohol mit violetter Farbe löst, durch Säuren wird es wieder gefällt, mit Kalk sowie mit Schwermetallen bildet es unlösliche Lacke<sup>2)</sup>. Orcein bildet den wesentlichen Bestandtheil der Orseille. Gleichfalls ein Abkömmling des Orcin ist das Azolitmin<sup>3)</sup>, ein amorpher braunrother Körper von der Formel  $C_7H_7NO_4$ , welcher als der wesentliche Bestandtheil des Lakmus angesehen wird.

Ausser den erwähnten Flechtensäuren enthalten die Farbflechten noch die gewöhnlichen Flechtenbestandtheile, Cellulose<sup>4)</sup>, Lichenin, Zucker, Gummi, etwas Fett, Harz, Wachs und Eiweisskörper, oxalsauren und z. B. *Ochrolechia ventosa*) weinsauren Kalk<sup>5)</sup>. —

Zur Erkennung der orcinliefernden Flechten kann mit Vortheil die sog. Homofluoresceïnprobe herangezogen werden. Ein Stückchen der fraglichen Flechte wird kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge gekocht, die klare Flüssigkeit abgegossen und nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbad erwärmt. Nach der Verdünnung mit Wasser stellt sich, wenn die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe enthält, eine grünlichgelbe Fluorescenz ein. Die fluorescirende Substanz ist das Natriumsalz des Homofluoresceïns<sup>6)</sup>. Der Gehalt an farbstoffgebenden Säuren schwankt zwischen 2,5 und 12 Proc. (Muspratt).

1) Orcin kommt in geringer Menge auch in freiem Zustande in den Farbflechten vor. Es wurde 1829 von Robiquet (Ann. chim. phys. XLII, p. 245) in der »*Variolaria dealbata*« entdeckt.

2) Trotzdem gehört es nicht zu den wirklichen Beizefarbstoffen. Siehe Nietzki, Chem. d. org. Farbst. 2. Aufl. 1894. p. 304.

3) Kane, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, p. 25. — Siehe auch Nietzki, l. c. p. 302.

4) Die »Pilzcellulose« enthält als Begleitstoff das N-haltige Glycosid Chitin. Ueber Pilzcellulose s. Winterstein, Zeitschr. f. phys. Chemie. XIX, p. 524.

5) Vgl. Rochleder, Chem. u. Physiol. d. Pflanzen. p. 94 ff. — Das »Thallochlor« (Flechtengrün) ist wohl nur unrein dargestelltes Chlorophyll, es wurde daher oben nicht berücksichtigt.

6) Fr. Schwarz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII, p. 543.

### Charakteristik der Flechtenarten, welche in den käuflichen Farbflechten auftreten.

Zur genaueren Bestimmung der zur Darstellung von Farben dienenden Roccellen ist das Mikroskop erforderlich, da die Artmerkmale nicht allein durch Form, Grösse, Oberflächenbeschaffenheit und Farbe des Thallus, sondern auch durch seinen anatomischen Aufbau, die Beschaffenheit der mit den Gonidien in Verbindung tretenden Hyphen und die Maassverhältnisse der Sporen, Spermatien und Soredien gegeben sind.

*Roccella fuciformis* (L.) DC. Der aus platten, 4—6 mm breiten, fast riemenförmigen Stücken zusammengesetzte Thallus ist, am häufigsten



Fig. 130. *Roccella fuciformis* (L.) DC. Theil einer Pflanze mit Soralen.  
(Nach Darbshire.)

an den Thallusspitzen, reichlich meist einfach gabelig verzweigt, weisslich oder grünlichweiss, nach längerer Aufbewahrung stellenweise lichtbräunlich gefärbt und erreicht eine Länge von 10 bis 20 cm. Der ganze Thallus ist von lederartiger Consistenz, auch an den dünnsten Stellen ziemlich dick, nie so papierdünn wie bei *Roccella Montagnei*. Auffallend sind lange schmale Formen (>forma: *linearis* Ach.«derAutoren,

welche nur Soredien tragen und bei einer Breite von 2—3 mm eine Länge von 30 cm erreichen können, sowie kleine stielrunde Formen, welche mehr an *Roccella tinctoria* DC. und *Roccella phycopsis* Ach. erinnern. Die Pilzhyphe treten mit den *Trentepohlia*-Gonidien durch

kleine einzellige Aestchen von  $1,5-3 \mu$  Breite und Länge in Verbindung. Unfruchtbare Individuen sind nicht selten. Sorale kommen sehr häufig vor, Apothecien und Spermogonien selten. Die Thecien enthalten meist nur Paraphysen. Die Sporen messen  $20-30 \mu$  in der Länge zu  $4-6 \mu$  Breite. Die stäbchenförmigen, etwas bogig gekrümmten Spermastien sind  $12-15 \mu$  lang und  $1 \mu$  breit. Die Soredien sind mehr oder minder kugelrund,  $25-72 \mu$  im Durchmesser, oft etwas länglich,  $45 \times 72 \mu$ .

*Roccella Montagnei* Bél. Der Thallus ist entweder einfach oder nur wenig verästelt, in letzterem Falle nicht selten dichotomisch. Zumeist besteht die Pflanze aus einem breiten Thalluslappen, der unterseits am Holze festsitzt und sich auf der oberen freien Kante in mehrere schmalere Thallusäste spaltet. Die Breite der Aeste schwankt von  $1-6$  mm bis zu  $5$  cm, die Dicke zwischen  $0,25$  bis  $0,3$  mm. Die Länge des stets sehr stark gestreckten Thallus steigt bis auf  $30$  cm. Nahestehende Aeste verschmelzen häufig mit einander. Ueberhaupt neigen die Thallusäste bei Contact mit festen Körpern zur Bildung secundärer Haftscheiben. Färbung hellgrün, oft mit einem schwachen bläulichgrünen Anflug. Die Apothecien sind zumeist randständig, die wenig em-



Fig. 131. *Roccella Montagnei* Bél. Pflanze mit Soralen.  
(Nach Darbishire.)

porgewölbte Fruchtscheibe äusserlich weisslich bereift. Die Sporen messen  $40 \times 4 \mu$ . Paraphysen verzweigt, etwa  $1-1,8 \mu$  breit. Die Spermogonien kommen nur zugleich mit den Apothecien vor, doch seltener, beide sind in der Regel randständig. Die Spermastien sind stäbchenförmig, schwach bogig gekrümmt und messen  $14-0,9 \mu$ . Sorale sehr häufig, niemals aber an Apothecien oder Spermogonien tragenden Pflanzen. Soredien mehr oder weniger kugelrund,  $20-40 \mu$  im Durchmesser.

*Roccella portentosa* Mtg. (*R. loriformis* Kunze, *R. flaccida* Bory). Der festen Basalscheibe entsteigen rasenförmig aufrechte, in den unteren und mittleren Theilen reichlich gabelig getheilte Thallusäste, welche durchschnittlich  $8-16$  cm, doch auch  $30-45$  cm Länge besitzen.

Die Thallusäste sind bei den schmalen Formen stielrund, 0,5 mm, verflachen sich jedoch bei den breiteren, niedrigeren Formen an den Verzweigungsstellen bis zu 1,5 mm, an älteren Abschnitten oft bis 3—4,



Fig. 132. *Rocella portentosa* Mtg. Sterile Pflanze.  
Aus Waare von Canada.

sogar bis 6,5 mm. Aeste oft einseitwendig und S-förmig gekrümmt. Gonidien-schicht undeutlich. Kleine Hyphenästchen bohren sich meist ziemlich tief in die Algenmembran der Gonidien ein. Sporen 4—8 zu 18 bis 24  $\mu$ . Spermastien stäbchenförmig oder etwas gekrümmt, 12—14 zu 0,6  $\mu$ . Sorale nie mit Apothecien oder Spermogonien zusammen. Soredien rundlich, 36  $\mu$  gross, meist nur 1—2 Gonidien enthaltend.

Bei der Aufbewahrung werden die Pflanzen meist röthlich bis braun.

*Rocella tinctoria* DC. Die aufrechten Thallusäste sind nur wenig und meist nur in den unteren Theilen gabelig verzweigt. Die



Fig. 133. *Rocella tinctoria* DC. Pflanze mit Soralen. Aus Waare von den Canaren.

Aeste 1—3, selten bis 8 mm im

Durchmesser, stielrund, häufig mehr oder minder stark abgeplattet. Die Länge des Thallus schwankt meist zwischen 3 und 10 cm, kann bis auf 20 und 30 cm ansteigen. Der stets opake, stellenweise

rauhe, aber nicht mehlig bestäubte Thallus ist

anfänglich weisslich oder gelblich gefärbt. Bei längerer Aufbewahrung nimmt er eine dunklere, an den Zweigenden manchmal fast schwärzliche Färbung an, welche wohl dadurch hervorgerufen wurde, dass ein Theil des Chromogens sich in den Orseillefarbstoff umsetzt. In der Mitte des

Markes wird oft eine schwärzlichbräunliche, körnige Masse ausgeschieden. Die Rinde ist nicht scharf von der Gonidienschicht getrennt. Die Pilzhypthen treten mit den Algenzellen durch  $2,5 \mu$  breite,  $4-5 \mu$  tief eindringende Zäpfchen in Verbindung. Die Breite der meist vereinzelt auftretenden kerbrandigen Apothecien beträgt höchstens 2 mm. Die Sporen messen  $20-24 \mu$  zu  $3-4 \mu$ . Spermogonien kommen oft in grosser Menge neben den Apothecien vor. Die Spermastien sind sanft gekrümmt und messen  $14-16 \mu$  zu  $0,9 \mu$ . Die deutlich hervorgewölbten Sorale kommen stets von Apothecien und Spermogonien getrennt vor. Die Soredien sind kugelförmig und messen im Durchmesser etwa  $20 \mu$ .

*Roccella phycopsis* Ach. Thallus 2—7, höchstens 40 cm lang. Die Aeste steigen ziemlich dicht rasenförmig aus einer gemeinsamen basalen Haftscheibe empor, sind 1 bis 4 mm dick, verzweigen sich hauptsächlich in ihren oberen Abschnitten, anfänglich weisslich oder lichtbräunlich, werden sie später bräunlich und stellenweise, insbesondere an der Spitze, fast schwärzlich, sie sind stets opak und häufig mit Soredien überstäubt. Rinde scharf getrennt, Gonidien von den Pilzhypthen nur umklammert. Die wohl stets nur spärlich vorhandenen Apothecien sind äusserlich ganz schwarz und erreichen eine Breite von 1 mm. Sie kommen nur mit Soralen vor; diese sind meist scharf umschrieben, kreisrund, mit flacher oder vertiefter Scheibe. Die Sporen messen  $2,5-3 \times 18-21 \mu$ . Spermogonien und Spermastien wurden sehr selten beobachtet.

*Roccella peruensis* Krphbr. ist ziemlich regelmässig und reichlich verzweigt, wird gewöhnlich zwischen 6 und 12 cm, doch auch bis



Fig. 134. *Roccella phycopsis* Ach. Kleines Pflänzchen mit Soralen. (Nach Darbishire.)

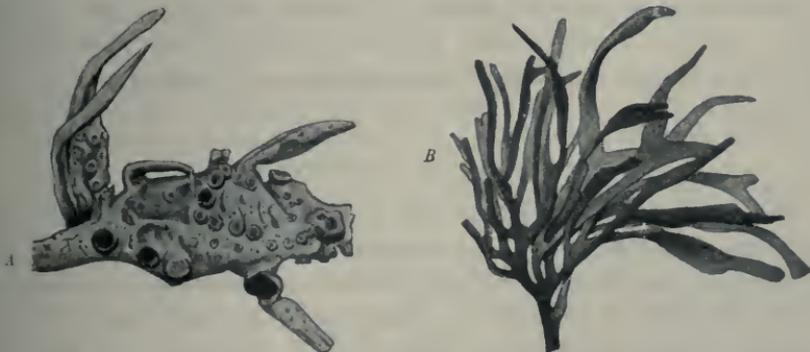


Fig. 135. *Roccella peruensis* Krphbr. A Thallusabschnitt der breiten Form mit Apothecien. B Teil einer sterilen Pflanze. Aus Waare von Venezuela.

14 cm hoch. Die Thallusäste sind 4—2 mm, höchstens 5 mm breit, in der Regel nur an den Spitzen stielrund. Färbung weisslich bis hellgrün. Apothecien seitlich, meist randständig, 0,5—1 mm breit. Sporen spindelförmig, etwas gebogen,  $26-28 \times 4 \mu$  gross. Die Spermogonien erscheinen als etwa 80  $\mu$  breite Punkte am Thallus. Spermastien 12—15  $\times$  0,8  $\mu$ . Sorale stets von Apothecien und Spermogonien getrennt. Soredien 30—50  $\mu$  dick, kreisrund.

*Roccella difficilis* Darbish. Thallus 8—10 cm hoch, etwas flachgedrückt. Verzweigung meist unregelmässig. Aeste fester und stärker als bei *R. peruensis*, 0,5—1 mm, selten 2 mm breit, oft einseitwendig hakenförmig gekrümmt. Apothecien sind nicht beobachtet, nur Apothecien vortäuschende köpfchenförmige Gewebewucherungen. Voll entwickelte Spermogonien sind noch unbekannt. Sorale seitlich, Soredien 40—50  $\mu$  gross, kugelförmig.

*Roccella canariensis* Darbish. Thallus bis 23 cm hoch, bräunlich oder gelblich. Aeste mehr oder weniger stielrund oder etwas flachgedrückt, nach oben spitz zulaufend, oft einseitwendig etwas bogig gekrümmt, bis 4 mm dick. An der Spitze des Thallus fehlt eine scharf abgegrenzte Rinde und in älteren Abschnitten werden oft Rinde und Gonidienschicht abgeworfen. Apothecien kommen zusammen mit Spermogonien vor, die Sorale stets getrennt. Sporen spindelförmig, oft etwas gekrümmt,  $4-5 \times 25-30 \mu$ . Soredien kugelförmig, 40—60  $\mu$  dick.

Anhangsweise seien auch die Charaktere der »Erdorseille« ausführlicher zusammengestellt.

*Ochrolechia tartarea* Massal. (*Lecanora tartarea* Ach.). Thallus körnig warzig, weissgrau oder grauweiss; Apothecien gross, zerstreut, deren Scheibe flach, von blässgelbröthlicher oder bräunlicher Farbe, Rand dick, weiss, zuletzt umgebogen. (»Weinsteinflechte«.)

*Ochrolechia parella* Massal. (*Parmelia pallescens*, var. *parella* Fries). Thallus schorfig-warzig, gefeldert, weisslich- oder grünlichgrau gefärbt. Apothecien gedrängt, wulstrandig, blass fleischroth oder weisslich bereift.

### Verwendung der Farbflechten.

Die Farbflechten dienen zur Darstellung der Orseille, des Persio, des Lackmus, zur Bereitung des Orseilleextracts, der echten Orseille und des französischen Purpurs, Präparate, die mit Ausnahme des Lackmus alle in der Färberei Verwendung finden, allerdings fast ausschliesslich in der Wollfärberei, seltener im Kattundruck. Orseille fixirt sich auf Wolle und Seide in schwach saurem und auch in neutralem oder schwach

alkalischem Bade. Es wird meist unter Zusatz von Alaun, Zinnchlorid, Oxalsäure oder Weinsäure gefärbt. Obwohl die Orseillefärbungen wenig lichtecht sind, und trotz der Concurrenz der Azofarbstoffe, werden sie noch sehr stark angewendet, einestheils weil Orseille, wie schon erwähnt, unter den verschiedensten Bedingungen anfärbt, andererseits vorzüglich egalisiert und sich deshalb mit fast allen anderen Farbstoffen beliebig nanciren lässt. Der reine Farbstoff ist mehr oder weniger blautichig roth<sup>1)</sup>.

Die Orseille wurde früher durch Einwirkung von faulendem Harn auf die oben genannten Rocellen und späteren Zusatz von Aetzkalk dargestellt. Später hat man das Verfahren dahin verbessert, dass man die zerkleinerten Flechten zuerst mit verdünnter Sodalösung auskocht und später der Einwirkung der Luft und wässerigen Ammoniaks wochenlang überlässt<sup>2)</sup>. Statt des wässerigen Ammoniak wird übrigens jetzt allgemein Gaswasser verwendet<sup>3)</sup>. Schliesslich erhält man bei diesem Verfahren eine breiartige Masse, welche in Fässer verpackt wird, um sie vor dem Austrocknen zu schützen. Man fasste die Orseillegährung allgemein als einen rein chemischen Process auf. In jüngster Zeit hat jedoch F. Czapek<sup>4)</sup> den experimentellen Nachweis versucht, dass ein von ihm aus faulendem Harn isolirter, dem Heubacillus ähnlicher, jedoch nicht kettenbildender, obligat aërober Bacillus der Erreger der Orseillegährung sei; dieser verarbeite die Flechtensäuren unter Abspaltung von Orcin, welches ein für ihn giftiges Stoffwechselproduct darstelle. Die Orcinbildung ist allerdings ein rein chemischer Process, welcher die physiologische Bedeutung eines neben der Orcinbildung laufenden Entgiftungsvorganges habe.

Die käufliche Orseille (Orseille in Teig) bildet eine teigige oder trocken zusammengebackene, mehr oder weniger rothviolette oder dunkelviolette Masse von eigenthümlich ammoniakalischem Geruch und alkalischem Geschmack. Unter dem Mikroskop lässt sie die Fasern der Rinden- und Marksicht, die Spermarien und die Gonidien in wohl erhaltenem Zustande erkennen. Alle genannten Bestandtheile sind gefärbt,

1) Bolley, Die chem. Technologie der Spinnfasern. p. 438 ff. — Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe. 2. Aufl. Berlin 1894. p. 302.

2) Bei kürzerer Dauer des Processes wird die Orseille mehr roth, bei längerer mehr violett.

3) Es wurden im Laufe der Jahre verschiedene Methoden der Orseillebereitung angegeben. Siehe hierüber Muspratt, III, p. 232. Besonders beachtenswerth ist wohl der Vorschlag von Frezou, die Flechten mit Wasser auf Kornsieben schwach zu reiben, wodurch sich ein weisses Pulver abscheidet, welches fast den ganzen Chromogengehalt der Farbflechte ausmacht. Dieses Pulver mit Ammoniak der Luft ausgesetzt giebt die schönste Farbe.

4) F. Czapek, Ueber Orseillegährung. Centralbl. f. Bacteriolog. u. Parasitenkunde. II. Abth. IV (1898), p. 49 ff.

Seit 1850 in sehr wohl erhaltenen Gonidien. Auch stark corrodirende von oxalsaurem Kalk finden sich hin und wieder.

Die Flechte *Porosa Cudbear*, Rother Indigo, in Schottland, England, Schweden und Nordamerika, vorzugsweise in Canada dargestellt, bildet ein sehr violettes Pulver, welches sich nur durch die Melnform von der Orseille unterscheidet. Es wird durch Vermahlen und späteres Beuten seiner gefinder Wärme getrockneter Orseille bereitet. Wenn man die Lösung der aus den Flechten direct gewonnenen Calcium- oder Ammoniumverbindungen nach vorhergegangener Abscheidung durch Mineralsäuren in Ammoniak gelöst mit Luft behandelt hat, entstehen Extracte von verschiedener Concentration, welche unter den Bezeichnungen Orseille-Extract, einfach, doppelt, concentrirt, oder Orseillearmin in den Handel gebracht werden<sup>1)</sup>. Der französische Purpur Guignon's Purpur ist entweder eine aus Flechten direct dargestellte, ammoniakalische Ozeinfösung oder ein hieraus durch Chlorcalcium gefällter Kalkbrock von tief graurother Farbe. Lackmus, eine holländische Erlösung<sup>2)</sup>, wird hauptsächlich in Holland, Südfrankreich und in einigen Gegenden Westdeutschlands bereitet. Als Rohstoffe werden vornehmlich *Deschmia tenebrosa* und *R. farctiformis*, sowie *Ochrolechia tartarea* verwendet. Das Verfahren ist ähnlich wie bei der Orseillebereitung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk oder Pottasche und Ammoniak wird die Gährung sehr lange in Gang erhalten. Im freien Zustande ist der Lackmus-Farbstoff roth, während seine Salze blau sind. In den Handel gelangt der Lackmus mit Gyps und Kreide gemengt in Form von Täfelchen, welche meist nur wenig Farbstoff enthalten. Er wird als Indicator von alkalimetrischen Titrirungen, hier und da auch zum Färben von Wein und zum Bläuen von Wäsche verwendet<sup>3)</sup>.

Die Parallele, gegenwärtig kaum mehr in Verwendung, ist eine *Ochrolechia parvella* *Massal.*, dargestellte Orseille.

### Isländische Flechte.

Die isländische Flechte *Cetraria islandica* *Ach.* = *Lichen islandicus* *L.*, *Loaria islandica* *Hoffm.*, künftiger „isländisches Moos“ genannt, ist das zur Darstellung des Lichenin verwendete Rohmaterial, ist auch ein wichtiges Arzneimittel<sup>4)</sup> und findet in hochnordischen Gegenden als Nahrungsmittel Verwendung.

<sup>1)</sup> Die in obigerangewendeten Methoden stammen von Steudner, de Larches und Gaultier, *Journal de Chimie*, Vol. 1, No. 1, p. 282.

<sup>2)</sup> *Journal de Chimie*, 1806, 1. Band, 1. Heft, S. 10.

<sup>3)</sup> Die Eigenschaften und Indicationen sinden von Weidmann, *Beilage des deutschen Apotheker-Vereins*, 1854, S. 104.

<sup>4)</sup> *Journal de Pharmacie*, 1854, S. 63.



Fig. 136. *Cetraria islandica* Ach. Pflanze in natürlicher Grösse. (Nach Luerssen.)

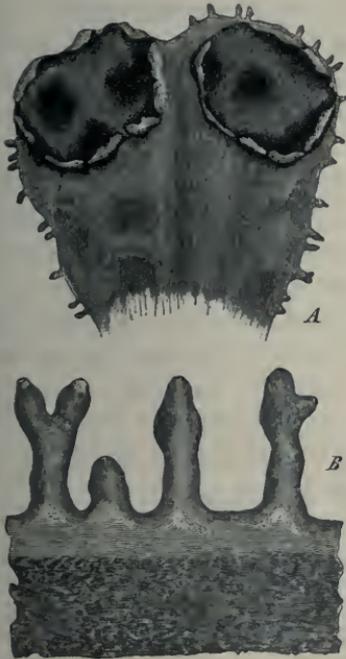


Fig. 137. *Cetr. isl.* A ein Lappen des Thallus mit zwei Apothecien, vergrössert. B ein Stück vom Rande des Thallus mit vier, Spermogonien enthaltenden Wimpern, noch stärker vergrössert. (Nach Luerssen.)



Fig. 138. *Cetr. isl.* Querschnitt durch den Rand des Thallus mit einem Spermogonium (sp) im Längsschnitt. s Spermastien. Sehr stark vergrössert und etwas schematisirt. (Nach Luerssen.)

Die Flechte kommt massenweise in den Ebenen der arktischen und antarktischen Länder, in der gemässigten Zone vornehmlich in lichten Gebirgswäldern vor. Sie steigt bis 3000 m empor und gelangt von den verschiedensten Theilen der Erde in den Handel, aus Schweden, Spanien, Deutschland, Oesterreich u. s. w. Sehr geschätzte Waare stammt aus dem Fichtel- und Riesengebirge, in Niederösterreich vom Schneeberg und von der Rax.

Das Lager der *Cetraria islandica* ist strauchartig, bis 15 cm lang; es besteht aus platten, am Rande eingekrümmten und bewimperten, gelappten, häufig krausen, sich dichotomisch vertheilenden Aesten. Frisch und feucht ist die Flechte olivengrün, eingetrocknet braun in verschiedenen Sättigungsgraden. Die dem Lichte zugewendete Partie des Lagers ist stets dunkler als die entgegengesetzte Seite gefärbt. Die im Handel erscheinende Flechte ist fast immer unfruchtbar<sup>1)</sup>; nur selten findet man an derselben die grossen, tiefbraunen Apothecien. Hingegen ist es nicht schwer, mit dem Mikroskop die am Rande des Lagers auftretenden Spermogonien und die darin auftretenden, etwa 6  $\mu$  langen, stäbchenförmigen Spermastien ausfindig zu machen. Die Sporen sind länglich elliptisch, 7—14  $\mu$  lang und 5—6  $\mu$  breit.

Geruch ist an dieser Flechte nicht zu bemerken, wohl aber ein schleimiger, bitterer Geschmack. In kaltes Wasser getaucht quillt sie nach einiger Zeit auf, noch stärker bei Einwirkung von kochendem Wasser, wobei das in den Zellmembranen enthaltene Lichenin in Lösung geht.

Im Innern des Laubes erscheint ein aus ästigen Zellfäden bestehendes Mark. Nach aussen ist das Lager durch ein dichtes pseudoparenchymatisches Geflecht von Fasern (Rinde) abgegrenzt, dessen periphere Partien bräunlich gefärbt sind. Die kugeligen Gonidien liegen an der Grenze von Innenrinde und Mark. Die Fasern der Rinde und des Markes werden durch Jodlösung violett oder bläulich, auf Zusatz von Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Die Zellwände der Gonidien nehmen meist erst nach Behandlung mit Jod und Schwefelsäure eine blaue Färbung an. Die äussere, schon von Natur aus tingirte Schicht der Rinde wird durch diese beiden Reagentien bräunlich gefärbt.

Diese Flechte enthält das gallertbildende Kohlehydrat Lichenin und Isolichenin (Flechtenstärke)<sup>2)</sup>, welch letzteres durch Jod ähnlich so wie die Stärke gebläut wird und wie das Lichenin die Formel  $C_6H_{10}O_5$  besitzt, eine in Wasser quellbare Gummiart, Zucker, das mit Chlorophyll

1) Die im Handel häufig vorkommende Form *Cetr. isl. var. crispa* Ach. ist stets unfruchtbar.

2) Berg, Zur Kenntniss der *Cetraria islandica*. Dissertation. Dorpat 1872.

wohl identische Thallochlor, ein verseifbares Fett, in welchem eine eigenthümliche Fettsäure, die Lichenstearinsäure<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{24}O_3$ , nach Flückiger  $C_{14}H_{34}O_3$ , entdeckt wurde, die in Wasser schwer lösliche, den bitteren Geschmack der Flechte bedingende Cetrarsäure<sup>2)</sup> (Cetrarin,  $C_{15}H_{16}O_8$ ) und Fumarsäure<sup>3)</sup>.

Die Menge des hygroskopischen Wassers beträgt 11, die Asche 1,5 bis 3 Proc.

### Renthierflechte.

Die Renthierflechte, *Cladonia rangiferina* Hoffm. (= *Cenomyce rangiferina* Ach., *Lichen rangiferinus* L.). Auf der Erde zwischen Moosen in Heiden, von der Ebene bis ins Hochgebirge in Deutschland gemein. Im hohen Norden bildet diese kosmopolitische Flechte die Hauptmasse der Vegetation. Die Podetien sind 2,5—16 cm hoch, weisslichgrau oder bräunlich, die unfruchtbaren Endäste sind übergebogen, oft schwärzlich, die fruchtbaren aufrecht. Die Apothecien sind klein, knopfig, braun gefärbt.

Im hohen Norden, wo sie bis zum 80. Breitengrade und darüber hinaus vorkommt, ist diese Flechte oft das einzige Futter der Renthier. Seit den sechziger Jahren bereitet man in Skandinavien Alkohol daraus. Auch in Russland wurde diese Verwerthung der Renthierflechte aufgenommen.

Durch Kochen der Flechte mit verdünnter Säure ( $H_2SO_4$  oder HCl) wird eine gährungsfähige Flüssigkeit erhalten, welche nach Neutralisation der freien Säure mit Kreide oder kohlensaurem Natron zur Gährung gebracht wird. Der Weingeist wird durch Destillation gewonnen<sup>4)</sup>. Das Verfahren ist auf alle licheninreichen Flechten anwendbar. Im Jahre 1869 sollen bereits 1120 000 l Flechtenspiritus in Skandinavien dargestellt worden sein.

1) Knop und Schnedermann, Annalen der Chemie und Pharmacie. LV, p. 449 und 459.

2) Herberger, Ebenda. XXI, p. 137. — Knop und Schnedermann, l. c. LIV, p. 443; LV, p. 444.

3) Schödler, Ann. der Pharm. XVII, p. 87. — S. auch Rochleder, Chemie und Physiol. der Pflanzen. p. 96. — Husemann, Pflanzenstoffe. p. 128 und 318 f. — Fünfstück, l. c.

4) Sternberg, Journ. f. prakt. Chem. CVI, p. 416. Vgl. auch Chem. Centralbl. 1872. p. 545.

### Essbare Flechten.

Als Nahrungsmittel für den Menschen haben einige Flechten Bedeutung. Vor allem ist die von der Halbinsel Krim bis zu den Kirgisensteppen, in Kleinasien, Persien und Nordafrika verbreitete Mannaflechte, die *Lecanora esculenta* Eversm., und deren in Nordafrika, namentlich in Algier, verbreitete Varietät *L. esculenta* var. *Jussufii* Reichardt als die bekannteste Speiseflechte zu nennen. Unter günstigen Verhältnissen wächst sie überaus rasch und kann den Boden bis 45 cm hoch bedecken. In trockenem Zustande kann sie vom Winde in grosser Menge auf weite Entfernungen fortgeführt werden. So kommt der »Mannaregen« zu Stande. Sie besitzt keinen ausgeprägten Geschmack. Nach Goebel's Untersuchungen enthält sie an 23 Proc. Gallerte, 65,91 Proc. Kalkoxalat und 2,5 Proc. Inulin neben stickstoffhaltigen Substanzen. Die Tartaren sammeln diese Flechte zur Bereitung eines Brodes<sup>1)</sup>.

In den Gebirgen Japans, besonders üppig auf den Bergen Kiso, Nikko, Kumano u. s. w., durchaus an steilen, schwer ersteigbaren Wänden feuchter Granitfelsen, kommt die in Japan und China als Leckerbissen geltende *Gyrophora esculenta* Miyoshi<sup>2)</sup> in grossen Mengen vor. Sie ist wohlschmeckend und ihr Nährwerth beruht auf dem hohen Gehalte an Stärke und einem gallertigen Stoffe. Sie wirkt nicht purgirend, wie das bei den im subarktischen Nordamerika in Fällen der Noth von Menschen genossenen *Umbilicaria*-Arten, welche als »Tripe de Roche« bekannt sind, der Fall ist<sup>3)</sup>.

Die *Gyrophora esculenta*, von den Japanern »Iwatake« genannt, wird von den Bergbewohnern massenhaft gesammelt<sup>4)</sup>, dann getrocknet und schliesslich nach den Städten gesandt, wo sie, wie Miyoshi berichtet, jeder Gewürzkrämer verkauft. Auch nach dem Auslande wird diese Flechte exportirt. Der Thallus der »Iwatake« ist einblättrig, kreisrund, 3—13 cm gross, der Rand zackig, lederartig, derb, dick, nach innen aufgebogen. Oberseits ist diese Flechte grün oder graubräunlich, unterseits schwarz gefärbt, die Oberseite glatt, oft durchlöchert, zuweilen papillös, die Unterseite kurz- und dichtfaserig.

1) Literatur: Kerner, Pflanzenleben. I, p. 518; II, p. 746. — Fünfstück, Lichenes. I. c. p. 47.

2) M. Miyoshi, Die essbare Flechte Japans, *Gyrophora esculenta* nov. spec. Botan. Centralbl. LVI (1893), p. 464 ff. — Matsumura et Miyoshi, Cryptog. Japonicae icon. illustr. Vol. I. Nr. 2 (1899), Taf. VI.

3) Fünfstück, I. c. p. 48. — Lindsay, A popul. hist. of brit. lichens. London 1856. p. 174 f.

4) Die Sammler heissen »Iwatake-tori«.

Die Befestigung am Substrat wird durch ein oder mehrere starke, schwarze Haftbündel bewirkt. Die Spermogonien sind punktförmig und von braunschwarzer Färbung, sie finden sich am Rande der Thallusoberseite zahlreich. Die Spermastien sind winzig, stabförmig und sitzen an den Spitzen oder Seiten von verzweigten, gegliederten Sterigmen, welche aus zahlreichen würfelförmigen Zellen bestehen. Die Marksicht färbt sich nach Behandlung mit Kalilauge und Calciumhypochlorid intensiv roth. Während spermogonientragende Exemplare häufig sind, kommen fertile sehr selten vor.

## Fünfzehnter Abschnitt.

### Gallen<sup>1)</sup>.

---

Gallen (Cecidien)<sup>2)</sup> sind bekanntlich krankhafte, an Blättern, Zweigen, Stämmen und anderen Pflanzentheilen zur Entwicklung gekommene Neubildungen, die eine specifische, von dem Organ, auf welchem sie entstehen, verschiedene Gestalt und Structur aufweisen. Verhältnissmässig oft stellen diese Auswüchse einen complicirt gebauten Körper dar.

Viele Gallen zeichnen sich durch einen grossen Gehalt an Gerbstoff aus. Manche derartige Gallen benutzt man seit langem in der Technik zum Gerben, Färben, zur Erzeugung von Tinte, in der Pharmacie zur Reindarstellung der Gallusgerbsäure (Galläpfelgerbsäure oder des Tannins) u. s. w.

#### I. Entstehung der Gallen.

Vorwiegend Thiere (Würmer und hauptsächlich Gliederfüssler), aber auch Pilze erzeugen Cecidien. Es wird demnach ein Unterschied zwischen Zoo- und Mykocecidien (Thier- und Pilzgallen) gemacht. Die technisch verwendeten Gallen<sup>3)</sup>, und nur auf diese wird hier Rücksicht genommen, werden ausschliesslich durch Thiere, und zwar durch Gallwespen (Cynipiden) oder durch Blattläuse (Aphiden) hervorgerufen. Die Entstehung

1) Neu bearbeitet von Dr. W. Figdor, Privatdocent der Anatomie und Physiologie der Pflanzen an der Wiener Universität.

2) Ueber die Literatur der Gallen im Allgemeinen s. hauptsächlich A. B. Frank, Die Krankheiten d. Pflanzen. III. Breslau 1896. — Sorauer, Handbuch d. Pflanzenkrankheiten. 2. Aufl. 1886. — K. Eckstein, Pflanzengallen und Gallenthiere. Zoologische Vorträge. Herausgegeben von W. Marshall. Leipzig 1891.

3) Vgl. J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1873. — C. Hartwich, Uebersicht der technisch und pharmaceutisch verwendeten Gallen. Archiv d. Pharmacie. CCXXI (1883). — Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1894. — v. Vogl, Commentar zur siebenten Ausgabe der österr. Pharmakopöe. II. Wien 1892.

der Auswüchse erfolgt in der Weise, dass die Weibchen der oben genannten Insecten mittelst ihres Legestachels die Pflanzentheile verletzen und in die Stichwunde ein Ei deponiren. Entweder wird durch eine seitens der Gallmutter zugleich mit dem Ei abgelegte Substanz<sup>1)</sup>, oder durch die Stoffwechselproducte der sich aus dem Ei entwickelnden Larve, welche die Eihaut durchdringen, ein mächtiger Reiz auf die verletzten Zellpartien ausgeübt. Letzterer Vorgang scheint sich gewöhnlich einzustellen. Welcher Art dieser Reiz ist, konnte thatsächlich noch nicht constatirt werden, wohl aber ist als wahrscheinlich anzunehmen, dass es nicht ein einfacher chemischer Reizvorgang ist, welcher zur Gallenbildung führt<sup>2)</sup>, sondern dass die Einwirkung lebender Substanz des Gallenerzeugers auf die lebende Substanz der Pflanze die Galle hervorbringt<sup>3)</sup>. Die Elemente des verwundeten Gewebes sind alsbald in rascher Vermehrung begriffen und eine Zellwucherung beginnt, welche so lange anwährt, bis der Larvenzustand des Insectes erreicht ist. Das von der Galle umschlossene Insect bohrt sich meist selbst ein Loch (Flugloch), durch das es entschlüpft, oder es besitzt die Galle, wie dies z. B. bei den Knoppfern der Fall ist, eine natürliche Oeffnung zum Austritte des Gallenerregers.

Die Verhältnisse der Gallenbildung gestalten sich sehr mannigfach. Bei den Aphiden haben wir es nämlich mit Thieren zu thun, welche in mehreren Generationen verschiedene Zellbildungen hervorrufen und häufig auch einen Wirthswechsel durchmachen. Was ferner die Cynipiden anbelangt, so lassen sich dieselben zwei grossen Gruppen unterordnen, deren eine alle Arten umfasst, die nur eine Generation aufweisen, während die Arten der anderen zwei Generationen durchlaufen. Die Gallwespen bleiben in beiden Generationen auf derselben Pflanze. Nur ein einziger Fall ist bisher bekannt geworden, in dem ein Wirthswechsel stattfindet<sup>4)</sup>. Ueberdies legen die genannten Insecten ihre Eier meist nur in bestimmte Organe oder Organtheile gewisser Gewächse ab. Es resultiren auf diese

1) Beyerinck, Beobachtungen über die ersten Entwicklungsphasen einiger Cynipidengallen. Amsterdam 1882. — Derselbe, Ueber das Cecidium von *Nematocaprea* auf *Salix amygdalina*. Bot. Zeitung. 46. Jahrg. (1888), p. 6.

2) Billroth, Ueber die Einwirkungen lebender Pflanzen- und Thierzellen auf einander. Sammlung medicinischer Schriften, herausgegeben von der Wiener klinischen Wochenschrift. Wien 1890. p. 38. — Ueber negative Versuche zur Hervorbringung eines Gallenreizes s. Küstenmacher, Beiträge zur Kenntniss der Gallenbildungen. Pringsheim's Jahrbücher f. wiss. Bot. XXVI (1894). Sep.-Abdr. p. 4 ff.

3) Wiesner, Die Elementarstructur u. s. w. Wien 1892. p. 404.

4) Es ist dies derjenige von *Cynips calicis* und *cerri* zwischen *Quercus pedunculata* und *Qu. cerris*. Beyerinck, Over de levensgeschiedenis van *Cynips calicis*, hare wisselgeneratie en de gallen daarvan. Verhdlg. d. kgl. Acad. d. Wissensch. Amsterdam 1896. II. Sectie, Theil IV, Nr. 2.

Art Gallen von spezifischer Form und innerer Organisation, welche für das den Auswuchs bedingende Insect charakteristisch sind. An gewissen mitteleuropäischen Eichen erscheinen jedoch auch sehr oft Gallen, deren Existenz nicht streng an eine Eichenart geknüpft ist<sup>1)</sup>.

Die Gallen entwickeln sich stets nur an solchen Geweben, welche sich noch in zellbildender Thätigkeit befinden, also vorherrschend an ganz jungen, in kräftiger Vegetation befindlichen Pflanzentheilen. So gehen derartige Bildungen, um nur einige Beispiele anzuführen, aus jungen Knospen, und zwar sowohl Axillar- wie auch Terminalknospen (*Cynips galleæ tinctoriæ*), selbst aus ganzen Blättern resp. Blättchen (*Pemphigus utricularius*) und jungen Früchten (*Cynips calicis*) hervor.

## II. Naturhistorische Charakteristik der Gallen.

Form<sup>2)</sup> und Grösse der Gallen sind wohl für einzelne Gallenarten innerhalb bestimmter Grenzen constant, aber bei verschiedenen Arten ausserordentlich verschieden. Runde, oft sehr genau kugelige, mehr oder weniger runzelige, höckerige Formen herrschen vor. Citronenförmig sind die Sodomsäpfel gestaltet, blasenförmig, meist in die Länge gezogen und höckerig, im übrigen äusserst unregelmässig gebaut die bis 10 cm langen chinesischen Gallen. Höchst wunderliche Gestalten zeigen ferner die Knopperrn.

Diejenige Partie der ausgewachsenen Galle, mit welcher sie der Wirthspflanze aufsitzt, wird als »Fuss« bezeichnet. Durch Veränderungen der Gewebe in der Nähe desselben wird eventuell ein Abfall der Gallen (u. a. bei den von *Cynips hungarica* erzeugten) bewirkt, oder es erfolgt keine Trennung von der Mutterpflanze, wie dies z. B. bei der Galle von *Cynips Kollari*<sup>3)</sup> zu bemerken ist.

Alle Gallen sind hohl. Im Innern derselben treten entweder nur einzelne oder mehrere bis zahlreiche Hohlräume auf, welche den Insecten zum Wohnorte dienen. Sehr gross sind die der chinesischen Gallen. In der Regel sind die Hohlräume, selbst wenn sie einzeln auftreten, unbedeutend im Vergleiche zum Durchmesser der Gallen. Sind mehrere Höhlen zur Beherrschung der Insecten vorhanden, so sind diese stets regellos vertheilt.

1) G. Mayr, Die mitteleuropäischen Eichengallen in Wort und Bild. Wien 1870 und 1874. Dasselbst eine sehr eingehende, durch vorzüglich ausgeführte Figuren erläuterte Darlegung der makroskopischen Kennzeichen der eben genannten Gallen.

2) Bezüglich der äusseren Gestalt der Gallen überhaupt vgl. O. Appel, Ueber Zoo- und Phytomorphosen. Schriften d. phys.-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg (Preussen). 39. Jahrg. (1898), p. 86 ff.

3) G. Mayr, l. c. p. 46.

Die Zahl der Fluglöcher an den Gallen hängt von der Zahl der Insecten ab, welche in der Galle zur Entwicklung kommen. Nicht zu verwechseln mit den Fluglöchern sind Oeffnungen in der Gallenwandung, welche von Inquilinen (Einmiethern) herrühren. Manche Sorten käuflicher Gallen, nämlich solche, welche frühzeitig, noch vor dem Austritte des Insects gesammelt werden, sind undurchbohrt. Olivier<sup>1)</sup> wies zuerst darauf hin, dass solche werthvoller sind als durchbohrte.

Die Oberfläche der Gallen ist entweder glatt, manchmal auch gerieft, oder bietet eigenthümliche, oft höchst bezeichnende Gestaltungsverhältnisse dar. Die Gallen von *Cynips Kollari* sind glatt und kahl, höckerig und kahl die von *Cynips galle tinctoriae*, theilweise mit einer glänzenden Harzschicht bedeckt die der Sodomsäpfel. Höckerig und mit feinem Flaum versehen sind die chinesischen Gallen.

Die Farbe bietet wenig Merkmale zur Unterscheidung der Gallenarten dar, namentlich deshalb, weil nicht selten eine und dieselbe Gallenart in verschiedenen Färbungen auftritt, wie z. B. die von *Cynips galle tinctoriae* verursachten Gallen, deren Färbung von lichtgelb durch braun in ein schwärzliches Grün zieht. Indess benutzt man die Färbung der Sorten einer Gallenart manchmal als Kennzeichen ihrer Güte. Man hält beispielsweise die dunkeln Sorten der letztgenannten Gallen für preiswürdiger als die lichten.

Das Gefüge der Gallen ist entweder schwammig, holzig oder hornartig. An manchen Gallen ist das Gefüge im Innern ein anderes als in den unter der Oberhaut gelegenen Partien. Je dichter, hornartiger eine Gallensorte ist, als desto besser gilt sie. Thatsache ist, dass alle gerbstoffreichen Gallen ein dichtes Gefüge haben, schwer sind und im Wasser untersinken, dass hingegen alle schwammigen und stark holzigen Gallen arm an Gerbstoff sind.

In vielen Gallen findet sich ein gewöhnlich aus sehr dichtem Gewebe bestehender, im ausgebildeten Zustande hohler Körper vor, welcher das Insect unmittelbar umgiebt. Man bezeichnet denselben mit Beyerinck als Innengalle<sup>2)</sup>, im Gegensatze zu den ausserhalb dieser befindlichen Theilen, der sog. Aussengalle. Sehr schön differenzirte Innengallen treten beispielsweise in den Knoppem und in den grossen ungarischen Galläpfeln auf. Anderen Gallen, wie z. B. den deutschen, fehlt die Innengalle.

Die Ausbildungsweise der Gallen scheint zunächst von der histologischen Zusammensetzung jenes Pflanzentheiles, auf welchem die Auswüchse

1) G. A. Olivier, Voyage dans l'emp. ottoman. etc. Paris 1804—1808. p. 64 ff.

2) Manche Autoren verstehen unter Innengalle sehr häufig jene Partie einer Gallenbildung, welche von veränderten Knospenschuppen oder anderen metamorphosirten Pflanzentheilen umgeben ist.

zur Entwicklung gelangen, abhängig zu sein. Die Ursache der oft höchst merkwürdigen, unregelmässigen Zellformen dieser Gebilde liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der rapid erfolgenden Entwicklung<sup>1)</sup>.

An dem Aufbau der Gallen ist das Haut-, Grund- und Stranggewebe betheilig. Im Jugendzustande ist das Hautgewebe stets durch eine Epidermis vertreten, welche im Laufe der Entwicklung oftmals zerreisst und abgestossen wird. Dafür verdicken sich die Membranen der zunächst darunter liegenden Zellen, so dass eine Art Rinde zu Stande kommt. Wenn die Epidermis erhalten bleibt, so führt sie manchmal Trichome, hin und wieder auch Spaltöffnungen.

Das Grundgewebe ist parenchymatisch, seltener theilweise sklerenchymatisch ausgebildet und umgibt concentrisch die schon früher erwähnte Innengalle. In dieser Schicht erscheint der Gerbstoff hauptsächlich aufgespeichert; sie heisst daher auch »Gerbstoffschicht«. Lacaze-Duthiers<sup>2)</sup> gliedert dieselbe in drei Zonen, deren innerste dadurch charakterisirt ist, dass die Zellen in radialer Richtung gestreckt, prismatisch geformt erscheinen. Sehr oft geschieht es, dass entweder an der äusseren oder inneren Grenze der fraglichen Schicht die einzelnen Zellen zerreißen und die Innenzelle nun frei in der entstandenen Höhlung liegt.

Hauptsächlich in der Gerbstoffschicht, und zwar gänzlich regellos, besonders in der Nähe des Fusses, verlaufen die collateral gebauten Gefässbündel.

Falls eine Innengalle vorhanden ist, erscheint die Wandung häufig aus charakteristisch gestalteten Sklerenchymzellen zusammengesetzt, um das Insect während der Entwicklung zu schützen (Schutzschicht Frank's, couche protectrice Lacaze-Duthiers'). Innerhalb dieser Zellen liegt ein parenchymatisches Gewebe (Innen- oder Nährschicht, couche alimentaire Lacaze-Duthiers'), dessen einzelne Zellen mit verschiedenen Inhaltskörpern (Stärkekörnern, Oeltropfen, Proteinsubstanzen u. s. w.) vollgepfropft sind, die zur Ernährung der Insecten dienen, nachdem sie in gewissen Fällen eine chemische Umwandlung durchgemacht haben.

### III. Chemische Charakteristik der Gallen.

Die verschiedenen Gallenarten enthalten, wie schon erwähnt, Gerbstoffe in wechselnder Menge, ferner Wasser, Stickstoffverbindungen, Zucker, unverbrennliche Substanz u. s. w.

1) In eine Arbeit von Traill (Ueber das Wachsthum der Gallen. The Chemist and Druggist. Jahrg. 1894. p. 227) konnte ich nicht Einsicht nehmen.

2) Lacaze-Duthiers, Recherches pour servir à l'histoire des galls. Annales des sciences naturelles. III. Série. T. XIX (1853).

Unter der Bezeichnung Gerbstoffe<sup>1)</sup> wird heute eine Reihe im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Körper zusammengefasst. Diese Verbindungen sind dadurch charakterisirt, dass sie in Wasser löslich sind, einen zusammenziehenden Geschmack besitzen, mit Eisensalzen eine blaue oder grüne Färbung erzeugen, durch Leimlösungen gefällt werden, die Lösungen der edlen Metalle reduciren und Sauerstoff in Gegenwart von Alkali absorbiren, wobei sie sich bräunen. Häufig bilden sie mit thierischen Häuten (leimgebenden Geweben) unlösliche Verbindungen, welche der Fäulniss widerstehen, worauf die Erzeugung des Leders beruht.

Wagner<sup>2)</sup> theilt die Gerbstoffe in pathologische und physiologische ein. Unter den ersteren versteht er die Gerbstoffe der Gallen, unter letzteren die Gerbstoffe, welche in normalen Vegetationsorganen (z. B. Blättern) oder in normalen Geweben (Rinden u. s. w.) vorkommen. Die pathologischen Gerbstoffe sind häufig Glycoside, werden durch Leim gefällt, liefern bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure Gallussäure und bei trockener Destillation unter Abgabe von Kohlensäure Pyrogallol. Die physiologischen Gerbstoffe<sup>3)</sup> geben bei letzterem Prozesse Brenzcatechin.

Am reichsten an Gerbstoffen sind nach Ishikawa<sup>4)</sup> die chinesischen Gallen, deren Gerbstoffgehalt je nach dem Alter zwischen 58,82 Proc. und 77,38 Proc. schwankt.

Als typischer, genauer bekannter Gerbstoff der Gallen sei hier das Tannin eingehender beschrieben. Von Schiff<sup>5)</sup> wird das Tannin als Digallussäure angesehen, womit seine Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_9$  und sein leichter Zerfall zu Gallussäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge im Einklange steht:  $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2 C_7H_6O_5$ . Als weiteren Beweis für die Richtigkeit seiner Anschauung sieht Schiff die angebliche synthetische Bildung des Tannins durch Condensation von Gallussäure mittels Phosphoroxchlorid an. Indess bleibt es noch fraglich, ob die »synthetische Digallussäure« mit dem natürlichen Tannin identisch ist. Sie ist ihm allerdings sehr ähnlich. Keinesfalls ist das

1) Vgl. Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie. 3. Aufl. 1897. — H. Trimble, The tannins. Philadelphia 1894. — Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntniss der Pflanzenstoffe. II. Versuch einer Classification der sog. Gerbstoffe. Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. 39. Jahrg. (1898).

2) Wagner, Zeitschr. f. analyt. Chemie. V, p. 4.

3) Nach Watts (Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. X, p. 1764) werden pathologische Gerbstoffe durch Eisenchlorid gebläut, die physiologischen hingegen grün gefärbt. Vgl. Lidforss, Lunds Univ. Årssk. XXVIII (1892). Küstenmacher (l. c. p. 96) giebt an, dass ein specifischer Unterschied des Gerbstoffes der Gallen von dem der übrigen Pflanzentheile nicht vorhanden ist.

4) Ishikawa, Dingler's Polytechn. Journal. CCXL, p. 68.

5) Schiff, Annalen d. Chemie. CLXX, p. 439; CLXXV, p. 465.

Tannin als ein säureanhydridartiges Condensationsproduct der Gallussäure anzusehen, wie ja auch Schiff seine synthetische Digallussäure als ein Esteranhydrid der Gallussäure  $(OH)_3C_6H_2CO_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$  betrachtet. Das letzte Wort bezüglich der Constitution des Tannins wie auch der anderen Gerbstoffe ist noch nicht gesprochen.

Abgesehen von dem Alter der Gallen ist der Gerbstoffgehalt naturgemäss auch abhängig von deren Wassergehalte. Frische, in Scheiben geschnittene Galläpfel (bis zur Gewichtsconstanz bei  $100^\circ C.$  getrocknet) ergaben im Mittel einen solchen von 85,71 Proc.<sup>1)</sup> Für die Praxis ist es am vortheilhaftesten, wenn man den Gerbstoffgehalt auf das Gerbmateriale im lufttrockenen Zustande bezieht. Nach Schroeder<sup>2)</sup> kommt ein ungleicher Wassergehalt im Durchschnitt den verschiedenen Gerbmateriale zu, der von der Natur derselben abhängt. Auch ein Einfluss der Jahreszeit macht sich auf den Wechsel der Wassergehalte bemerkbar. Ueberall ist während der Frühlings- und Sommermonate der Wassergehalt der Gerbmateriale am kleinsten, während der Wintermonate hingegen am höchsten.

Der Stickstoffgehalt der Gallen ist nach übereinstimmenden Angaben<sup>3)</sup> gering. Dieses Ergebniss ist insofern interessant, als hierdurch der Beweis erbracht ist, dass die Wirthspflanze durch die Gallenbildung keinen Schaden, keine Entziehung von stickstoffhaltigen Nährstoffen, erleidet.

Die Zuckerarten kommen in wechselnder Quantität<sup>4)</sup>, und zwar in Abhängigkeit von der Reife der Gallen vor. Nach Koch's<sup>5)</sup> Untersuchung nimmt mit der Reife der Gallen der Zuckergehalt zu, während der Gerbstoffgehalt sich auf gleicher Höhe erhält. Derselbe Forscher bestimmte das Kohlehydrat als Dextrose, während man früher den in Galläpfeln vorhandenen Zucker für nicht krystallisationsfähig hielt.

Von anderen in den Gallen enthaltenen Begleitsubstanzen seien noch folgende hervorgehoben: Chlorophyll, Stärke, fette Oele, gummiartige Substanzen, Gallo-Cerin<sup>6)</sup>.

Der Aschegehalt der Gallen beträgt 1,3—2 Proc. In der Asche

1) F. Koch, Beiträge zur Kenntniss der mitteleuropäischen Galläpfel. Arch. v. d. Pharm. CCXXXIII (Berlin 1895).

2) Schroeder, Untersuchungen über den Wassergehalt der gebräuchlichsten Gerbmateriale. Dingler's Polytechn. Journal. CCXCII (1894), p. 284.

3) F. Koch, l. c. — M. E. Manceau, Sur le tannin de la Galle d'Alep et de la Galle de Chine. (Thèse.) Epernay 1896. Mit zahlreichen Literaturnachweisen.

4) Schroeder, Bartel, Schmitz-Dumont, Ueber Zuckerbestimmung u. die Zuckergehalte der Gerbmateriale u. s. w. Dingler's Polytechn. Journal. CCXCIII (1894), p. 229 ff.

5) F. Koch, l. c. p. 56.

6) F. Koch, l. c. p. 68 ff. — U. a. wurde auch Ellagsäure in den Galläpfeln als fertig gebildet vorkommend angeführt. Vgl. diesbezüglich p. 694 dieser Arbeit.

wurden nachgewiesen: Phosphorsäure, Schwefelsäure, Silicate, Kalium und Calcium. Magnesium konnte nicht aufgefunden werden.

#### IV. Uebersicht der wichtigsten technisch verwendeten Gallen.

Die wichtigsten im Handel vorkommenden Gallen sind:

Die kleinasiatischen Galläpfel, durch den Stich von *Cynips gallæ tinctoriae* Oliv. veranlasst.

Die Bassorahgallen (Sodomsäpfel), deren Herkunft noch controvers ist.

Die mitteleuropäischen Galläpfel<sup>1)</sup> (Istrianer, deutsche, ungarische u. s. w.). Zweifellos verschiedener Abstammung; sehr häufig aus den Gallen von *C. Kollarî* Hart. bestehend.

Die bekannten durch *C. calicis* Burgsdorff hervorgerufenen Knoppeln.

Die von verschiedenen *Pemphigus*-Arten auf *Pistacia Terebinthus* L., *P. vera* L. und anderen Species hervorgerufenen Gallen.

Die chinesischen und japanischen Gallen, auf einer in China und Japan einheimischen *Rhus*-Art durch eine Blattlaus veranlasst.

Die im nordafrikanischen und indischen Handel vorkommenden, auf mehreren *Tamarix*-Arten auftretenden Gallen.

#### A. Gallen, welche von *Quercus*-Arten abstammen.

##### a. Gallae Asiaticae.

##### 1) Aleppogallen.

(Gallae turcicae, G. levanticae, G. halepenses; asiatische (kleinasiatische), türkische, levantische, aleppische Gallen oder Galläpfel; Galle du Levant, Galle d'Alep, Noix de galle; Levant Galls, Aleppo Galls, Nutgalls.)

Die Gallen kommen an jungen, kräftig vegetirenden Zweigen der im Orient einen äusserst mannigfachen Formenkreis bildenden *Quercus lusitanica* Lam. vor, und zwar am häufigsten an der jetzt als *Q. lusitanica* ssp. *orientalis* α *infectoria* Alph. DC. bezeichneten Varietät. Diese wurde zuerst von Olivier<sup>2)</sup> in Kleinasien entdeckt und als *Quercus infectoria* Oliv. beschrieben.

<sup>1)</sup> Wiesner (Rohstoffe. 4. Aufl. p. 798) hat mehrere im Handel nicht vorkommende mitteleuropäische Eichengallen auf Gerbstoff geprüft und gefunden, dass einige Arten existiren, welche nur kleine Gerbstoffmengen führen. Hierher gehören: die Gallen von *Cynips Malpighii* Fab., von *C. (Biorhiza) renum* Htg., von *C. macroptera* Koll. u. m. a. Unter den gewöhnlich nicht gesammelten Eichengallen sind hingegen reich an Gerbstoff: die Gallen von *C. radiceis* Fab., *C. scutellaris* Oliv., *C. terminalis* Fab., *C. conifera* Koll., *C. (Andricus) multiplicatus* Gir. u. v. a.

<sup>2)</sup> G. A. Olivier, l. c.

Diese Eiche wird höchstens 2 m hoch, besitzt ein knorriges Aussehen und wirft alljährlich die Blätter ab. Sie ist im östlichen Mittelerrangebiete durch Kleinasien, Mesopotamien, Syrien bis Persien verbreitet.

Nach Mayr<sup>1)</sup> finden sich diese Galläpfel auch in Mitteleuropa an buschartigen Exemplaren von *Quercus sessiliflora* Sm. und *Q. pubescens* Willd. Am Ende des vorigen Jahrhunderts betrachtete man sie als Auswüchse, entstanden an *Q. cerris* L. und *Q. Aegilops* L.<sup>2)</sup>

Der Erreger der Galle ist eine Cynipide: *Cynips galle tinctoriae* Oliv. (*Cynips Quercus infectoriae* Nees, *Diplolepis galle tinctoriae* Latreille). Das Weibchen des Insects (männliche Individuen wurden bisher überhaupt nicht beobachtet)<sup>3)</sup> legt in die Cambiumschicht der jungen, unbelaubten Eichentriebe ein Ei ab. Die Larve durchbricht sehr bald die Eihaut und schickt sich nach Verlauf eines halben Jahres zum Ausschlüpfen an. Mit ihren starken Fresswerkzeugen bohrt sie sich durch die entstandene Galle einen geraden, cylindrisch geformten Canal, der ein ungefähr 3 mm weites Flugloch besitzt. Sehr häufig geht das Insect im Innern der Galle zu Grunde, wovon die Ursache oft auch in äusseren Umständen liegen mag.

Die besseren Galläpfelsorten werden in dem Paschalik von Aleppo, und zwar nördlich von Aleppo in der Gegend von Killis, Aintab und Marasch gesammelt. Die Ernte findet im August und September statt. Frisch abgenommen erscheinen die Gallen grün (durch Chlorophyll bedingt) und zart; erst durch Liegenlassen an der Luft an schattigen Orten werden sie dunkel und fester. Später geerntete sind weiss, die bis zum Winter auf den Bäumen sitzenden braunröthlich. Diese bilden mindere Qualitäten. Auch aus Kurdistan, wo Galläpfel in den Bergen von Mossul am Tigris, Rovandiz, Suleimanie und bei Zacho, ferner bei Mardin im Karadscha-Dagh und bei Diarbekir am Tigris häufig auftreten, kommt die Waare nach Aleppo, dem wichtigsten Stapelplatz für diesen Artikel. Von hier aus wird sie nach Alexandrette gebracht und nach Europa verschifft<sup>4)</sup>.

Die im östlichen Gebiete gesammelten Producte gelangen gewöhnlich von Mossul auf dem Tigris über Bagdad nach Abuschir (Bassorah) und weiter nach Bombay, wo sie als indische oder Bombaygallen verkauft werden. Besonders China importirt diese in grosser Menge.

1) Mayr, l. c. p. 45.

2) Böhmer, Techn. Geschichte der Pflanzen. Leipzig 1794.

3) Die Vermehrung der Gallwespe erfolgt durch Parthenogenese. Bei anderen Arten findet nach Adler (Deutsche entomolog. Zeitschr. XXI) ein Generationswechsel statt.

4) Vgl. J. Zwiedinek v. Südenhorst, Syrien und seine Bedeutung für den Welthandel. Wien 1873. p. 44 ff.

Von kleinasiatischen Städten exportirt hauptsächlich Smyrna Galläpfel, welche aus der Umgebung von Kara Hissar stammen. Aus dem Rohstoffe werden die kleinsten herausgelesen und kommen als Sorian-Galläpfel von Triest aus auf den Markt. Als beste Sorte gilt die mit dem Namen »Jerli« belegte. Es sind dies kleine, undurchbohrte Gallen.

Die kleinasiatischen Galläpfel besitzen eine kugelige oder birnförmige Gestalt; gegen die Ursprungsstelle am Zweige zu verschmälern sie sich, so dass ein kurzer Stiel gebildet wird. Die Oberfläche der dem Stiele abgewendeten Hälfte ist unregelmässig mit zerstreuten kegelförmigen Höckern oder leistenartigen Erhebungen besetzt, während die der unteren häufiger glatt und etwas glänzend erscheint. Ebenda oder im grössten Querschnitte befindet sich das Flugloch. Zu innerst der Galle liegt die schon erwähnte 5—7 mm weite, rundliche »Innengalle«, die mit einer harten, glatten, braunen Schale versehen ist. Durch Einschrumpfung des Gewebes um diese herum entsteht nicht selten theilweise ein Hohlraum. Wenn die Larve sich gar nicht entwickelt hat, so ist die Innengalle mit einem Nährgewebe erfüllt; von diesem sind nur pulverige Partikelchen zu bemerken, falls das Insect ausgeschlüpft oder knapp vor völliger Ausbildung zu Grunde gegangen ist.

Nach der Gegend, aus welcher die Gallen stammen, nach der Zeit des Einsammelns (vor oder nach dem Auskriechen der Gallwespe), nach der Grösse und Farbe der einzelnen Exemplare unterscheidet man hauptsächlich folgende Arten:

1) Aleppische mit einem Durchmesser von ca. 2,5 cm; von dunkelgrüner bis schwärzlicher Farbe<sup>1)</sup>.

2) Mossulische, an Güte den aleppischen wenig nachstehend, etwas heller gefärbt; die Oberfläche sieht bestäubt aus.

3) Smyrnaer (Galle de Smyrna, Galle d'Asie mineure) mit einem Durchmesser von 3—5 cm, meist gelblich gefärbt (erst nach dem Auskriechen des Insects gesammelt)<sup>2)</sup>.

Grüne (schwarze) und weisse Gallen kommen im Handel auch gemischt vor. Die dunkeln sinken im Wasser unter, die hellen schwimmen, gleichgültig ob sie durchbohrt sind oder nicht. Bezüglich der Härte ist zu erwähnen, dass die Gallen unter dem Hammer in scharfkantige Stücke zerspringen. Die frische Bruchfläche ist lichtgelblich bis hellbräunlich, wachsartig glänzend, homogen, nach innen zu locker körnig oder strahlig krystallinisch, manchmal auch ganz zerklüftet.

<sup>1)</sup> Cyprische Galläpfel von ungleicher Güte, nicht so gerbsäurereich wie die aleppischen, werden zuweilen für diese verkauft.

<sup>2)</sup> Die tripolitanischen Gallen sind denselben nahestehend. Vgl. Hartwich, l. c. p. 825.

Die Hauptmasse dieser Galläpfel wird von einem parenchymatischen, gewöhnlich Intercellularen zwischen sich lassenden Grundgewebe gebildet, dessen Membranen einfach (rundlich bis spaltenförmig) getüpfelt sind. Gegen die Peripherie zu werden die einzelnen, Chlorophyll- und Stärkekörner führenden Zellen allmählich kleiner und erscheinen im Sinne der Oberfläche tangential gestreckt. Zugleich verdicken sich auch die oftmals verholzten Zellwandungen. An ausgewachsenen Galläpfeln ist eine Oberhaut nicht vorhanden; aller Wahrscheinlichkeit nach hört sie frühzeitig im Laufe der Entwicklung auf zu wachsen, zerreißt und fällt ab, wie dieser Vorgang bei der Kollarigalle von Beyerinck beschrieben wurde. Nur an den Spitzen der höcker- und leistenförmigen Erhebungen treten wenige dünnwandige, eingeschrumpfte Schichten von Peridermzellen auf, über deren Herkunft nichts bekannt ist.

Die die Innengalle umgebende Partie unterscheidet sich von dem übrigen Grundgewebe nur durch die Streckung der Zellen in mehr oder weniger radialer Richtung. Die Membranen sind dünnwandig und gewellt und erscheinen daher von der Fläche gesehen gestreift. In dieser Zone tritt die Gerbsäure am reichlichsten (nach aussen zu immer weniger) in grossen scharfkantigen, glashellen Klumpen auf. Einzelne Zellen, oft reihenförmig angeordnet, führen auch Stärke und Krystalle von oxalsaurem Kalk in Form von Scheinocästern, Combinationen dieser mit dem Prisma oder auch Zwillingsgestalten<sup>1)</sup>.

Die Gefässbündel bestehen aus zarten, dunkelbraun gefärbten Spiralgefässen und Cambiformzellen; sie treten vom Stiele aus in den Körper der Galle ein und gehen durch das Parenchym in zahlreichen feinen Strängen bis nahe an die Oberfläche. Regelmässigkeiten bezüglich des Verlaufes sind nicht zu bemerken.

Die Schale der Innengalle setzt sich aus typischen gelblichen, oft mit Oxalatkrystallen gefüllten Sklerenchymzellen zusammen. Innerhalb dieser liegt das Nährgewebe, ein Parenchym, welches grosse rundliche Stärkekörner mit oft kreuz- oder sternförmig aufgerissenem Kerne führt. Die Stärke wird nicht direct von der Larve verzehrt, sondern erleidet zuvor eine Umwandlung in Oel. Zugleich treten Proteinkörper ziemlich reichlich auf. Nebenher<sup>2)</sup> sind noch zu beobachten: 1) Gerbstoffkugeln, die nach Behandlung mit starker Kalilauge eine feine Membran aufweisen, und 2) Ligninkörper, in Folge ihrer Reactionen so genannt. Sie bilden farblose und gelbliche Klumpen, die sich, wenn sie grössere Massen bilden, aus mehreren Stücken (Fig. 139) zusammensetzen.

1) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. I. Wien und Leipzig 1889. p. 104.

2) C. Hartwich, Ueber Gerbstoffkugeln und Ligninkörper in der Nahrungsschicht der Infectoriagallen. Ber. d. Deutsch. bot. Gesellsch. III (1885), p. 146 ff.

Die kleinasiatischen Galläpfel sind unter den westasiatischen und europäischen Sorten die an Galläpfelgerbsäure reichsten. Der Gerbstoffgehalt steigt bei ihnen nach neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> bis auf 58 Proc. und darüber. Das Tannin sowie die Gallussäure sind in freiem Zustande in den Gallen nicht enthalten; ersteres kommt in Verbindung mit einer pectinartigen Substanz vor. Glucose ist nur in unbedeutender Menge nachzuweisen, ebenso Ellagsäure, Chlorophyll, flüchtiges Oel, Gummi, Stärke u. s. w. Die Zusammensetzung der Gallen, in Procenten ausgedrückt, ist folgende:



Fig. 139. Vergr. 300. Ligninkörper aus der Nahrungsschicht der Infectoriagalle.

Wassergehalt . . . . .	42,05
Holzstoffartige Substanzen <sup>2)</sup> . . . . .	19,20
Tannin . . . . .	58,52
Nicht Tannin (anderweitige Bestandtheile)	40,24

Der Aschegehalt beträgt ungefähr 4,5 Proc. Die Mineralbestandtheile kommen in Form folgender Salze vor: schwefelsaures Kalium, Chlorkalium, gallussaures Kalium und Calcium, oxal- und phosphorsaures Calcium.

## 2) Bassorahgallen (Sodomsäpfel).

Die Frage nach der Herkunft dieser Knospengalle ist controvers. Wiesner<sup>3)</sup> zieht als Mutterpflanze *Quercus tauricola* Kotschy (*Qu. lusitanica* Lam.) an, während Möller<sup>4)</sup> geneigt ist, sie von *Quercus tinctoria* (Bartr. Trav.) herzuleiten. Der Erreger der Galle heisst *Cynips insana* Westw.

Die Sodomsäpfel werden an den Küsten des Marmarameeres, der Dardanellen, in der Gegend nördlich von Smyrna und in einzelnen Theilen von Persien in unvollkommen entwickeltem Zustande eingesammelt und kommen grob gestossen in den Verkehr. Die Waare heisst Rove<sup>5)</sup>. Häufig ist sie durch Fragmente von Blättern und Zweigen verunreinigt.

Die Galle bildet eine fast regelmässige Kugel mit einem Durchmesser von ca. 38—42 mm. Nach unten zu verschmälert sie sich in einen kurzen breiten Stiel, während sie am oberen Pol einen stumpfen Höcker trägt. Etwa in der Mitte der oberen Calotte sind ungefähr im Kreise

1) Manceau, l. c. p. 59 ff. Frühere Analysen sind ebenda angeführt.

2) Ligneux (der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand).

3) Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 796.

4) J. Möller, Ueber das Gerbmateriale Rove. Dingler's Polytechn. Journal. CCXXXIX (1884), p. 452 ff. — Vgl. auch Hartwich, Uebersicht u. s. w. p. 828 ff.

5) Nach Eitner [Der Gerber. IV (1878), p. 44] dürfte der Name Rove von der italienischen Bezeichnung der Steineiche, »Rövera«, genommen sein.

angeordnet 6—8 linsengrosse seichte Vertiefungen, aus deren Centren sich je ein kurzer, kegelförmiger Höcker erhebt (Fig. 140 A). Oefters kommen unter den Bassorahgallen auch solche vor, die an der oben bezeichneten Stelle einen zweifachen, annähernd unter einander parallel laufenden Spitzenkranz tragen, welcher direct von der Oberfläche der Galle aus entspringt<sup>1)</sup> (Fig. 140 B).

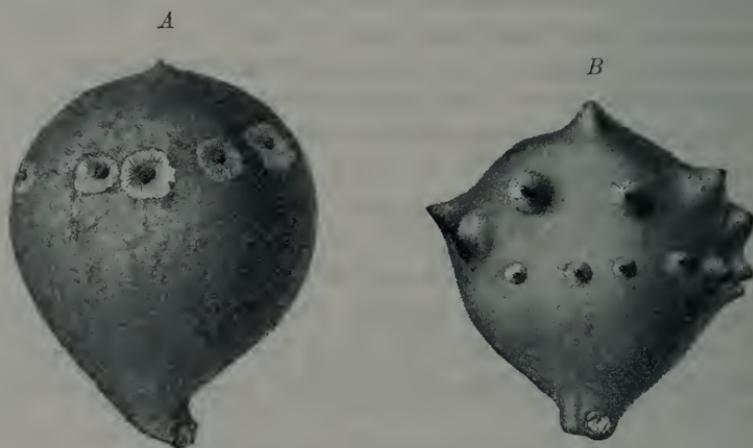


Fig. 140. Natürliche Grösse. Bassorahgallen (Sodomsäpfel).

Die Aussenfläche der Galle ist glatt, kaffeebraun und matt oder auch häufig röthlichbraun und glänzend. Längere Zeit auf den Bäumen verbleibend färben sich die Sodomsäpfel schwarz. Zugleich werden sie aussergewöhnlich leicht, es schwindet ihr Tanningehalt, so dass sie nach 2 Jahren als Gerbmateriale vollständig unbrauchbar sind<sup>2)</sup>.

An jeder Galle bemerkt man ein scharfrandiges, ungefähr 3 mm weites Flugloch.

Das innere Gewebe ist hellbraun gefärbt, schwammig, mit dem Fingernagel leicht eindrückbar, gegen die Mitte der Galle zu dichter als aussen und weist eine schwach strahlige Structur auf. Die Schale der Innengalle besteht aus nur wenigen Lagen sklerenchymatischer (verholzter) Zellen<sup>3)</sup>; dieselbe umschliesst eine ungefähr erbsengrosse Höhlung, in welcher sich eine Larve, seltener 2—3 entwickeln.

Der Sodomsäpfel besteht aus höchst unregelmässig gestalteten parenchymatischen Elementen, gewissen Steinzellen an Gestalt überaus ähnelnd. Mit einem grossen Theile ihrer Wandungen umschliessen

1) J. Möller, l. c. p. 154 Anm.

2) J. M. Stoeckel, Ueber Rove. Der Gerber. IX (1883), p. 174.

3) Im Gegensatz zu Hartwich, Archiv d. Pharm. CCXXI, p. 830.

sie Intercellularen (Fig. 141). Die Membranen sind ziemlich dick, verschieden stark verholzt und mit einfachen Tüpfeln versehen, die gegen die Schliesshaut oft konisch zulaufen. Der Zellinhalt wird durch Wasser trübe, feinkörnig und durch Eisensalze gebläut. Stärkekörner beobachtete ich nicht. Sowohl gegen die Innengalle wie auch nach aussen hin nehmen die Zellen allmählich an Grösse ab und regelmässigeren Formen an. Die Gefässbündel verlaufen überall ohne Gesetzmässigkeiten. Die Aussenseite der Galle ist mit einer formlosen, glashellen Schicht von Harz bedeckt, welche beim Schneiden in muschelige Fragmente zerbricht. In dieser

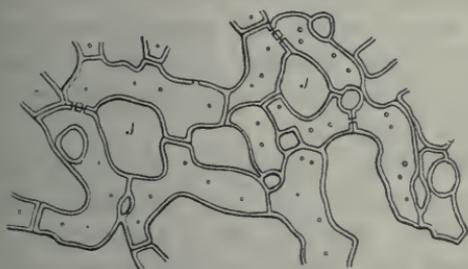


Fig. 141. Vergr. 250. Parenchymzellen der Bassorahgalle.  
J J Intercellularen.

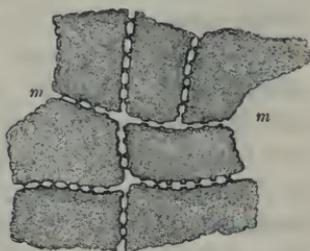


Fig. 142. Vergr. 300. Oberflächenansicht des der Harzschicht zunächst liegenden Gewebes der Bassorahgalle. m m Membranen mit einfachen Tüpfeln.

Masse erscheinen zahlreiche kleine Zellen unregelmässig eingebettet, welche mit einem braunrothen, homogen erscheinenden Inhaltsstoffe<sup>1)</sup> erfüllt sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach erstreckt sich die Umwandlung der Membranen in einen harzartigen Körper nicht allein auf die Epidermis, sondern auch auf die zunächst darunter befindlichen Zellschichten (Fig. 142). Das Harz wird durch Alkalien zu trüben Tropfen verseift; es löst sich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Xylol.

In Oesterreich kam die Rove um das Jahr 1878 in den Handel. Sie bildet eines der gehaltreichsten Gerbmaterien. W. Eitner bestimmte aus einer Reihe von Analysen den Gerbstoffgehalt<sup>2)</sup>. Als Mittelwerth giebt er 27 Proc. an, Kathreiner 24,7 Proc. Nach Eitner enthält das Pulver aus zerkleinerten inneren Partien der Galle über 30 Proc. Gerbstoff, das der äusseren nebst Schale nur 20 Proc. Die erste genauere Analyse der Bassorahgallen stammt von Bley (1853)<sup>3)</sup>.

1) Der Reaction nach Gerbstoff.

2) W. Eitner, l. c. p. 45, 52; VI (1880), p. 65; VII (1884), p. 15. — Möller, l. c. p. 156.

3) Manceau, l. c. p. 62.

## b. Gallae Europaeae.

## 1) Moreagallen.

Nach v. Vogl<sup>1)</sup> stammen diese glänzend braunen oder graubraun gefleckten Gallen angeblich von *Quercus Cerris* ab. Als selbständige Sorte sind sie gerade so wie die griechischen und Marmoriner Gallen<sup>2)</sup> für den Handel kaum von Bedeutung. Hauptsächlich dienen sie zur Verfälschung der aus Aleppo kommenden Waare. Die Gallen sind klein, höchstens 12 mm lang, kreisel- oder urnenförmig gestaltet, nach unten in einen kurzen Stiel verschmälert. Der obere Rand ist mit einem Kranze mehr oder minder spitzer Höcker versehen, welche seitlich mit einander verbunden sind. Guibourt<sup>3)</sup> nennt die Galle dem Aussehen nach sehr treffend »petite Galle couronnée (d'Alep)«. Der Scheitel ist abgeplattet, das Flugloch ausnehmend gross und seitlich gelegert.

Bezüglich des mikroskopischen Baues möchte ich nur erwähnen, dass die Sklerenchymschicht der Innengalle aus zwei verschiedenartig gestalteten Elementen zusammengesetzt erscheint, deren Längsachsen in radialer Richtung zur Galle gestreckt sind. Man beobachtet erstens lange, dickwandige, mit Porenkanälen versehene Zellen mit spaltenförmigem Lumen, welches sich manchmal gegen das eine Ende hin sackartig erweitert, und zweitens einfach getüpfelte, mit schwächeren Membranen ausgestattete Zellen. Diese sind fadenförmig hinter einander angeordnet und führen grosse Krystalle von oxalsaurem Kalk.

Nach Abl<sup>4)</sup> enthalten die Moreagallen 29—30 Proc. Gerbstoff.

## 2) Istrianer Gallen.

Diese Galle, auf der immergrünen Eichenart *Quercus Ilex* L. vorkommend, wird in Istrien und in der Umgebung von Görz eingesammelt. Sie ist rundlich, klein (der Durchmesser beträgt höchstens 15 mm) und verschmälert sich gegen den Fuss in einen kurzen, dicken Stiel. Die mattrothe oder gelblichbraune Oberfläche erscheint durch Wasserverlust grobrunzellig; nur auf der oberen Hälfte tritt manchmal eine schwache Leistenbildung auf. Das Flugloch ist verhältnissmässig gross.

Dicht unterhalb der Oberfläche liegt eine Schicht von stark verdickten, mit Porenkanälen versehenen Zellen, während nach innen zu die Elemente (Gerbstoff und kleine Stärkekörner führend) dünnwandig werden und einfach getüpfelt sind.

1) v. Vogl, Commentar. p. 396.

2) Vgl. Hartwich, Uebersicht u. s. w. p. 828.

3) Guibourt, Histoire des drogues. II.

4) Abl, Ueber die Familie der Gallwespen u. s. w. Wittstein's Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie. VI (1857).

Die harte Schale der Innengalle besteht im Gegensatze zu Hartwich<sup>1)</sup> nur aus den bei der Moreagalle beschriebenen dickwandigen, radial gestreckten Elementen. Oxalatkristalle führende Zellen beobachtete ich nicht. Nach Hartwich kommen diese Gallen mit kleinen Stücken der Kollarigallen vermengt vor, nach Mayr ferner mit den kleinen ungarischen Gallen. v. Vogl giebt an, dass die sog. Abbruzzo- oder Italienischen Gallen<sup>2)</sup> mit den Istrianern übereinstimmen.

Die Istrianer Gallen enthalten nach Tod<sup>3)</sup> bis 41 Proc. Gerbstoff.

### 3) Kleine ungarische Gallen.

Sie verdanken ihre Entstehung dem Stiche der *Cynips lignicola* Hart. in die Axillar-, seltener Terminalknospen der *Quercus sessiliflora* und *Q. pedunculata*. Die Gallen (welche im reifen Zustande nicht von den Bäumen abfallen) werden hauptsächlich im Néograder, Pester und Komorner Comitat eingesammelt<sup>4)</sup>.

Die Gestalt der Galläpfel ist kugelig, der Durchmesser beträgt selten mehr als 1 cm, doch findet man auch nur halb so grosse Gebilde. Die Farbe der Oberfläche ist rostroth, braungelb oder schwärzlich rothbraun mit einem Ueberzug von weisslichen Schilfern, der oft stellenweise fehlt.

Im Jugendzustande liegt unterhalb der Epidermis eine Schicht dünnwandiger Zellen, auf welche gegen innen zu dickwandige Elemente folgen. Gewöhnlich werden die ausserhalb dieser liegenden Zellschichten abgeworfen. Die Hauptmasse der Galläpfel besteht aus rostroth gefärbten, parenchymatischen, einfach getüpfelten Zellen, zwischen welchen Inter-cellularen auftreten. Gegen die gelblichweisse Innengalle zu streckt sich dieses Gewebe stark in tangentialer Richtung.

Die Schale der Innengalle besteht aus stark verdickten, sklerenchymatischen Zellen. Das enge Lumen derselben ist hauptsächlich gegen den Mittelpunkt der Galle zu gelagert.

### 4) Deutsche (mittelenropäische, österreichische, böhmische) Gallen.

Diese Gallen stellen entwicklungsgeschichtlich durch *Cynips Kollar* Hart. deformirte Knospen von *Q. sessiliflora*, *pubescens* (nach Mayr), *cerris*, *rubra* und *fastigiata* (nach Lacaze-Duthiers) dar.

1) Hartwich, Uebersicht u. s. w. l. c. p. 334 ff.

2) Bezüglich der Italienischen Gallen vgl. C. B. Massalongo, Le galle nella flora italiana. Memorie dell' accademia d' agricoltura, arti e commercio di Verona. Vol. LXIX della Serie III. Fasc. I. Verona 1893. Dasselbst ein ausführliches Verzeichniss der Gallenliteratur überhaupt.

3) W. Tod, Archiv d. Pharm. LXXXIV, p. 9 ff.

4) Abl, l. c.

Die Galle ist ziemlich genau kugelig, aussen hellbraun, innen lichtbräunlich, misst 1—2,5 cm im Diameter und besitzt ein schwammiges Gefüge, so dass sie sich leicht durchschneiden lässt. Die Oberfläche dieses Auswuchses ist kahl, meist glatt und nur hin und wieder mit kurzen zickzack- oder astförmigen Furchen und kleinen Gruben versehen oder auch, ähnlich wie beim kleinasiatischen Gallapfel, mit Höckern ausgestattet. Ausser dem 1—2 mm weiten Flugloche sind häufig mehrere kleinere Ausgangsöffnungen, von Inquilinen herrührend, zu beobachten. Quer durchschnitten lässt die Galle in den äusseren Partien ein homogenes, in den inneren ein radialfaseriges Gefüge erkennen. Die faserige Partie schliesst nach innen zu mit einer elliptischen, dünnen, harten Schicht ab. Eine gesonderte Innengalle ist aber an diesem

Auswuchs nicht anzutreffen. Die Längsachse des Hohlraumes misst etwa 7, die Querachse 5 mm.

Eine Epidermis ist an ausgewachsenen Gallen nicht vorhanden; sie wird im jugendlichen Zustande abgeworfen<sup>1)</sup>. Die Oberfläche bilden platte, polygonale, ungleich grosse und verschieden gestaltete Zellen, deren mittlere Länge etwa 31  $\mu$  beträgt. Darunter liegt ein aus nur wenig plattgedrückten, dicht an einander liegenden Zellen bestehendes

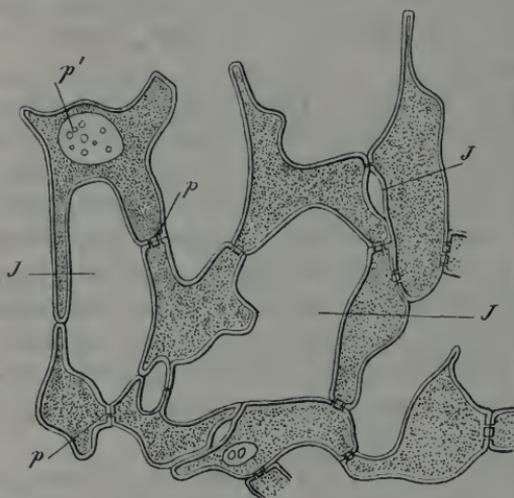


Fig. 143. Vergr. 300. Eine Partie aus dem Parenchym der Galle von *Cynips Kollari*. J J Intercellularräume. p p Täpfel der Zellwände von der Seite, p' von der Fläche gesehen. (Nach Wiesner.)

Gewebe. Die Elemente desselben werden im Mittel 90  $\mu$  lang. Nach innen zu erweitern sich diese Parenchymzellen immer mehr, nehmen höchst unregelmässige Formen an und lassen zwischen sich zahlreiche luftführende Intercellularräume frei. Die Parenchymzellen erreichen hier häufig einen Durchmesser von 270  $\mu$ . Die radialfaserige Schicht setzt sich aus in die Länge gestreckten Sklerenchymzellen zusammen. Diese Gewebsschicht endet nach innen zu in kurze, ebenfalls sehr dickwandige, mit rothbraunen, kugeligen Massen erfüllte Zellen. Im Nährgewebe finden

<sup>1)</sup> Beyerinck, l. c. p. 150.

sich die bei den Aleppogallen erwähnten gelb gefärbten Gerbstoffkugeln reichlich vor.

Die Zellen des parenchymatischen Grundgewebes sind einfach getüpfelt, enthalten reichlich eisenbläuenden Gerbstoff und etwas Stärke. Nahe der Oberfläche scheint kein anderer als eisengrünender Gerbstoff vorhanden zu sein. Die Gefässbündel sind ähnlich so wie die der kleinasiatischen Gallen gebaut und angeordnet.

Der Gerbstoffgehalt der mitteleuropäischen Gallen ist gering. Nach älteren Angaben beträgt derselbe ca. 7 Proc., nach denen Koch's<sup>1)</sup> 44 bis 47 Proc. Bezüglich der in den Galläpfeln vorkommenden Ellagsäure wurde seitens desselben Forschers der Nachweis erbracht, dass dieselbe nicht als solche auftritt, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach sich erst durch einen Gährungs- oder Spaltungsprocess bei Gegenwart von Wasser bildet. Die Gesamtasche dieser Gallen beträgt bei einem Wassergehalte von 85,74 Proc. 4,3839 Proc. Die Zusammensetzung der Asche, in Procenten ausgedrückt, ist folgende:

SiO <sub>2</sub>	47,79
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,38
CaO	5,47
SO <sub>3</sub>	24,82
K <sub>2</sub> O	15,65

### 5) Grosse ungarische Gallen.

Diese Gebilde sind auch unter dem Namen weisse Gallen, Landgallus bekannt. Es sind die grössten bis jetzt in Mitteleuropa beobachteten, durch die Gallwespe *Cynips hungarica* Hart. hervorgerufenen Galläpfel. Sie haben einen kugeligen Hauptmriß, einen Durchmesser von 1,5—3,5 cm; ihre kahle, matte oder etwas glänzende graubraune Oberfläche ist mit zahlreichen stumpfen bis spitzen und kantigen Erhabenheiten versehen. An manchen Gallen grenzen sich die Erhabenheiten polygonal ab, an anderen verlängern sich dieselben gegen die Basis zu rippenförmig. Das etwa 2 mm breite Flugloch kommt an verschiedenen Stellen der Oberfläche vor. — Im Querdurchschnitt erblickt man eine unregelmässig geformte Höhlung, in welcher sich, mit einem kurzen Stiele befestigt, die sehr regelmässig eirunde, etwa 7 mm lange Innengalle befindet. Das innere Gewebe der Galle ist leicht schneidbar, schwammig und tiefbraun gefärbt.

Die Oberhaut besteht aus kleinen, platten, polygonal begrenzten, etwas in die Länge gestreckten, meist 22—45  $\mu$  langen Zellen, zwischen welchen äusserst spärlich Spaltöffnungen auftreten. Haare fehlen dieser

1) Koch, l. c.

Oberhaut völlig. Einzelne Epidermiszellen führen einen blutrothen, anscheinend homogenen, festen Inhalt. — Das Parenchym besteht aus polyedrischen, jedoch sehr ungleich grossen und verschieden gestalteten Zellen, zwischen welchen hier und da kleine Intercellularräume auftreten. Die Zellmembranen sind ziemlich dünnwandig und einfach getüpfelt. Dicht unterhalb der Oberfläche sind einige Schichten dieses Gewebes in tangentialer Richtung gestreckt; zugleich erscheinen die Zellwandungen stark verdickt im Vergleiche zu den weiter im Innern der Galle liegenden und verholzt. — Das Gefässbündel bietet nichts Auffälliges dar. — Die dichte Wand der Innengalle besteht aus kleinen Sklerenchymzellen.

In der Oberhaut tritt eisengrünender, im Parenchym ein Gemenge von eisenbläuendem und eisengrünendem Gerbstoff auf. Hin und wieder beobachtet man Calciumoxalatkristalle. Stärke ist im Parenchym, und zwar in der Nähe des Gefässbündels, nur spärlich vorhanden.

Die Galle ist bis jetzt nur auf *Quercus pedunculata* Ehrh. beobachtet worden. Sie fällt im Herbst von den Zweigen ab.

#### 6) Knopperrn (Galles du gland).

Dieses allgemein gekannte Gerbmaterial besteht aus Gallen, welche sich auf *Quercus pedunculata* Ehrh., nach Schlechtendal auch auf *Quercus sessiflora* Sm. vorfinden und durch den Stich der *Cynips calicis* Burgsdorff hervorgerufen werden. Die Gallwespe schiebt das Ei zwischen den heranwachsenden Fruchtknoten und den Becher ein. Am Grunde des letzteren entwickelt sich die Galle. Dieselbe hat anfänglich

die Gestalt eines umgekehrten Kegels oder einer dicken Scheibe; allmählich wird sie runder, indem der Rand der Scheibe (resp. der Bodenfläche des Kegels) sich nach abwärts krümmt und den Becher mehr oder weniger umschliesst. Zugleich treten eine Menge von radial gestellten flügel förmigen Fortsätzen und seitlich zusammengedrückten, am Ende abgerundeten Kegelchen auf.

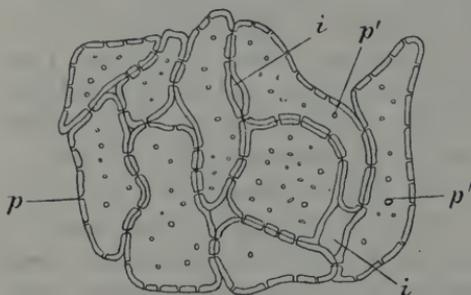


Fig. 141. Vergr. 250. Tangentialschnitt durch das lockere (äussere) Parenchym der Knopperrn. *p* *p'* Tüpfel der Zellwand. *i* *i* Intercellularräume. (Nach Wiesner.)

Im herangewachsenen Zustande ist die Knopper ungefähr 1,5—2,5 cm lang und gewöhnlich sowohl der Becher als die Eichel noch erkennbar. In jedem Auswuchse erscheinen zwei durch eine Querwand geschiedene

Kammern. In der unteren liegt lose die sehr regelmässige eiförmige Innengalle. Die Längsachse derselben misst ungefähr 6—7, die Querachse 4—5 mm. Die obere Kammer trägt ein natürliches Flugloch. Von dieser Stelle, der Spitze der Galle, gehen die oben erwähnten radial gestellten Kiele aus. Damit die Gallwespe ausfliegen kann, muss sie die Innengalle und die quere Scheidewand durchbrechen, was im Februar oder März geschieht<sup>1)</sup>.

Die äussere Partie der Knopperrwand besitzt eine lichtbräunliche Färbung und ein etwas lockereres Gefüge als die innere, tiefbraun bis schwärzlich gefärbte.

Die stets haar- und spaltöffnungslose Oberhaut besteht aus platten, höchst unregelmässigen, polygonal begrenzten, nicht selten gebogenen Zellen mit farblosen Wänden und braunem, körnigem Inhalt. — Die Parenchymzellen sind verschiedenartig gestaltet und anscheinend ganz gesetzlos angeordnet. Kleine Intercellularräume sind zahlreich vorhanden und liegen nicht nur an der Vereinigungsstelle von 3—4 Parenchymzellen, sondern hier und da auch zwischen zwei aneinanderstossenden Zellwänden. Die Zellwände sind reichlich mit groben Poren besetzt, in der Nähe der Gefässbündel oft verholzt. Die der Oberhaut zunächst liegenden Parenchymzellen sind beträchtlich kleiner als die tiefer unten gelegenen, sie besitzen dicke Membranen, welche die Ligninreaction geben. Gegen die Höhlung zu nehmen die Parenchymzellen an Grösse ab und strecken sich allmählich in tangentialer Richtung. Die Innengrenze der Wandung wird durch dünnwandige, zusammengepresste Schichten des Parenchyms gebildet. — Die Gefässbündel, kaum anders gebaut als die in den kleinasiatischen Galläpfeln vorkommenden, reichen bis in die Nähe der Oberhaut.

Die dünne Schale der Innengalle besteht aus kleinen typischen Sklerenchymzellen.

Sowohl in der Epidermis als im Parenchym tritt eisenbläuer Gerbstoff auf. Stärke und oxalsaurer Kalk sind in letzterem Gewebe nur in geringer Menge vorhanden.

Die Knopperr bilden für Oesterreich ein sehr wichtiges Gerbmittel; es wurde hier zuerst und seit Langem benutzt<sup>2)</sup>.

Die Gallen werden Anfangs September, und zwar zwischen dem Beginne des Abfallens und dem auf die Knopperrreife folgenden ersten Regen hauptsächlich in Ungarn, Slavonien und der Bukowina eingesammelt. Die wichtigsten Märkte finden zu Pest, Oedenburg, Fünfkirchen und Wien statt.

1) Die ersten genauen Beobachtungen über die Knopperr gab Burgsdorff in den Schriften der Berliner Gesellschaft naturforschender Freunde. IV. — Vgl. auch Mayr, l. c. p. 65.

2) Böhmer, l. c.

Es betrug die Einfuhr und Ausfuhr<sup>1)</sup> in den Jahren

	Einfuhr	Ausfuhr
1882:	3694	6853 t
1883:	8429	6521
1884:	6502	7948
1885:	6965	21497

W. Eitner<sup>2)</sup> bestimmte bei österreichischen Knoppfern verschiedener Provenienz den Gerbstoffgehalt, bezogen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 12 Proc. Als Maximum beobachtete er 35,02 Proc., als Minimum 23,94 Proc. Gerbstoff.

### B. Auf *Pistacia*-Arten vorkommende Gallen.

Verschiedene *Pistacia*-Arten (*P. Terebinthus* L., *P. atlantica* Desf., *P. Lentiscus* L., *P. mutica* Fisch. et Mey., *P. Khinjuk* Stokes, *P. vera* L.) liefern Gallen<sup>3)</sup>, welche durch Aphiden (*Pemphigus cornicularius*, *P. utricularius*, *P. semilunarius* und *Aploneura spec.*) hervorgerufen werden. Viele Fragen betreffs der Zusammengehörigkeit der Gallerreger zu den einzelnen Stammarten sind noch zu lösen.

Hier sollen nur die sog. Carobbe di Giudea und Gul-i-pista eingehender besprochen werden<sup>4)</sup>.

#### 1) Carobbe di Giudea (Judenschoten, Galle en corne).

Diese gerbstoffreichen Gallen sind entwicklungsgeschichtlich als metamorphosirte Blätter resp. Blättchen<sup>5)</sup> (foliola) der *Pistacia Terebinthus* L. anzusehen. Das Insect, welches diese Auswüchse hervorruft, heisst *Pemphigus cornicularius*. Die Gallen besitzen die Gestalt einer Hülse, sind oben zugespitzt, unten verschmälert, mehr oder weniger stark zusammengedrückt; ihre Aussenfläche ist der Länge nach gerippt, frisch grün und häufig mit röthlichem Anflug versehen, klebrig, von balsamischem Geruche; in getrocknetem Zustande hingegen hart und spröde, klaffend und schwärzlich gefärbt. Die Wand ist kaum mehr als 1 mm dick. Die Oberfläche der äusseren Seite bilden kleine, tafelförmige Epidermiszellen, zwischen

1) Die Nutzung der Knopper. Oesterr. Forstzeitung. 1887. — Vgl. ferner Hartwich, Ausfuhr von Gerbmaterialeien. Beihefte zum Tropenpflanzer. 1900. Heft 1.

2) W. Eitner, Die Knoppfern im Jahre 1884. Der Gerber. X (1884), p. 269.

3) Betreffs der Literatur vgl. Hartwich, l. c. p. 899.

4) Vgl. Wiesner, Die technisch verwendeten Pflanzenstoffe Indiens, in Fachmännische Berichte über die österr. Expedition nach Ostasien von K. v. Scherzer. Stuttgart 1872.

5) Courchet, Études sur le groupe des Aphides et en particulier sur les poucerons du Térébinthe et du Lentisque. Montpellier 1878. — Derselbe, Études sur les galles produites par les Aphidiens. Montpellier 1879.

welchen Harz secernirende Drüsen auftreten, während die innere Epidermis aus nur rundlich vorgewölbten Zellen besteht. Die Gallen bestehen aus einem Parenchym, dessen Zellen mit festem, eisenbläuendem Gerbstoff gefüllt sind, und zwei ziemlich nahe an einander stehenden concentrischen Gefässbündelkreisen, zwischen welchen eine dünne Schicht von Parenchymzellen liegt. An jedem Gefässbündel lässt sich ein Bast- und ein Holztheil unterscheiden. In ersterem treten Harzgänge auf; letzterer besteht aus strahlig angeordneten, dickwandigen Holzzellen und wenigen engen Spiralgefässen. In den Gefässbündeln des äusseren Kreises sind die Harzgänge nach aussen gewendet, die Gefässe nach innen, in denen des inneren Kreises ist das Lagerungsverhältniss umgekehrt.

Diese Gallen enthalten nach Le Danois 60 Proc. Gerbstoff, etwa 15 Proc. Gallussäure, 4 Proc. Harz und ätherisches Oel.

## 2) Gul-i-pista (echte Bokharagallen).

Dieses Gerbmateriale gelangt aus Persien in den indischen Handel und besteht aus den sich auf *Pistacia vera* L. ausbildenden Gallen. Im trockenen Zustande sind sie gelblich, mit einem röthlichen Anfluge, birnförmig, oben zugespitzt, 6—20 mm lang. Die hornige Wand erreicht eine Dicke von 0,6—1 mm und ist aussen und innen der Länge nach geadert.

Anatomisch unterscheidet sich diese Galle wenig von den oben besprochenen Carobben. Die Oberhaut und das unmittelbar darunter liegende Parenchym führen eisengrünenden, das übrige Grundgewebe eisenbläuenden Gerbstoff. Auch diese Gallen sind harzreich. Der Gerbstoffgehalt beträgt ungefähr 32 Proc.

## C. Gallen, welche auf Rhus-Arten entstehen.

### 1) Chinesische und japanische Galläpfel.

(*Gallae chinenses et japonicae*. Galle de Chine. Chinese galls.)

Dieser billige und ausserordentlich gerbstoffreiche Rohstoff bildet etwa seit der Mitte dieses Jahrhunderts einen wichtigen Gegenstand des europäischen Handels. Die früheste verlässliche Nachricht über diese merkwürdigen Gebilde gab Geoffroy im Jahre 1724. Als im Jahre 1846 die ersten Zufuhren dieses Gerbmateriale nach Europa gelangten, wurden diese Gallen von Guibourt<sup>1)</sup> genauer untersucht, und diesem Forscher ist auch die erste eingehendere Beschreibung derselben zu danken. Einen schätzenswerthen Beitrag zur Kenntniss der chinesischen Gallen hat Schlechtendal<sup>2)</sup> geliefert. Er war derjenige, welcher, gestützt auf

1) *Revue scientifique etc.* 1846. Hier auch Geoffroy's Angaben über diesen Gegenstand.

2) *Bot. Zeitung.* 1850. Nr. 4. Dasselbst auch der Hinweis, dass Oken die chinesischen Gallen bereits erwähnte.

Angaben in Kämpfer's *Amoenitates exoticæ*, vermuthete, dass diese Auswüchse auf einer Sumach-Art entstehen, und zwar stellte er die Hypothese auf, dass *Rhus chinensis* Mill. die Stammfianze der genannten Gallen sei. Die genauesten Untersuchungen über die Abstammung und sowohl über die makroskopischen als über die bis dahin fast ganz unberücksichtigt gebliebenen mikroskopischen Kennzeichen gab Schenk in der oben genannten Abhandlung.

Schenk hat zunächst den Beweis erbracht, dass die chinesischen Gallen in der That von einer *Rhus*-Art abstammen. Er leitete sie von *Rhus semialata* Murray ab. Diese Anacardiacee ist ein ansehnlicher Strauch oder bis 8 m hoher Baum, einheimisch im nördlichen und nordwestlichen Indien, wo er bis in die Vorberge des Himalaya ansteigt, ferner in China, Japan und auf Formosa. Die Form der Blätter ist sehr veränderlich. Schwach geflügelte Blattstiele besitzt die in China und Japan vorkommende Varietät *Rhus Roxburghii* DC., breit geflügelte hingegen die auf Japan beschränkte *Rhus Osbeckii* DC.<sup>1)</sup>

Die ostasiatischen Gallen werden an Blattstielen, Fiederblättchen oder Zweigspitzen der erwähnten Sumach-Varietäten (durch den Stich einer Blattlaus, *Schlechtendalia chinensis* Lichtenst.<sup>2)</sup> (*Aphis chinensis* J. Bell.), erzeugt. Möller<sup>3)</sup> vertritt die Ansicht, dass die in Frage stehenden Gallen durch verschiedene Blattläuse hervorgerufen werden.

Vom Juli an bis September erntet man die Gallen; diese stellen nicht einfach getrocknete Sammelproducte dar. In Japan übergiesst man nämlich das Gerbmateriale mit kochendem Wasser (in China wird es nur heissen Dämpfen ausgesetzt), um die eingeschlossenen Insecten zu tödten, und trocknet hierauf die Waare 3—4 Tage an der Sonne<sup>4)</sup>.

Die chinesischen Gallen sind hohle, verhältnissmässig leichte (bis 12 g schwere), höchstens 8 cm lange Blasen und äusserst unregelmässig gebaut, so dass eine zutreffende Beschreibung schwer gegeben werden kann. Im Allgemeinen sind sie länglich oder verkehrt eiförmig gestaltet, mit zahlreichen längeren oder kürzeren, hohlen, geraden oder gekrümmten Höckern oder Fortsätzen versehen. Viele dieser höchst wechselvoll aussehenden Gebilde erinnern in der Form lebhaft an die bekannte Wassernuss (*Trapa natans* L.).

Die Oberfläche dieser Gebilde ist häufig, besonders gegen die sich zuspitzende Basis, fein gestreift und mit einem dicken, kurzen, grauen

1) Vgl. Flückiger, l. c. p. 272.

2) Wegen des Gallenerregers vgl. insbesondere die bei Hartwich und Flückiger citirte Literatur.

3) Möller, Oesterr. Bericht über die Weltausstellung in Paris 1876. Gerb- und Farbmateriale. p. 45.

4) J. Ishikawa, Materials containing tannin used in Japan. Chemical news. 1880. p. 275.

Filz bedeckt<sup>1)</sup>. Falls dieser abgerieben ist, kommt die röthlichgelbe Farbe der Wand zum Durchbruche.

Die japanischen Gallen<sup>2)</sup> sind im Allgemeinen kleiner als die eben beschriebenen; sie werden durchschnittlich 4—6 cm lang und erreichen in ihren dicksten Theilen einen Umfang von 2—4 cm. Sie wiegen nur 4—5 g. Zahlreiche, meist stumpf geformte Höcker treten auf der Oberfläche auf, welche mit einem dichteren, heller gefärbten Filz versehen ist, als es bei den chinesischen Gallen der Fall ist. Nach Hartwich sind die japanischen Gallen als besondere Art zu streichen, aber als Handelssorte aufrecht zu halten.

Die Wandung der ostasiatischen Gallen ist meistens bis gegen 2 mm dick, sehr spröde, durchscheinend und hornig, der Bruch glänzend und glatt. Innerhalb der Höhlung findet man eine bedeutende Menge von Blattläusen und daneben flockige Knäuel von Fäden, wahrscheinlich Producte der Insecten.

Die Oberhaut dieser Gallen besteht aus kleinen, nahezu cubisch geformten Zellen. Viele dieser Elemente erweitern sich gegen den Grund zu sackartig und bilden nach aussen kurze, ein- bis zweizellige, mit geraden oder hakenförmig umgebogenen Spitzen versehene Haare, welche das sammtartige Aussehen der Gallen bedingen. Die Trichome färben sich, mit Kalilauge behandelt, intensiv goldgelb. Unter der Epidermis liegt ein zartes, tangential gestrecktes Parenchym, welches gegen die Mitte der Gallenwand allmählich an Grösse zunimmt, um dann gegen die Innenwand zu wieder kleiner zu werden. In dem Grundgewebe verlaufen zahlreiche Gefässbündel, welche aus zarten Spiralgefässen, Siebröhren und einem grossen Milchsaftschlauche bestehen. Auch sonst treten Milchsaft- und schizogene Gummiharzschläuche auf. Erstere sind mit einer farblosen, opaken, amorphen Substanz erfüllt. Die innere Grenzfläche des Gallenkörpers wird durch eine einschichtige Epidermis gebildet.

Betreffs des Gerbstoffgehaltes vergleiche das p. 679 Gesagte. Nach Manceau<sup>3)</sup> ist die Zusammensetzung der chinesischen Gallen, in Procenten ausgedrückt, folgende:

Wassergehalt . . . . .	12,22
Holzstoffsubstanz (Ligneux) . . . . .	22,20
Tannin . . . . .	57,47
Nicht Tannin (anderweitige Bestandtheile)	8,11

1) Hartwich beschreibt auch fast völlig kahle Gallen von birnförmiger Gestalt. Ueber chinesische Birngallen. Archiv d. Pharm. CCXIX (1884), p. 34.

2) C. Hartwich, Ueber die japanischen Gallen. Archiv d. Pharm. CCXXII (1884), p. 904 ff. — J. Rein, Japan nach Reisen u. Studien. II. Leipzig 1886. p. 212.

3) Manceau, l. c. p. 68.

U. a. enthalten diese Gallen kleine Mengen von Gallussäure, Fett und Harz. Sie liefern ca. 2 Proc. Asche.

## 2) Kakdásinghi<sup>1)</sup>.

Der in den Bazaren Bombays feilgebotene Gerbstoff besteht aus Gallen, welche auf den Blättern der in Indien vorkommenden *Rhus Kakrasinghee* Royle durch den Stich einer *Aphis*-Art hervorgerufen werden. Diese in Bezug auf Gerbstoffmenge vielleicht selbst gegen die chinesischen Gallen nicht viel zurückstehenden Auswüchse haben ein so charakteristisches Aussehen, dass sie nicht leicht mit anderen Rohstoffen verwechselt werden können. Aehnlich den chinesischen Gallen sind sie mit weiter Höhlung versehen. Sie sind entweder einfach oder 2—4 lappig. Jeder Lappen oder die einfache Galle ist stark plattgedrückt, meist langgestreckt und zugespitzt, etwa 4—3 cm lang, 4—4,5 cm breit und 4—6 mm dick, der Länge nach gerunzelt, kahl, aussen gelbgrün, stellenweise oft lebhaft grün, innen bräunlich. Die Wände dieser Gallen sind 4—1,4 mm dick, von hornartiger Consistenz; im Wasser erweichen sie und werden lederartig, wobei ihre Dicke sich verdoppelt bis verdreifacht und die Runzeln verschwinden. Fluglöcher kommen nur spärlich vor. Im Wasser sinken diese Gallen unter.

Die aus höchst unregelmässig geformten und verschiedenen grossen Zellen bestehende Oberhaut ist reich an Spaltöffnungen (50 pro qmm), ein bis jetzt an Gallen noch nicht beobachteter Fall. In den Oberhautzellen tritt ein eisengrünender Gerbstoff auf. In dem aussen klein-, innen grosszelligen Parenchym tritt ein Farbstoff und reichlich eisenbläuender Gerbstoff auf. Stärke ist nur in der Nähe des Gefässbündels nachweisbar. Im Parenchym liegen 4—3 Gefässbündelzonen, in deren Gewebssträngen weder Harzgänge noch Milchsaftgefässe auftreten.

## D. Auf *Tamarix*-Arten vorkommende Gallen.

Diese Gebilde stammen von mehreren *Tamarix*-Arten ab; man sammelt sie in Marocco und Algier unter den Namen Takout oder Téggaout von *T. articulata* Vahl (*T. orientalis* Forsk.), von *Cecidomyia Tamaricis* Amb. erzeugt<sup>2)</sup>, und *T. africana*, in Persien von *T. gallica* var. *mannifera* Ehrbg. (unter dem Namen Gezmazedsch bekannt), in Arabien und Indien von *T. indica* und *furas*. Die Gallen letzterer Species werden in den Bombay-Bazaren als Padwüs bezeichnet. Auch *Tamarix divica* liefert in diesen Gegenden Gerbmaterial. Die Gallen sind erbsen- bis nussgross, von erdigem Aussehen und knollen- oder

1) Ueber diese und die folgenden auf *Tamarix*-Arten vorkommenden Gallen s. Wiesner, citirt p. 694 dieses Abschnittes.

2) Hartwich, Uebersicht u. s. w. l. c. p. 889 ff. — A, v. Vogl, Lotos. 4875.

nierenförmiger Gestalt. Ihre Oberfläche ist völlig glanzlos, lichtbräunlich, stellenweise röthlich oder gelb. Die äusseren Partien sind etwas dichter als die inneren; aber keineswegs hornartig, vielmehr erdig. Im Innern dieser Gallen treten zahlreiche Höhlungen und an der Oberfläche meist viele, etwa 0,6 mm weite Fluglöcher auf.

Die Oberhaut besteht aus flachen unregelmässig gestalteten Zellen, welche einen eisengrünenden Gerbstoff führen. Spaltöffnungen sind nicht vorhanden. Unterhalb der Epidermis liegt ein zunächst in tangentialer Richtung gestrecktes Parenchym, das weiter nach innen zu isodiametrisch wird. Diese Zellen führen neben Stärke und etwas Calciumoxalat eisenschwarzen Gerbstoff. Die die Höhlungen auskleidenden Zellen sind öfters papillös vorgewölbt.

Von den eben beschriebenen Zellen unterscheiden sich die von v. Vogl erwähnten dadurch, dass nur ein Flugloch vorhanden ist, in der Epidermis Spaltöffnungen vorkommen und die Gefässbündel von sklerotischen Zellen begleitet sind.

---

Geschichtliches. Die frühesten Angaben über eine technische Verwendung der Gallen (Bereitung von Tinte mit Hilfe von Eisensalzen) rühren von den alten Aegyptern her. Zur Zeit der römischen Weltherrschaft lässt sich bis in das 4. und 5. Jahrhundert vor Christi Geburt zurück die Benutzung der Galläpfel (kleinasiatischer und griechischer) für technische und auch medicinische Zwecke nachweisen. Nach Plinius, der schon die Tamariskengallen erwähnt, wird mit Galläpfelextract getränkter Papyrus zum Nachweise der Verfälschung des Aerugo (Grünspans) durch Eisenvitriol angewendet (erste uns überlieferte chemische Reaction).

Später, insbesondere zur Zeit der Kreuzzüge, wurden die asiatischen Galläpfel regelmässige Ausfuhrgegenstände. Als sich der Handel durch verbesserte Verkehrsmittel hob, wurden wir u. a. auch mit den in China und Japan häufig vorkommenden Rhusgallen bekannt. Dieselben werden bereits in einem alten Kräuterbuche aus den Jahren 1552—1578 erwähnt.

Durch die grossen Fortschritte der Technik und Chemie in den letzten Jahren haben die Gallen viel an Bedeutung<sup>1)</sup> verloren.

---

1) Ueber die Ein- und Ausfuhr von Gerbmaterien in Deutschland vgl. Hartwich, Beihefte zum Tropenpflanzer. Herausgegeben von Warburg und Wohltmann. I (1900), p. 13.

## Sechzehnter Abschnitt.

### Rinden <sup>1)</sup>.

---

Technische Verwendung finden nicht nur Stamm-, sondern auch Wurzelrinden; so wird z. B. die Wurzelrinde der Kermeseiche als sog. Garouille zum Gerben angewendet. Ferner dienen sowohl Stamm- als Wurzelrinde des Berberitzenstrauches als gelber Farbstoff.

Echte, leicht ablösbare Rinden kommen nur den holzigen Dicotyledonen und den Nadelhölzern zu.

Wenn die Stämme dieser Gewächse älter als ein Jahr geworden sind, so wird ihre Oberhaut abgeworfen und es tritt ein verkorkendes Gewebe (Kork) an deren Stelle. Im Frühling, wenn die zellbildende Thätigkeit des Cambiums beginnt, lässt sich diese Korksicht sammt dem darunterliegenden grünen Parenchym (Rindenparenchym) und dem Basttheil des Gefässbündels leicht vom Holzkörper des Stammes, und zwar in dem stets aus zarten Zellen bestehenden Cambiumgewebe ablösen. Die Summe dieser, theils aus Grundgewebe, theils aus dem Basttheil (Phloëm) der Gefässbündel bestehenden Gewebe bildet die Rinde. — Eine Rinde in dem eben angegebenen Sinne kommt bei monocotylen Gewächsen nicht vor. Wohl aber entstehen manchmal an den oberflächlichen Stammschichten monocotyler Baungewächse (z. B. bei Palmen) rindenähnliche Bildungen, die man im gewöhnlichen Leben ebenfalls als echte Rinden anspricht. Hierher gehört z. B. die zum Gerben verwendete Rinde der Cocospalme.

#### I. Aeussere Kennzeichen der Rinden.

Die Rinden werden entweder von wildwachsenden oder von zur Holzgewinnung gezogenen Bäumen als Nebenproduct gewonnen, seltener

---

1) Neu bearbeitet von Dr. F. v. Höhnel, Professor der Botanik, Rohstofflehre und technischen Mikroskopie an der technischen Hochschule in Wien.

von Pflanzen, die eigens und nur zum Zwecke der Rindengewinnung cultivirt werden.

So werden die meisten Gerbrinden wilden Pflanzen entnommen, während andere, wie viele Mimosarinden und die indischen Chinarinden, in eigenen Schälwäldern gezüchtet werden, wo dann nicht bloss die beste Rindenqualität erzielt wird, sondern auch die betreffenden Handelsproducte viel gleichmässigerer Natur und daher leichter zu charakterisiren sind.

Nachdem sehr häufig von demselben Stamme nicht nur eine Gattung von Rinden gewonnen wird, indem das Product von sehr verschiedenem Alter ist, so sind die Gestalts- und Grössenverhältnisse der Handelsrinden im Allgemeinen sehr verschieden, ein Umstand, der die äussere Charakteristik derselben sehr erschwert. Dazu kommt noch, dass die Rinden durch nachträgliche Operationen, wie Mahlen, Dreschen, Stampfen, häufig noch weiter verändert werden.

Im Grosshandel kommen viele Rinden, wie z. B. die Fichtenrinde, die Wattlerinden und andere, in circa meterlangen Stücken vor, welche vor dem Gebrauche verschiedenartig zerkleinert werden. Manche Rinden, wie die Garouille, kommen überhaupt nur in kleinen Stücken vor. Obwohl die Dicke der Rinde mit dem Alter derselben natürlich sehr wechselt, so haben nichtsdestoweniger die Handelsrindensorten ganz bestimmte Dickenverhältnisse.

Die Eichenspiegelrinden sind z. B. nur wenige Millimeter, die Mimosa- rinden 0,5—2,5 cm dick, während die Hemlock- sowie die Altholzrinden gewöhnlich sehr dick sind.

Jene Rinden, welche von jüngeren Zweigen herrühren, wie die meisten Weidenrinden, sind aussen ganz glatt und zeigen oft noch die Epidermis. Etwas ältere Sorten, wie z. B. die Spiegelrinden der Eichen, zeigen aussen die dünne glänzende Schicht des Periderms, welches hie und da von kleinen Korkwärtchen, Lenticellen genannt, unterbrochen ist. Die meisten Rinden jedoch zeigen aussen eine mehr oder minder dicke Borkenschicht, die, wie bekannt, sehr mannigfache Formen, Farben und Zeichnungen aufweisen kann.

Die Kenntniss dieser Verhältnisse ist natürlich praktisch von grösster Wichtigkeit, doch lassen sich dieselben nur schwer in charakteristischer Art beschreiben.

Wenn die Borke an der Handelswaare noch vorhanden ist, so wird dieser Umstand gewöhnlich durch die Ausdrücke »bedeckt« oder »ungeputzt« gekennzeichnet. So unterscheidet man geputzte und ungeputzte Eichenaltholzrinden und bedeckte und unbedeckte Chinarinden. Nach dem Abnehmen der Borke erscheinen häufig muschelförmige Vertiefungen an der Rindenoberfläche, welche in der Pharmakognosie als »Conchae« bezeichnet werden.

Die Borke wird deshalb häufig entfernt, weil sie weniger werthvoll ist. Die Farbe der Aussenseite ist weiss, braun, gelblich, violett, weinroth oder bis fast schwarz; nur ganz junge Rinden erscheinen oft grünlich. Ausserdem ist die Härte der Aussenseite häufig charakteristisch. So sind die glatten Mimosarinden meist fast steinhart, während der bekannte Flaschenkork sowie die Manquitarinde durch ihre Weichheit ausgezeichnet sind.

Die Innenseite der Rinden ist im Allgemeinen weniger charakteristisch als die Aussenseite, sie kann glatt (Nadelholzrinden), fein längsstreifig (Mimosarinden), grobstreifig (Filaorinde) sein. Besonders charakteristisch ist dieselbe dann, wenn in der Rinde grosse sklerotische Markstrahlen vorkommen, wie z. B. bei den Eichenrinden, der echten Winter'schen Rinde und vielen Proteaceenrinden, welche Markstrahlen dann auf der Innenseite in der Form von sog. Markstrahlenkämmen hervorragen. Die Farbe der Innenseite wechselt so wie die der Aussenseite und ist häufig ein brauchbares Werthbeurtheilungsmerkmal der Rinden. Von grösster Wichtigkeit für die Erkennung und Beurtheilung der Rinden ist der sog. Bruch derselben, d. h. die Art und die Form, wie sich die ganz trockene Rinde quer bricht. Der Bruch der Rinden kann ein faseriger oder ein glatter bis körniger sein. Im ersten Falle sind immer sog. Bastfasern in grösserer Menge in der Rinde vorhanden; im letzteren fehlen sie entweder ganz oder fast ganz. Häufig ist der Bruch schuppig, was, wie z. B. bei der Fichte, mit der Schichtung der Innenrinde zusammenhängt. Man spricht auch von leichtem, schwerem, sprödem, langfaserigem, zähem Bruch: Ausdrücke, die leicht verständlich sind.

Nachdem die Rinden stets aussen ganz anders als innen gebaut sind, so ist selbstverständlich der Bruch auch aussen und innen verschieden. Zur Erkennung der Rinden können auch andere empirische Merkmale herangezogen werden, so das spezifische Gewicht derselben. Schwerere Rinden, z. B. die Mangle- und Mimosarinden, sinken sofort im Wasser unter; leichte (Fichtenrinde) und sehr leichte (Scorzarossa) schwimmen.

Der Geschmack und der Geruch verrathen sehr häufig die Rindenart. Rinden, welche Harzgänge (z. B. Nadelholzrinden), Secretschläuche (Zimmtrinden) oder Drüsen enthalten, besitzen stets einen charakteristischen Geruch. So haben die Nadelholzrinden einen angenehmen Terpenteruch, die Massoirinde riecht wanzenartig, die Zimmtrinden sind in dieser Beziehung bekannt. Nicht nur bei aromatischen Rinden, sondern auch bei solchen, welche Gerbzwecken dienen, spielen Geruch und Geschmack eine hervorragende Rolle als Werthbeurtheilungsmittel, namentlich kann die Frische und Unverdorbenheit der Rinde auf diesem Wege leicht sichergestellt werden.

Die Gerbrinden verrathen ihren Tanningehalt sofort durch den zusammenziehenden (adstringirenden) Geschmack, der bei einem Gehalte von über 15 Proc. unangenehm stark wird.

Die Güte der aromatischen Rinden wird wesentlich auch durch die Geruchs- und Geschmacksprobe erkundet.

Wichtige Hilfsmittel zum praktischen Studium der Rinden sind glatte Längs- und Querschnitte, welche in der Regel ganz bestimmte Zeichnungen aufweisen, die von dem inneren Bau der Rinde herrühren.

Insbesondere der Querschnitt (Lupenquerschnitt) der Rinden ist von Wichtigkeit.

Nachdem die die Rinden zusammensetzenden Gewebsarten, wie Fasern, Steinelemente, Parenchym und Siebröhren, sowie der Kork nicht gleichmässig in der Rinde vertheilt sind, so kann man diese Gewebe schon mit der Lupe in der Regel nach Lage und Anordnung erkennen. Die charakteristischen Zeichnungen, Schichten, Streifen, Flecke u. s. w. von verschiedener Färbung und bestimmter Anordnung sind wichtige Hilfsmittel nicht nur zur Erkennung der Rinden, sondern auch zur Werthbeurtheilung.

Der Lupenquerschnitt zeigt auch sofort, ob schon Borke vorhanden ist oder die ganze Rinde, wie die Gerber sagen, aus »Fleisch« besteht, ob noch die Epidermis oder schon Periderm vorhanden ist u. s. w.

Je heller der Querschnitt erscheint, desto besser ist im Allgemeinen die Rinde, was nicht nur für Gerb-, sondern auch für viele aromatische Rinden gilt.

In vielen Fällen zeigen Rinden einfache, leicht auszuführende, charakteristische chemische Reactionen, welche oft rascher zur Erkennung der Rinden führen, als andere Hilfsmittel. So verrathen sich gerbstoffhaltige Rinden sofort durch die Tanninreaction mit Eisensalzen. Man bemerkt hierbei auch in der Regel ohne weiteres, ob der Gerbstoff ein eisengrünender oder eisenbläuender ist; so kann man z. B. Tannen- und Fichtenrinde in gemahlenem Zustande sofort von einander unterscheiden, da die erstere einen eisenbläuenden, die letztere einen eisengrünenden Gerbstoff enthält.

Tanninhaltige Rinden zeigen an dünnen Schnitten mit Kalilauge unter dem Mikroskop eine intensive gelbe bis rothbraune Färbung.

Viele Rinden zeigen spezifische Reactionen. So enthält die Rosskastanienrinde Aesculin, und giebt mit Wasser gekocht eine bläulichschimmernde Lösung. Viele Rinden, wie z. B. Eichen-, China- und Weidenrinden, enthalten viel Phloroglucin und färben sich dann mit Säuren schön roth, was ihre verholzten Elemente anbelangt. Spezifische Stoffe sind in Rinden sehr häufig, man braucht nur an die Alkaloide der Chinarinden, an das

Glycirrhicin der Monesiarinde, das Betulin des Birkenkorkes und Alnin der Erlenrinde zu denken.

## II. Innerer Bau der Rinden.

Die Rinde ist, insbesondere in ihren älteren Stadien, eines der complicirtesten Organe der Pflanzen. Ein vollständiges Verständniss des Baues der Pflanzen kann nur auf mikroskopisch-anatomischem Wege gewonnen werden.

Auch für praktische Zwecke ist die Kenntniss der mikroskopischen Zusammensetzung der Rinden von grösster Bedeutung, insbesondere bei Feststellungen in jenen Fällen, in welchen ein sehr stark zerkleinertes oder gemahlenes Product vorliegt.

In Folge der auffallenden Veränderungen, welche die äussere Beschaffenheit der Rinden im Laufe des Wachstums erleiden, gewinnen die inneren mikroskopischen Merkmale eine um so grössere Bedeutung. Anfangs besteht jede Rinde aus der Epidermis, dem primären Rindenparenchym und dem primären Baste.

In diesem (primären) Zustande bleibt aber die Rinde nur bei manchen krautigen Pflanzen; in weitaus den meisten Fällen nimmt die Rinde durch Anlagerung von Gewebeschichten an der Innenseite an Dicke bedeutend zu, während gleichzeitig zuerst in der Epidermis oder in verschiedenen tief gelegenen Zonen eine Korkschicht entsteht, welche das ausserhalb von ihr liegende absterbende Gewebe als äusserste Borkenschichte abscheidet. Später bilden sich dann tiefer liegende Korkschichten, welche in der Regel schuppenförmige Gewebepartien der Rinde nach aussen abscheiden, wodurch allmählich eine immer dicker werdende Borkenschicht zu Stande kommt. Die Borke ist daher, wie man sieht, kein selbständiges Gewebe, sondern besteht nur aus den abgestorbenen, äusseren Partien der Rinde, welche durch Korkschichten ausgeschieden sind.

Man kann daher in der Borke alle Gewebe vorfinden, die in der Rinde auftreten. In dem Maasse, als die ältesten (äussersten) Borkenschuppen abgeworfen werden, bilden sich neue aus immer tiefer liegenden Gewebeschichten der Rinde, so dass schliesslich die Epidermis, das primäre Rindenparenchym und der primäre Bast ganz in die Borke und zum Abfallen gelangen, und die Rinde dann nur mehr aus secundären, durch den Dickenzuwachs zu Stande gekommenen Baste besteht. Es ist daher begreiflich, dass eine und dieselbe Rinde je nach ihrem Alter höchst verschieden gebaut sein kann, und ist ohne weiteres klar, dass das eigentliche Bleibende an der Rinde der secundäre Bast und die innerste Korkschicht sind, weshalb die mikroskopische Kenntniss dieser beiden Gewebe praktisch am wichtigsten ist.

Der Kork kann nur bei Rinden krautiger Pflanzen gänzlich fehlen (Churcorinde). Die Epidermis kommt bei jungen Mimosa- und Weidenrinden vor; nur eine einfache Peridermschicht zeigen Weidenrinden, dünne Spiegel- und Mangle-Rinden. Die echte Scorzarossa besteht nur aus der abgelösten Borke von *Pinus halepensis*.

Die meisten Handelsrinden bestehen jedoch aus Borke und Fleisch. Die vier Hauptgewebesysteme der Rinden, der Kork, das primäre Rindenparenchym, der primäre und secundäre Bast sind bei verschiedenen Rinden different gebaut.

Was den Kork anbelangt, so bildet derselbe gewöhnlich nur dünne Schichten, die am Lupenquerschnitte als dunklere oder hellere tangentielle Linien hervortreten. Die Korkeiche jedoch entwickelt im wildwachsenden Zustande nur eine einzige Korkschichte, welche unterhalb der Epidermis entsteht, und die so wie der Holzkörper eine jährliche Bildung von Zuwachszonen aufweist. Die Korkzellen selbst sind bei jeder Rinde von charakteristischem Baue und daher für die Mikroskopie derselben von Wichtigkeit. Unter dem Korke liegt häufig eine schmale Zone von tafelförmigem Parenchym, Phelloderm genannt, welches aus derselben Gewebeschichte secundär entsteht, die den Kork bildet. Das primäre Rindenparenchym ist in der Regel reich an Chlorophyll und enthält häufig Krystalle oder Krystalldrusen, die aus oxalsaurem Kalke bestehen. Die Krystallformen dieses Salzes sind sehr charakteristisch und bilden ein wesentliches Merkmal zur Erkennung der Rinden, namentlich wenn diese in zerkleinertem Zustande vorliegen. Ausserdem können im primären Rindenparenchym auch noch Harzgänge, Oelschläuche, Schleimschläuche und Steinelemente vorkommen. Die letzteren sind ganz besonders häufig zu finden und liegen meistens in Gruppen oder Nestern. Manchmal bilden sie einen geschlossenen Sklerenchymring, der z. B. für die Eichen-, Erlen-, Zimtrinden charakteristisch ist. Wenn dieser Sklerenchymring auch primäre Bastfasern enthält, so heisst er ein gemischter. Er wird häufig in Folge des Dickenwachsthums der Stämme gesprengt. Die Sklerenchymklumpen sind durch die Verholzung der meist sehr stark verdickten Wandungen der Elemente, die von zahlreichen Porencanälen durchsetzt sind, ausgezeichnet. Die Steinelemente sind meistens rundlich oder isodiametrisch; wenn sie länger gestreckt sind, führen sie auch den Namen Stabelemente.

Selten fehlen die Steinelemente gänzlich, z. B. in manchen Weidenrinden, im weissen Kaneel.

Was nun den primären Bast anbelangt, so kann derselbe aus zwei Hauptbestandtheilen bestehen, nämlich aus dem Hart- und dem Weichbast. Der erstere liegt aussen und besteht aus derbwandigen, meist verholzten Bastfasern, während der Weichbast aus zartwandigen Sieb-

röhren und dem Bastparenchym aufgebaut ist. Der Hartbast kann auch fehlen z. B. beim weissen Kaneel, bei der Granatapfelbaumrinde u. s. w.

Der secundäre Bast, von dem jedes Jahr eine neue Schichte auf der Aussenseite des Holzcambiums gebildet wird, ist typisch ebenso wie der primäre gebaut, von welchem er sich hauptsächlich durch die regelmässige schichtenweise Anordnung seiner Gewebe unterscheidet.

Der Bast bildet Stränge, die der Länge der Rinde nach verlaufen und welche durch sogenannte Markstrahlen von einander getrennt sind: Die Markstrahlen sind nun zweierlei Art. Jene welche schon vor dem Auftreten des secundären Bastes vorhanden sind, die also die primären Bastbündel von einander trennen, heissen primäre oder grosse Markstrahlen. Jene welche erst später in den secundären Bastgeweben auftreten und gewöhnlich kleiner sind, heissen secundäre oder kleine Markstrahlen. Die Markstrahlen verlaufen, wie der Name schon sagt, radial, während die Baststränge axial stehen. Die grossen Markstrahlen verbinden das primäre Rindenparenchym<sup>1)</sup> mit dem Marke, während die kleinen Markstrahlen aus dem Holzkörper durch das Cambium hindurch in den secundären Bast gehen. Die Markstrahlen bestehen der Hauptsache nach aus in der Regel radial gestrecktem Parenchym mit accessorischen Elementen, wie Oxalat- und anderen Secretschläuchen und Steinelementen.

Manchmal, z. B. bei der Fichten- und den Föhrenrinden, kommen auch Harzgänge in denselben vor. Bei den einzelnen Rinden ist nun die Zahl, Grösse und Vertheilung, sowie die Mannigfaltigkeit der vorhandenen Elemente verschieden. Ebenso ist die Grösse und Zahl der Markstrahlen eine wechselnde, wodurch eben mikroskopisch die Rinden mehr oder weniger leicht von einander unterschieden werden können. So z. B. fehlen in der Fichten-, Tannen- und Lärchenrinde die Bastfasern, welche wieder bei der Erlenrinde nur im primären Baste auftreten, während sie bei den Eichen- und Mimosarinden auch im secundären Baste vorkommen.

Accessorische Elemente wie z. B. Oel- und Schleimschläuche sind für einzelne Arten oder Familien charakteristisch (Zimmtrinden).

Wie schon erwähnt, sind die Formen der Oxalatkristalle für die einzelnen Arten sehr charakteristisch und man kann darnach die Rinden in acht Gruppen eintheilen, je nachdem:

4. Krystalle in der Rinde völlig fehlen (Valdidiarinde, viele Proteaceenrinden; *Toa toa*-Rinde);

1) Nach der Auffassung van Tieghem's eigentlich nur das sog. Pericykelgewebe mit dem Mark. Dieses Pericykelgewebe ist nach dem Genannten von dem eigentlichen primären Rindenparenchym durch eine einfache, manchmal schwach verkornte Zellschicht (Endodermis) getrennt. Nachdem aber diese Trennungsschicht in der Regel kaum ausgesprochen ist, so wollen wir hier bei dieser mehr technisch-mikroskopischen Darstellung von diesen feineren Verhältnissen absehen.

2. nur einerlei einfache, nicht nadelförmige Krystalle vorkommen (Mimosarinden, Hemlockrinde, Tannen- und Birkenrinde);

3. zweierlei einfache, nicht nadelförmige Krystalle, kleine im Korke, grosse in der übrigen Rinde auftreten (z. B. Föhren-, Lärchen-, Fichtenrinde);

4. nur oder vorzugsweise Zwillingskrystalle (neben einfachen) vorhanden sind, z. B. Eucalyptusrinden;

5. nur Krystalldrusen auftreten (Granatapfelbaumrinde);

6. Drusen und einfache Krystalle vorkommen (z. B. Eichen-, Weiden-, Mangle- und Rosskastanienrinde);

7. Drusen, Krystalle und Körner zugleich da sind (Erlenrinden), oder endlich

8. nadelförmige Oxalatkryrstalle auftreten (Ceylonzimmt).

Schliesslich sei noch bezüglich der mikroskopischen Untersuchungsmethoden der Rinden erwähnt, dass diese entweder durch Kochen mit Salpetersäure oder Kalilauge, also eine Art von Macerationsprocess, vollständig in ihre Gewebelemente zerlegt werden können, oder dass man sich durch Erzeugung von Quer- und Längsschnitten über deren Bau orientiren kann. Solche Schnitte von trockenen Rinden sind in der Regel sehr undurchsichtig und zur directen Untersuchung kaum geeignet. Sie werden am besten durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge auf dem Objectträger unter dem Deckglase aufgehellt, wobei indessen nicht zu übersehen ist, dass die Kalilauge chemische und physikalische Veränderungen in den Schnitten hervorbringt, was sich insbesondere durch starke Quellungen von Membranen, Verkleisterung der Stärke u. s. w. oft recht störend kund giebt.

### III. Zusammenstellung jener Gewächse, deren Rinden technisch verwendet werden.

#### 1) Coniferen.

*Abies excelsa* Lam.<sup>1)</sup> (= *Pinus Abies* L. = *Pinus Picea* du Roy = *Picea vulgaris* Lk.).

*Abies alba* Mill. White Spruce.

*Abies pectinata* DC. Bernardin, Classif. des 250 Mat. tan-nantes. Gand 1872. p. 9.

*Abies canadensis* Mich. Hemlocktanne, Pruche, Hemlock-Spruce. Bancroft, Neues engl. Färb. II, p. 588. Sämmtlich Gerbrinden.

1) Die Rinden der gesperrt gedruckten Arten werden im IV. Cap. dieses Abschnittes (Specielle Betrachtung der technisch verwendeten Rinden) abgehandelt. Jene Artnamen, bei welchen die Angabe des Autors fehlt und durch ein ? gekennzeichnet sind, sind im Index Kewensis nicht zu finden.

*Larix europæa* DC. (= *L. decidua* Mill. = *Pinus Larix* L. = *Abies Larix* Lam.). Gayer, Forstbenutzung. p. 587. J. Neubrand, Die Gerberinde, mit besonderer Beziehung auf die Eichenschälwirthschaft u. s. w. Frankfurt 1869. p. 218.

*Pinus halepensis* Mill. Südeuropa. Die Rinde wird besonders in Neapel und Sicilien als Gerbmateriale verwendet. Neubrand, l. c. p. 218. Exp. univ. de 1873 à Vienne, Algérie. Paris 1873. p. 97.

*Pinus Laricio* Poirét. Bernardin, l. c. p. 9. Selten benutzt.

*Pinus Pinaster* Sol. (= *Pinus maritima* DC.). Snobar el Guetan in Algier. Algérie l. c. p. 97.

*Pinus Tæda* L. Virginien, Canada. Catalog der Holzsammlung des Apoth.-Vereins in Wien. 1866. p. 23.

*Juniperus communis* L. Dient in Russland zum Gerben. Zeitschr. des Petersburger Forstvereins. 1879. Centralblatt für das gesammte Forstwesen. 1879. p. 329. S. auch Bautsch, Beschreibung der Lohgerberei. Dresden 1793, und Wehrs, Ueber Eichenlohsurrogate und Schnellgerberei. Hannover 1810. p. 94.

*Phyllocladus asplenifolia* Hook. In Tasmanien. Rosenthal, Synops. p. 173. Dragendorff, Heilpflanzen. 1898. p. 64. Tanninreiche Rinde (Toa-Toa-Rinde, auch Ta-keha-Rinde).

*Ph. trichomanoides* Don. Neuseeland. Kiri-toa-toa oder Tanehakibark. Bernardin, l. c. p. 10. Sammlung der Versuchsstation für Gerberei in Wien. Bernardin, Visite à l'expos. de Vienne. 1873. p. 23. Pharm. Journ. and Transact. 1887. p. 866.

*Podocarpus elongata* L'Hérit., und

*Podocarpus Thunbergii* Hook. Yellow-wood. Am Cap. Bernardin, Visite etc. l. c. p. 23. Gerbmateriale.

## 2) Casuarineen.

*Casuarina equisetifolia* L. fil. (= *C. laterifolia* Lam.). Indien, Réunion. Auf Réunion als »écorce de Filao« bekannt und zum Gerben und Färben benutzt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 99.

*C. muricata* Roxb. Cat. des Col. fr. Exp. univ. 1873 à Vienne. p. 59. Dient zum Gerben.

*C. quadrivalvis* Labill. Tasmanien. Bernardin, l. c. Dient zum Gerben.

Auch noch andere Casuarineenrinden werden in verschiedenen Ländern zum Gerben benutzt.

## 3) Palmen.

*Cocos nucifera* L. Die äusseren rindenartigen Stammtheile werden in Indien zum Gerben angewendet. Miquel, Flora v. Nederl. Indië. III, p. 68.

## 4) Juglandeen.

*Juglans regia* L. Nach Bernardin (Classif. l. c. p. 21) in der Lombardei als Gerbmateriale benutzt.

*Engelhardtia Roxburghiana* Lindley. Söwalibaum. Java, Molukken. Rosenthal, l. c. p. 844. Dragendorff, l. c. p. 161.

## 5) Myricaceen.

*Myrica Gale* L. Europa und Nordamerika. Die Rinde und Zweige dienen zum Gerben. Duchesne, Rep. des plantes utiles etc. p. 324.

*M. Nagi* Thunb. Nepal, China, Japan, Indien. Die Rinde enthält 13,7 Proc. Tannin. Chem. News. 1896. p. 74 ff.

## 6) Salicineen.

*Populus canadensis* Michx. (= *P. monilifera* Aiton). Die Rinde war 1878 in Paris von Holland nebst damit gegerbtem Leder ausgestellt. Nach W. Eitner [Der Gerber. III (1879), p. 198] 8 mm dicke, aussen hellgraubraune Rindenstücke, mit horizontalen aufsitzenden Korkwärtchen; innen glatt, weisslichgelb; Bruch faserig. Enthält nach dem Genannten nur 2 Proc. Gerbstoff und ist daher geringwerthig.

*P. tremula* L. Rosenthal, l. c. p. 1110. Nach Bernardin (Suppl. etc. p. 3) soll die Rinde eben so gut wie Weidenrinde sein. In Russland für sich oder mit Birkenrinde zur Fabrication von »Goudron« verwendet. S. P. N. Werekha, Notice sur les forêts et leurs produits. St. Pétersbourg 1873. p. 13.

*P. nigra* L. Bernardin, Classif. l. c. p. 14.

*P. pyramidalis* Roxier. Hier und da als Gerbmittel verwendet. Neubrand, l. c. p. 220. Nach Wehrs (Ueber Eichenlohsurrogate u. s. w. p. 66) scheinen alle Pappeln eine gute Lohe zum Schwellen der Häute zu liefern. Enthält 3 Proc. Gerbstoff.

*Salix arenaria* L. Im Astrachanischen benutzt. Pallas, Flora rossica. I. 2, p. 6.

*S. alba* L., *S. caprea* L., *S. cinerea* L., *S. fragilis* L., *S. Helix* L., *S. pentandra* L., *S. purpurea* L., *S. rubra* Huds. Nach Wiesner (Rohstoffe. 1. Aufl. p. 472 f.) sämmtlich in Europa und vornehmlich in Russland verwendet. Rosenthal führt noch folgende Arten an: *S. Russeliana* Sm., *S. babylonica* L., *S. nigra* W., *S. amygdalina* L., *S. daphnoidea* L., *S. viminalis* L., *S. incana* Schr., *S. acuminata* (sämmtlich in Europa); ferner *S. conifera* Mühlb. und *S. eriocephala* Michx. (in Nordamerika u. s. w.), l. c. p. 204. S. Duchesne, l. c. p. 328 f. S. Weidenrinden.

## 7) Betulaceen.

*Betula alba* L., s. unter Birkenrinden.

*B. lenta* L., s. unter Birkenrinden.

*B. excelsa* H. Kew (= *B. lutea* Mchx.). In Boston, Nordamerika, zum Gerben. Duchesne, l. c. p. 321.

*Alnus glutinosa* L. Die Rinde ist nach älteren Analysen (Davy, Gassincourt) sehr reich an Gerbstoff, soll nämlich 46—47 Proc. hiervon enthalten. Das mit dieser Rinde gegerbte Leder ist roth, hart und spröde. In Ungarn, in der Militärgrenze und in Italien wird sie zum Gerben verwendet. Auch in Spanien soll sie hierzu benutzt werden. s. Th. Hartig, Vollständ. Naturgeschichte der forstlichen Culturgewächse Deutschlands. p. 364. Bernardin, l. c. p. 44. Neubrand, l. c. p. 220. S. unter Erlenrinde.

*A. incana* W., s. unter Erlenrinde.

*A. glauca* Mchx. In Nordamerika. Duchesne, l. c. p. 320.

*A. cordifolia* Ten. Wird in Italien benutzt.

## 8) Fagaceen.

*Castanea vesca* Gärt. (= *C. vulgaris* Lam.). Die Rinde dient zum Gerben und Färben. Neubrand, l. c. p. 220. Nach Bernardin (l. c. p. 44) wird in Frankreich das Holz auch zum Gerben verwendet; s. auch Duchesne, l. c. p. 322. Die Rinde hat etwa den Werth der Eichenrinde. In Frankreich wird aus dem Holze in ansehnlichen Mengen ein Gerbstoffextract bereitet und verbraucht. In Oesterreich-Ungarn wird die in Südtirol, Unterkrain u. s. w. in grösserer Menge vorkommende Edelkastanie zu Gerbzwecken fast gar nicht verwendet. Es würde sich in den genannten Gegenden die Erzeugung von Kastanienholzextract nach Wessely (Forstliches Jahrbuch für Oesterreich-Ungarn. I. Wien 1880. p. 236) um so sicherer rentiren, als das Holz daselbst noch sehr wohlfeil ist und meist nur als Brennholz verwendet wird. Es stand 1880 in der That eine Wiener Firma (Gerhardus et Flesch) im Begriffe, in Kroatoslawonien und Krain genanntes Extract zu erzeugen. Nach Bestimmungen von W. Eitner enthält das Kastanienholzextract 52 Proc. Gerbstoff. Es stellt eine harte, undurchsichtige, schwarze, stark glänzende Masse dar.

*Fagus sylvatica* L. Selten benutzt. Bernardin, l. c. p. 44. Duchesne, l. c. p. 323. Rosenthal, l. c. p. 488. Enthält nur 2 Proc. Gerbstoff. R. Wagner in Dingler's Polytechn. Journal. CLXXXIII(1867), p. 236.

*Corylus Avellana* L. Ebenso. 3 Proc. Gerbstoff. Bernardin, l. c. p. 43.

*Quercus sessiliflora* Sm.

*Qu. pedunculata* Ehrh.

*Qu. cerris* L.

*Qu. pubescens* Willd. Weisseiche.

} S. Mitteleuropäische  
Eichenrinden.

*Qu. coccifera* L. Scharlacheiche. Die Stammrinde derselben wurde früher in Frankreich viel stärker als heute zum Gerben verwendet. Heute ist die als Garouille bekannte Wurzelrinde wichtiger. S. Böhmer, l. c. II, p. 396. S. Südeuropäische Eichenrinden.

*Qu. castanea* Willd. Soll in Amerika zum Gerben verwendet werden. Henkel, Naturproducte u. Industrieerzeugnisse im Welthandel. I, p. 348. S. Nordamerikanische Eichenrinden.

*Qu. Ilex* L. Wärmeres Europa. Chêne yeuse oder verte genannt. Die Rinde dieses Baumes scheint früher häufiger als jetzt zum Gerben verwendet worden zu sein. Böhmer, l. c. II, p. 396. Duchesne, l. c. p. 326. Wessely, Offic. österr. Ber. u. s. w. V, p. 448. Nach Kotschy (Die Eichen Europas und des Orientes) soll diese Eiche unter Umständen Kork liefern. S. Südeuropäische Eichenrinden.

*Qu. occidentalis* Gay (= *Qu. Suber* L. var. *latifolia* Duham.) und

*Qu. Suber* L. liefern beide nebst dem Bouteillenkork ein werthvolles Gerbmaterial. Henkel, l. c. I, p. 348. Wessely, l. c. p. 348.

*Qu. pseudosuber* Desf. Besitzt unter den Gerbmaterial liefernden Eichen Algiers eine besonders dicke und gerbstoffreiche Rinde. Expos. univ. de 1873: Algérie, p. 94.

*Qu. rubra* L. Common red oak genannt. Nordamerika.

*Qu. coccinea* Wangenh. var. *nigrescens* DC. Black oak in Nordamerika.

*Qu. occinea* Wangenh. Skarlet oak.

*Qu. alba* L. White oak.

*Qu. falcata* Mchx. Spanish oak. S. Nordamerikanische Eichenrinden.

*Qu. virens* H. Kew (= *Qu. Phellos* L.). Nordamerika. Duchesne, l. c. p. 328.

*Qu. tinctoria* W. (= *Qu. nigra* L. = *Qu. citrina* Bancroft). Liefert das Quercitron und dient in den Vereinigten Staaten zum Gerben. (Black oak.) S. Quercitronrinde.

*Qu. nigra* L. var. *digitata* Marsh.,

*Qu. nigra* L. var. *trifida* Marsh.,

*Qu. aquatica* Catesb. (Quercitronrinde). Duchesne, l. c. p. 326, und

*Qu. cinerea* Mchx. Alle vier liefern mindere Sorten von Quercitron und dienen in Nordamerika zum Gerben. Der Gerber. III (1877), p. 26.

*Qu. Prinus* L. var. *acuminata* DC. White Chestnut oak.

*Qu. Prinus L. var. monticula*. Rook-Chestnut oak. Nordamerika. Der Gerber. III (1877), p. 25. S. unter Nordamerikanische Eichenrinden.

*Qu. bicolor W.* Nordamerika,

*Qu. montana W.* Nordamerika,

*Qu. lyrata Walt.* (= *Qu. lobata Nees*). Nordamerika. Rosenthal, l. c. p. 185. Dragendorff, Heilpflanzen. 1898. p. 164.

*Qu. infectoria Oliv.* In Indien (Bernardin, l. c. p. 12), desgleichen in Japan und in Cochinchina werden einige Eichenarten zum Gerben verwendet. In Cochinchina unter dem Namen Cay dé.

Auf Java werden als Gerbmaterialeien benutzt:

*Qu. Javensis Miqu.*, Passang-batoe genannt;

*Qu. pruinosa Blume*, Passang-mienjak genannt;

*Qu. induta Blume*, Passang. Nach Bernardin, Suppl. de la Classif. etc. p. 2.

*Qu. Mirbeckii Durr.* In Algier Chêne Zéen genannt. Exp. 1873. Algérie. p. 80, 93. S. Südeuropäische Eichenrinden.

*Qu. Tozzae Bosc.* v. Seckendorff, Die forstlichen Verhältnisse Frankreichs. 1878. p. 152. Ebenda.

### 9) Ulmaceen.

*Ulmus campestris L.* Zum Gerben und Gelbfärben, in England zum Schwellen der Häute benutzt. Wehrs, l. c. p. 74. Bernardin, l. c. p. 13. 3 Proc. Tannin.

*Ulmus effusa W.* Ebenso.

*Ulmus suberosa Koch.* Der Kork dieser Art ist unbrauchbar.

*Celtis madagascariensis Boj.* Auf Réunion wird die »Ecorce d'Andrèse« genannte Rinde zum Gerben und Färben verwendet. Cat. des Col. fr. 1867. p. 99.

*C. obliqua Mænech.* Amerika. Duchesne, l. c. p. 322. Micocoulier des Antilles genannt, kommt aber auch in Nordamerika vor. Synonym mit *Celtis occidentalis L.*

### 10) Moraceen.

*Artocarpus integrifolia L. fil.* Die Rinde »Ecorce du jacquier« in Indien zum Gerben und Färben verwendet. Cat. des Col. fr. 1867. p. 99.

*Cecropia peltata L.* Westindien und Südamerika.

*C. palmata W.*,

*C. concolor W.* und

*C. Ambaiba Adanson*, sämtliche in Brasilien; nach Rosenthal, l. c. p. 197. Sind Gerbrinden.

*Brosimum speciosum* ?, soll die »Gateadorinde« liefern. Siehe die Zeitschrift: Der Gerber. III (1879), p. 198.

## 11) Proteaceen.

*Protea grandiflora* Thunberg. Cap. Waagenboom genannt. Gerberinde.

*P. mellifera* Thunberg (= *Banksia serrata* L. fil.) Cap, Neuholland. Enthält nach Maiden 23 Proc. Catechugersäure. Dragendorff, l. c. p. 181. Enthält auch Hydrochinon und Bimethylprotocatechusäure. Hesse, Ann. d. Ch. und Pharm. 1896. p. 290, 317.

*P. speciosa* L. Am Cap zum Gerben. Duchesne, l. c. p. 55. Thunberg's Reisen. I. B. II. Th. p. 96. Böhmer, Tech. Gesch. II, p. 420.

*Leucospermum conocarpum* R. Br.

*L. argenteum* R. Br.

Ueber die Rinde dieser 5 Spec. s. Mindere Gerbrinden.

## 12) Polygoneen.

*Coccoloba uvifera* L. Uva de Playa. Liefert das Jamaicakino, Kino occidentale oder americanum. Gerb- und Färbmaterial.

## 13) Magnoliaceen.

*Liriodendron tulipifera* L. Liefert Gerbrinde. Nordamerika. Rosenthal, l. c. p. 597. Lloyd, Pharm. Rundschau 1886, p. 169.

## 14) Monimiaceen.

*Boldoa chilensis* Juss. (*Peumus Boldus* Mol.) Chili. »Bolda« genannt. Duchesne, l. c. p. 312.

*Peumus albus* Molina,

*Peumus rubus* Molina,

*Peumus ramosus* Molina, alle nach Duchesne (l. c. p. 312) in Chili zum Gerben verwendet.

## 15) Laurineen.

*Nectandra* sp. Liefert die zum Gerben benutzte Rinde des Namens Yellow silverballibark oder siruaballibark. Britisch Guayana. Offic. österr. Ber. Weltausstellg. 1867. V, p. 345.

*Persea Lingue* N. ab Es. (= *Laurus Lingé* Domb. = *Laurus Lingue* Miers).

*P. Meyeniana* N. ab Es. Chili. Dort ganz allgemein zum Gerben verwendet. Rosenthal, l. c. p. 4444.

*Laurus Peumo* Domb. In Chili zum Gerben benutzt. Bernardin, Classif. u. s. w. p. 14.

*Cinnamomum zeylanicum* Breyh. (= *Laurus cinnamomum* L.), s. Ceylonzimmt.

*Cinnamomum Cassia* Bl. (= *C. aromaticum* Nees), s. Zimmcassia.

*C. Culilavan* Nees. Die Rinde findet in Indien die Verwendung des Zimmts. Miquel, l. c. p. 894.

*C. xanthoneurum* Bl. Desgleichen. Miquel, l. c. I, p. 895. S. Pfister, Zur Kenntn. d. Zimmrinden, in Forschungsberichte über Lebensmittel, 1893.

*C. Burmanni* Bl. China. S. Pfister, l. c.

*C. Tamala* Nees et Eberm. S. Pfister, l. c.

*Dicypellum caryophyllatum* Nees (= *Persca caryophyllacea* Mart. = *Licaria guyanensis* Aubl.), s. Zimmrinden.

*Massoia aromatica* Becc. Aus dem südlichen Neuguinea. S. d'Alberti, Neu-Guinea. II, p. 398. S. Massoirinde.

### 16) Saxifrageen.

*Weimannia glabra* L. fil.,

*W. macrostachys* DC. und

*W. Balbisiana* H. et B. Peru. Rosenthal, l. c. p. 578. Gerbrinden, so wie die folgenden.

*W. ovata* Cav. Ebenda.

*W. elliptica* H. B. K. Südamerika.

*W. hirta* Sw. Antillen.

*W. racemosa* L. Neuseeland. Dasselbst tawheri oder towai genannt. Enthält 43 Proc. Gerbstoff. Bernardin, l. c. p. 48.

### 17) Rosaceen.

*Crataegus Oxyacantha* L. Hier und da als Gerbmittel verwendet, z. B. in Algier. Algérie (Expos. 1873.) l. c. p. 89.

*Sorbus Aucuparia* L. und *S. domestica* L. Die Rinde beider Bäume ist ein vorzügliches Gerbematerial, das durchschnittlich gerbstoffreicher als Eichenrinde ist. Das Leder soll damit eine schöne braune Färbung erhalten. Wehrs, Ueber Eichenlohsurrogate u. s. w. 1810. p. 50.

*Prunus spinosa* L. Die Rinde hier und da zum Gerben verwendet. Sie enthält 3 Proc. Gerbstoff. Duchesne, l. c. p. 252. Bernardin, Classif. l. c. p. 25.

*Quillaja Saponaria* Mol. (= *Qu. Smegadermos* DC.), s. Quillajarinde.

## 18) Leguminosen.

*Acacia arabica* L. (= *Ac. nilotica* Delil. = *Mimosa arabica* Lam.) Liefert auch Bablah. Duchesne, l. c. p. 256. Cat. des Col. fr. 1867. p. 102. Wie die folgenden Gerbrinden.

*Ac. ferruginea* Rottl. Indien. Duchesne, l. c. p. 256.

*Ac. Catechu* Willd. Indien, Offic. österr. Bericht u. s. w. V, p. 345.

*Ac. dealbata* Link. Silber Wattle. Tasmanien. Offic. österr. Bericht u. s. w. V, p. 345. Der Gerber. 1879. p. 115 ff.

*Ac. decurrens* Willd. Black wattle, Neusüdwaes. Offic. österr. Bericht. V, p. 345.

*Ac. horrida* Willd. Cap. Gerbrinde. Offic. österr. Bericht. V, p. 345.

*Ac. lasiophylla* Willd. Queensland. Offic. österr. Bericht. V, p. 345.

In Algier cultivirt.

*Ac. Lebbek* Willd. Réunion. Cat. des Col. fr. 1867. p. 102.

*Ac. melanoxyton* R. Br. Black wood. Südastralien, Tasmanien. Bernardin, Classif. p. 28.

*Ac. mollissima* Willd. Victoria. Wattle genannt. Der Gerber. Wien 1879. p. 115.

*Ac. pycnantha* Benth. Australien, in Algier cultivirt. Weltausstellungsber. 1878. VIII, p. 42.

*Ac. Adansoni* G. et P. Am Senegal. Gonakie genannt.

*Ac. cochlocarpa* ?. Brasilien. Bernardin, Classif. p. 27.

*Ac. Cunninghamsi* ?. Queensland. Ist vielleicht identisch mit *Ac. mollissima* W. Kommt auch als Blackwattle vor. Bernardin, Classif. p. 27.

*Ac. Farnesiana* W. Indien, Java. Nagasaria genannt. Bernardin, l. c. p. 27. Cat. des Col. fr. 1873. p. 59.

*Ac. Harpophylla* Müller. Südqueensland. Sehr reich an Gerbstoff. Der Gerber. 1879. p. 115.

*Ac. saligna* Wendt. Südwestaustralien. Der Gerber. p. 115.

*Ac. leucophleca* W. Indien, Java. Hier Pilang genannt, Rinde und Früchte zum Gerben verwendet. Bernardin, Classif. p. 28. Cat. des Col. fr. 1873. p. 59.

*Inga dulcis* W. (= *Mimosa dulcis* Roxb. = *Pithecolobium dulcis* Benth.) Mexico, Philippinen, Malayischer Archipel. Bernardin, Classif. p. 28. Coorocoopully in Indien genannt.

*Inga adstringens* Mart. Brasilien. Gerbrinde. Duchesne, Repert. des plantes utiles. p. 273.

*Mimosa Inga* L. (= *Inga vera* Willd.). Rinde auf Guadeloupe zum Gerben und Färben. Cat. des Col. fr. 1867. p. 102.

*Acacia nilotica* Del. Nach U. Dammer werthvolle Gerbrinde (Bablah, Neb-Neb, Garrat.) A. Engler, Pflanzenwelt Ostafrikas. Theil B. XI B, p. 407.

*Acacia Seyal* Del. (Bablah.) Nach U. Dammer in A. Engler, l. c. p. 407.

*Acacia Sing Ptt.* Nach U. Dammer Gerbrinde (Bablah). A. Engler, l. c. p. 407.

*Acacia Verek* G. et P. Nach U. Dammer Bablah. A. Engler, l. c. p. 407.

*Mimosa saponaria* Roxb. (= *Inga saponaria* Willd. = *Albizzia saponaria* Bl.) Die Rinde wird seit Langem in Indien und auf den Molukken wie Seife verwendet. Loureiro, Flora cochin. p. 802. Miquel, Flora v. Nederl. Indië. I, p. 19.

*Acacia Skleroxylon* Tussac (= *A. muricata* L.) Zum Gelbfärben auf Guadeloupe. Cat. des Col. fr. 1867. p. 102.

*Acacia cineraria* Willd. Nach U. Dammer werthvolle Gerbrinde (Bablah). A. Engler, l. c. p. 407.

*Caesalpinia echinata* Lam.

*Caes. Sappan* L. Die Rinden beider in Indien zum Gerben benutzt. Cat. des Col. fr. 1873. p. 59.

*Caes. coriaria* Willd. Nach U. Dammer Gerbrinde, auch Dividivi, Libidibi, Samak, Nanacascalote genannt. A. Engler, l. c. p. 407.

*Cassia fistula* L. Soona Rea Chali genannt. Indien. Cat. des Col. fr. p. 102. Der Gerber. 1893. p. 199.

*C. auriculata* L. In Indien zum Gerben und Färben. Cat. des Col. fr. 1867. p. 102. Roxburgh, Flora indica. II, p. 349. Cat. des Col. fr. 1873. p. 59. »Die Gerbmateriale Ostindiens« in Der Gerber. 1893. p. 199.

*C. goratensis* Fres. Nach U. Dammer Gerbrinde. A. Engler, l. c. p. 407.

*Tamarindus indica* L. Indien, Java. Tamr Hindi genannt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 102.

*Cantuffa exosa* Gmel.

*Pterocarpus erinaceus* Lam.

} Nach U. Dammer (in A. Engler, l. c. p. 407 f.) wird die Rinde als Gerbmaterial verwendet.

*Bauhinia Vahlü* W. et Arn. wird in Indien zur Gewinnung einer guten Gerbrinde ausgenutzt. W. Eitner in Der Gerber. 1893. p. 199.

### 19) Oxalideen.

*Oxalis gigantea* Barn. Chili. Liefert wahrscheinlich die Churcorinde, die nach W. Eitner 20—26 Proc. Gerbstoff enthält. Ist ein vorzügliches Gerbmaterial. W. Eitner, Gerbstoffexcuse. Der Gerber. 1879. p. 119.

## 20) Erythroxylen.

*Erythroxyton suberosum* St. Hil. Kork. Auch wird die Rinde zum Färben verwendet. St. Hilaire, Plantes usuelles des Brasiliens. 1869. p. 2.

## 21) Simarubaceen.

*Simaruba officinalis* DC. (= *S. guyanensis* Rich. = *S. amara* Aubl. = *Quassia Simaruba* L. fil.) In Britisch-Guayana zum Gerben verwendet. Off. österr. Bericht. V, p. 345.

## 22) Meliaceen.

*Guarea trichilioides* L. (= *Melia grandiflora* DC.). Yayamaden. Guayana. Nach Paschkis 42,4 Proc. Gerbstoff. Der Gerber. V (1879), p. 198. Nach Eitner 10 Proc. Tannin, das schwer extrahierbar ist. 6 mm dick, zimmtbraun mit hellbrauner zerrissener Borke.

*Xylocarpus Granatum* Koen. enthält nach W. Busse 40,49 Proc. Gerbstoff in der Rinde und kann wie auch die Rinde von

*Xylocarpus obovatus* A. Juss. zum Gerben angewendet werden. W. Busse, Ueber gerbstoffhaltige Mangroverinden aus Deutschostafrika in Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamte. 1898. p. 177—184.

*Chloroxyton ereclsum* ?. Cap. 7 Proc. Gerbstoff in der Rinde. Bernardin, Classific. l. c.

## 23) Malpighiaceen.

*Malpighia spicata* L. (= *Byrsonima spicata* DC.). Bois du Merisier d'or genannt. Auf den Antillen und in Guayana. Auf Guadeloupe »Mourailleur« genannt. Cat. des Col. fr. 1873. p. 15. Duchesne, l. c. p. 198. Offic. österr. Ber. V (1867). p. 345.

*M. punicaefolia* L. Nancite u. s. w. S. minder wichtige Gerbrinden.

*Byrsonima chrysophylla* H. et B. Rosenthal, l. c. 774.

*Coriaria ruscifolia* L. Neuseeland. »Tutuplant« genannt. Sammlung der Versuchsstation für Gerberei in Wien. 46,8 Proc. Gerbstoff. Bernardin, Suppl. p. 5.

*C. thymifolia* H. et B. Neugranada, »plante à encre«. Bernardin, Visite à l'expos. etc. p. 23.

## 24) Euphorbiaceen.

*Aleuritis triloba* Forst (= *Croton moluccanum* L.). Indien, Réunion. Rinde zum Gerben und Färben auf Réunion verwendet. Cat. des Col. fr. 1867. p. 100.

*Baloghia* sp. (= *B. Pancheri* Baill.?). Neucaledonien. Cat. des Col. fr. p. 100. Der Gerber. V (1879), p. 197.

*Croton Eluteria* Bennet. Liefert auf den Bahamainseln die echte Cascarillarinde.

*C. lucidus* L. Liefert nach Holmes (Pharmac. Journ. 1874. p. 810) vermuthlich die falsche Cascarilla.

## 25) Anacardiaceen.

*Rhus pentaphyllum* Desf. Algier. Gerbrinde. Duchesne, l. c. p. 293.

*Rh. lucidum* L. Cap. Holz und Rinde werden zum Gerben verwendet. Bernardin, Suppl. p. 4. Ebenso

*Rh. tomentosum* L. Cap.

*Mangifera indica* L. Indien. Gerbrinde. Offic. österr. Ber. u. s. w. V, p. 345.

*Schinus molle* L. In Südamerika, besonders in Buenos Ayres benutzt. Bernardin, Classif. p. 24.

*Astronium fraxinifolium* Schott. Liefert wahrscheinlich die Gattendorinde (welche manchmal auch von der Artocarpee *Brosimum speciosum* abgeleitet wird), die nach W. Eitner 42,64 Proc. Tannin enthält. Stammt aus Venezuela. Der Gerber. V (1879), p. 198.

## 26) Acerineen.

*Acer campestre* L. Der Kork des Feldahorn ist unbrauchbar, die Rinde gerbstoffarm.

## 27) Hippocastaneen.

*Aesculus Hippocastanum* L. In Italien wird die Rinde zum Gerben verwendet. Offic. österr. Ber. u. s. w. V, p. 345.

## 28) Rhamneen.

*Rhamnus utilis* Desn., und

*Rh. chlorophora* Ldl. Aus der Rinde wird in China eine grüne Farbe, Lo-kao oder chinesisches Grün genannt, bereitet, welche in neuerer Zeit auch in die europäischen Färbereien Eingang fand. Bolley, Technologie der Gespinnstfasern. p. 75. Cloëz et Guignet, Compt. rend. LXXIV, p. 994.

*Ventilago spec.* (= *Vent. maderaspatana* Gürtn.?). Indien. Wurzelrinde, »Cherogoodi«, zum Gerben. Bernardin, Classif. p. 21. Cat. des Col. fr. 1867. p. 100.

*Zizyphus Jujuba* Lam. Indien. Stammrinde zum Gerben und Färben. Cat. des Col. fr. 1867. p. 100.

## 29) Tiliaceen.

*Elæocarpus dentatus* Vahl. Rinde in Neuseeland zum Gerben verwendet.

*E. Hookerianus* Raoul. Neuseeland, Südinsel. Pokaka genannt. 9—10 Proc. Gerbstoff. Bernardin, Suppl. à la Classif. p. 4. Auch wird aus beiden ein Tanninextract bereitet in Neuseeland. S. Bernardin, Visite etc. p. 23.

*Lüthea paniculata* Mart. Brasilien. Duchesne, l. c. p. 249.

*L. grandiflora* M. »Azoite Cavallo«. Rosenthal, l. c. p. 729.

*Mollia speciosa* Mart. et Zucc. (= *Lüthea speciosa* Willd.). Brasilien. Rosenthal, l. c. p. 729. Sind 3 Gerbrinden.

## 30) Sterculiaceen.

*Heritiera litoralis* Dryand. Liefert eine Gerbrinde, die nach W. Busse 13,9 Proc. Tannin führt. Ist an den Seeküsten der Tropen der alten Welt sehr verbreitet. Kommt auch in Deutsch-Ostafrika und Australien vor. W. Busse, Ueber gerbstoffhaltige Mangroverinden aus Deutsch-Ostafrika. Arb. a. d. kais. Gesundheitsamte. XV, p. 177—184.

## 31) Dilleniaceen.

*Dillenia speciosa* Thunbg. Ostindien. Gerbrinde. Ebenda. p. 599.

*D. elliptica* Thunbg. Desgleichen, wie auch noch:

*D. scabrella* Roxb. (= *Colbertia scabrella* Don). Celebes.

## 32) Theaceen.

*Gordonia lasianthus* L. Florida. Duchesne, l. c. p. 204.

*G. spec.* »Poespa« in Java. Bernardin, Classif. p. 49. (Gerbrinden.)

## 33) Tamariscineen.

*Tamarix gallica* L. In Italien und Spanien zum Gerben verwendet. Bernardin, Classif. p. 49. Beckmann's Anleitung zur Technologie. 7. Aufl. II (1823), p. 28.

## 34) Canellaceen.

*Canella alba* Murr. (= *Wintera canella* L. fil.). Antillen. S. Zimmtrinden. Weisser Kanell.

*Cinnamodendron corticosum* Miers. Jamaica. S. Zimmt-rinden. Falsche Winter'sche Rinde.

## 35) Thymelæaceen.

*Daphne Cnidium* L. Unter dem Namen Garou in Algier zum Gerben, Schwarz- und Braunfärben verwendet. Expos. univers. 1873. Algérie. l. c. p. 92.

## 36) Blattiaceen.

*Sonneratia caseolaris* L. Hat nach Busse (l. c.) eine Rinde, die 15,5 Proc. Tannin enthält und zum Gerben angewendet werden kann. Heimath an den Küsten des indischen Oceans.

## 37) Punicaceen.

*Punica granatum* L., s. Minderwerthige Gerbrinden. Die Rinde dient in den Mittelmeerländern und in der Levante zum Gerben. Offic. österr. Ber. u. s. w. V, p. 245. Nach anderen Angaben (Duchesne, l. c. p. 242) soll auch die Fruchtrinde ein Gerbmaterial liefern.

## 38) Rhizophoreen.

*Rhizophora Mangle* L. Die Heimath dieses in den Tropenländern häufig anzutreffenden Baumes ist Westindien und Südamerika. Die Rinde wird auf Martinique, in Cochinchina, Senegal, in neuerer Zeit auch in England zum Gerben und Färben benutzt. Bancroft, Untersuchungen über die Natur der beständigen Farben (Neues englisches Färbbuch). Deutsch von Buchner, Dingler und Kurrer. Nürnberg 1817—1818. II, p. 380 ff. Duchesne, l. c. p. 156. Cat. des Col. fr. 1867. p. 404.

*Rh. mucronata* Lam. Kommt an den Festlandsküsten des indischen Oceans, sowie auf Mauritius und in Neucaledonien vor. Ist in Deutsch-Ostafrika häufig. Nach U. Dammer werthvolle Gerbrinde (Mangrove bark). A. Engler, Pflanzenwelt Ostafrikas. Theil B. XI B, p. 408.

*Rh. gymnorhiza* L. (= *Broughiera gymnorhiza* Lam.). In China, Cochinchina, Neucaledonien u. s. w. »Vo-da« genannt. Loureiro, Flora cochinchin. I, p. 297. Bancroft, l. c. II, p. 585. Cat. des Col. fr. 1867. p. 404. U. Dammer in A. Engler, l. c. p. 408. Aehnlich diesen beiden Arten werden auch andere in den verschiedensten Tropenländern verwendet, z. B.:

*Rh. racemosa* Meyer. Guayana.

*Rh. apiculata* Bl. Ostindien. und

*Rh. cylindrica* Bl. Ostindien.

*Broughiera spec.* Die Rinde des Baumes wird in grosser Menge aus Bantam nach Java gebracht, wo sie zum Braun- und Schwarzfärben verwendet wird. Miquel, l. c. I, p. 589.

*Cerriops Candolleana* Arn. Liefert eine Rinde, die nach W. Busse 42,27 Proc. Tannin führt und zum Gerben dienlich ist. S. W. Busse, l. c.

## 39) Myrtaceen.

*Eugenia Maire* A. Cunn., gehört zu den minderwerthigen Gerbrinden. Whawhakorinde.

*E. Smithii* Poir. 17 Proc. Gerbstoff. In Victoria verwendet und dort als Myrtle tree bekannt. Bernardin, Suppl. p. 5.

*Syzygium nodosum* Miqu. Salembadak genannt. Auf Sumatra, Java. Bernardin, l. c. p. 4. Wie die folgenden zum Gerben.

*S. Jambolana* DC. (= *S. caryophyllifolium* DC. = *Eugenia Jambolana* Lam.). In Ostindien einheimisch und auf den Antillen cultivirt. Die Wurzelrinde wird verwendet. Tétet négresse genannt. Bernardin, l. c.

*Jambosa malaccensis* DC. (= *Eugenia malaccensis* L. = *Jambosa domestica* Rumph), und

*J. vulgaris* DC. In den Tropen hier und da verwendet, z. B. auf Réunion. Bernardin, l. c.

*Myrtus communis* L. In den Mittelmeerländern, z. B. in Neapel. Wehrs, l. c. p. 65.

*Aulomyrica coriacea* Bg. (= *Myrica coriacea* DC.). Auf den Caräben. Rosenthal, Synops. p. 924.

*Psidium Guajava* Raddi (= *Ps. sapidissimum* Jacqu.). Die Rinde dient zum Gerben und zur Papierbereitung. Duchesne, l. c. p. 242.

*Eucalyptus Globulus* Labill. Blue gum tree. Die Rinden dieser und zahlreicher anderer *Eucalyptus*-Arten sind sehr gerbstoffreich und dienen zur Gewinnung von Kino; werden auch zum Gerben verwendet. Sie ertheilen dem Leder einen eigenthümlichen Geruch. Expos. univ. de 1873 à Vienne: Algérie. Paris 1873. p. 103.

*E. longifolia* Lk.

*E. rostratus* Cav. Wiesner, Rohstoffe. 4. Aufl. p. 186.

*Barringtonia racemosa* (L.) Bl. Nach U. Dammer Gerbrinde im Küstenlande von Ostafrika. A. Engler, l. c. p. 408.

*B. acutangula* Gärtner. Nach U. Dammer, Burma. A. Engler, l. c. p. 408. Gerbrinde.

## 40) Combretaceen.

*Bucida Buceros* L. Antillen und Guayana. Cat. des Col. fr. 1867. p. 101. Lindley, Vegetable Kingdom. p. 718. Heisst in Französisch-Guayana: Gris-gris, auf Antigua: french oak, auf Jamaica: black olive, oliver de Trinidad, und liefert eine sehr geschätzte Gerbrinde. Bernardin, l. c. p. 23.

*Terminalia Catappa* L. Réunion. Liefert die Badamierrinde zum Gerben. Offic. österr. Bericht u. s. w. p. 345.

*T. mauritiana* L. Réunion. Offic. österr. Bericht. V, p. 345. Heisst Jamrosarinde, ist etwas heller als Badamierrinde und enthält 30 Proc. Gerbstoff. Die Gerbung erfolgt mit dieser Rinde sehr rasch und ist daher das Leder weniger fest, hat aber eine helle Färbung. W. Eitner, Gerbstoffexcuse. Der Gerber. 1879. p. 198.

*Conocarpus racemosus* L. Brasilien und Westindien. Besonders im erstgenannten Lande als »Mangle« stark verwendet. Lindley, l. c. p. 718. Bernardin, Classif. etc. p. 23.

*C. erectus* Jacqu. Paletuvier gris auf Guadeloupe, Button tree auf den englischen Antillen, Mangle Zaragossa in Brasilien genannt. Holz und Rinde sind gerbstoffreich und werden verwendet. Bernardin, Suppl. l. c.

*C. procumbens* Gürtn. Genau wie *C. erectus*.

*Pentaptera alata* Banks (= *Terminalia alata* Roxb.). Indien. Ist besonders reich an Gerbstoff. Rosenthal, l. c. p. 902.

#### 41) Melastomaceen.

*Blackea trinervis* Pav. et R.,

*Bl. quinquenervis* Aubl. Messapple genannt. Beide zum Gerben in Britisch-Guayana. Bernardin, l. c.

#### 42) Oenotheraceen.

*Fuchsia excorticata* L. fl. Neuseeland. Kotu-kutuhu genannt. Gerbrinde mit 5,3 Proc. Gerbstoff. Bernardin, l. c.

#### 43) Ericaceen.

*Andromeda arborea* L. Nordamerika. In Tennessee und anderen Gegenden der Vereinigten Staaten zum Gerben und Färben benutzl. Arbre à l'oselle genannt. Duchesne, l. c. p. 118. Michaux, Hist. des arbres forestiers. III, p. 224.

*Arbutus uva ursi* L. Die Blätter und Zweige werden in Schweden und Russland zum Gerben und Schwarzfärben benutzt. Pallas, Flora rossica. I. 2, p. 94. Duchesne, l. c. p. 119. Beckmann, Anleitung u. s. w. II, p. 28.

*A. Unedo* L. In den Mittelmeerländern werden Blätter, Früchte und Rinde zum Gerben benutzt. Guttenberg, Beiträge zur Kenntniss der in Südösterreich einheimischen Holzarten. Centralblatt f. d. gesammte Forstwesen. 1877. p. 257. Nach Bernardin (Classif. p. 17) speciell in Italien, nach Duchesne (l. c. p. 119) in Griechenland.

## 44) Myrsineen.

*Myrsine Urvillea* DC. Massan genannt. Neuseeland. Zum Gerben.

## 45) Sapotaceen.

*Chrysophyllum Buranhem* Ried. (= *Chr. glycyphloeum Casaretii*). Liefert die Monesiarinde. S. Minder wichtige Gerbrinden.

*Imbricaria maxima* Poir. Ecorce de Bois de Natte grande.

*Imb. petiolaris* Poir. Ecorce de Bois de Natte petite auf Réunion genannt. Cat. des Col. fr. 1873. p. 40. Zwei Gerbrinden.

## 46) Ebenaceen.

*Diospyros Sapota* Rob. Sapota négre auf Réunion. Cat. des Col. fr. 1873. p. 40. Gerbrinde.

## 47) Oleaceen.

*Fraxinus excelsior* L. Eine schwache Gerb- und Schwarzfärberrinde. Bernardin, Classif. etc. p. 13. Nach dieser Angabe 3,3 Proc. Gerbstoff, nach L. Hampl (Gerbstoffuntersuchungen. Centralblatt f. d. gesammte Forstwesen. Wien 1878. p. 298) nur 0,2 Proc.

*Nyctanthes arbor tristis* L. (= *Parilium arbor tristis* Gärtn.). Ostindien und Hinterindien. Hursingar genannt, auch (siamesisch) Srigading. Nach Bernardin (l. c. p. 15) zum Gerben verwendet.

## 48) Apocyneen.

*Aspidosperma Quebracho* Schlecht. Liefert die Quebrachorinde, die medicinisch verwendet wird und gerbstoffhaltig ist.

*Asp. eburneum* Allm. Brasilien. Ist vielleicht identisch mit *Asp. Quebracho* und liefert ebenfalls Gerbholz und Rinde. Bernardin, l. c. p. 16. Desgleichen l. c.

*Asp. peroba* ? in Brasilien, und

*Asp. sessiliflora* Müll.-Arg. Ebenda.

## 49) Verbenaceen.

*Tectona grandis* L. Indische Eiche. Vorder- und Hinterindien. In Java »Djati« genannt. Cat. des Col. fr. 1867. p. 99.

*Avicennia nitida* Jacqu. Couridabark in Britisch-Guayana, palétuvier in Französisch-Guayana genannt. Bernardin, l. c. p. 17.

*Av. tomentosa* L. In Ost- und Westindien Manava genannt. In Venezuela unter dem Namen Mangle prieto benutzt. Ernst, Botan. Ztg. 1872. p. 540. (Sämmtlich Gerbrinden.)

## 50) Gessneriaceen.

*Rhabdothamnus Solandri Cunn.* Atakohiro oder Mahua fine red deye genannt. Neuseeland. In der Sammlung der Versuchsstation für Gerberei in Wien.

## 51) Bignoniaceen.

*Bignonia longissima Swartz* (= *Catalpa longissima Hort. Kew.* = *Bign. Quercus Lam.*). Antillen. Antilleneiche genannt. Ist ein sehr wichtiges Gerbmateriale auf den westindischen Inseln. Duchesne, l. c. p. 404. Cat. des Col. fr. 1867. p. 99. Offic. österr. Ber. (1867er Ausstellung). V, p. 345. Der Gerber. V (1879), p. 497.

## 52) Rubiaceen.

*Sarcocephalus cordatus Miqu.* Leichardt's tree. In Queensland und Nordaustralien verwendet. Bernardin, l. c. p. 45. (Gerbrinde.)

*Macrocnemium tinctorium Kunth.* Am Orinoco. Die Rinde dient zum Rothfärben. Duchesne, l. c. p. 454.

*Simiria tinctoria Aubl.* (= *Psychotria parviflora Willd.*). Südamerika. Die Rinde wird in Cayenne zum Rothfärben benutzt.

*Cinchona Ledgeriana Moëns.* Wurde 1854 von Ledger am Marmoré (einem linksseitigen Zuflusse des Madeira) in Bolivia entdeckt. Wurde zuerst in Britisch-Indien in einer Privatpflanzung gebaut und 1874 durch Analysen festgestellt, dass sie die beste aller Rinden liefere. Fast gleichzeitig wurde sie auch auf Java in grossem Maassstabe gepflanzt und bildet dort jetzt den wichtigsten Chinabaum.

*C. succirubra Pavon.* Hat nur eine beschränkte Verbreitung; sie steigt von St. Antonio de Huaranda am Chimborasso durch Riobamba, Alausi und Cuenca in Nordperu bis tief in die Thäler herab. Sie wird auf Ceylon in Höhen von 600—1300 m und in den Nilagiris im südlichen Indien zwischen 1300 und 2500 m gepflanzt.

*C. robusta Trimen.* Ist ein auf Ceylon erzeugter Bastard zwischen *C. succirubra* und *C. officinalis*. Wird daselbst gepflanzt.

*C. Calisaya Wedell.* Ist ein Baum, der sich nur in Bolivia und in der peruanischen Provinz Carabaya (Departement Puno) findet. Bildet auch eine strauchige Form, die var.  $\beta$  *Josephimiana Wedell.*

*C. lancifolia Mutis.* Kommt nur in Neugranada, besonders zwischen Bogotá und Popayan, in Höhen von 2500—3000 m vor, ferner in den Gebirgen des Magdalenenstromes und bei Loxa.

*C. officinalis Hook.* Kommt in Peru und Ecuador vor. Wedell vereinigt unter dem Namen *officinalis* noch die *C. Chahuarguera*, *Cou-daminea*, *Bonplandiana*, *crispa* und *Uritusinga* älterer Autoren.

*Ladenbergia pedunculata* Schuhm. Kommt am östl. Abhänge der Cordillere von Bogotá in der Höhe von 4000 m zwischen Villafranca und Susumuco in Neugranada vor; ferner auch im Stromgebiete des oberen Orinoco und Amazonas und bei Santander im Magdalenenthale. Sie lieferte 1879—1885 in grossen Mengen die China cuprea.

*Remija Pahudiana* Wedell. Ist in Brasilien weit verbreitet (bis Ouropreto in Minas Geraës) und liefert die Cinchonaminrinde, enthält aber kein Chinin.

Viele *Exostemma*-, *Portlandia*-, *Remija*- und *Ladenbergia*-Arten lieferten besonders früher sog. falsche Chinarinden, die wohl heute kein Interesse mehr haben.

#### IV. Specielle Betrachtung der wichtigeren technisch verwendeten Rinden.

##### 1) Der Flaschenkork.

Unsere Holzgewächse bilden in der Regel unter der Epidermis eine dünne Korksicht, welche aus radial gereihten, dicht mit einander verbundenen Korkzellen besteht, und aus einer eigenen Bildungsschicht, dem Korkcambium oder Phellogen, entwickelt wird. Nur bei wenigen Holzpflanzen ist diese Korksicht dicker, und dann, wie beim Korkahorn, bei der Korkulme u. a., meist aus einem technisch unbrauchbaren, brüchigen Scheinkork (Phelloidgewebe) zum grössten Theile gebildet.

Nur bei einigen Eichenarten, insbesondere bei der Korkeiche, *Quercus Suber*, wird eine so mächtige Schicht echten Korkes gebildet, dass sie praktisch angewendet werden kann. Die Korkeiche hat ihre Heimath im südwestlichen Theile des Mittelmeergebietes, besonders in Algier und Marokko, aber auch in Spanien und Portugal. Sie geht nur bis zum 45. Grad n. Br.

In Südfrankreich kommt eine nahe verwandte Eiche vor, daselbst Corcier genannt (*Quercus occidentalis*), die etwas härter ist und sich durch einjährige, etwas breitere Blätter von der echten Korkeiche unterscheidet (daher auch *Quercus Suber* var. *latifolia* bezeichnet). Sie tritt namentlich in der Gascogne, z. B. zwischen der Gironde und dem Adour in grösseren Beständen auf, und liefert brauchbaren Kork, der aber nicht exportirt wird.

Erwähnenswerth ist auch die *Quercus Pseudo-Suber*, welche in Mittelitalien und in der Provence nicht häufig vorkommt, vielleicht ein Bastard zwischen *Quercus Suber* und *Quercus Cerris* ist und einen schlechten Kork liefert<sup>1)</sup>.

1) Mathieu, Flore forestière. Paris 1877. p. 325—335.

Die echte Korkeiche kommt auch auf den Balearen, in Italien, Sicilien, Dalmatien, Istrien u. s. w. vor, scheint aber in diesen Gegenden nicht einheimisch, sondern daselbst von Alters her gepflanzt zu sein.

Die grössten Korkeichenwälder, etwa 400 000 ha, liegen in Algier in der Province Constantine, besonders bei Bona und Calle. In Spanien kommt der Baum namentlich in Andalusien und Catalonien vor. In Andalusien nach Rein besonders in der Sierra Aracena nördlich von Sevilla, in Catalonien besonders bei La Yunquera, Gerona und Tosa im Nordostwinkel. Der meiste katalonische Kork kommt über San Feliu, einem kleinen Hafenort zur Ausfuhr. Der katalonische Kork stellt die beste Qualität vor und ist allein zu Champagnerstöpseln verwendbar, wegen seiner Feinheit und vollkommenen Elasticität.

Zwischen Algeciras und Alcalà bei Gibraltar, ferner im südlichen Portugal, hier und da (z. B. bei Nizza) in Südfrankreich, in Toscana und Umbrien, auf Sicilien, auf den Balearen finden sich auch kleine Korkeichenbestände, die meist nur ein geringes Product liefern. Sehr schlecht ist der Dalmatinische und Istrianer Kork, der nur als Schwimmkork für Fischernetze, Rettungsgürtel u. s. w. angewendet werden kann.

Die Stämme der Korkeiche sind meist niedrig und wird der Baum selten bis 30 m hoch; er kann etwa 200 Jahre alt werden. Bis zum 3. Jahre bleibt die Epidermis erhalten. Das Korkcambium entsteht in der 1. bis 3. Zellschicht unter der Oberhaut und bleibt lange Jahre hindurch thätig, jedes Jahr eine Korkschiebt nach aussen abscheidend, die in den ersten Jahren 2—5, später 1—2 mm dick sind. Nach Casimire de Candolle<sup>1)</sup> tritt die Korkschiebt etwa im 4. Jahre zu Tage. Die einzelnen Jahresschichten des Korkes kommen dadurch zu Stande, dass im Frühsommer dünnwandige, weite, im Spätsommer derbwandige, flachere Korkzellen gebildet werden. Lässt man die erstgebildete natürliche Korkschiebt am Stamme, so bleiben die Jahresringe des Korkes schmal (1 mm), der Kork wird hart, brüchig, da ferner die Bäume anfänglich rascher in die Dicke wachsen, so reisst der erste Kork stark ein. Er ist daher unbrauchbar. Er wird mit Messern und Hacken entfernt, was in Algier als demasclage bezeichnet wird. Dies geschieht meist dann, wenn die Stämme etwa 40 cm dick sind. Dieser erste Kork wird als Brennmaterial, zu Dächern u. s. w., zur Herstellung von Korksteinen, zur Umkleidung von Dampfrohren, als Schwimmkork, zum Bekleiden von Gartentöpfen, Gartenmöbeln, künstlichen Grotten u. s. w. verwendet. Korke kann man aus demselben wegen seiner Brüchigkeit nicht schneiden. Er wird als männlicher Kork bezeichnet; seine Schälung wird zur Saftzeit vom

1) De la production naturelle et artificielle du liège dans le chêne liège. Mém. de la Soc. de Phys. et hist. natur. de Genève. 1860.

Mai bis Oktober vorgenommen. In dem zurückbleibenden, aus dem inneren Theile des primären Rindenparenchyms und dem Baste bestehenden saftigen, lebenden Theil der Rinde, der als Korkmutter bezeichnet wird, entsteht nun, wo das alte Korkcambium zerstört ist, ein neues, das weicheren und reichlicheren Kork entwickelt und weiblicher Kork genannt wird. Dieser künstlich gezogene Kork besteht aus dickeren Jahresringen und ist weniger sklerotisch. Auch die röhrenförmigen Durchbrechungen, welche mit braunem, zerreiblichem Gewebe theilweise ausgefüllt sind und die den Lenticellen des gewöhnlichen Periderms entsprechen, sind spärlicher, daher dieser Kork werthvoller ist. Die Bäume, welche die erste Lage weiblichen Korkes geben, sind je nach Gegend und Standort 8—20 Jahre alt. Nach 8—10 Jahren ist derselbe so mächtig geworden, dass er geschält werden kann, und dies wiederholt sich so lange, bis der Baum etwa 150 Jahre alt geworden ist. Angeblich ist der Kork, der zwischen dem 50. und 100. Lebensjahre der Eichen gewonnen wird, der beste. Gebirgsgegenden liefern einen dichteren und feineren Kork<sup>1)</sup>.

Zur Gewinnung des weiblichen Korkes, die in Algier vom Mai bis August stattfindet, wird der Stamm oben und unten geringelt, die Ringschnitte werden durch 2 Längsrisse mit einander verbunden und die so entstehenden 2 Halbcylinder der Korkschicht meist mit einem Male mit Hülfe des Hackenstieles abgelöst. Dann wird er von anhängenden Moosen und Flechten und Gewebsresten gereinigt, was als *démerage* bezeichnet wird, und zur Aufschwellung und Erweichung durch kurze Zeit in siedendes Wasser getaucht, wobei er um 30 Proc. dicker wird, dann flachgepresst und getrocknet. Wenn das Trocknen über freiem Feuer geschieht (z. B. hier und da in Andalusien), wird er oft geschwärzt und heisst dann schwarzer Kork.

Der zu Platten gepresste Kork wird dann zu Ballen mit Alfafasern (von *Stipa tenacissima*) oder mit Eisenreifen vereinigt und ist dann handelsgerecht.

Die Dicke der Korkplatten schwankt zwischen 5 und 20 cm. Die äussere Oberfläche ist rau, zeigt oft dünne Schichten sklerotischen Rindengewebes und ist mit oft tiefen Längsrissen versehen. Die Innenseite ist glatter und zeigt besonders deutlich die radialen Poren oder Löcher (Lenticellen). Am Querschnitte sieht man deutlich 8—15 Jahresringe, deren Grenzen als dunklere, wellige Linien hervortreten. Senkrecht zu den Jahresringen stehen die dunkelbraunen Lenticellen in Form von dicken radialen Linien.

<sup>1)</sup> Artigas y Teiridor, El Alcornoque etc. Madrid 1875. Bot. Jahrb. 4880. p. 749.

Der Querschnitt des Korkes zeigt radiale Reihen von schmalen, derbwandigen Zellen, die mit breiten Schichten von anscheinend kubischen, dünnwandigen Zellen, deren Radialwände wellig gebogen sind, abwechseln. Die Zellwände sind innen mit einer dünnen Schicht von bräunlichem, eingetrocknetem Protoplasma bedeckt, in welchem kurze Nadeln von Cerin (Phellyalkohol) eingebettet sind. Diese sieht man am besten an Tangential-schichten, welche zugleich lehren, dass die Korkzellen kurze, 5—6seitige Prismen darstellen, deren Axe radial steht.<sup>1)</sup>

Die Korkzellen sind mit Luft ausgefüllt, welche nur schwer aus der unverletzten Zelle zu entfernen ist, da Alkohol, Wasser u. s. w. nicht leicht die Zellwände durchdringen. Jede Korkzellwand besteht aus 3 Schichten, von welchen die mittlere (Mittelamelle) aus stark verholzter Cellulose, die beiden anschliessenden (Suberinlamellen) aus Cellulose und Suberin (Korkstoff) und die äussersten (Celluloselamellen) aus schwächer verholzter Cellulose bestehen. Nach Wisselingh enthalten die Suberinlamellen keine Cellulose.

Die Menge von Suberin beträgt im Kork sicher 70—80 Proc. Das Suberin ist der Hauptsache nach ein Gemenge von talg- und wachsartigen Stoffen mit einer nicht fetten Substanz, die nicht näher bekannt ist<sup>2)</sup>. Im Suberin wurden Glycerin, Stearinsäure, Phellonsäure und Phloionsäure nachgewiesen. Kocht man Kork mit Salpetersäure, so bleibt eine terpenartige Masse zurück, die der Hauptsache nach aus dem Cerin und dem Suberin entsteht und neben Korksäure  $C_6H_{12}(COOH)_2$  noch die nicht näher bekannte Cerinsäure enthält. Das Cerin (nach Kügler von der Formel  $C_{20}H_{32}O$ ) scheint dem im Birkenkork als Inhaltsbestandtheil massenhaft vorkommenden Betulin  $C_{36}H_{60}O_3$  verwandt zu sein.

Im Flaschenkork kommt auch Gerbsäure, Phlobaphen und Phloroglucin vor, ferner 4—3 Proc. Stickstoff, der den trocknen Protoplasma-resten entstammt. Die manganreiche Asche macht 0,5 Proc. aus. Hier und da findet man im Flaschenkorke auch Kalkoxalat, das in lang radial gestreckten Zellen auftritt und, wie es scheint, nicht in allen Sorten vorkommt. Nach Kügler kommen im Korke auch Vanillin und Coniferin vor, daher sich beim Erhitzen desselben ein aromatischer Geruch entwickelt.

Der Kork verbrennt in Folge seines fetten Suberingehaltes mit russender, helleuchtender Flamme. Er ist sehr elastisch, wobei sich verschiedene Sorten sehr verschieden verhalten. Am elastischsten ist der catalonische Kork, der daher allein nur zur Champagnerkorkfabrikation verwendet

1) v. Höhnel, Ueber den Kork und verkorkte Gewebe überhaupt. Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. in Wien. 1877.

2) Kügler, Ueber das Suberin. Strassburger Dissertation. 1884. — Gilson, La suberine et les cellules du liège. Louvain 1890.

wird. Bekanntlich werden zu Champagnerkorken nur die besten Korkplatten verwendet. Ein guter Champagnerkork darf beim Einpressen in die Flaschenmündung keine Haarrisse bekommen, durch welche die Kohlensäure des Getränkes entweichen würde, und muss so vollkommen elastisch sein, dass er selbst nach jahrelangem Verbleiben im gequetschten Zustande, beim nachträglichen Kochen mit Wasser seine ursprüngliche, cylindrische Form und sein ursprüngliches Volumen wieder annehmen muss. Dies ist am vollkommensten beim catalonischen Kork der Fall.

Die Farbe der Korke ist verschieden. Am hellsten ist der andalusische Kork. Einen mehr gelbrothen Ton hat der portugiesische, während der catalonische Kork röthlich ist. Die geschnittenen Korke werden mit Oxalsäure gewaschen oder gekocht, was eine Art Appretur darstellt und mit einer röthlichen Färbung verbunden ist, in Folge der auftretenden Ligninreaction, da Phloroglucin im Korke stets enthalten ist.

Bei der trockenen Destillation des Korkes entsteht der Korktheer, der fast neutral reagirt und ausser Benzol, Ammoniaksalzen noch Toluol, Naphtalin, Anthracen und Phenole enthält <sup>1)</sup>.

Die Hauptanwendung des Korkes ist die zu Stöpseln. Dieselben werden theils mit der freien Hand, theils mit Maschinen geschnitten. Die kleineren Korke müssen so geschnitten werden, dass die Lenticellenkanäle senkrecht zur Axe derselben stehen. Grosse, flache Korke schliessen nicht luftdicht, weil bei ihnen die Lenticellen parallel der Korkaxe liegen. Korke werden in Deutschland namentlich im Oldenburgischen, z. B. in Delmenhorst, erzeugt. Da bei dem Korkschnneiden 50—60 Proc. Abfälle entstehen, ist der Verlust sehr gross. Die Abfälle finden eine mannigfaltige Verwendung. Sie werden zerkleinert oder gemahlen und dienen dann zur Erzeugung von wasserdichten Teppichen, indem sie mit Kautschuk oder Linosin (stark eingedicktem Leinöl) verbunden werden. Solche Materialien heissen Camptulikon, Linoleum, Corticin. Man macht auch Korkziegel, Umhüllungsmassen von Dampfrohren u. s. w. daraus. Korkpulver wird auch zu Korkpapier, das als Packmaterial dient, verarbeitet. Die Korkspäne, welche beim Schneiden der Korke entstehen, dienen auch gleich den Buchenholzspänen zur Schnellpressfabrication, als Brennmaterial, zu Ambossunterlagen, Stosskissen auf Schiffen u. s. w. Kork wird ferner in Plattenform zu Schuhsohlen und Einlagen, papierdünn geschnitten zu Huteinlagen und Galanteriewaaren verwendet. Auch als Schwimmkork für Fischernetze, Rettungsgürtel u. s. w. findet der Kork Anwendung. Kork lässt sich gut dreheln und schnitzen und wird so zu Posamentereinlagen, Korkbildern und Modellen von Ruinen u. s. w. verwendet (Phelloplastik). Die Korkkohle ist sehr fein und dient als Spanischschwarz zu Druckerschwärze u. dergl.

1) Bordet, Compt. rend. XCII (1884), p. 728 f.

Die Korkmenge, welche jährlich erzeugt wird, ist sehr gross, da täglich auf der Welt circa 20 Millionen Flaschenkorke verbraucht werden. England allein bezieht jährlich 5000 t Kork und Frankreich 1500000 kg. Algier ist das Hauptproductionsland mit jährlich 4 bis 5000000 kg Export.

## 2) Die Quercitronrinde.

Diese Rinde stammt von *Quercus tinctoria*, einem nordamerikanischen Baume. Sie gehört zu den wichtigsten Farbmaterialien, welche das Gewächsreich hervorbringt. Ihr Erscheinen auf dem europäischen Markte hatte eine bedeutende Umgestaltung im Farbwarenhandel zur Folge. Einige gelbfärbende Kräuter, wie Ginster, Scharte, wurden durch die Quercitronrinde fast gänzlich verdrängt. Aber auch der Wau büsste seine frühere Wichtigkeit ein. Seit der Einführung der Quercitronrinde wurde seine Verwendung ausserordentlich beschränkt, und selbst das Gelbholz hatte unter der neuen Concurrenz viel zu leiden. Der Werth der Quercitronrinde liegt nicht nur in den Eigenschaften des Farbstoffes, sondern auch in der grossen Menge desselben. Die Rinde hat ein Farbvermögen, welches nach Bancroft viermal so gross als jenes des Gelbholzes (Holz der *Maclura aurantiaca*) und acht- bis zehnmal so gross als das des Waus ist.

Das Verdienst, die Quercitronrinde in die Industrie eingeführt zu haben, gebührt dem um die Technik der Färberei hochverdienten Bancroft. Er benannte den Baum seiner eigenthümlich gefärbten inneren Rinde wegen *Quercus citrina*, und construirte hieraus das Wort Quercitron, welches alsbald allgemeinen Eingang fand. Selten nur wird für diese Waare der unrichtige Name gelbes Eichenholz angewendet.

*Quercus tinctoria* tritt in mehreren Varietäten auf, welche höchst ungleiche Sorten von Quercitron liefern. And. Michaux<sup>1)</sup> unterscheidet eine Form mit ausgezackten und eine mit ausgerandeten Blättern. Erstere, vom Champlainsee an bis Georgien häufig vorkommend, giebt die beste Rinde; letztere, über die Niederungen Georgiens und Carolinas verbreitet, ein geringes, bräunlich färbendes Quercitron. Auch die Varietäten *digitata* und *trifida* (*Quercus nigra digitata* und *Qu. n. trifida*) aus Südcarolina, ferner *Qu. aquatica* und *Qu. cinerea*<sup>2)</sup> geben nur geringere Quercitronsorten.

Die Borke von *Qu. tinctoria* ist schwarz, daher der Linné'sche Name dieses Baumes: *Qu. nigra*. Es kommen in ihr wohl kleine

1) Histoire des chênes d'Amérique. Paris 1804.

2) F. A. Michaux, Voyage à l'ouest des Monts Alleghany. Deutsche Uebersetzung. Nürnberg 1848. II, p. 443 ff.

Mengen des Quercitronfarbstoffes vor, aber gemengt mit anderen gefärbten Substanzen, welche in die wässerigen Auszüge übergehen und die Schönheit der Färbungen so stark beeinträchtigen, dass dieser Rindenantheil als völlig werthlos angesehen werden muss. Die Borke des Baumes wird nach Bancroft's Mittheilungen von den Stämmen abgehobelt, der übrig bleibende Rindenkörper vom Stamme abgeschält und zwischen Mühlsteinen vermahlen. Auf diese Weise wird wohl die grösstmögliche Menge von Quercitron erhalten. Ein farbstoffreicheres Product lässt sich aber durch Abraspeln des schwammigen Theiles der Rinde gewinnen. Die gemahlene Quercitronrinde besteht theils aus einer pulverigen, theils aus einer faserigen Partie; erstere entspricht der Aussen-, letztere der Innenrinde. Da die im Handel vorkommende Quercitronrinde gewöhnlich ein Gemenge von pulveriger und faseriger Masse ist, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass der meist in Uebung stehende Process der Quercitrongewinnung in einem Vermahlen der bloss von der Borke befreiten Rinde besteht.

Die Quercitronrinde gelangt nie in ganzen Rindenstücken, sondern stets in zerkleinertem Zustande in unseren Handel. Wie schon erwähnt, ist die käufliche Quercitronrinde ein Gemenge von mehligem und faserigem Substanz. Erstere ist dunkler als letztere gefärbt. Die Farbe und Güte der Waare ist von dem Mengenverhältniss dieser beiden Körper abhängig. Je mehreicher eine Quercitronsorte ist, als desto besser wird sie angesehen. Die Farbe der gemahlene Rinde gleicht meist jener frisch angeschnittenen Korkes. In schlechteren, grob gemahlene Sorten finden sich häufig schwarzbraune, von Borke herrührende Gemengtheile vor. Der Geruch ist eigenthümlich, schwach, nicht unangenehm, der Geschmack deutlich bitter.

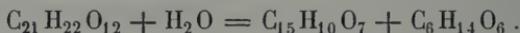
Das Periderm der Quercitronrinde besteht aus abgeplatteten verkorkten Zellen mit kleinen Mengen körniger Substanz als Inhalt. Das primäre Rindenparenchym setzt sich aus parenchymatischen und sklerenchymatischen Elementen zusammen. Erstere sind klein, dünnwandig, mit lichtbräunlichem Inhalte erfüllt; letztere fast völlig verdickt, verschieden gross und verschieden gestaltig. Auch Stärkekörnchen und einzelne Krystalle von oxalsaurem Kalk finden sich in dieser Schicht der Rinde vor. Auf Zusatz von verdünnten alkalischen Flüssigkeiten färben sich die Zellen dieser Schicht intensiv citronengelb. Die Innenrinde, von schmalen Markstrahlen reichlich durchsetzt, besteht aus zahlreichen Bastfaserbündeln, welche von kalkoxalatführenden kleinen Zellen völlig umspinnen werden, und einem aus dünnwandigen Elementen (Bastparenchymzellen und Siebröhren) bestehenden Gewebe. Auch in der Innenrinde treten Steinelemente nicht selten als grosse Inseln zwischen den anderen Geweben auf. Auf Zusatz von verdünnter Kalilauge färbt sich

der Inhalt aller parenchymatischen Zellen der Innenrinde gelb bis braun; aber auch die sklerenchymatischen Elemente und die Bastzellen nehmen eine lebhaft gelbe Farbe an. Nur die Siebröhren bleiben farblos. Der Sitz des Quercitrins scheint, nicht ausschliesslich, aber vorwiegend, in den parenchymatischen Geweben der Aussen- und Innenrinde sich zu befinden. — Die quercitrinreichen Bastparenchymzellen haben eine mittlere Breite von  $22 \mu$ . Von gleicher Breite sind auch die krystallführenden, den Bastfasern dicht anliegenden Parenchymzellen. Sie unterscheiden sich von jenen durch ihre viel geringere Länge. Die Breite der Siebröhren misst im Mittel  $44 \mu$ . Die Steinzellen haben etwa die doppelte bis dreifache Breite der Bastfasern; diese sind  $732$ — $1574 \mu$  lang, im Mittel  $24 \mu$  breit. Die krystallführenden Parenchymzellen legen sich in ganzen Reihen mit ihren convexen Grenzflächen so dicht an die Bastfasern an, dass die Wände der letzteren stellenweise wellenförmig contourirt erscheinen.

Nach Bancroft giebt die Rinde mit Wasser ausgezogen mehr als 8 Proc. Extract.

Die Quercitronrinde enthält ein Glycosid, das Quercitrin, das als adjectiver Farbstoff von Wichtigkeit ist. Es giebt auch mit Chrombeizen und Thonerdebeizen gelbe Lacke und wird daher besonders im Kattundruck angewendet. Mit anderen Farben zusammen (z. B. Alizarinfarben oder Tanninfarben) liefert es verschiedene brauchbare Nuancen. Auch zum Färben von Baum- und Schafwolle wird es viel gebraucht.

Das Quercitrin<sup>1)</sup> zerfällt durch Säuren in Quercetin und Rhamnose (Isodulcit) nach der Gleichung:



Das Quercetin scheint nach Herzig mit den Körpern der Xanthongruppe verwandt zu sein.

Nach v. Kostanecky<sup>2)</sup> ist das Quercetin (sowie auch das Fisetin aus dem Holze von *Rhus Cotinus* und das Luteolin aus dem Wau, *Reseda luteola*) ein Hydroxyderivat eines hypothetischen Körpers, des Flavons, das ein Phenyl-Phenopyron darstellt.

Das Quercitrin, das aus dem alkoholischen Auszuge der Quercitronrinde durch Fällen mit Bleiacetat und Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff leicht rein gewonnen werden kann, bildet mit Metallen zweisäurige Salze. Es scheint im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet zu sein (Hopfen, Thee, Rosskastanie). Noch häufiger kommt aber das Quercetin

1) Hlasiwetz, Annal. CXII, p. 409. — Zwenger und Droske, Annal. d. Chem. Suppl. I, p. 267. — Berliner Berichte. XI, p. 752 (Liebermann und Herzmann). — Ebenda. XII, p. 4179. — Herzig, Wiener Monatshefte. V, p. 72.

2) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XXVI, p. 2904.

vor. Vielleicht ist auch das Rutin aus den chinesischen Gelbbeeren (Nataalkörnern, den Blütenknospen von *Sophora japonica*) nichts anderes als Quercetin. Es bildet citrongelbe Krystallnadeln, die in Alkohol leicht, hingegen schwer in Wasser löslich sind. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Querciglucin  $C_6H_6O_3$ , Quercetinsäure  $C_{15}H_{10}O_7$  und schliesslich Phloroglucin und Protocatechusäure.

Aus der Quercitronrinde wird in Nordamerika ein Product erzeugt, das ein grünlichgelbes Pulver darstellt und als Flavin bezeichnet wird. Sein schöner Zinnlack ist das beste Gelb für Schafwolle. Die Färbekraft des Quercitronextractes, das ebenfalls in Amerika gewonnen wird, ist viermal grösser als die der Rinde, während das Flavin eine sechzehnmal grössere Ausgiebigkeit hat. Das Flavin wird in der Weise hergestellt, dass man die Rinde mit alkalisch gemachtem Wasser auskocht und dann die Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure kocht. Dabei bildet sich aus dem Quercitrin das Quercetin. Das letztere scheidet sich aus und wird abgepresst. Die Ausbeute an Flavin beträgt 4—10 Proc. Flavin wird mit gemahlener Rinde, Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. gefälscht.

Im Anschluss an die Quercitronrinde sei noch angeführt, dass auch eine europäische Färberinde existirt, die namentlich zur Lederfärberei dient. Es ist die der Berberitzendornrinde (von *Berberis vulgaris*), die in Oesterreich, Frankreich, Südeuropa u. s. w. gesammelt wird. Dieselbe ist an der citrongelben Färbung des Fleisches leicht zu kennen und hat einen bitteren Geschmack. In der Rinde finden sich breite Markstrahlen und im äusseren Theile ein breiter Ring von Sklerenchymfasern. Ferner tritt ein secundärer Hartbast auf, der von stabzellenartigen, gelbwandigen Sklerenchymfasern gebildet wird, die mehr aussen vereinzelt, mehr innen aber in tangentialen Reihen stehen<sup>1)</sup>. Der Farbstoff dieser Rinde, die im französischen Handel unter dem Namen Sapine vinette vorkommt, ist das Berberin  $C_{20}H_{17}NO_4$ , das in vielen Pflanzen, z. B. in der Colombowurzel (*Menispermum Colombo*), vorkommt. Es ist ein Alkaloid, das einzige natürlich vorkommende, welches nach Art der basischen Anilinfarbstoffe sich auf der Faser fixirt<sup>2)</sup>. Nach Perkin<sup>3)</sup> ist das Berberin wahrscheinlich ein Derivat des Isochinolins, muss also deshalb zu den Chinolinfarbstoffen gerechnet werden. Es bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln. Versetzt man einen Querschnitt der Rinde mit überschüssiger Salpetersäure, so krystallisirt das Nitrat in Nadeln heraus.

Die Abkochung der Rinde dient zum Färben, besonders von Leder und Holz. Thierfaser fixirt Berberin direct (im neutralen Bade), Baumwolle, wenn mit Tannin gebeizt.

1) Solereder, System. Anatomie der Dicotyledonen. 1899. p. 53.

2) Nietsky, Chemie der organ. Farbstoffe. 1897. p. 263.

3) Perkin, Chem. Society Journal. 1890. p. 991.

## 3) Fichtenrinde.

Die Fichtenrinde ist für Nord-, Ost- und Mitteleuropa eine der wichtigsten und billigsten Gerbrinden. Die Fichte fehlt in Süd- und Westeuropa fast vollständig, und wird daselbst durch andere Nadelhölzer ersetzt. In Nordamerika spielt eine der Fichtenrinde ähnliche Rolle die Hemlockrinde, von *Abies canadensis* und in Südeuropa die Scorzarossa von *Pinus halepensis*, während andere verbreitete Nadelbäume Europas, wie z. B. die Weissföhre, *Pinus silvestris*, die Schwarzföhre, *Pinus Laricio*, und die Sternkiefer, *Pinus pinaster*, ein sehr minderwerthiges und kaum brauchbares Rindenproduct liefern.

Von europäischen Nadelholzrinden sind nur noch die Tannenrinde von *Abies pectinata* und die Lärchenrinde von *Larix europaea* zu erwähnen, welche beide an Bedeutung gegenüber der Fichtenrinde weit zurückstehen, so dass also für Europa die Fichtenrinde und die Scorzarossa und für Nordamerika die Hemlockrinde die wichtigsten Nadelholzgerbrinden darstellen.

Was nun speciell die Fichtenrinde anbelangt, so ist dieselbe für Oesterreich-Ungarn, Deutschland, Schweden, Norwegen und Finnland, für die gesammten Alpen und den Jura und einen grossen Theil Russlands eines der wichtigsten Gerbmaterien. Der Werth der Fichtenrinde ist sehr verschieden und hängt nicht bloss von der Gegend ab, sondern auch von der Höhenlage und dem Alter der Bäume. Im Allgemeinen sind die alpinen Fichtenrinden (was die österreichischen anbelangt insbesondere steirische und kärntnerische) besser, als die ausseralpinen (z. B. böhmische und mährische).

In Betreff des Alters ist zu bemerken, dass jüngere Bäume bis zum Alter von etwa 30 Jahren trotz der geringeren Borkebildung ein schlechteres Material zu liefern scheinen, als ältere (z. B. 50—60jähr. Bäume). Nach Th. Hartig liefern sogar Stämme im Alter von 60—80 Jahren die beste Rinde. Erst wenn in höherem Alter die Borkebildung überhand nimmt, geht die Rindenqualität wieder zurück; jedenfalls ist, nicht wie man bisher angenommen hat, die relative Dicke von Borke und Rinde kein sicheres Kennzeichen für die Güte der Rinden, schon deshalb, weil bei der Fichte die Borke oft fast ebensoviel Gerbstoff, wie das Fleisch enthält und daher nur der grössere Farbstoffgehalt der Borke an solcher reiche Rinden minderwerthig machen.

In den Ostalpen wachsen die besten Fichtenrinden auf warmen Kalk- oder Dolomitböden in Höhen von 600—900 m, kommt hinzu eine gute, sonnige Lage, so kann der Gerbstoffgehalt bis über 44 Proc.

steigen, während Fichten auf Urgebirgsboden und in Höhenlagen von 1300—1500 m oft nur 6—8 Proc. Gerbstoff in der Rinde führen<sup>1)</sup>).

Aus diesen Verhältnissen erklärt es sich, dass die Angaben über den Werth und den Gerbstoffgehalt der Fichtenrinden so ausserordentlich wechseln und dass dieselben in manchen Gegenden sehr geschätzt werden und in anderen gänzlich unbenützt bleiben.

So enthalten die böhmischen und mährischen Rinden durchschnittlich nur 7—9 Proc. Gerbstoff. Man kann überhaupt als den mittleren Gerbstoffgehalt der Fichtenrinde 8 Proc. annehmen, ein Gehalt, welcher es mit sich bringt, dass die Fichtenrinde als minderes Gerbmateriale gilt und in der Regel, wenigstens für bessere und schwerere Ledersorten, nicht zum vollständigen Ausgerben, sondern nur zum Schwellen oder Vorgerben der Häute dient. In vielen Gegenden rentiren sich daher oft nicht einmal die Kosten der Schälung und wird diese nur häufig deshalb vorgenommen, um die gefällten Stämme vor dem Stockigwerden zu schützen. Es wird daher vielfältig die Fichtenrinde ihrer Billigkeit wegen gar nicht oder schlecht verwerthet, und wenn sie dennoch in riesigen Mengen im Handel vorkommt, so ist dieser Umstand hauptsächlich auf die grosse Verbreitung der Fichte zurückzuführen.

Aus dem Gesagten geht schon hervor, dass die Art der Gewinnung der Fichtenlohe die denkbar einfachste ist. In tieferen Lagen werden gewöhnlich die Stämme im Winter gefällt und im Frühjahr geschält. In höheren Gebirgslagen hingegen findet die Fällung zur Saftzeit im Sommer statt, und wird die Rinde sofort abgenommen. Durch Anbringung von Ringelschnitten entstehen meterlange Stücke, die im Walde sofort getrocknet werden.

Niemals findet die Schälung am stehenden Stamme statt.

Was die äussere Beschaffenheit der Fichtenrinde anbelangt, so besteht dieselbe aus gewöhnlich 2—8 mm dicken, grossen, bis 2 m langen, flachen Stücken oder Röhren, welche innen holzgelb oder bräunlich gefärbt oder glatt, matt oder glänzend und fein langfaserig sind.

Aussen zeigt sich eine gewöhnlich nur wenig mächtige Borkenschicht von hellerer Färbung. Die Borke ist bei jüngeren Rinden kaum 1 mm dick, doch kann sie bei älteren Rinden bis zu 1 cm dick werden. Die jüngeren Borken sind hellröthlich bis fast fuchsroth; der Geruch der Rinde ist harzig, balsamisch, der Geschmack bitter, aromatisch und verschieden stark adstringirend.

Am Lupenquerschnitt sieht man die Borkenschuppen, die sie trennenden feinen Korkschichten und das helle Fleisch, welches sehr deutlich

---

<sup>1)</sup> S. v. Höhnel, Gerbrinden. Ein monogr. Beitrag zur techn. Rohstofflehre. Berlin 1880. p. 34 ff., wo auch die Literatur nachzusehen ist.

lich geschichtet und radial gestreift ist. Die Schichtung entspricht dem jährlichen Zuwachs der Rinde; die einzelnen Jahresschichten sind durch feine, röthlichbraune Linien von einander getrennt. Die in der Rinde vorhandenen Harzgänge schwellen stellenweise bis über 2 mm breit an und findet man an solchen Stellen insbesondere in der Borke linsenförmige Harzmassen. Der Querbruch der Fichtenrinde ist mehr oder weniger eben oder blättrig schuppig.

Mikroskopisch ist die Fichtenrinde besonders charakterisirt durch den Mangel an Bastfasern, durch die stets einfachen, stabförmigen Krystalle von Kalkoxalat und das Fehlen von verzweigten Sklerenchymelementen. Die meisten Fichtenrinden des Handels bestehen nur aus dem secundären Baste, dessen äusserer Theil in die Borke übergegangen ist. Eine vollständige junge Fichtenrinde, die noch die Epidermis besitzt, zeigt folgenden Bau<sup>1)</sup>:

1. Epidermis.

2. Ein Hypoderma (das manchmal fehlt und in der Regel aus 3 bis 4 Schichten dickwandiger und langgestreckter Sklerenchymelemente besteht).

3. 3—5 Lagen eines dünnwandigen Rindenparenchyms, das von Korkschichten durchsetzt sein kann, wenn die Borkenbildung bereits eingetreten ist. Die Korklamelle besteht aus einigen Lagen weiter und dünnwandiger, luftgefüllter Korkzellen, innerhalb welcher noch 2—5 Schichten sehr stark verdickter, nicht verkorkter, aber zum Korkgewebe gehöriger Sklerenchymelemente (Phelloid) liegen. Weiter folgen nun 30—40 Lagen primären Rindenparenchyms, das besonders gerbstoffreich ist. Darin liegen nicht selten einfache Krystallschläuche, ferner Harzgänge. Nun kommt weiter nach innen die primäre Innenrinde, welche aus radialen Gruppen von Siebröhren, einfachen Krystallschläuchen und zartwandigem Bastparenchym besteht. Die secundäre Rinde besteht aus meist einreihigen, gerbstoffreichen Markstrahlen. Sind sie mehrreihig, so enthalten sie meistens einen centralen, radialen Harzgang. Die secundären Baststränge sind im Querschnitte viereckig und bestehen aus Siebröhren, Parenchym und Krystallschläuchen. Das Parenchym bildet einfache tangentiale, die Grenzen der Jahreslagen bezeichnende Schichten und ist grosslumig. Die Siebröhren sind zartwandig, tangential zusammengepresst und stehen in kurzen Radialreihen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass in neuerer Zeit aus der Fichtenrinde sehr viel Extract erzeugt wird, mit welchem auch Sohlleder ausgegerbt werden kann.

1) S. v. Höhnel, l. c. p. 37, wo sich die genauere Beschreibung der Fichtenrinde und auch die Literatur über dieselbe angegeben findet.

Der Gerbstoff der Fichtenrinde ist eisengrünend wie der der meisten Nadelhölzer.

#### 4) Die Hemlockrinde.

Im nordöstlichen Theile der Vereinigten Staaten und in Canada kommen noch jetzt, trotz der ausgedehnten Waldverwüstungen, grosse Nadelholzwälder vor, welche der Hauptsache nach aus der Hemlock- oder Schierlingstanne, Hemlockspruce (*Abies Canadensis*) bestehen.

Die Rinde dieses Baumes gehört zu den wichtigsten Gerbrinden Nordamerikas und wird nicht nur in grossen Mengen als solche nach Europa gebracht, sondern auch insbesondere noch in Form eines billigen Extractes, Hemlockextract oder Miller's Tannin genannt.

Sowohl die Rinde als das Extract sind durch eine rothbraune Farbe ausgezeichnet und ertheilen dem Leder eine wenig beliebte Farbe und eine grosse Brüchigkeit. Nichtsdestoweniger wird aber die Rinde wegen ihrer Billigkeit stark angewendet. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sie bei grosser Dicke und starker Borkenbildung einen erheblichen Gerbstoffgehalt besitzt; ferner durch den merkwürdigen Umstand, dass, wie W. Eitner fand, die Borke in der Regel mehr Gerbstoff als das Fleisch enthält. Eine Rinde z. B., die durchschnittlich 40,1 Proc. Tannin enthielt, zeigte im Fleisch nur 7,7 Proc. und in der Borke 44,3 Proc. Bei der Gewinnung der Rinde<sup>1)</sup> wird dieselbe meist nur theilweise von der Borke befreit, sodass das Handelsproduct manchmal noch eine 1—2 cm dicke Borkenschicht aufweist. Aeusserlich hat die Hemlockrinde eine gewisse Aehnlichkeit mit der Föhrenrinde. Die 1—3 cm dicken Borkenschuppen, die oft in vielen Lagen übereinander stehen, sind in höchst auffallender Weise durch schöne, rothe Korkklamellen von einander getrennt. Das Fleisch ist gewöhnlich kaum 0,5 cm dick, fein geschichtet und faserfrei. Der Kork, der allein schon zur sicheren Erkennung dieser Rinde dienen kann, besteht aus papierdünnen, mit einander abwechselnden weissen und rothen Schichten. Die Korkzellen sind meist sehr dünnwandig und enthalten lagenweise ein cochenillerothes Harz, während die weissen Schichten luftgefüllt sind. Durch locale Auflösung von Gruppen der weissen Korkzellen entstehen lysigene Harzlücken, welche zugleich die einzigen Harzbehälter in der ganzen Rinde sind.

Die Rinde enthält weder Fasern, noch Krystalldrusen. Die Oxalatkrystalle sind lang, stabförmig und liegen einzeln oder zu wenigen in stark axial gestreckten, zartwandigen Schläuchen. Sehr charakteristisch ist das Auftreten von grossen, eigenthümlich verzweigten Spicularelementen, mit

1) S. Thümen, Die Hemlocktanne und ihre Rinde. Der Gerber. 1885. p. 233. Ferner v. Höhnel, l. c. p. 42, wo auch die Literatur angegeben ist.

dicker, deutlich geschichteter, sehr poröser Wandung. Der Gerbstoff der Hemlockrinde ist eisengrünend und wird mit Kalilauge braun.

### 5) Weniger wichtige Nadelholzrinden.

Neben der Fichten- und der Hemlockrinde giebt es noch eine ganze Reihe von Nadelholzrinden, die aber aus verschiedenen Gründen von geringerer Bedeutung sind. Hierher gehört z. B. die Lärchenrinde, von *Larix europæa*, welche im Allgemeinen gerbstoffreicher ist als die Fichtenrinde, aber wegen der relativen Seltenheit des Baumes und des grösseren Werthes seines Holzes und wohl auch wegen der frühzeitigen und starken Borkenbildung wenig angewendet wird. Die Lärche ist ein Gebirgsbaum und wird daher die Rinde hauptsächlich in den Alpen und Karpathen als Gerblohe verwendet; wo sie in entsprechender Menge zu haben ist, wird sie der Fichtenrinde vorgezogen. Sie enthält durchschnittlich mindestens 9—10 Proc. Gerbstoff. Der Tanningehalt des Bastes soll aber bis 16 Proc. steigen. Schon im achten Jahre bildet die Lärche Borke. Im Bau stimmt die Lärchenrinde mit der Fichtenrinde im Allgemeinen überein, beide sind aber sofort durch den cochennillrothen Inhalt der Korkzellen, der der ganzen Rinde eine charakteristische rothe Färbung ertheilt, und durch die sich im Rindengewebe massenhaft vorfindenden verzweigten Spicularelemente, welche sehr dickwandig, aber porenarm sind, sofort zu unterscheiden.

Im Gegensatz zur Lärchenrinde ist die Tannenrinde (von *Abies pectinata*) fast borkefrei. Ihr Gerbstoff ist eisenbläuend (der einzige bekannte Fall bei Nadelhölzern) und scheint in der Regel nur in geringer Menge in der Rinde vorzukommen. Der mittlere Gerbstoffgehalt der Tannenrinde dürfte circa 5 Proc. betragen, deshalb wird dieselbe für sich allein kaum zum Gerben verwendet, sondern stets nur im Gemenge mit stärkerem Material. So in den Alpen und in Russland. Durch die schwache Borkenbildung, die silbergraue Korklage und die im primären Rindenparenchym massenhaft vorkommenden verzweigten kleinen Spicularelemente ist die Tannenrinde leicht von den anderen Nadelholzrinden zu unterscheiden. Ueberdies zeigt die Innenrinde der Tanne noch auffallende Schleimschläuche. Noch glatte Tannenrinden zeigen häufig bis nussgrosse sog. Harzgallen, die mit einer klaren und reinen Terpentinmasse (Strassburger Terpentin) erfüllt sind.

In Südeuropa sowie in Algier ist das wichtigste Nadelholz zur Gerbrindengewinnung die Aleppokiefer, *Pinus halepensis*. Schon in Dalmatien bildet dieser Baum ganze Wälder. Er liefert zwei im Handel unter verschiedenen Namen vorkommende Rinden, die Snoubarrinde und die Scorzarossa. Die erstere besteht hauptsächlich nur aus dem Fleische der Rinde und wird in Algier und Tunis gewonnen, wo der Baum

Snoubar el Magloub heisst. Die Scorza rossa, auch Corteggia rossa oder Pino rosso genannt, wird von Dalmatien bis Südfrankreich gewonnen. Es scheint dieses Gerbmateriale schon zu Zeiten Theophrast's angewendet worden zu sein. Beide diese Rindensorten sind kräftige Gerbmateriale, sind aber dabei sehr farbstoffreich und ertheilen dem Leder einen rothen Ton. Die Scorzarossarinde enthält nach Eitner 43—45 Proc. Gerbstoff, während die Snoubarrinde bis 25 Proc. Tannin führt. Die Scorzarossa besteht aus verschiedenen grossen Borkenstücken und ist in Bau und Aussehen der Schwarzföhrenrinde sehr ähnlich. Die Snoubarrinde bildet bis 4 cm dicke scherbenartige Stücke von rothbrauner Färbung.

In Nordamerika spielt neben der Hemlockrinde auch noch die White Spruce von *Picea alba* eine gewisse Rolle, welche in der Beschaffenheit, im Bau und im Werthe der Fichtenrinde nahe kommt.

Von ausländischen Nadelholzrinden wäre noch die Toa-toa zu erwähnen, welche nicht nur in ihrer Heimath in Neuseeland ein wichtiges Gerbmateriale darstellt, sondern auch manchmal theils in Form von flachen, dicken Rindenstücken von ziemlicher Grösse, theils fein gemahlen als dunkles, glänzendes, faseriges Pulver nach Europa kommt. Sie enthält über 23 Proc. Tannin und stammt von *Phyllocladus asplenifolia* in Tasmanien und *Ph. trichomanoides* in Neuseeland. Der Bau der Toa-toa-Rinde, auch Kiri toa-toa oder Tane hakibark<sup>1)</sup> genannt, ist der einer Cupressineerinde.

## 6) Die Birkenrinde.

Die verschiedenen in Europa und Nordamerika vorkommenden Birken liefern Rinden, die, obwohl nur gerbstoffarm, doch wegen ihrer hellen Färbung in der Gerberei angewendet werden, besonders in nördlichen Ländern. So hat die Rinde der Weissbirke für Finnland<sup>2)</sup>, Lappland, Norwegen und insbesondere Russland eine hervorragende Bedeutung. Doch wird sie auch in Deutschland und Frankreich angewendet.

Meist dient sie nur zum Vorgerben, doch soll nach Th. Hartig<sup>3)</sup> in Russland Juchtenleder damit ganz ausgegerbt werden.

An der Birkenrinde kann man den weissen, lederartigen Kork und die innere Rinde unterscheiden, wenn das Product eine Dicke von 1—2 cm erreicht hat. Nur die letztere dient zum Gerben. Sie enthält im Mittel kaum mehr als 3 Proc. Gerbstoff (nach Gauthier bis 5,5 Proc.)<sup>4)</sup>. Der weisse Kork dient zur Abdestillirung des sog. Birkentheeröls, auch

1) Bernardin, Visite à l'Expos. de Vienne 1873. p. 23.

2) Offic. österr. Bericht d. Ausstellung vom Jahre 1867. V, p. 345.

3) Forstl. Culturpflanzen. 1851. p. 321.

4) v. Höhnel, l. c. p. 52 ff., wo auch die Literatur angeführt ist.

Juchtenöl, Döggut genannt, das zum Einschmieren des Juchtenleders dient und demselben den charakteristischen Geruch ertheilt. Juchtenöl wird gegenwärtig nicht nur in Russland, sondern auch in Deutschland, Frankreich, England und Nordamerika erzeugt.

Der Birkentheer ist ein trockenes Destillationsproduct, das seine charakteristischen Eigenschaften dem im Birkenkork enthaltenen Betulin (fast 50 Proc.) verdankt<sup>1)</sup>.

Die Birkenrinde wird dem stehenden oder gefällten Stamme entnommen. Die Schälung geht leicht von statten. Die Zweigrinde sowie die schwarze Steinborke alter Stämme oder der Stammbasen sind ohne Werth.

Die Handelswaare besteht aus flachen, harten, gelbbraunen Stücken von 0,5—2 cm Dicke.

Die Rinde ist aussen und innen glatt und eben. Der Bruch ist grobkörnig und ziemlich eben. Stellenweise sitzt gewöhnlich noch etwas Kork auf, der durch seine blätterige Structur und weisse Farbe charakteristisch ist.

Anatomisch ist die Rinde durch die zahlreichen grossen, fast parallel-epipedischen Sklerenchymklumpen ausgezeichnet, die in vielen Lagen regelmässig angeordnet sind. Unter der Korksicht liegen etwa 20 Schichten von Phellodermzellen, die oft sklerotisirt sind. Bastfasern fehlen. Ebenso fehlen Krystalldrüsen, indem das Oxalat nur in einfachen Krystallen vorkommt, die meist den Sklerenchymklumpen angelagert sind.

Die Rinde der amerikanischen *Betula Lenta* ist anatomisch (vom Kork abgesehen) von der europäischen Birkenrinde kaum verschieden. Im Kork fehlt jedoch das Betulin<sup>2)</sup>.

Der Gerbstoff der Birkenrinde ist eisengrünend.

## 7) Die Erlenrinden.

Unsere Erlen, insbesondere die Schwarzerle, *Alnus glutinosa*, und die Weiss- oder Grauerle, *A. incana*, liefern Rinden mit hohem Gerbstoffgehalt. Derselbe schwankt nach Eitner<sup>3)</sup> zwischen 16 und 20 Proc. Nichtsdestoweniger werden die Erlen im Allgemeinen zur Gerbrindengewinnung nur wenig herangezogen, weil sie sehr viel eines in Wasser löslichen rothen Farbstoffes enthalten, welcher das Leder intensiv färbt und brüchig macht. Die Hauptanwendung finden die Erlen in Ost- und

1) v. Höhnel, Ueber den Kork und verkorkte Gewebe überhaupt. Sitzungsber. der Akademie der Wissensch. in Wien. 1877, wo auch die bezügliche Literatur angegeben ist.

2) Gauthier, Analyse de l'épiderme du Bouleau 1827. Journ. de Pharmacie. XIII, p. 545.

3) Erlenrinde als Gerbmaterial. Der Gerber. 1878. p. 85 und 124.

Südosteuropa. Insbesondere scheinen sie in manchen Theilen Russlands, in Ungarn, Slavonien<sup>1)</sup>, Kroatien und Serbien, sowie in der Türkei, namentlich in kleineren Gerbereien, stark angewendet zu werden.

Mit anderen, besseren Gerbmaterialeen gemischt dürften indessen die Erlenrinden wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes einer intensiveren Verwendung fähig sein, namentlich könnten sie zur Extractbereitung herangezogen werden, wobei der Farbstoff ja leicht ausgeschieden werden könnte. Die Erlen bilden ziemlich spät Borke, man findet noch 0,5 cm dicke Rinden, die aussen ganz glatt und borkenfrei sind. Jüngere Rinden<sup>2)</sup> zeigen aussen mit der Lupe betrachtet eine dünne braune Korkschicht, dann folgt eine braune Rindenparenchymlage, dann ein für diese Rinde ganz charakteristischer Sklerenchymring.

Das nun folgende innere primäre Rindenparenchym sowie die Innenrinde ist reich an Steinklumpen. Bastfasern kommen nur in der primären inneren Rinde, und zwar sehr spärlich vor, daher ist der Bruch der Erlenrinde körnig und kurz. Die Rinde hat einen bitteren und stark adstringirenden Geschmack. In Folge der Faserarmuth lassen sich die Erlenrinden sehr leicht zu einem feinen Pulver mahlen. Höchst charakteristisch ist der Umstand, dass die grösseren Markstrahlen der Rinde sehr stark sklerotisch sind und daher auf der Innenseite derselben in Form von langen Markstrahlkämmen ganz so wie bei den Spiegelrinden vorragen. Manchmal sind in der That jüngere Erlenrinden den Spiegelrinden höchst ähnlich. Der Hauptunterschied zwischen beiden besteht in dem Faserreichthum der letzteren, daher der Bruch der Spiegelrinden grobfaserig, der der Erlenrinde körnig ist.

In mikroskopischer Beziehung sind die Erlenrinden noch dadurch ausgezeichnet, dass der oxalsaure Kalk nicht nur in Form von Drusen und von einfachen Krystallen, sondern auch in zahlreichen kleinen Körnern, welche die sog. Körnerschläuche ganz ausfüllen, vorkommt. Der Gerbstoff der Erlenrinden ist eisengrünend und giebt mit Kalilauge eine rothbraune Färbung.

Die beiden Hauptarten der Erlenrinden, die der Schwarz- und der Grauerle, sind schwer von einander zu unterscheiden; nachdem aber beide als gleichwerthig betrachtet werden können, so hat ihre Unterscheidung auch bislang keine praktische Bedeutung.

Im Allgemeinen dürfte die Schwarzerlenrinde weiter verbreitet sein als die Grauerlenrinde. Sie ist auch wegen der bedeutenderen Grösse ihrer Stammpflanze wichtiger.

1) Die forstliche Production Slavoniens und Kroatiens in d. J. 1877/78 (von A. Danhelofsky).

2) v. Höhnel, Gerbrinden. p. 57 f., wo die genauere makro- und mikroskopische Beschreibung der Erlenrinden sowie ausführliche Literaturangaben zu finden sind.

## 8) Die mitteleuropäischen Eichenrinden.

Die in Mitteleuropa vorkommenden Eichenarten, sämmtlich sommergrün, liefern ausgezeichnete Gerbrinden. Sie werden nicht nur auf Rinden als Nebenproduct und auf Holz als Hauptproduct ausgenutzt, sondern namentlich in neuerer Zeit vielfach nur der Rinden wegen cultivirt, in eigenen Schälwäldern. Es sind nachfolgende vier Eichenarten, die hierbei in Betracht kommen: 1. die Stieleiche, auch Sommereiche genannt, *Quercus pedunculata*, welche auch die wichtigen Knopperrn liefert; 2. die Traubeneiche, *Qu. sessiliflora*, auch Winter- oder Steineiche genannt; 3. die Wolleiche, *Qu. pubescens*, auch als Schwarz- oder Weisseiche bezeichnet; und 4. die Zerreiche, *Qu. Cerris*. Die Stieleiche ist ein Baum der Ebene, während die übrigen Arten bergige Gegenden vorziehen. Die zwei erstgenannten Eichen bilden im eigentlichen Mitteleuropa geschlossene Wälder und gehen am weitesten nach Norden. Die Zerreiche hat ihre Heimath mehr im südöstlichen Theile von Europa und findet ihre Westgrenze bei Wien. Die Wolleiche bildet nur im Süden, z. B. in Krain und im Küstenlande, geschlossene Bestände, sonst kommt sie fast nur vereinzelt vor.

Daher sind für Mitteleuropa nur die beiden erstgenannten Eichenarten von grösserer Wichtigkeit und werden in ausgedehnten Beständen gezüchtet, während die Zerreiche nur in Ungarn in Schälwäldern cultivirt wird. Sie bildet schon nach 10—15 Jahren Borke, während die drei anderen Eichenarten oft bis zum 25. Jahre eine glatte, borkefreie Rinde haben und daher zur Schälwaldcultur besser geeignet erscheinen, da die borkefreie Rinde reicher an Gerbstoff und, weil ärmer an dem rothbraunen Phlobaphenfarbstoff, auch heller ist. Die Eichenschälwälder sind eine deutsche Culturart und wurden am Rheine, insbesondere in den sogenannten Siegener Haubergen in Westphalen schon vor 5—600 Jahren angelegt. Vom Rheine aus verbreitete sich diese Culturart nach Holland, Belgien, Frankreich und England. Später auch nach Hannover, Preussen, Bayern und Franken oder Württemberg, gegenwärtig ist sie über fast ganz Mitteleuropa verbreitet. Schliesslich kam die Schälwaldindustrie auch nach Oesterreich, wo, und zwar in Niederösterreich bei Asparn a. d. Zaya, 1840 der erste Eichenschälwald angelegt wurde. Nun kam Ungarn, das früher, als die grossen Eichenwälder noch existirten, ausserordentlich reich an Gerbmaterien war, auch an die Reihe. In Ungarn wurden 1860 die ersten Eichenschälwälder grossen Umfanges im Waag-, Gran- und Neutrathale angelegt. Ursprünglich etwas primitiv, ist diese Culturart auch in Ungarn immer wichtiger geworden, und gelangen heute bedeutende Mengen von ungarischer Eichenrinde zur Ausfuhr, während früher fast nur Knopperrn und andere Gallen ausgeführt

wurden. Auch im südlichen Ungarn, das früher nur Knoppfern u. s. w. producirte, giebt es jetzt z. B. in Croatien und Slavonien Eichenschälwälder. Mit dem Verschwinden der ursprünglichen grossen, ungarischen Eichenwälder in Oesterreich-Ungarn, es waren hauptsächlich Sommer-eichenbestände, wurden auch die Knoppfern, welche bis 1860 das Hauptgerbmateriale (nebst Fichtenrinde) waren, immer theurer und seltener. Sie kosteten in den 60er Jahren etwa doppelt so viel wie 1830, und war man hierdurch gezwungen, Schälwälder einzurichten, die ein viel besseres Gerbmateriale darstellen und ein weiches und homogeneres Leder liefern.<sup>1)</sup> Heute spielen die ungarischen Schälrinden eine viel grössere Rolle als die Knoppfern. Von den Eichen gewinnt man daher zweierlei Rinden. Die in den Schälwäldern gewonnenen sind dünn, meist borkefrei und heissen Glanz- oder Spiegelrinden, und die heute weniger häufig gewonnene Rinde älterer Stämme, bei welchen die Holznutzung die Hauptsache, die Rindengewinnung nur die Nebennutzung ist, ist mehr weniger korkig, dicker, und heisst Grob- oder Altholzrinde.

Dieselbe kommt entweder mit der Borkenschicht (als bedeckte oder ungeputzte) Rinde zum Gebrauche, oder es wird die Borkenschicht abgenommen, dann heisst die Rinde geputzt.

Wir wollen zunächst die Rindengewinnung in den Schälwäldern betrachten. Die Eichenschälwälder sind Jungholzwälder, welche eine 14 bis 20jährige Umtriebszeit besitzen. Sie bestehen aus höchstens 10—15 cm dicken, glattrindigen Stämmen (Stangen), die meist sehr dicht stehen, so dass auf den Hektar 6000—10000 Stangen kommen. Dieselben werden entweder aus Samen<sup>2)</sup> oder, und zwar häufiger, aus Stockaus schlägen gezogen. Häufig werden zwischen den Stangen, die dann meist in Reihen stehen, Hackfrüchte, wie Kartoffeln oder Mais gepflanzt (Hackwaldbetrieb). Hackwälder sollen eine bessere Rinde liefern, was sich aus der grösseren Lichtstellung der Stangen und in Folge der Düngung der Hackfrüchte erklärt. Manchmal wird, um dickeres Holz zu gewinnen, statt der 14—20jährigen eine 20—35jährige Umtriebszeit angewendet. Dann erhält man etwas dickere, schwach korkige, schlechtere Rinde (Pfeifenborke).

1) Oesterr. Monatsschrift f. Forstwesen. XVIII (1868), p. 90 ff. (Festgabe f. die Mitglieder der 26. Versammlung deutscher Land- und Forstwirthe in Wien 1868.)

2) Neubrand, Die Gerbrinden. — v. Höhnel, Die Gerbrinden. Berlin 1880. p. 64 ff. — Gayer, Forstbenutzung. — Hempel und Wilhelm, Bäume und Sträucher. Wien. Liefg. 11 und 12. — Wessely, Niederösterreichs Eichenrinden. Allg. Land- und Forstwirth-Zeitung. 1860. Nr. 17 und 18. — Kirwan, Notice etc. p. 24 ff. — v. Seckendorff, Die forstlichen Verhältn. Frankreichs. 1879. p. 152 ff. (Letztere beiden Arbeiten beziehen sich auf die Rindengewinnung in Frankreich, wo jährlich 40—50 000 000 kg Spiegelrinden erzeugt wurden.)

Das Schälen der Eichenstangen geschieht zur Saftzeit, die meist in den Monat Mai fällt und sich durch das Aufspringen der Laubknospen kundgibt. Es geschieht meist an den stehenden Stangen. Seltener werden die Bäume gefällt und dann entrindet. In diesem Falle dürfen nicht mehr Stangen gefällt werden, als sofort geschält werden können, weil sie leicht trocken werden und dann die Entrindung schwer und mangelhaft erfolgt. Manchmal schlägt man einen Mittelweg ein, indem die Schälung bis etwa 2—3 m hoch am stehenden Stamme geschieht, und dann die Fällung zur Entrindung der obersten Partien und der Aeste vorgenommen wird. Gewöhnlich werden bei der Schälung am stehenden Stamm diese erst von den Seitenästen und Zweigen, Knospenaus schlägen u. s. w. befreit, dann unten, mitten und oben geringelt, worauf ein ca. 2 cm breiter Längsstreifen der Rinde abgezogen wird, was man als das Vorreissen bezeichnet.

Nach dem Vorreissen kann die Rinde mit dem Schälisen (Lohschlitzer genannt) meist leicht abgehoben werden. Die oberen Theile der Stangen werden entweder mit Hakenstangen herabgebogen und geschält, oder es werden kurze Leitern hierzu angewendet.

Es finden daher im Ganzen drei Operationen statt: das Ringeln und Vorreissen, das Unten- und das Obenschälen. Dieselben werden gewöhnlich durch 3 den Wald durcharbeitende Rotten von Leuten besorgt. Die Rinde der Zweige ist erfahrungsgemäss weniger gerbstoffhaltig und wird daher nicht immer gewonnen. Wenn dies aber geschieht, wird sie als eigene, mindere Sorte behandelt. Am Taunus (auch in Frankreich) bleibt die Rinde an den Stangen hängen, indem man sie am oberen Ende nicht ganz ablöst. Man lässt sie dann in diesem Zustande bis zum Lufttrocknen werden. Gewöhnlich wird sie aber ganz abgenommen und im Freien auf Hürden, die aus geschälten Stangen erzeugt werden, »waldtrocken« gemacht. Nach etwa einer Woche ist die Rinde soweit getrocknet, dass man sie in etwa meterlange Stücke schneiden und mit Wieden (gedrehten Zweigen) in Bündel binden kann. Im waldtrockenen Zustande hat die Rinde noch immer 40—50 Proc. Wassergehalt. Sie muss bald in trockene und luftige Räume gebracht werden, wo sie nach etwa einem Monat markt- und gebrauchsfähig wird. Angeblich macht sie hierbei eine Art von Gährung durch, was aber nicht erwiesen ist.

Das Schälen der Eichen geht nicht immer glatt von statten. Namentlich die Zerreiche, welche stark in das Holz hinein vorspringende Markstrahlkämme in der Rinde besitzt, ist oft schwer zu schälen und liefert daher eine mindere Rinde. Am leichtesten sind die Woll- und die Traubeneiche zu schälen. Lässt sich die Rinde stellenweise nicht leicht schälen, so muss durch Klopfen mit einem Holzhammer nachgeholfen werden. Hierbei leidet die Rinde jedoch immer. Geklopfte Rinde ist minder-

werthig. Besonders wenn zur richtigen Schälzeit Regenwetter eintritt, und daher das Schälen später vorgenommen werden muss, wo es schwieriger von statten geht, muss viel geklopft werden. Besonders schlecht wird die geklopfte Rinde, wenn sie beregnet wird. Da verliert sie noch mehr Gerbstoff und schimmelt leicht; sie erhält dann auch ein minderwerthiges Aussehen.

Wird die Schälung aus irgend einem Grunde zu einer ungünstigen Jahreszeit vorgenommen, so kann sie mit Hilfe des zuerst von J. Maitre geübten Verfahrens nach der Dämpfung der Stangen oder Aeste geschehen. J. Maitre's Verfahren, das später durch Nomaison verbessert wurde, geschieht mit Hilfe von trockenem (überhitztem) Wasserdampf, wobei angeblich kein Gerbstoffverlust eintritt. Die gedämpften Stämme lassen sich sehr leicht schälen, sie liefern zwar ein Product, das weniger schön aussieht, aber nach Wohmann, Neubauer und Lotichius ebenso gut ist. Auch sollen die Kosten des Dämpfverfahrens für den Betrieb nicht ungünstige sein<sup>1)</sup>.

Auch die Eichengrobrinde oder Altholzrinde wird so wie die Spiegelrinde entweder dem stehenden oder dem gefällten Stamme entnommen. Der stehende Stamm wird zuerst entästet, dann geschält, und bleibt dann bis zum Winter zur Fällung stehen. Wird im Mai gefällt, so muss die Entrindung sofort, und zwar nach Möglichkeit ohne Klopfen vorgenommen werden. Sehr häufig, ja meist, wird vor dem Schälen der Grobholzrinde dieselbe von der Borke befreit, also geputzt. Selten<sup>2)</sup> wird das Putzen erst in der Gerberei besorgt. Der Putzverlust ist je nach der relativen Dicke der Borke sehr verschieden, nach Gayer 20—30, nach Neubrand 50—80 Proc.

Der Werth der geschälten Rinde hängt von den verschiedensten Einflüssen, vom Boden und von der eventuellen Düngung, vom Klima, von der Exposition des Waldes, der Lichtstellung, der Umtriebszeit, dem Monat der Schälung u. s. w. ab.

Nach Wessely (l. c.) liefert ein trockener, warmer Boden eine bessere Rinde als ein kalter, feuchter. Rasch erwachsene Schläge liefern nach Gayer die beste Rinde. Nach Wolf's Analysen haben in der That rascher gewachsene Stangen mehr Gerbstoff in der Rinde als gleichalterige, aber dünnere (15,26, 14,04 und 13,43 Proc. Gerbstoff). Daher erscheint es verständlich, warum alle jene Factoren (Lichtstellung, Düngung, Bodenbonität u. s. w.), welche das Wachsthum beeinflussen, auch den Gerbstoffgehalt der Rinde tangiren. Stehen die Stangen zu

1) Bericht (der drei Genannten) über die Schälung der Eichenrinde zu jeder Jahreszeit nach dem Verfahren von J. Maitre. Wiesbaden 1873. — v. Seckendorff, l. c. p. 153 ff.

2) Wessely, l. c. p. 40.

dicht, so werden die beim Lockerpläntern ausgehauenen Stämme ein schlechteres Product liefern, als die später im Lichtstande erwachsenen Bäume. Dass südliche oder östliche Exposition, wärmeres Klima bessere Producte liefern werden, ist klar. Doch hängt viel von der Sorgfalt der Cultur und dem Alter derselben ab. Mit Berücksichtigung dieses Momentes erscheint es verständlich, dass der Reihe nach die englischen, Mosel-, Rheingau-, Saargebiets- und Odenwald-Rinden besser sind als die österreichischen und ungarischen<sup>1)</sup> Rinden. Nach Wessely hingegen verhalten sich der Güte nach die norddeutschen, mitteldeutschen und niederösterreichischen Rinden wie 4—5:5—6:6—7, danach wären also die österreichischen Rinden die besten, was aber mit den Ergebnissen der chemischen Analysen nicht im Einklange steht und zeigt, wie verschieden in der forstlichen und Gerbereipraxis die Rinden beurtheilt werden.

Im Allgemeinen scheint der Gerbstoffgehalt der Rinden im Laufe des Jahres nicht sehr zu schwanken, im Sommer jedoch grösser zu sein als im Winter und Herbste<sup>2)</sup>. Einflussreicher auf den Gerbstoffgehalt der Rinde ist das Alter derselben. Jüngere, noch glatte Rinden enthalten stets am meisten Gerbstoff. Zweigrinden sind aber immer viel gerbstoffärmer als Stammrinden. Mit der Borkebildung tritt immer eine bedeutende Verminderung des Gerbstoffgehaltes der Gesammtrinde ein. Die Borke hat nämlich nach E. Wolf's Analysen im Mittel nur 6 bis 7 Proc., während das Fleisch, d. i. der lebende Theil der Rinde, 44 bis 45 Proc. Gerbstoff enthält. Nach demselben Chemiker ändert sich der Gerbstoffgehalt des lebenden Theiles der Rinde mit deren Alter kaum. 50 jährige Rinden enthalten im Fleische ebensoviele Gerbstoff wie 45jährige, und daher ist eine gut geputzte Altholzrinde fast ebenso reich als eine Spiegelrinde, und wird wohl des billigeren Preises wegen öfter derselben vorgezogen. Wenn die Spiegelrinde trotzdem in der Regel den Vorrang erhält, so liegt der Grund wohl hauptsächlich im geringeren Farbstoffgehalt, der auf das Leder wesentlichen Einfluss hat.

Auch von der Eichenart hängt die Güte der Rinde ab. Im Allgemeinen liefert die Zerreiche die schlechteste Rinde, weil sie frühzeitiger Borke bildet, gerbstoffärmer und in Folge der stark vorspringenden Markstrahlkämme schwerer schälbar ist; sie zeigt daher häufig Klopffstellen (sog. Brandflecke) und ein minderwerthiges Aussehen.

1) Abgesehen davon, dass hier häufig die minderwerthige Zerreichenrinde gezogen wird.

2) Nach Davy enthält eine Rinde im Frühjahre 6,04 Proc., im Herbst 4,37 Proc. Gerbstoff; nach J. Oser (Ueber die Gerbsäuren der Eiche. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. LXXI. 2. Abth. 1875) bleibt hingegen der Gerbstoffgehalt zweijähriger Zweige das ganze Jahr hindurch sehr constant.

Die Wolleiche kommt fast nie in reinen Beständen vor und wird wohl nie in Schälwäldern eigens gepflanzt. Was ferner die vielumstrittene Frage nach der relativen Qualität der Stiel- und Traubeneichenrinde anbelangt, so sind diese beiden Rinden im allgemeinen gleichwerthig. Daher liefert jede der beiden Eichenarten dort die bessere Rinde, wo sie besser gedeiht. Daher wird die Stieleiche in ebenen Gegenden vorgezogen (z. B. im Norden und Nordosten von Deutschland, in Slavonien), während in Gebirgsgegenden (z. B. am Mittelrhein, an der Mosel, Saar u. s. w.) wieder die Traubeneiche beliebter ist und thatsächlich auch die bessere Rinde liefert. Nach Gayer herrscht in den Schälwäldern im Allgemeinen die Stieleiche vor.

Nach den vielen Hunderten ausgeführten chemischen Analysen von Eichenrinden enthalten die von der Stieleiche durchschnittlich 43,39 Proc. Gerbstoff und die von der Traubeneiche 42,06 Proc. Dieser Unterschied ist mit Hinblick auf die Mangelhaftigkeit besonders der älteren Analysen und die Unsicherheit, welche Gerbstoffanalysen überhaupt haben, zu gering, um daraus sichere Schlüsse auf den relativen Werth von Stiel- oder Traubeneiche abzuleiten.

Im Handel unterscheidet man in der Regel vier Sorten von Eichenrinden: 1. Spiegel- oder Glanzrinden, dieselben sind aussen glatt, borkefrei und rühren von Stangen von unter 40 cm Dicke her; 2. die Raitelrinde oder Rissige Stangenrinde (auch Raidelrinde, Rauhrinde oder Pfeifenborke genannt), welche dünne Borkeschichten und Längsrisse aufweist und von 10—20 cm dicken Stangen herrührt; 3. die Rauhe Stammborke, rauhe Grobrinde (ungeputzte Altholzrinde), von älteren dickeren Stämmen, mit der Borke; wird die Borke entfernt, so erhält man 4. die geputzte Grobholzrinde.

Sowohl nach den Analysen wie nach praktischen Erfahrungen steht es fest, dass der Gerbstoffgehalt der Rinde gegen die Wurzel hin zunimmt. Daher zerfallen Spiegel- und Raitelrinde in Erd-, Mittel- und Gipfelgut, je nachdem die Rinden von unten, mitten oder oben am Stamme herrühren. Das Gipfelgut ist am gerbstoffärmsten. Nach Wolf's Analysen enthielten vier 14—15jährige Stangen vom Wurzelende gegen den Gipfel zu 15,8, 14,98, 13,4, 12,05 und 11,58 Proc. Gerbstoff.

Die äusseren Eigenschaften und Kennzeichen der Eichenrinden sind verschieden, je nach dem Alter derselben. Allen gemeinsam ist die charakteristische Beschaffenheit der Innenseite, welche grobstreifig und so wie die Buchen- und Erlenrinde mit langen vorspringenden Markstrahlkämmen versehen ist. Der Querbruch ist faserig. Die Spiegelrinden zeigen aussen eine glatte, glänzende Peridermschicht, welche hier und da vorspringende Wärcchen von heller Farbe zeigt, die, von den Praktikern »Pocken« genannt, die Lenticellen darstellen. Aeltere Rinden zeigen dünnere

oder dickere Borkenschuppen, deren Aussenfläche je nach dem Alter der Rinde sehr verschieden gestaltet ist.

Die Rinden der vier Eichenarten sind nur im Alter und theilweise

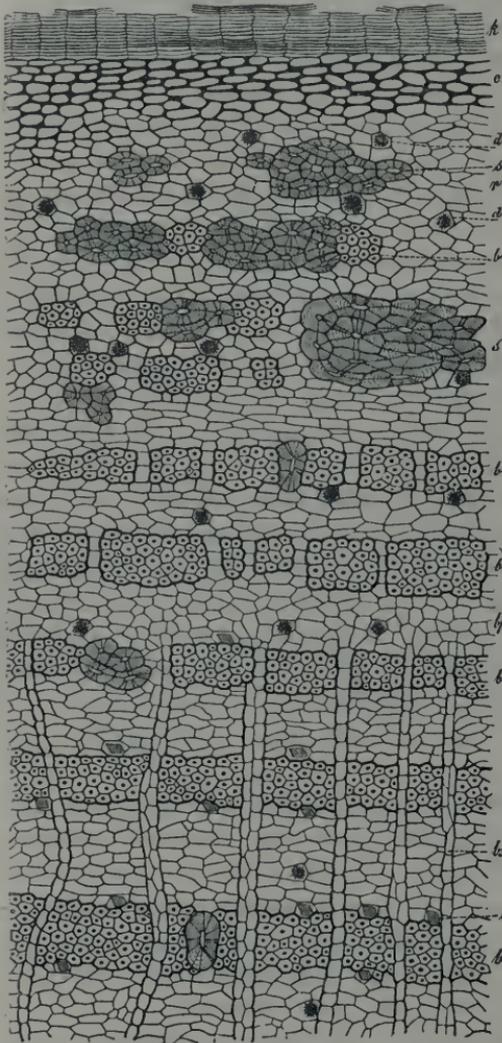


Fig. 145. Vergr. ca. 80. Querschnitt durch Eichenrinde (halbschematisch). *k* Korkschicht. *c* collenchymatisches Parenchym. *d* Drusenschläuche. *r* Parenchym. *s* Steinelemente. *b* Bastfasern. *bp* Bastparenchym. *e* einfache Krystalschläuche. (Nach Luerssen)

von einander zu unterscheiden. Die Borkeform der Zerreiche ist sehr charakteristisch beschaffen und leicht von der der anderen Eichenarten zu unterscheiden. Auch jüngere Zerreichenrinden sind zu erkennen, insbesondere an dem grösseren Reichtum an Sklerenchymklumpen und den weiter vorspringenden Markstrahlkämmen. Hingegen sind die übrigen Eichenrinden als Spiegelrinde nicht von einander zu unterscheiden. Auch mikroskopisch können sie von einander nicht sicher getrennt werden.

Was den Bau der Eichenrinden anlangt, so stimmen die vier Eichen so sehr überein, dass eine gemeinschaftliche Darstellung genügen dürfte. Die

Spiegelrinden zeigen aussen eine Peridermschicht, die aus 15—20 Korkzellschichten besteht. Die Korkzellen sind flach tafelförmig, klein und derbwandig. Die äussersten Lagen sind inhaltsleer, die inneren besitzen einen

rothen Phlobaphenininhalt. Unter dem Kork liegen einige Schichten flacher, chlorophyllreicher Phellodermzellen, dann folgt ein 15—20 schichtiges primäres Rindenparenchym. In diesem sind zahlreiche theils einzelnstehende,

theils in Klumpen angeordnete Sklerenchymelemente sowie Krystallschläuche eingelagert. Letztere sind theils dick-, theils dünnwandig und enthalten entweder einfache Krystalle oder Drusen. Höchst charakteristisch ist der nun folgende gemischte Sklerenchymring, der aus primären Bastfasern, kurzem Sklerenchym und angelagerten Krystallschläuchen besteht. In ganz jungen Rinden ist der Sklerenchymring geschlossen, in älteren gesprengt. Innerhalb des Sklerenchymringes befinden sich 20—30 Lagen von primärem Bastparenchym mit schmalen Siebröhrensträngen, einzelnen Krystallschläuchen und Bastfasern. Nun folgt das Gewebe der secundären Innenrinde, das aus abwechselnden Schichten von Hart- und Weichbast besteht. Der Hartbast besteht aus Bündeln oder Gruppen von 2—70 sehr dickwandigen, schmalen und langen Bastfasern, welche Bündel aussen und innen mit einer Schicht von Krystallkammerfasern bekleidet sind. Der Weichbast besteht aus Bastparenchym, das englumig und axial gestreckt ist, und aus Gruppen von weitleumigen Siebröhren. Der secundäre Bast ist von zweierlei Markstrahlen radial durchbrochen. Die Mehrzahl derselben ist klein, ein- bis mehrreihig und 1—20 Zellen hoch; daneben aber kommen grosse vielreihige und oft viele Centimeter hohe sklerotische Markstrahlen vor, welche tief in die Oberfläche des Holzkörpers eindringen. Auch im Weichbast kommen häufig Sklerenchymklumpen und einzelne Steinelemente sowie Krystallschläuche vor.

Das Parenchym ist stärke- und gerbstoffreich. Der Gerbstoff ist eisenbläuend und wird mit Kalilauge braun.

Die Güte- oder Werthbestimmung der Eichenrinden nach äusseren Merkmalen ist eine sehr unsichere. Ausschlaggebend ist nur die chemische Analyse. Gute Glanzrinde darf keine Sprünge oder Risse aufweisen und muss ganz borkefrei sein. Sie soll sich fettig anfühlen. Reichlich und üppig entwickelte Lenticellen (Pocken) sind ein gutes Zeichen. Das Fleisch der Rinde soll körnig und faserarm sein. Eine faserreiche Rinde ist gerbstoffärmer und schwerer zu zerkleinern. Flecken, Klopffstellen, Wunden aller Art, Schimmelbildung u. s. w. sind Zeichen einer schlecht behandelten und minderwerthigen Rinde. Der Bruch muss kurzfasernig und körnig sein. Der Geschmack einer unverdorbenen Rinde ist anfangs süsslich und dann anhaltend adstringirend. Sofort bitter schmeckende Rinden sind meist verdorben.

In chemischer Beziehung sind die Eichenrinden vielfältig untersucht worden.

In denselben sind nachgewiesen: 1. Eichenrindengerbsäure  $C_{17}H_{16}O_9$ . Dieselbe ist nicht, wie früher angenommen wurde, ein Glycosid. Durch Austritt von einem Molekül Wasser auf zwei Moleküle der Säure entsteht nach J. Oser das Eichenroth (Eichenphlobaphen)  $C_{34}H_{30}O_{17}$ , das also ein Anhydrid der Eichenrindengerbsäure darstellt. Letztere ist

wahrscheinlich ein 3fach methylyirtes Anhydrid der Gallussäure. 2. Gallussäure. 3. Ellagsäure  $C_{14}H_6O_8$ <sup>1)</sup>, welche wohl meist durch Spaltung der in Pflanzen häufig vorkommenden Ellagengerbsäure entsteht. Sie ist vielleicht ein Lacton des Pentoxy-Diphenylenketons. Sie färbt sich so wie die meisten Gerbsäuren mit Alkalien gelb. 4. Eichenroth (Eichenphlobaphen). 5. Quercit, ein fünfwerthiger zuckerartiger Alkohol  $C_6H_{12}O_5$ . Das Quercin ist nach Geiger unreiner Quercit. Letzterer krystallisirt sehr schön und ertheilt der Rinde den anfänglich süsslichen Geschmack. 6. Lävulin, ein mit Inulin verwandtes Kohlehydrat, das daraus mit Schwefelsäure erhalten werden kann. 7. Phloroglucin. 8. Ein Terpenharz. 9. Ein amorpher Bitterstoff. Ferner kommen noch die gewöhnlichen Bestandtheile, wie Stärke, Eiweisskörper, Cellulose, Korkstoff, Holzstoff (Hadromal, Czapek) u. s. w. vor.

Nach Gerber enthält die Eichenrinde durchschnittlich an Gerbstoff 8,5 Proc., Gallussäure 4,59 Proc., Rohfaser 58,23 Proc., Harze und Fette 6,34 Proc., Eichenroth 2,34 Proc. und Pectinsäure 6,77 Proc. Für die Praxis ist am wichtigsten der Gerbstoffgehalt. Die Bestimmung desselben geschieht nach verschiedenen Methoden, die sehr ungleiche Resultate ergeben. Neuerdings wird daher, um vergleichbare Angaben zu erhalten, nur die sog. verbesserte Löwenthal'sche Methode angewendet<sup>2)</sup>. Die besten Spiegel- oder Glanzrinden enthalten 16—20 Proc. Gerbstoff, eine mittlere Glanzrinde etwa 12 Proc.; geputzte Altholzrinden führen 8—10, ungeputzte 5—8 Proc. Tannin.

Sicheren Aufschluss über den Werth einer Rinde giebt nur die Analyse, alle äusseren Kennzeichen sind trügerisch<sup>3)</sup>.

### 9) Die südeuropäischen Eichenrinden.

Der südliche Theil von Europa und Nordafrika, besonders Algier liefern verschiedene werthvolle Eichenrinden. Zunächst ist hier die Kermes-, Scharlach- oder Zvergeiche (*Quercus coccifera*) zu erwähnen. Sie wird in Frankreich chène Kermès, in Algier Guermès oder Kerrouche genannt. Man gewinnt von ihr nicht nur die Stammrinde, sondern auch die besonders reiche Wurzelrinde, die unter dem Namen Garouille in Nordafrika und Südwesteuropa vielfach angewendet wird. Sie heisst auch Rusque und hatte früher, als die Wälderdevastation weniger weit

1) Wöhler und Merklin, Annalen der Chemie. LV, p. 429. — Griessmayer, Ebenda. CLX, p. 25. — Schiff, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XII, p. 4553.

2) Kathreiner, Ueber Gerbstoffbestimmungen zur Lederfabrication. Der Gerber. V (1879), p. 409 ff. — Fresenius, Quantitat. chem. Analyse. — Proctor in Tanner's and Currier's Journal. 1877. p. 93 ff.

3) Gaycr, Forstbenutzung. 1868. p. 567.

vorgeschritten war, eine noch grössere Bedeutung. Das berühmte Leder von Montpellier wurde früher fast nur mit derselben erzeugt. Frankreich liefert jetzt wenig Garouille mehr, hingegen besteht die sogenannte algirische Eichenrinde vorzugsweise aus derselben. Die Garouille enthält 15—25 Proc. Gerbstoff.<sup>1)</sup> Nach Eitner wird die Garouille noch heute vorzugsweise zur Sohllederfabrikation verwendet, und ist das französische Sohlleder nach dem rheinischen das beste.

Die Stammrinde ist hart und fest, aussen graubraun bis schwärzlich, oft korkig und zerklüftet. Innen ist sie hell bis bräunlich, glatt und glänzend. Der Bruch ist aussen glatt, innen grob- und kurzfasrig. Die grossen Markstrahlen sind oft lang, wenig vorspringend, stark sklerotisch und körnig rau. Meist ist mehr als die Hälfte der Rinde korkig. Die die Borkenschuppen trennenden Korklamellen sind schwärzlich. Der Lupenquerschnitt zeigt zahlreiche helle Sklerenchymflecke und viele harte, glänzende Bastfasergruppen.

Die Garouille oder Wurzelrinde kommt meist nur in kleineren Stücken oder gemahlen im Handel vor. Dickere Stücke zeigen meist eine charakteristische rothbraune Färbung und Querwülste, denen knopfartige Vorsprünge aufsitzen. Innen ist die Rinde grob und tiefurchig, mit grossen, glatten oder knotigen Markstrahlriefen. Die Stücke sind meist sehr hart und schwerer als Wasser. Die Borkeschicht ist meist nur 1 mm dick, oder fehlend und dann durch eine dünne, schwärzliche Korkschiebt ersetzt. Die Sklerenchymflecke sind sehr klein und spärlich.

Von fast derselben Bedeutung wie die Garouille ist die Rinde der Korkeiche<sup>2)</sup> (*Quercus Suber*), die in fast ganz Südeuropa, besonders in Italien und Spanien, aber auch in Algier zum Gerben angewendet wird. Sie ist die beste südeuropäische Eichenrinde und enthält den leichtesten Gerbstoff in der Menge von 15—20 Proc.

Die Korkeichenrinde bildet 2—45 mm dicke, von älteren Stämmen nach Abnahme des Korkes herrührende, flache Stücke, die nur aus Fleisch (ohne Borke und Kork) bestehen. Aussen ist sie rau und grobkörnig, und zeigt da häufig Gruben und Löcher. Immer ist sie mit zahlreichen, grossen, sklerotischen Markstrahlkämmen versehen. Der

1) Ueber Garouille s. Böhm er, Techn. Geschichte der Pflanzen. II (1794), p. 396. — J. G. v. Wehrs, Ueber Eichenloh-surrogate. 1810. p. 27. Der Gerber. 1878. Die Garouille, ein Gerbmaterial. Centralbl. f. d. gesammte Forstwesen. 1878. p. 504. — v. Seckendorff, Forstl. Verhältnisse von Frankreich. 1879. p. 152. — Kirwan, Notice sur l'industrie des écorces à tan. 1878. — v. Höhn el, Die Gerberinden. 1880. p. 74 ff.

2) Ueber Korkeichenrinde s. Expos. univ. de 1873: Algérie. p. 94. — Henkel, Die Naturproducte u. Industrieerzeugnisse im Welthandel. I, p. 348. — Offic. österr. Bericht über die Pariser Weltausstellung 1867. V, p. 348. — v. Höhn el, l. c. p. 77 ff.

Loupenquerschnitt ist durch grosse, besonders in den Markstrahlen vorkommende, fast weisse Sklerenchymflecke ausgezeichnet. Diese Flecke sind bis 8 mm lang. Die Korkeichenrindenstücke sind an den Seiten und Enden gewöhnlich grobfaserig.

Eine weitere, südeuropäische Eichenrinde rührt von der Grün- oder Steineiche her (*Quercus Ilex*), in Frankreich Chêne yeuse, oder Chêne vert genannt. In Algier heisst sie Queriche. Am wichtigsten ist diese Rinde in Südfrankreich, wo neben ihr in gleicher Weise auch die Rinde von *Quercus Tozzaë* gewonnen wird, die aber der Stieleichenrinde ähnlicher ist. Diese beiden Eichen liefern in Südfrankreich an 5 000 000 kg Rinde.<sup>1)</sup> Nach Rousset hat Frankreich fast 400 000 ha Steineichenwälder, welche zum Theile als Schälwälder mit niedriger Umtriebszeit eingerichtet sind. Die Rinde ist um  $\frac{1}{3}$  reicher an Gerbstoff als die mitteleuropäischen Eichenrinden und daher zur Erzeugung von Sohlleder sehr geeignet. Man lässt die Bäume meist nur 20—25 Jahre alt werden, weil dann die Rinde am besten ist und das Holz als Werkholz ohnehin wenig tauglich ist. Man unterscheidet nach der Farbe 3 Sorten von Steineichenrinden, die als écorce blanche, rouge ou noire und jaune ou grise bezeichnet werden, Farbenbezeichnungen, die sich auf die Innenseite der frisch geschälten Rinden beziehen.

Als beste Sorte gilt die schwarze, welche das Erdgut, das am gerbstoffreichsten ist, darstellt.

Die in Spanien gewonnene Steineichenrinde heisst Encina.

Ausser den genannten Eichen liefern in Südeuropa und Nordafrika auch die *Quercus Tozzaë*, die chène touzin genannt wird, besonders in der Gascogne, ferner die *Qu. Pseudosuber* (fernan in Algier, chène faux liège in Frankreich genannt) und *Qu. Mirbeckii* (chène Zéen), welche letztere in Algier grosse Wälder bildet, gute Rinden zum Gerben, welche durchschnittlich sämmtlich reicher an Gerbstoff sind als unsere Eichenrinden.

### 10) Die amerikanischen Eichenrinden.

Die nordamerikanischen Eichenrinden sind nicht nur besonders reich an Gerbstoff, sondern auch gleichzeitig phlobaphenarm, und dadurch ausgezeichnet, dass sie mit wenigen Ausnahmen (z. B. *Quercus alba*) spät, oft erst nach 30—50 Jahren Borke bilden.

Bekanntlich ist Nordamerika sehr reich an schönen Eichenarten. Hierher gehört ja auch der oben besprochene Quercitronbaum, der einen werthvollen Farbstoff liefert, aber gerbstoffarm ist. Werthvoller als Gerbmaterial sind insbesondere folgende Arten. 1. *Quercus Prinus*, oder

1) A. Rousset, Recherche expérim. sur les écorces à tan du chène yeuse etc. Paris 1878.

(*Quercus Castanea*) die Chestnut- oder Kastanieneiche. Sie tritt in Varietäten auf, von welchen die White-Chestnutoak (*Qu. Prinus var. acuminata*) und die Rock-Chestnutoak (*Qu. Prinus var. monticola*) zu erwähnen sind. Die Chestnutoakrinde ist nach W. Eitner das wichtigste Gerbmateriale in Nordamerika<sup>1)</sup>. Da man diese Rinden von alten, wild gewachsenen Stämmen gewinnt, so sind sie meist 2—3 cm dick, dabei aber in der Regel noch glatt und borkearm. Nach dem Genannten enthält die Chestnutoakrinde bis über 46 Proc. Gerbstoff, der sehr hell ist. Man gewinnt auch ein Chestnutoakextract aus der Rinde, das bis über 30 Proc. gut löslichen Gerbstoff enthält. 2. Die Common-redoak (*Quercus rubra*) und die Skarlettoak (*Quercus coccinea*) verhalten sich ähnlich. Man hat sie auch in Europa versuchsweise angepflanzt, indess ohne besonderen Erfolg. Während eine weitere Eiche (Hickory-oak) in der Rinde bis über 18 Proc. Gerbstoff führt, ist die Spanish-oakbark (von *Quercus falcata*) arm (6—8 Proc.) an Tannin, dafür aber fast farbstofffrei und dadurch besonders werthvoll.

Die wichtigsten Unterschiede der genannten amerikanischen Eichenrinden sind folgende. Die Spanishoakbark enthält nur sehr spärliche stabzellenartige Elemente, die grossen Markstrahlen sind fast ganz sklerotisch und treten daher am Loupenquerschnitte in Form von dicken, weissen Radien hervor.

Die Commonredoakbark hat scharfschneidige Markstrahlen, während die Chestnutoakrinde stumpfkantige, knotige besitzt. Beide zeigen zahlreiche, stabartige Steinelemente und haben die Markstrahlen nur im innersten Theile der Rinde sklerotisirt.

Bei der Hickoryoakrinde sind endlich die Markstrahlen fast gar nicht sklerotisch und fehlen auch die Stabelemente.

Wie bei allen Eichenrinden ist auch bei den amerikanischen der Gerbstoff eisenbläugend.

### 11) Die Weidenrinden.

Bekanntlich giebt es eine grosse Anzahl von verschiedenen Arten der Gattung *Salix*. Manche derselben sind baumartig, wie z. B. die Salweide, *Salix Capraea*, die Bruchweide, *S. fragilis*, die Fieberweide, *S. Russeliana* u. s. w., andere stellen grössere oder kleinere Sträucher dar, wie die Mandelweide, *S. amygdalina*, die Purpurweide, *S. purpurea* u. s. w., während die Gletscher- und Polarweiden zu den kleinsten Holzgewächsen gehören. Alle Weiden sind durch einen mehr oder minder grossen Gerbstoffgehalt ihrer Rinden ausgezeichnet, welcher durch seine lichte Färbung, die sich auch auf das Leder überträgt, vortheilhaft ist. Namentlich für nördliche und nordöstliche Gegenden, wie

1) Der Gerber, I. c. p. 25.

Schweden, Norwegen, Finnland und Russland sind die Weidenrinden wichtige Gerbmateriale; so werden in Russland jährlich mindestens 8—9 000 000 kg Weidenrinden verbraucht<sup>1)</sup>. Aber auch für Deutschland, Oesterreich und Frankreich ist die Weidenrinde von steigender Bedeutung.

Nicht alle Weidenrinden haben den gleichen Werth. Am meisten verwendet werden die Rinden von dickeren Ruthen, während borkige Stammrinden nur selten angewendet werden. Insbesondere hängt selbstverständlich die Bedeutung jeder Weidenrindenart von der Häufigkeit der betreffenden Stammpflanze ab. In Russland, dem Hauptverbrauchslande für Weidenrinde, werden namentlich die Rinden der Sandweide (*Salix arenaria*) und der Fieberweide (*S. Russeliana*) angewendet, während in Mitteleuropa namentlich jene Weiden Rinden zu Gerbzwecken liefern, welche zu Flechtarbeiten, Körben u. dgl. angewendet werden, wobei die Rinden als Nebenproduct abfallen. Hierher sind namentlich zu rechnen die Korbweide, *S. riminalis*, und die Purpurweide, *S. purpurea*. Manche spezifische Lederarten, wie z. B. das russische Juchtenleder oder das dänische und schottische Handschuhleder, werden vorzugsweise mit Weidenrinden erzeugt. Dieselben ertheilen dem Leder einen eigenthümlich charakteristischen Geruch, eine helle Färbung und grosse Geschmeidigkeit. In den letzten Jahrzehnten hat die Cultur der Flechtweiden namentlich in Deutschland, Oesterreich und Frankreich sehr bedeutend zugenommen und dem entsprechend auch die Wichtigkeit der Weidenrinde. Die Gewinnung der Zweige und Rinden geschieht nach Reuter<sup>2)</sup> in der Art, dass die Zweige im Februar geschnitten und dann in kegelförmigen Haufen, welche von Erde umgeben sind, einige Wochen stehen gelassen werden. Mit dem Aufspringen der Knospen werden die Rinden leicht schälbar, man stellt dann die Zweige durch einige Tage in Wasser und schält sie.

In chemischer Beziehung kann man die Weidenrinden in 2 Gruppen einreihen, in salicinreiche, wohin insbesondere die Purpurweiden gehören (*Salix rubra* und *S. purpurea*), und in salicinarme, oder -freie. Erstere sind gerbstoffärmer und enthalten meistens nur 8—10 Proc. Tannin, während die letzteren manchmal bis über 13 Proc. Gerbstoff aufweisen. Die russischen Weidenrinden, insbesondere die Sandweidenrinde sind besonders reich an Gerbstoff, woraus sich die Beliebtheit derselben in Osteuropa erklärt<sup>3)</sup>.

1) Zeitschr. des St. Petersburger Forstvereins. 1879. — Centralblatt f. d. gesammte Forstwesen. 1879. p. 321.

2) Die Cultur der Eiche und Weide. 1867.

3) v. Höhn el, l. c. p. 90, wo zahlreiche Angaben über den Gerbstoffgehalt verschiedener Weidenrinden zu finden sind.

Die Weidenrinden des Handels sind gewöhnlich aussen ganz glatt; sie zeigen noch die Epidermis oder eine oberhautähnliche Peridermschicht. Sie sind gewöhnlich nur einige mm dick und manchmal bis 1 m lang und bis 3 und mehr cm breit. Farbe und sonstige Beschaffenheit ist natürlich je nach der Weidenart sehr verschieden. Beim Trocknen bilden die Rinden kleine Längsrünzeln, in der Nähe der Knospen sind sie auch stellenweise querrunzlig. Innen sind sie glatt, manchmal fast weiss bis bräunlich oder fast dottergelb (Purpurweiden). Die Weidenrinden sind meistens sehr faserreich und haben daher einen grobfaserigen Bruch und eine gewisse Zähigkeit. Der Geschmack ist meist bitter und nachhaltig adstringierend.

In anatomischer Beziehung ist hervorzuheben, dass die Epidermis sehr dicke und glatte Aussenhände besitzt, dass der Kork gewöhnlich nur aus wenigen Zellschichten besteht, welche aus der Epidermis entstehen und höchst charakteristisch sind. An den Korkzellen allein kann man schon Weidenrinden unter dem Mikroskop mit Sicherheit als solche erkennen. Die Korkzellen haben nämlich äusserst dünne und kurze Seitenwände, während die meist intensiv gelben Tangentialwände sehr dick und besonders auf radialen Längsschnitten stark nach aussen gekrümmt erscheinen. Unter dem Korke befinden sich stets einige Korkrinden- oder Phellodermzelllagen, darunter liegt eine Schicht kleinzelligen, collenchymatischen Parenchyms, darauf kommt eine mächtige Lage grosszelligen Rindenparenchyms, an welche die primären Bastfaserbündel angrenzen.

Die Innenrinde besteht aus abwechselnden Schichten von Hart- und Weichbast. Ersterer weist verschieden dicke Schichten von Bastfasern auf. Die Markstrahlen sind zartwandig und einreihig. Die Faserbündel sind aussen und innen mit einfachen Krystallschlauchreihen besetzt, während im Parenchym und zwar meist der ganzen Rinde Drusenschläuche vorkommen.

Das Vorkommen der Steinelemente wechselt; sie treten z. B. im primären Rindenparenchym in kleineren Klumpen auf bei der Silberweide (*Salix alba*), bei der Bruch- und Fieberweide (*Salix fragilis* und *Russeliana*), während sie bei der Purpurweide und den meisten anderen Arten vollständig fehlen.

Eine vollständig sichere Unterscheidung der Weidenrinden von einander ist indessen wenigstens bisher auch auf mikroskopischem Wege nicht durchzuführen.

Entgegen verbreiteten Angaben ist zu bemerken, dass der Gerbstoff der Weidenrinden eisenbläuend ist. Bei manchen Rinden, z. B. von *S. purpurea*, geben allerdings Schnitte mit Eisensalzen behandelt eine grüne Färbung, die jedoch nicht vom Gerbstoff allein herrührt. Auch die Färbungen,

welche die Weidenrinden mit Kalilauge annehmen, wechseln von citrongelb bis rothbraun, ein Umstand, der auch zu einer theilweisen Unterscheidung der Weidenrinden benutzt werden kann. Purpurweidenrinde nimmt mit Salzsäure eine orangerothe Färbung an, woran sie leicht erkannt werden kann.

Die verholzten Bastfasern aller Weidenrinden färben sich mit Salzsäure schön rothviolett, was von dem Phloroglucingehalt des Parenchyms herrührt. Das in den Weidenrinden vorkommende Salicin kann nach Eitmann in der Menge bis zu 3 Proc. auftreten.

## 12) Die Persearinde.

Eine der wichtigeren exotischen Ledersorten ist das sog. Valdivialeder, welches aus Chile stammt. Dasselbe ist dadurch interessant, dass es fast ausschliesslich mit Rinden gegerbt wird, die aus der Familie der Lorbeergewächse stammen. Hierher gehören die Rinden von *Persea lingue*<sup>1)</sup> und *P. Meyeriana*<sup>2)</sup>.

Nach Eitner enthält die Rinde von *P. lingue* 17—18 Proc. Gerbstoff, der eisengrünend ist und sich mit Kalilauge braun färbt. Die Persea- oder Valdiviarinden sind auch durch Stärkereichthum ausgezeichnet und dabei grobzigelig, faserarm und daher leicht mahlbar und leicht ausziehbar. Die Rinde besteht aus bis über 4 cm dicken, flachen bis halbröhrligen Stücken, welche einen schwachen zimmtartigen Geruch und eine zimmtbraune Färbung besitzen. Bruchfläche und Innenseite sind häufig mit einem bräunlichen Pulver bedeckt. Die Innenseite ist glatt, während aussen bis 0,5 cm dicke Borkenschuppen sitzen, welche, wie der Lupenquerschnitt zeigt, durch röthliche Korkschichten von einander getrennt sind. Diese Korkschichten sind bis 150 Zellen mächtig und bestehen aus zahlreichen Lagen von sehr dünnwandigen Korkzellen, die mit 10—20 Reihen von dicken unverkorkten Phelloidzellen abwechseln. Das Phelloid hat stark verdickte, schön geschichtete Innenwandungen. Das primäre Rindenparenchym und das Bastparenchym zeigen nicht nur wie bei allen Zimtrinden verkorkte Oelschläuche, sondern auch einzelne oder Nester bildende sklerotische Zellen, welche im Gegensatze zu dem echten Sklerenchym mit kugelrunden, grossen, meist structurlosen Stärkekörnern ausgefüllt sind.

In der secundären Rinde findet man meist zweireihige zarte Markstrahlen, die 10—20 Zellen hoch sind. Die Baststränge, die sehr verschieden breit sind, bestehen aus grossen Siebröhren, weichem Bastparenchym und spärlichen sehr grossen sklerotischen Elementen. Daneben

1) W. Eitner, Der Gerber. V (1879), p. 119.

2) Rosenthal, Synops. p. 4114.

kommen noch vereinzelt Oelschläuche und die Bastfasern vor, die durch ihre Kürze und Dicke sowie dadurch ausgezeichnet sind, dass sie fast stets einzeln stehen. Auffallend ist, dass Oxalatkristalle fehlen.

Die Valdiviarinde kommt auch nach Europa, und zwar besonders über Hamburg.

### 13) Die Wattle- oder Mimosarinden.

In den verschiedensten aussereuropäischen wärmeren Ländern kommen eine Menge Arten der Gattung *Acacia* vor. Insbesondere sind Australien, Südafrika, Indien und das heisse Amerika als die Heimath der echten *Acacia*-Arten zu betrachten. In allen diesen Ländern sind die Rinden dieser Bäume schon lange durch ihren grossen Gerbstoffreichtum bekannt und daher zum Gerben in Verwendung.

Für Australien jedoch sind die Acaciarinden das wichtigste Gerbmaterial, und haben dieselben dort auch ganz besonders günstige Eigenschaften und den höchsten Gerbstoffgehalt. Die starke Anwendung dieser Rinden in dem bekanntlich holzarmen Australien hat bedeutende Waldverwüstungen daselbst mit sich gebracht, bis sich die verschiedenen Colonialregierungen ins Mittel legten und hierdurch die Entstehung einer eigenen Schälwaldcultur förderten, die sich immer mehr ausbreitete und gegenwärtig eine grosse Rolle daselbst spielt. Die aussergewöhnlichen Erfolge, welche die neuholländischen Acacienrindenculturen aufwiesen, und die grosse Verbreitung wie auch der bedeutende Werth, welchen die Acaciarinden, die im Handel gewöhnlich unter dem Namen Mimosas- oder Wattlerinden figuriren, besitzen, haben es mit sich gebracht, dass auch in anderen Ländern die Mimosaschälwaldcultur eingeführt wurde, und gegenwärtig kommen auch nichtaustralische Mimosarinden im Handel in grosser Menge vor, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden soll.

Es ist kaum einem Zweifel unterworfen, dass die Mimosarindencultur und der Verbrauch derselben noch lange nicht den Höhepunkt ihrer Entwicklung erreicht haben, und kann ohne Bedenken die in Rede stehende Rinde als das wichtigste Gerbmaterial der Zukunft bezeichnet werden.

Es giebt eine ganze Reihe von rindenliefernden Acacienarten. Das beste Product scheint von der *Acacia decurrens* herzurühren. Die Rinde dieser Art wird gewöhnlich als Black-Wattle bezeichnet. Sie ist sehr schwer, schwarzviolett, zeigt selbst an 4 cm dicken Stücken noch kaum Borkenbildung und hat stets über 30 Proc. Gerbstoff und viel Stärke. Letzterer Umstand ist sehr vortheilhaft, da stärkefreie Rinden in der Regel kein gutes Gerbmaterial darstellen. Die Black-Wattle-Rinden-Schälwälder werden, wie es scheint, fast nur aus Samen gezogen, die wegen ihrer schwierigen Quellbarkeit vorher mit Wasser gekocht

werden<sup>1)</sup>. Die sog. Gold-Wattle-Rinde stammt von *Acacia penninervis*. Auch dieser ungemein raschwüchsige Baum wird in Schälwäldern cultivirt und sollen diese Anlagen den 14fachen Ertrag unserer Eichenschälwälder liefern. Die sog. Queensland-Mimosarinde stammt von *Acacia lasiophylla*, welche trotz starker Borkenbildung doch noch 20—24 Proc. Tannin neben viel Stärke in der Rinde führt. Die Silver-Wattle-Rinde stammt von *Acacia dealbata* und wird hauptsächlich auf Tasmanien gebaut. Das Gleiche gilt von der *Acacia melanorhylon*, welche Black Wood genannt wird. Eine vorzügliche Wattlerinde rührt von *Acacia mollissima* her, welche besonders in der Colonie Victoria vorkommt und drei Rindensorten liefert, die als Feder-Wattle, Grün-Wattle und Schwarz-Wattle bekannt sind.

In Südwestaustralien liefert die *Acacia saligna* und in Südqueensland die *Acacia harpophylla* Wattlerinde.

Was andere Länder anbelangt, so werden in Ostindien Mimosarinden von *Acacia mollissima* und *arabica* gewonnen, die auch im europäischen Handel vorkommen<sup>2)</sup>.

Die günstigen Resultate, welche, wie erwähnt, die Schälwaldculturen der Mimosarinden in Australien ergaben, brachten es mit sich, dass gegenwärtig auch in Algier, Südafrika, Südamerika und Californien<sup>3)</sup> dieser Betrieb eingeführt ist. Da die Umtriebszeit bei der Raschwüchsigkeit der Mimosen nur ca. 8 Jahre beträgt, so ist diese Cultur eine verhältnissmässig einfache und bald rentirende. In Algier scheint trotzdem die Mimosencultur zurückgegangen zu sein, hingegen scheint dieselbe in Californien grosse Fortschritte gemacht zu haben, und werden daselbst dreierlei als Hickory-, Green- und Black-Wattle bezeichnete Rinden gezogen, von welchen die beiden letzteren der Neusüdwaales-Rinde von *Acacia decurrens* und *mollissima* sehr nahe kommen. Die Hickory-Wattle scheint der australischen Gold-Wattle von *Acacia penninervis* oder *pennata* zu entsprechen. Sie enthält angeblich bis 45 Proc. Gerbstoff, nach W. Eitner aber nur 35,3 Proc. Derselbe fand in der Green-Wattle 22,67 Proc. Tannin, und in der californischen Black-Wattle 22,67 Proc. Die californischen Wattle-Sorten werden wohl ganz im Lande verbraucht, und kommen daher für Europa kaum in Betracht.

Hingegen kommt die südamerikanische Mimosa als Bohanorinde ab und zu auf den europäischen Markt. Sie steht im Aussehen der Hickory-Wattle nahe und bildet meterlange, bis 12 mm dicke, und

1) W. Eitner, Der Gerber. V (1879), p. 445; I (1875), p. 460 und 497. Siehe ferner die ausführlichen englischen Berichte (Colonial Reports).

2) Die Gerbmaterialeien Indiens. Der Gerber. 1893. p. 198.

3) W. Eitner, l. c. 1895. p. 195 ff.

5 bis 10 cm breite Stücke. Sie ist dunkelrothbraun, liefert ein braunrothes Leder und enthält nach W. Eitner 30—32 Proc. Gerbstoff.

Weniger bedeutsam ist die Réunion-Insel-Wattle von *Acacia Lebbek*, die nach Frankreich geht und auch zu Extract verarbeitet wird.

Dahingegen sind die in Natal und Transvaal auf vielen Tausenden von Hektaren angelegten Mimosawälder von der grössten Bedeutung. Sie liefern schon seit ca. 8 Jahren eine Rinde nach Europa, die als Black-Wattle bezeichnet wird<sup>1)</sup>, obwohl sie von der echten Rinde dieses Namens schon durch die längswulstige Oberfläche von grünlichgrauer Färbung zu unterscheiden ist. Die Innenrinde ist chamoisgelb gefärbt und von körnigem Bruch. W. Eitner fand in junger (5—6jähr.) Rinde 34,77 Proc., in älteren Handelswaaren 30,53 Proc. und in Natal-Wattle aus dem englischen Handel 27,38 Proc. Tannin. Die afrikanischen Wattle-sorten liefern helle, vorzügliche Gerbbrühen, und gelten jetzt für besser als die australischen.

Eine weitere Wattlesorte ist die javanische Pilong von *Acacia leucophloea*. Sie ist noch lichter als die Wollerrinde, ohne Spur von röthlichem Ton, enthält aber dementsprechend (nach W. Eitner) nur 12,7 Proc. Gerbstoff.

Die Wattlerinden kommen im Handel in verschiedener Form vor und zwar entweder als long, chopped oder ground, je nachdem die Stücke die ursprüngliche Länge von ca. 4 m zeigen oder in kleine Stücke zerhackt, oder gemahlen sind.

Die gehackte Mimosa besteht aus bis 1 cm dicken, harten und festen Stücken, die häufig wulstförmige Astansätze zeigen und aussen je nach der Abstammung entweder eine gewöhnlich blätterige, violette Borkenschicht aufweist, oder eine glatte, häufig querrunzelige Peridermschicht. Diese Runzeln entwickeln sich häufig zu Querwülsten, die den ganzen Stamm umgeben. Die eigenthümlich dunkle, schwarzviolette Färbung der Mimosarinden ist besonders charakteristisch. Diese Färbung geht auch auf die sogenannten Wattleleder über, die meist einen schmutzig violetten Ton zeigen. Der Bruch der Wattlerinden ist wenigstens innen langfaserig und zäh. Alle Wattlerinden sind hart und schwer und sinken im Wasser unter. Sie zeigen in der Regel einen sehr schwachen, veilchenartigen Geruch. Der Lupenquerschnitt ist hart und glänzend und schneidet sich die Rinde wie Horn.

Was den anatomischen Bau anbelangt, so zeigen oft noch ziemlich dicke Rinden aussen die Epidermis, unter welcher das mässig dicke Periderm entsteht. Das äussere primäre Rindenparenchym ist oft sehr

1) Die Buren nennen die Rinde Wolle, unter welchem Namen sie auch manchmal im Handel erscheint.

mächtig, zeigt oft zahlreiche einfache Krystallschläuche, in welchen in sehr charakteristischer Weise die Krystalle der wulstigen Zellwand eingewachsen sind.

Innen folgt nun ein fast geschlossener Sklerenchymring, der nur 4—3schichtig ist und an welchen hier und da primäre Bastfasern angelagert sind. Bezüglich der Innenrinde ist namentlich der Bastfaserreichtum des secundären Theiles hervorzuheben.

Die Fasern stehen in sehr dichten Gruppen, sind sehr fein und englumig. Aussen und innen sind sie meist mit einer einfachen Lage von Krystallkammerfasern bekleidet. Drusenschläuche fehlen. Das gesammte Parenchym der Rinde ist dünnwandig und ganz erfüllt mit einer homogenen, gewöhnlich braunviolett gefärbten, gerbstoffreichen Masse. Die Markstrahlen sind 4—3 reihig.

Diese gegebene Beschreibung bezieht sich vornehmlich auf die wichtigste Wattlerinde, nämlich die Black-Wattle. Die anderen Wattlerinden sind aber typisch sehr ähnlich gebaut, doch muss hier auf eine nähere Charakteristik derselben aus Raummangel verzichtet werden<sup>1)</sup>.

#### 14) Minder wichtige Gerbrinden.

Der steigende Bedarf an Leder hat es mit sich gebracht, dass nicht nur alle denkbaren Stoffe, wie z. B. auch Torf, zur Rothgerberei versuchsweise verwendet, sondern auch, dass alle möglichen exotischen Rinden, wie sie namentlich auf den vielen Welt- und Colonialausstellungen zu sehen waren, zu Gerbzwecken herangezogen wurden. Es kann nicht die Aufgabe dieser Darstellung sein, alle diese Producte ausführlich zu charakterisiren, oder auch nur vollständig anzuführen. Es genüge daher eine kurze Besprechung derselben<sup>2)</sup>.

Unter dem Namen Ecorce de filao kommen die Rinden verschiedener *Casuarina*-Arten, z. B. *C. quadrivalvis* aus Tasmanien, *C. muricata* aus Indien<sup>3)</sup>, *C. equisetifolia* aus Indien und Réunion vor. Die Casuarineen stammen zumeist aus Australien, werden aber in der ganzen tropischen und subtropischen Zone vielfältig gepflanzt<sup>4)</sup>. Die Rinde ist nur 4—3 mm dick, mit langen schmalen Borkenstreifen ohne Quersfurchen. Die braune Farbe geht hier und da ins Violette oder Rosa über.

1) Beschreibungen anderer Wattlerinden befinden sich in v. Höhnel, Gerbrinden. p. 445 ff.

2) Ausführlicheres hierüber in v. Höhnel, l. c. S. ferner die Aufzählungen von Rohstoffen von M. Bernardin in Melle-lez-Gand (1874—80) (Classification de 350 matières tannantes 1880, nebst 2 Nachträgen), und Th. Christy, New commercial Plants. Nr. 5. Tanning materials. London 1882.

3) Cat. des Col. fr. 1873. p. 59.

4) Ferd. v. Müller, Aussertropische Pflanzen. 1883. p. 80.

In Südafrika kommen verschiedene Proteaceenrinden vor, welche wegen ihres bis auf 46 Proc. (Eitner) steigenden Gerbstoffgehaltes in der Gerberei angewendet werden. Zu erwähnen sind *Leucospermum conocarpum* (Kreupelboom genannt, oder Knotted tree), ferner der Silverboom (Silver tree, *Leucodendron argenteum*). Zu den Proteaceen gehört auch der Heathhoneysuckle Australiens (*Banksia serrata*). Diese Proteaceenrinden sind im Aussehen sehr verschieden, doch fast alle an den sklerotischen Markstrahlkämmen leicht zu erkennen.

Eine sehr gerbstoffreiche Rinde liefert die Sapotacee *Chrysophyllum glycyphloeum*. Dieselbe ist früher als Cortex Monesiae s. Guaranhäm officinell gewesen. Sie enthält nach W. Eitner<sup>1)</sup> 32 Proc. Gerbstoff und ist im nördlichen Brasilien heimisch, wo sie schon seit Langem als Gerbmateriale Anwendung findet. Sie stellt ein vorzügliches Material dar und liefert ein schönes helles Leder.

Es sind flache, kleine, 2—4 mm dicke Stücke mit körnigem, faserfreiem Bruch und sie sind leicht an der Schichtung (20—40 weisse und dunkle, mit einander abwechselnde Lagen) zu erkennen. Der Gerbstoff ist eisenbläuend; die Rinde enthält auch

Monesin und Glycirrhicin. Man macht aus derselben das Monesiaextract.

Die Gattung *Weinmannia* (Saxifrageen) liefert im heißen Amerika auch eine gute Gerbrinde mit 40—43 Proc. Gerbstoff. Die Rinde von *Weinmannia glabra* wird in Amerika viel angewendet und heisst dort Curtidor, Tan rouge u. s. w.<sup>2)</sup>

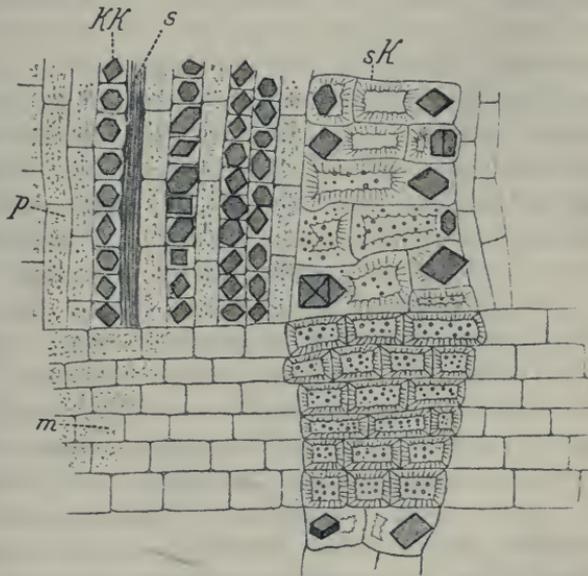


Fig. 146. Vergr. ca. 300. Radialschnitt durch die secundäre Innenrinde von *Chrysophyllum glycyphloeum* (Monesiarinde). Sklerotische Platten aus kurzen Elementen, in deren Wänden grosse Oxalatkristalle eingewachsen sind (sK), wechseln mit wenig dickeren Weichbastschichten, die aus unregelmässig abwechselnden Lagen von Bastparenchym (p), Krystallkammerfasern (KK) und Siebröhren (s) bestehen. Mehrstöckige Markstrahlen (m) durchsetzen den Bast und werden innerhalb der Sklerenchymplatten auch sklerotisch.

1) W. Eitner, Der Gerber. 1877. p. 73.

2) A. Ernst, l. c. p. 32.

Die beste Gerbrinde Neuseelands heisst Kirihinau und stammt von *Elacocarpus dentatus*. Der Gerbstoffgehalt beträgt 20—22 Proc. Ferner ist hier die im heissen Amerika vorkommende Nancitte- oder Manquittarinde zu erwähnen von *Malpighia puniceifolia*, welche nach Eitner (l. c.) 21—22 Proc. Tannin führt. Sie ist durch eine 2 mm dicke borkeähnliche, sehr zerreibliche Korklage, die aus ca. 50 Lagen fast quadratischer oder sogar radial gestreckter Korkzellen besteht, sehr ausgezeichnet.

Ein in allen Tropen sehr verbreiteter Baum ist die Euphorbiacee *Alewives triloba*; er wird meist Bankul oder Baneulier genannt und viel zum Gerben und Färben angewendet. Eine ähnliche Bedeutung hat auch die Rinde des Mangobaumes (*Mangifera indica*) aus der Familie der Guttiferen. Ferner sind hier die Combretaceen zu erwähnen, die sämtlich sehr gerbstoffreich sind. Sie liefern ja die Myrobalanen, ferner die Mangleblätter und gerbstoffreiche Gallen. Hierher gehört namentlich die Badamierrinde von *Terminalia Catappa*, dem Schirmbaume, der in allen heissen Gegenden gepflanzt wird. Die Rinde enthält 12 Proc. Gerbstoff und ist mikroskopisch durch das Fehlen der Steinelemente und der einfachen Krystalle und die Phelloidbildung im Kork sehr ausgezeichnet.

In allen Tropen vorkommende Bäume sind die Mangroven oder Rhizophoreen, welche die Manglerinden liefern. Sie sind massenhaft zu haben, sehr billig und enthalten nach W. Eitner<sup>1)</sup> 22—34 Proc. Tannin. Namentlich werden die Rinden verschiedener *Rhizophora*- und *Broughiera*-Arten verwendet. Das erhaltene Leder ist aber roth und sehr brüchig, weil in der Rinde ein sehr schädlicher rother Farbstoff vorkommt.

Auch *Ceriops Candolleana*, *Xylocarpus Granatum*, *Sonneratia caseolaris* und *Heritiera litoralis* liefern gerbstoffreiche Rinden. Nach Busse haben die deutsch-ostafrikanischen Rinden von *Sonneratia* mit 15,3 Proc. und *Heritiera* mit 13,9 Proc. einen geringeren Gerbstoffgehalt. Hingegen steigt derselbe bei *Xylocarpus* auf 40,49 Proc., *Ceriops* auf 42,27 Proc., *Rhizophora mucronata* auf 47,99 Proc. und *Broughiera gymnorhiza* auf 51,64 Proc. Darnach wären die Manglerinden fast noch gerbstoffreicher als selbst die Mimosarinden, die nur selten 45 Proc. Tanningehalt erreichen.

1) Ueber Manglerinden s. Cat. des Col. fr. 1873. p. 23. — E. Bancroft, Neues engl. Färbuch (deutsche Uebers.). II, p. 580. — E. Böhmer, Techn. Geschichte d. Pflanzen. II (1794), p. 414. — Duchesne, Repertor. etc. p. 156. — Loureiro, Flora cochinch. I, p. 297. — Rosenthal, Synops. plant. diaph. p. 905. — W. Eitner, Gerbstoffexcuse. Der Gerber. V (1879), p. 197. — Busse, Ueber gerbstoffhaltige Mangroverinden in Deutsch-Ostafrika. Arb. d. kais. Gesundheitsamtes. Berlin 1898, und Beibl. z. botan. Centralbl. IX, Heft 4, p. 77. — U. Dammer, Die farbstoff- u. gerbstoffliefernden Pflanzen Deutsch-Ostafrikas, in A. Engler, Pflanzenwelt Deutsch-Ostafrikas. V, p. 408.

Die gewöhnlichste Manglerinde (von *Rhizophora Mangle*) besteht aus harten, 3—30 mm dicken Stücken ohne oder mit schwachen Borke-schuppen. Die älteren Rindenstücke sind oft sehr stark mit Kalksalzen incrustirt und darum sehr schwer und weniger brauchbar. Charakteristisch für diese Rinde ist das rothbraune, mit Phlobaphen ganz ausgefüllte Parenchym, in dem aussen tangentielle Sklerenchymplatten und innen 0,2—0,3 mm dicke solide Fasern oder Stäbe eingelagert sind, die ganz aus isodiametrischen, oft prismatischen Steinelementen (die manchmal auch stabartig lang werden) bestehen. Diese Sklerenchymstäbe bewirken, dass die Rinde am Lupenquerschnitt innen weiss getüpfelt erscheint.

Eine recht gute Gerbrinde ist die Whawhako-bark, die von der Myrtacee *Eugenia Maire* (oder der *Coriaria ruscifolia*) herührt. Sie enthält 46—47 Proc. Tannin.

Wichtiger sind die zahlreichen Eucalyptusrinden Australiens, die 10—20 Proc. Gerbstoff enthalten und durch grossen Faserreichthum sowie die Pheloidschichten im Kork mikroskopisch charakterisirt sind. Ihr Gerbstoff ist eisenbläugend. Die Oxalatkrystalle sind bei den Eucalyptusrinden meistens Zwillinge.

Auch die südeuropäische Granatapfelbaumrinde wird noch hier und da, wenn es sich um die Erzeugung eines sehr hellen Leders handelt, z. B. in Spanien, Algier, Marokko und Japan, zum Gerben angewendet. Sie enthält über 22 Proc. Gerbstoff und ist sehr lichtgelb gefärbt. Mikroskopisch ist die Rinde durch das Fehlen der einfachen Krystalle, das Auftreten von langen Reihen von Drusenschläuchen, das Vorkommen von auffallend dicken vereinzelt Stabelementen und das Fehlen von echten Bastfasern ausgezeichnet. Aeltere Rinden bestehen fast nur aus secundärer Innenrinde.

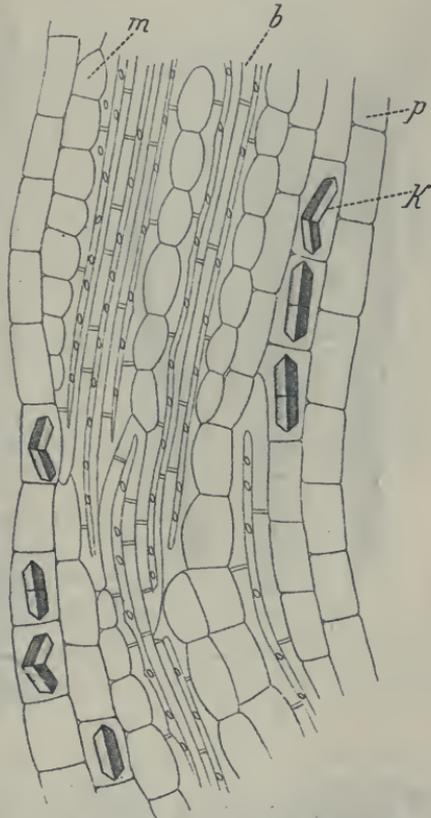


Fig. 147. Vergr. ca. 300. Tangentialschnitt durch die Innenrinde von *Eucalyptus longifolia*. *p* Bastparenchym. *k* Zwillingkrystalle. *b* Bastfasern. *m* Markstrahl.

In verschiedenen Ländern werden auch Gerbrinden — oft sehr ge-

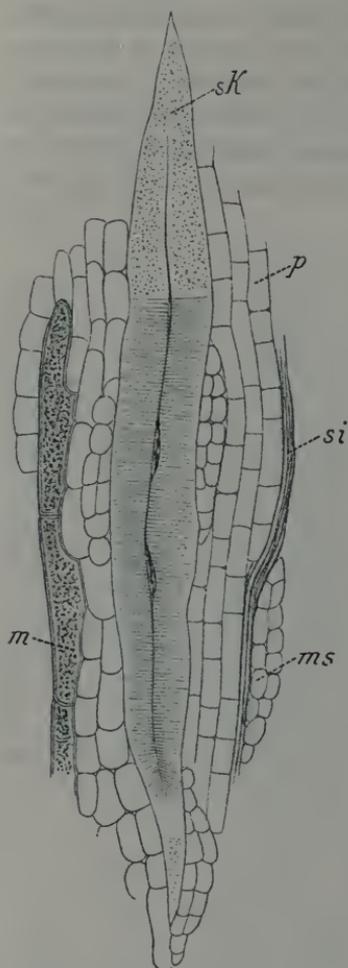


Fig. 148. Vergr. ca. 300. Curtidorrinde aus Venezuela, auch China de Trujillo genannt. Stammt wahrscheinlich von einer Sapotacee ab. Tangentialschnitt durch die sekundäre Innenrinde. *sk* grosse, lange, bast-faserähnliche Sklerenchymstäbe (Stabelemente), beiderseits zugespitzt, mit zahlreichen, dicht stehenden feinen Porenkanälen; im oberen Theil die Aussenansicht gezeichnet, im unteren der Längsschnitt. *ms* Markstrahlen. *m* Milchsaftschläuche. *p* Bastparenchym. *si* zusammengepresstes Siebröhrenbündel.

haltreiche — angewendet, deren Abstammung zweifelhaft oder gänzlich unbekannt ist. Hierher gehören z. B. die sogenannte californische Gerbrinde<sup>1)</sup>, die nach Eitner 26 Proc. Tannin führt, und die Curtidor-<sup>2)</sup> (d. h. Gerb-) Rinde aus dem heissen Amerika. Sie dürfte nach meinen anatomischen Untersuchungen von einer Sapotacee herrühren und galt früher als »falsche« Chinarinde. Sie enthält keine Chinaalkaloide, ist aber gerbstoffreich (24 Proc. nach W. Eitner). Sie heisst im Handel »indische Rinde«, scheint jetzt aber aus demselben verschwunden zu sein. Mikroskopisch ist sie höchst ausgezeichnet durch das Auftreten von colossalen (0,3—3 mm langen und bis 0,3 mm dicken), fast bis zum Verschwinden des Lumens verdickten, schön geschichteten und dicht porösen, faserähnlichen Stabelementen. Im Weichbast findet man neben Siebröhren auch axiale Reihen von Milchsaftschläuchen vor, was wahrscheinlich macht, dass die Curtidorrinde eine Sapotaceenrinde ist.

Von einer gewissen Bedeutung ist hingegen heute noch die seit 1886 aus Centralamerika unter dem Namen Cajotta oder Tarocca in den Handel kommende Rinde, die nach Eitner jetzt vielfältig verwendet wird. Sie enthält nach W. Eitner 16—20 Proc. Tannin<sup>3)</sup>. Dieselbe kommt in ziemlich grossen, bis fingerdicken Stücken vor, ist von rothbrauner Farbe und

1) v. Höhnel, Gerbrinden. p. 154 ff.

2) A. Ernst, Die Bethheil. der Vereinigten Staaten von Venezuela a. d. Wiener Weltausstellung 1873. p. 32.

3) W. Eitner, Der Gerber. 1890. p. 25.

aussen mit einer feinen, sich in Schüppchen ablösenden Korkschicht bedeckt. Ihre Abstammung ist leider unbekannt. Sie sieht der Rinde von *Ficus Sycomorus* einigermaassen ähnlich. Die Angabe, dass sie von einer Malpighiacee herrührt, ist sicher unrichtig, da in der Rinde Oelharzgänge auftreten, die darauf hinweisen, dass sie höchstwahrscheinlich von einer Terebinthinee oder Burseracee abstammt.

### 15) Die Quillajarinde.

In Chili kommt ein, dort Cullay genannter Baum aus der Familie der Rosaceen mit derben, immergrünen Blättern vor (*Quillaja Saponaria*)<sup>1)</sup>, dessen Rinde seit Langem zum Waschen verwendet wird. Die Rinde wird durch Stampfen zerkleinert, mit Wasser ausgezogen und liefert eine beim Schütteln stark schäumende Flüssigkeit, welche wie die Abkochung der Seifenwurzeln zum Waschen von Geweben, Schafwolle u. s. w. verwendet werden kann und wegen ihrer neutralen Beschaffenheit besonders dann angewendet wird, wenn es sich darum handelt, die Farben der Stoffe zu schonen.

In Europa wird sie besonders in Frankreich und England als Seifenrinde, Panamarinde, Panamaholz (Bois de Panama), auch in der Pharmakognosie als *Cortex Quillajae* angewendet. Zu kosmetischen Zwecken wird das mit Glaubersalz versetzte Extract in feste Form gebracht, als Panamin in den Handel gebracht.

*Quillaja Saponaria* ist ein grosser Baum mit relativ dünner Rinde, die in fast meterlangen und ca. 10 cm breiten Streifen abgenommen wird, nachdem vorher die Borke zum grössten Theile entfernt wurde. Die Rindenstücke sind meist flach und bestehen fast nur aus der weissen, holzartigen Bastschicht, in der die grossen Kalkoxalat-Zwillingskrystalle glitzern. Hier und da sitzt aussen etwas Borke in dünnen, schwärzlichen Schichten auf.

Anatomisch<sup>2)</sup> ist die Quillajarinde durch die regelmässige Felderung des Querschnittes sehr ausgezeichnet, was von der Schichtung des Bastes im Vereine mit den vierreihigen Markstrahlen herrührt. Die Bastfasern sind kurz, knorrig und verbogen. Sie sind von langen Kalkoxalatschläuchen begleitet, die grosse Zwillingskrystalle mit einspringenden Winkeln enthalten. Die wirksamen Bestandtheile der Seifenrinde sind im Parenchym enthalten, welches auch kleine Stärkekörner führt, und gerbstofffrei oder -arm ist. Das Saponin löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch roth in violett übergeht, und ist in den Zellen

1) Molina, Naturgeschichte von Chili. Deutsch von Brandis. Leipzig 1786. p. 150.

2) v. Vogl, Commentar zur österr. Pharmakopöe. I (1888), p. 274. — Wiesner, Mikroskop. Untersuchungen. p. 94 ff.

in Form von rundlichen, fast farblosen Klumpen amorpher Natur erhalten. Die Seifenrinde ist fast geruchlos, ihr Pulver reizt stark zum Niesen, der Geschmack ist zuerst süßlich, hierauf brennend scharf. Der wässerige Auszug schäumt beim Schütteln stark, was auf den Saponin-gehalt zurückzuführen ist. Das Saponin ist unschädlich<sup>1)</sup>, daneben kommen aber Quillajasäure und Sapotoxin vor, welche sehr giftig sind. Das Saponin lässt sich durch kochenden Alkohol aus dem wässerigen Extracte der Rinde leicht als weisses nicht krystallisirbares Pulver erhalten, das geschmacklos ist und nicht zum Niesen reizt. Es hat nach Stutz die Formel  $C_{19}H_{30}O_{10}$ . Es löst sich nicht in Alkohol oder Aether. Nach Rochleder<sup>2)</sup> ist das Saponin ein Glycosid, das in Zucker und das krystallisirbare Sapogenin zerfällt. Die Quillajasäure ist nach Kobert eine giftige Modification des Saponins. Sie ist ebenfalls amorph. Auch das Sapotoxin, dem die brennenden und kratzenden Geschmackseigenschaften und die niesenerregende und giftige Wirkung der Quillajarinde zukommt, ist amorph und schäumt in der wässerigen Lösung, sowie Saponin, ferner ist ein eigenes Kohlehydrat, das vermuthlich mit dem Lactosin  $C_{36}H_{62}O_{31}$  identisch ist, in der Rinde nachgewiesen worden<sup>3)</sup>. Auch etwas Bitterstoff und Gerbsäure scheinen in der Rinde zu sein.

Der Aschengehalt der Quillajarinde beträgt über 43 Proc.; er rührt zum grössten Theile von Kalkoxalat (mit etwas Kalktartarat), das in der Menge von 44,5 Proc. vorhanden ist, her.

Wie die meisten Rosifloren hat auch der Seifenrindenbaum einen gewissen Gehalt von Phoroglucin in der Rinde, weshalb die Bastfasern, welche verholzt sind, auf Rindenquerschnitten mit Mineralsäuren roth werden.

Das Saponin ist im Pflanzenreiche weit verbreitet und, wie es scheint, meist von giftigen Stoffen begleitet. So kommt es in dem Kornradensamen neben dem giftigen Agrostemin vor. Die Sileneen (wohin die Seifenwurzeln gehören), Alsineen, Sapindaceen, manche Mimosen und Polygaleen, Sapotaceen u. s. w., auch Agaven enthalten Saponin.

#### 16) Zimmtcassia.

Die Zimmtcassia, auch chinesischer Zimmt, oder Kaneel genannt, stammt von *Cinnamomum Cassia*. Es ist dies ein kleiner Baum, der mit Sicherheit nur cultivirt bekannt ist. Garnier hat zwar 1866—68 am Sengumflusse im südlichsten China einen wildwachsenden Cassia-baum gefunden, doch ist es nicht sicher, dass dieser Baum mit dem gepflanzten identisch ist<sup>4)</sup>.

1) Kobert und Stutz, Jahresber. der Pharmacie. CXXXIX (1885), p. 384.

2) Rochleder, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. LVI. p. 37.

3) A. Meyer, Jahresber. 1884. p. 587.

4) Flückiger, Pharmakognosie d. Pflanzenreiches. 3. Aufl. p. 592. — Tschirch,

Der Baum wird besonders in der Provinz Kuangsi in Südchina in den Zimmtgärten gepflanzt, besonders in der Nähe von den Städten Taiwu, Lupko und Loting. Die Pflanzungen befinden sich an steilen Berglehnen, die mit schmalen, künstlichen Terrassen bedeckt sind. Die Bäume werden nur aus Samen gezogen. Die einjährigen Pflanzen werden versetzt und nach 6 Jahren abgeerntet. Zu diesem Zwecke werden sie gefällt, in Stücke von 40 cm Länge geschnitten und die Rinde in 2 Halbröhren abgelöst, durch Hobeln von der Korksicht befreit und getrocknet. Die trockenen Röhren werden zu Bündeln vereinigt, um so in den Handel gebracht zu werden.

Nach Tschirch wird *Cinnamomum Cassia* auch seit 1856 auf Java und Sumatra gebaut, und werden daselbst 3 Sorten (Java, Sumatra und Padang) erzeugt. Auf Java, wo der Baum besonders in den Preanger Regenschaften gebaut wird, ist die Zimmtcultur neuerdings sehr zurückgegangen<sup>1)</sup>, während man derselben in Sumatra mehr Sorgfalt angedeihen lässt. Daselbst werden jährlich ca. 500 000 kg Cassiazimmt erzeugt, während China bedeutend grössere Mengen liefert.

Der grösste Theil der Abfälle des ausschliesslich nach Canton transportirten chinesischen Zimmes wird im Lande von kleinen Destillateuren in primitiver Weise auf Cassiaöl verarbeitet, das in grossen Mengen nach Europa kommt. Bei weitem der grösste Theil des Cassiaöles wird aus den Blättern, Blüten und Zweigen des Baumes erzeugt. Auch das Cassiablüthenöl (Zimmtblüthenöl) stammt wohl hauptsächlich von Blättern, Zweigen und Rindenabfällen. Nach Schimmel u. Co.<sup>2)</sup> liefern alle Theile des Cassiabaumes Oele, die in ihren Eigenschaften ziemlich gleich sind. Rinden und Blüthentheile sind aber wegen ihres hohen Preises von der Destillation ausgeschlossen. Thatsächlich stammt das Cassiaöl fast nur von Blättern. Der in bedeutenden Quantitäten aus Sumatra als Cassia vera Padang in den Handel gelangende Zimmt stammt nach den eingehenden Untersuchungen von Pfister<sup>3)</sup> ausschliesslich von *Cinnamomum Burmanni*. Diese Sumatrarinden sind 2—3 mm dick, zu einfachen Cylindern gerollt, aussen heller gelbroth, innen dunkler braunroth. Die Aussenrinde und der grauweisse Kork sind grösstentheils abgeschabt.

---

Indische Heil- u. Nutzpflanzen. 1892. p. 94. — J. C. Sawer, Odorographia. London. I, p. 203. — R. Pfister, Zur Kenntniss der Zimmrinden. München 1893. (Aus Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w.) — Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899.

1) Nach Miquel (s. Buchner's Repert. XVII, p. 422) wurde früher *C. Cassia* unter dem Namen Kaju manis tjna auf Java viel gebaut. Im Jahre 1877 war nur noch eine Pflanzung vorhanden. Heute hat der Java-Cassiazimmt keine Bedeutung.

2) Gildemeister und Hoffmann, l. c. p. 498.

3) l. c. p. 28.

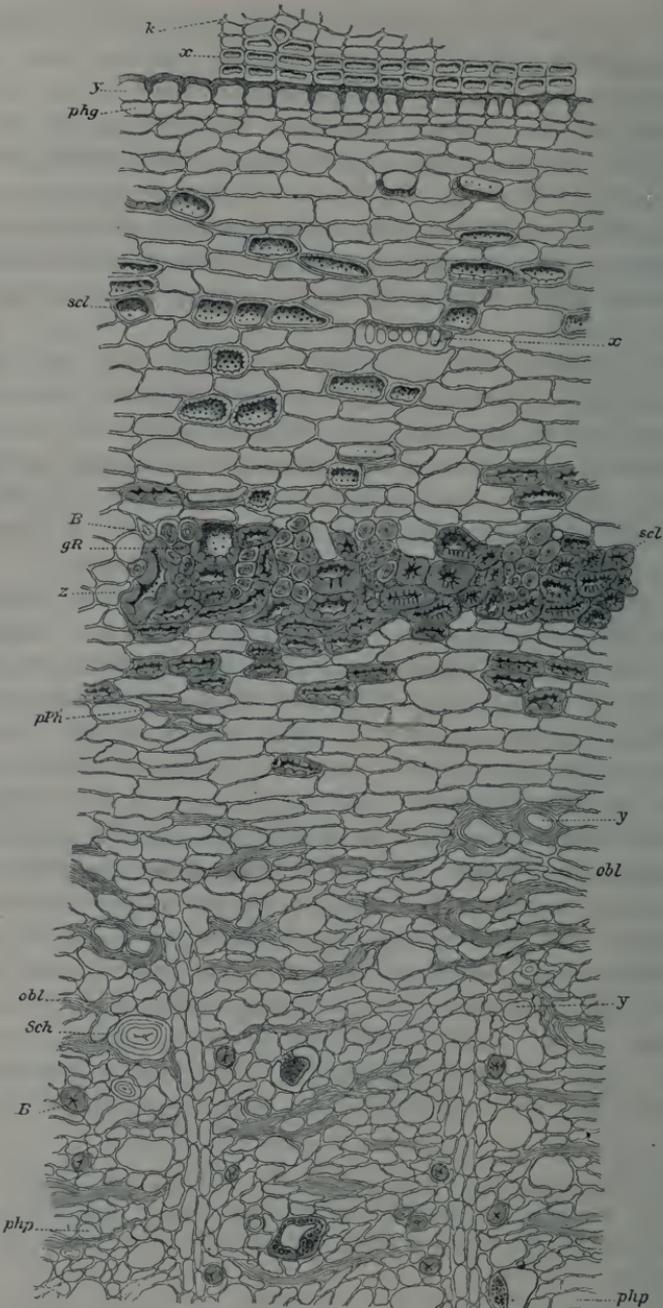


Fig. 149. Vergr. 100. Querschnitt durch Zimmtsassa des Handels. *k* Kork. *x* derbwandige Korkzellen. *y* einseitig verdickte Korkzellen. *phg* Korkcambium. *scl* sklerotisches Parenchym. *B* Bastfasern. *gR* kurzes Sklerenchym. Bei *z* erscheint der Sklerenchymring durchbrochen. *pPh* Protophloem. *obl* obliterierte Siebröhrenbündel. *Sch* Schleimschläuche. *php* Bastparenchym. Im unteren Theile der Figur befinden sich in der Mitte zwei grosse Oelschläuche. (Nach Tschirch und Oesterle.)

*Cinnamomum Burmanni* kommt auf fast allen Sundainseln wild vor; so stammt auch die Timor-Cassia von letzterer Art ab. Von den Philippinen, die früher Cassiazimmt lieferten, kommt keiner mehr im Handel vor. In Japan wird nach Rein<sup>1)</sup> neben *Cinnamomum ceylanicum* noch *C. Loureiri* gepflanzt.

Sehr wenig chinesischer Zimmt stammt von *C. Tamala* (oder einer damit nahe verwandten Art) ab.

Auch im nordöstlichen Theile von Britisch-Indien wurden Cassiazimnte ohne Bedeutung für den Handel gewonnen. Sie sollen von *C. Tamala*, *C. pauciflorum* und *C. obtusifolium* herrühren. Ebenso ist der in Französisch-Indien von *C. iners* gewonnene Zimmt nur local wichtig.

Aus allen diesen Daten geht hervor, dass thatsächlich für den Welt-handel nur der im südlichen China in den Zimmtgärten cultivirte, echte Cassiazimmt Wichtigkeit besitzt<sup>2)</sup>.

Derselbe kommt in zwei Sorten vor. Die gewöhnliche, bei uns fast allein anzutreffende Sorte besteht aus 4—2 mm dicken, einseitig gerollten Röhren, die fast niemals zu mehreren ineinandergesteckt sind (wie dies für den Ceylonzimmt charakteristisch ist, der auch stets unten 4 mm dick und beiderseits gerollt ist). Die Oberfläche hat eine charakteristische braune Färbung, ist ziemlich glatt, zeigt hier und da noch etwas Kork. Dunkler als die Aussenseite und mehr röthlichbraun ist die Innenseite. Der Bruch ist körnig und nicht faserig, wie beim Ceylonzimmt.

In anatomischer Beziehung ist zunächst zu bemerken, dass alle (von *Cinnamomum* herrührenden) echten Zimnte zwei Arten von Secretschläuchen haben: Schleimschläuche und Oelschläuche. Die ersteren enthalten in der frischen Rinde allein das Zimmtöl (Zimmtaldehyd). Beim Trocknen der Rinde tritt dieses Oel aus und infiltrirt das ganze Gewebe der Rinde. Charakteristische Reactionen des Zimmtaldehydes sind folgende:

Anilinchlorhydrat in wässriger Lösung giebt intensive Gelbfärbung von salzsaurem Zimmtanilid (eventuell gelbe Krystallnadeln). Kaliumbisulfid giebt weisse, krystallinische Fällung.

Mit diesen Reagentien kann man Zimmtaldehyd in allen Zimmtrinden leicht nachweisen.

Alle *Cinnamomum*rinden besitzen Sklerenchym, und zwar nicht nur im primären Rindenparenchym, sondern auch in der primären und secundären Innenrinde.

1) Japan. II, p. 88.

2) Flückiger, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie. 1872. p. 305.

Die Epidermis ist kleinzellig und dickwandig. Die primären Bastfasern (im sog. Pericykel) stehen in Bündeln, sind stark verdickt und durch einen unterbrochenen oder geschlossenen Ring von Steinelementen mit einander verbunden. Letztere sind dadurch ausgezeichnet, dass die Innenwände derselben meist zuerst und stärker verdickt werden. Die Bastfasern sind stark verdickt und haben einen abgerundet viereckigen Querschnitt. Die Markstrahlen sind meist aus 4—3 Reihen dünnwandiger Zellen gebildet. Hier und da finden sich im Parenchym sklerotische Elemente, Oel- und Schleimschläuche. Das Kalkoxalat kommt nur in Nadel- oder Tafelform, nie in Drusen vor.

Nach Pfister's genauen Untersuchungen sind die mikroskopischen Unterschiede der Zimmtrinden folgende:

- I. Nadelförmige Oxalatkrystalle, besonders in den Markstrahlen.
  - a) Zahlreiche Bastfasern.
    - α) Elemente des Sklerenchymringes stark tangential gestreckt.
      - 1) Zellen des secundären Parenchyms isodiametrisch, nicht tangential gestreckt . . . . . *C. ceylanicum* (Ceylonzimmt).
      - 2) Zellen des secundären Parenchyms tangential gestreckt, daher Innenrinde abblättern . . . . . *C. obtusifolium*.
    - β) Elemente des Sklerenchymringes nicht tangential, sondern gewöhnlich radial gestreckt . . . . . *C. lucers*.
  - b) Bastfasern spärlich; Secretschläuche 60 bis 100  $\mu$  breit; secundäres Parenchym zartwandig; keine Porenzellen<sup>1)</sup> . . . . . *C. Cassia* (Chines. Zimmt).
- II. Tafelförmige Oxalatkrystalle.
  - a) Markstrahlzellen porös verdickt . . . . . Japan. Zimmt (Wurzelrinde).
  - b) Markstrahlzellen im Allgemeinen zartwandig.
    - α) Secundäres Parenchym zartwandig, ohne Porenzellen, isolirte Nester von Steinelementen vorhanden . . . . . *C. Burmanni*.
    - β) Das gesammte secundäre Parenchym neigt zur Sklerose, Porenzellen schon in jungen Rinden vorhanden . . . . . *C. Tamala*.  
*C. pauciflorum*.

1) Die Porenzellen der Zimmtrinden sind rund, gleichmässig verdickt, besitzen

Nach Pfister stammen die gelben oder gelbbraunen chinesischen Zimmtsorten, sowie der dicke, mit Borke oder Kork bedeckte China-zimmt sämmtlich von *Cinn. Cassia*. Die rothbraunen, harten, geschabten Röhren von horniger Consistenz stammen von *Cinn. Burmanni*. Die dicken, geschälten Röhren von gelbrother Farbe rühren wohl meist von *Cinn. Tamala* her.

Für den europäischen Handel kommen fast nur *Cinn. ceylanicum*, *Cassia*, *Burmanni* und *Tamala* in Betracht.

Man kann dieselben<sup>1)</sup> im gepulverten Zustande leicht von einander unterscheiden.

Das Pulver vom Ceylonzimmt hat Secretelemente von 50—60  $\mu$  Durchmesser, wenig, meist feinkörnige Stärke (wenn von den Abfällen, sogenannten Chips herrührend, auch viel Holz- und Korkbestandtheile). Die Bastfasern und Sklerenchymelemente herrschen gegenüber dem Parenchym vor. Das Kalkoxalat kommt fast nur in Nadeln vor.

Gepulverte Rinde von *Cinn. Cassia* (echtem chinesischem Zimmt) hat auch fast nur Oxalatnadeln (und nicht Tafeln), aber das stärkereiche Parenchym herrscht gegenüber Bastfasern und Sklerenchym vor. Die Stärke ist meist grosskörnig und reichlich vorhanden. Die Secretzellen sind 60—100  $\mu$  gross.

Zimmpulver mit Kalkoxalat (vorherrschend) in Tafeln neben Porenzellen stammen von *Cinn. Burmanni*, fehlen hierbei die Porenzellen, so handelt es sich um *Cinn. Tamala*. In chemischer Beziehung ist zunächst zu erwähnen, dass der chinesische Zimmt mehr Gerbstoff, Schleim und Stärke enthält als der Ceylonzimmt, er schmeckt daher mehr zusammenziehend und schleimig als süss, und ist auch weniger aromatisch. Schleim, Zucker und Gerbstoff sind nicht näher untersucht. Was das aromatische Oel anlangt, so ist davon in der Rinde ca. 1,2 Proc. enthalten, während die Zimtblüthen (Blüthenknospen, flores cassiae) 1,9, die Blüthenstiele 1,7, Blätter 0,57, Zweige 0,2 Proc. besitzen. Der Hauptbestandtheil des Cassiaöles ist (wie beim Ceylonzimmtöle) das Zimmtaldehyd  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COH$ , eine hellgelbe, stark lichtbrechende, sehr süss schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,064, die erstarrt bei — 7,5 Grad schmilzt. Im alten Cassiaöl scheidet sich manchmal das Cassiastereopten aus<sup>2)</sup>, das im reinen Zustande sechseckige gelbe, bei 45—46° schmelzende Blättchen bildet und nach Bertram und Kürsten<sup>3)</sup>

grosse einfache Poren und stehen meistens in Reihen über einander im secundären Siebtheile.

1) Pfister, Zur Kenntniss der Zimtrinden. Separatabdruck aus Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. I, p. 40.

2) Rochleder und Schwarz, Berichte d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. 1850. p. 1.

3) Journal f. prakt. Chemie. II. 54 (1895), p. 316.

Methylorthocumaraldehyd ist. Ferner enthält das Oel stets Essigsäurezimmtester, welcher demselben einen unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack ertheilt. Das Zimmtaldehyd oxydirt sich an der Luft leicht zu Zimmtsäure, die daher auch stets, aber nur in der Menge von etwa 4 Proc. im Oele enthalten ist. Nachdem der Transport des Cassiaöles fast stets in Bleikanistern geschieht, enthält dasselbe meist etwas Blei aufgelöst.

Das im Handel (in der Menge von 12—18 000 kg im Werthe von 600 000—900 000 M.) vorkommende Cassiaöl ist früher fast stets verfälscht gewesen (mit fettem Oel, Gurjunöl oder Cedernholzöl). Später wurden zu gleichem Zwecke Colophonium und Petroleum verwendet. Gegenwärtig, nach allgemeiner Einführung der von Schimmel u. Co. angewendeten Aldehydsbestimmungsmethode<sup>1)</sup>, wird die Bewerthung des Cassiaöles nur nach dem Aldehydgehalt durchgeführt und haben die Verfälschungen fast aufgehört. Der Aldehydgehalt steigt bis 93 Proc.

Cassiarinde wird jährlich in der Menge von 3—4,8 Mill. kg erzeugt. Die Hauptmärkte für dieselbe sind Canton und Hongkong.

### 17) Der Ceylonzimmt.

Der Ceylonzimmt (*Cortex Cinnamomi ceylanici* der Pharmakopöen, manchmal auch Kanel genannt) stammt nur von *Cinnamomum ceylanicum Breyne* (Lauraceen) ab, einem kleinen, immergrünen Baum, der in Bergwäldern Ceylons und in verschiedenen Varietäten auch im südlichen Indien vorkommt.

Der Zimmtbaum wird auf Ceylon an der Küste, besonders im Südwesten in Buschform cultivirt und wurde früher in grossem Maasstabe auch auf Java gepflanzt, wo er aber ein geringeres Product lieferte. In Japan wird derselbe nach Rein noch heute gepflanzt, ebenso in Westindien, z. B. auf Guadeloupe und Martinique und in manchen Theilen Südamerikas, z. B. bei Bahia.

Die Zimmtgärten Ceylons finden sich fast nur auf einem feinen, weissen Sandboden oder sandreichem Lehmboden in der Nähe der Küste, auf einem 20—50 Kilometer breiten und ca. 160 Kilometer langen Striche, der sich von Colombo bis zur Südspitze Ceylons erstreckt. Der Boden enthält da nur sehr wenig organischen Humus und nach Davy 98 Proc. Kieselsäure.

Die Cultur geschieht durch Beschneiden des Stammes in der Weise, dass nur ein ganz kurzer knolliger Grundstock zu Stande kommt, aus dem sich die meist purpurnen, ruthenförmigen, 3—5 m langen Triebe entwickeln, die alle 1—2 Jahre geschnitten werden. Die schneidbaren

1) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 503 f.

Schösslinge sind 1—2 cm dick und zeigen ziemlich reichliche Korkbildung. Die einzelnen Pflanzen werden aus Ablegern, Schösslingen oder Samen erzeugt. Bei der Zucht aus Samen tritt oft Rückschlag ein, daher diese Methode jetzt meist verlassen ist. Gute feine Sorten werden fast nur durch ungeschlechtliche Vermehrung fortgepflanzt.

Seit Anfang der achtziger Jahre werden nach Tschirch auch in grösseren Höhen, z. B. bei Dumbara, Hantane u. s. w. bis 900 m über dem Meere Zimmpflanzungen angelegt. Jetzt giebt es ca. 35 000 Acres Zimmgärten, die meist den Eingebornen gehören. Ein Acre liefert etwa 50—60 kg Zimmt. Die Zimmbüsche lässt man beliebig alt werden, da ältere Wurzelstücke bessere Rinde liefern sollen. Dieselben werden der vollen Sonne ausgesetzt, man pflanzt daher keine Schattenbäume. Sie werden in 1—2 m Distanz gesetzt. Frühestens im vierten, meist aber erst im achten oder neunten Jahre ist die Pflanze erntefähig. Die abgeschnittenen Schösslinge werden bald durch neue Sprosse ersetzt und kann die Ernte jährlich zweimal — im Mai und im Oktober — vorgenommen werden. Jeder Stock treibt 4—8 Schösslinge, davon wird bei jeder Ernte die Hälfte geschnitten. Meist lässt man die Ruthen nur 1—1,5 m lang werden, nie aber über 2 m. Die geschnittenen Sprosse werden von Seitenzweigen und Blättern befreit und dann nach etwa 12 Stunden geschält. Das Schälen wird durch eigene Leute (singhalesische Zimmschäler, Chaliyas) besorgt, die eine besondere Kaste bilden, bei Galle wohnen und in die Zimmgärten zur Schälzeit wandern. Das Abschneiden der Triebe an der Wurzel geschieht mit hackmesserartigen Instrumenten. Beim Schälprocesse werden zuerst Ringelschnitte angebracht, dann wird mit einem aus Zimtholz angefertigten Reibstäbchen die Rinde der Länge nach gerieben (um das Cambium zu zerquetschen), hierauf wird ein Längsschnitt gemacht und die Rinde durch geschicktes Einschieben eines entsprechenden Messers abgehoben. Die Metalltheile der Instrumente, die hierbei verwendet werden, sind aus Kupfer oder Messing, da Eisen die Rinde schwärzt und minderwerthig macht. Die geschälte Rinde wird 24 Stunden welken gelassen (was allgemein als Fermentation des Zimmes bezeichnet wird) und dann wird der Kork mit dem äussersten Theile des primären Rindenparenchyms abgeschabt. Zu diesem Ende wird die biegsame, welke Rinde auf einem 2—3 cm dicken, glatten Stab aufgezogen und mit einem fast halbkreisförmigen Messer sorgfältig bearbeitet. Das Schaben des Zimmes ist eine schwierige, viel Takt und Geschick erfordernde Operation. Es darf weder zu wenig noch zu viel Gewebe entfernt werden. Nach dem Schälen bleiben die Rinden wieder einen Tag liegen und werden dann zu 8—10 in einander geschoben, so dass die Enden der kürzeren Stücke an einander stossen und man Bündel von bestimmter Dicke und Länge erhält. Die vorstehenden Stücke werden mit der Schere abgeschnitten

und neben den Schabeabfällen zur Oeldestillation verwendet, unter verschiedenen Namen (Chips, Shives, Shavings). Nach dem Trocknen wird der Ceylonzimmt sortirt und geprüft durch eigene Kenner (Cinnamon tasters) und dann zu grösseren Bündeln (Fardelen) verpackt, die in cylindrische Säcke von 100 engl. Pfund eingenäht werden.

Der Zimmitertrag auf Ceylon wechselt etwa von 600—900 000 kg an langen Röhren (Bales) und 100—250 000 kg an Bruch- und Schabwaare (Quills und Chips). Während auf Java im Jahre 1848 circa 130 000 kg Ceylonzimmt erzeugt wurden, scheint jetzt diese Zimmitart dasselbst nur wenig gebaut zu werden. Doch lässt sich die Production nicht genau feststellen, da in den Ausfuhrlisten Ceylonzimmt und Chinesischer Zimmit nicht unterschieden werden. An »Zimmit« (Kaneel) hat Java im Jahre 1887 circa 32 000 kg, im Jahre 1888 nur 5000 kg exportirt, woraus nicht nur zu entnehmen ist, wie sehr die Productionsmengen schwanken, sondern auch dass die Zimmitcultur auf Java im Niedergang begriffen ist.

Java liefert nur eine mindere Qualität von Ceylonzimmt, die schlecht bezahlt wird.

Wenigstens in früherer Zeit wurden die Zimmitballen in den Schiffsräumen nur mit Pfeffer verpackt, der den Zimmit trocken hielt und angeblich sein Aroma verstärkte.

Der Ceylonzimmt des Handels besteht aus fast papierdünnen Rinden, denen primäres Rindenparenchym und Periderm fehlen. Aussen ist die Farbe matt hellbräunlich, und ist die Rinde hell, glänzend weiss gestreift, was bei chinesischem Zimmit nicht der Fall ist. Hier und da finden sich Narben und Löcher, die den Ansatzstellen der Seitenzweige und Blätter entsprechen. Charakteristisch für den Ceylonzimmt ist die beiderseitige (doppelte) Einrollung der Röhren und der Umstand, dass stets mehrere (bis 8—10) Röhren in einander gesteckt sind. Die Innenseite ist etwas dunkler und rauher als die Aussenseite. Auch der Querschnitt ist aussen heller gefärbt. Der Bruch ist kurz und weissfaserig.

In anatomischer Beziehung ist hervorzuheben, dass der peripherische Sklerenchymring meist ganz dicht geschlossen ist und aus grösseren, stärker verdickten Elementen besteht. Die Stärke ist im Allgemeinen spärlicher und kleinkörniger als beim Cassiazimmit. Die glänzenden hellen Streifen der Aussenseite sind Bastfaserbündel. Das innere Parenchym ist ungefähr 10 Lagen dick und relativ derbwandig. Die primäre Innenrinde enthält einzeln stehende Bastfasern und Gruppen von Siebröhren. Die secundäre Innenrinde ist bastfaserreicher und hat schmale dunkle Markstrahlen. Das gesammte Parenchym des Ceylonzimmtes ist von Schleimschläuchen (mit Oxalateinschlüssen) und Zimmitöschläuchen durchsetzt.

In chemischer Beziehung ist zunächst zu erwähnen, dass der

Ceylonzimmt das feinste Aroma unter allen Zimmrinden besitzt. Er ist auch zugleich am gerbstoffärmsten und wenig schleimig.

Der Javazimmt ist weniger aromatisch und schleimiger.

Der wichtigste Bestandtheil ist das Ceylonzimmtöl, das aus den Cinnamon-Chips in der Menge von 0,5—1 Proc. erhalten wird. Das auf Ceylon gewonnene Oel ist meist nicht rein. Es enthält oft Zimtblätteröl, das gewürznelkenartig riecht und minderwerthig ist. Reines Product wird hingegen in Deutschland aus importirten Chips gewonnen.

Ceylonzimmtöl ist im frischen Zustande eine hellgelbe Flüssigkeit von feinem Geruch und süßem, gewürzhaftem, brennendem Geschmack. Das specifische Gewicht schwankt von 1,024—1,040. Es dreht sehr schwach links und besteht zu 65—75 Proc. aus Zimmtaldehyd. Schwerere Sorten von Ceylonzimmtöl enthalten 4—8 Proc. Eugenol (das in grösserer Menge in den Blättern vorkommt). Weiter enthält das Ceylonzimmtöl Phellandren  $C_{10}H_{16}$ . Die Hauptverfälschung des Ceylonzimmtöls geschieht mit Zimtblätteröl. Die Zimtblätter enthalten 1,8 Proc. Oel, das hell ist und zimmt- und nelkenartig riecht. Das specifische Gewicht ist 1,044 bis 1,065. Das Zimtblätteröl enthält nach Stenhouse<sup>1)</sup> 70—90 Proc. Eugenol und nur 0,1 Proc. Zimmtaldehyd. Weber fand darin noch Safrol, Benzaldehyd und Terpene. Stenhouse wies darin auch Benzoësäure nach.

Beim längeren Stehen an der Luft wird das Ceylonzimmtöl bräunlich und enthält dann meist Zimmtsäure  $C_9H_8(CH_2)_2COOH$ .

Im Ceylonzimmt wurden ferner noch Zucker, Mannit, Gummi, Harz, Gerbsäure und 3—5 Proc. Asche nachgewiesen.

### 18) Der weisse Zimmt.

Der weisse Zimmt (*Canella alba*) stammt von einem bis 16 m hohen Baume aus der Familie der Canellaceae, *Canella alba*. Die Heimath desselben sind Südflorida, die Bahamas, Trinidad und Westindien. Er wird hauptsächlich auf den Bahamas gesammelt, und zwar in höchst primitiver Weise von wilden Bäumen.

Der weisse Zimmt besteht aus Halbröhren von 5—25 cm Länge und 1—5 cm Breite. Das Handelsproduct ist meist 2—5 mm dick. Hier und da zeigt sich aussen noch etwas silbergrauer Kork. Aussen ist die Rinde meist hell ledergelb, ziemlich glatt oder querrunzelig. Die Innenseite ist weiss bis zimmtfarbig, glatt oder schwach längsstreifig. Der Bruch ist kurz, körnig und lässt 2—3 Schichten (Kork, primäres Rindenparenchym und Innenrinde) erkennen. Im mittleren Theile der Rinde erkennt man mit der Lupe die zahlreichen gelben Oelschläuche. Der

1) Liebig's Annalen. XCV (1855), p. 403.

Geschmack der *Canella alba* ist bitter und scharf, der Geruch zimmtartig.

Anatomisch ist zunächst der schwammige Kork durch seine dünnwandigen und in zahlreichen Lagen stehenden Zellen ausgezeichnet. Im primären Rindenparenchym finden sich mehrere Reihen von Sklerenchymelementen und ferner zahlreiche sehr grosse Oelschläuche. Die Innenrinde ist durch verhornte Siebröhren (Hornbast) und den Mangel von echten Bastfasern ausgezeichnet. Die Oelzellen des secundären Bastes sind spärlicher und kleiner, als die der primären Rinde.

In chemischer Richtung ist zu erwähnen, dass man bei der Destillation des weissen Zimmes 0,75—1,25 Proc. eines ätherischen Oels erhält, dessen Geruch nach Gildemeister<sup>1)</sup> einem Gemische von Nelken- und Cajeputöl ähnlich ist. Das Oel hat das specifische Gewicht von 0,92 bis 0,935. Es enthält Eugenol, Links-Pinen, Cineol und Caryophyllen. Meyer und Reiche wiesen ferner im weissen Kaneel 8 Proc. Mannit (das früher von Petroz und Robinet als Canellin dargestellt wurde) nach. Die Asche, ca. 6 Proc., besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat.

Die Rinde wird fast nur auf den Bahamainseln gesammelt und von Nassau auf Neuprovidence aus nach Europa verschifft.

Sie dient als Aroma, medicinisch, zur Herstellung des Oels und wird manchmal candirt.

Mit dem echten weissen Kaneel werden häufig zwei amerikanische Rinden von ähnlichem Geruch und Geschmack verwechselt. Es sind dies die echte und die falsche Winter'sche Rinde. Die erstere stammt von der Winteracee *Drimys Winteri* ab, einem in Mexiko und ganz Südamerika vorkommenden Baume, der sehr variiert. Die letztere stammt von der Canellacee *Cinnamodendron corticosum*, einem Gebirgsbaume Jamaicas und zweier kleiner westindischer Inseln.

Die echte Winter'sche Rinde ist schon an dem auffallenden Reichtum an sklerotischen Elementen und insbesondere an den, wie bei den Eichenrinden stark sklerotischen und ins Holz vorspringenden grossen Markstrahlen zu erkennen. Sie kommt auch in Röhren oder Halbröhren vor und ist meist 0,5—1,5 cm dick. Nach Arata und Canzoneri<sup>2)</sup> enthält sie ein rechtsdrehendes Oel, das der Hauptsache nach aus einem bei 260—265° C. siedenden Kohlenwasserstoff (Winteren) besteht, der wahrscheinlich ein Sesquiterpen ist.

Die echte Winter'sche Rinde wird auch Magelhan'scher Zimmt genannt, während die Jamaicarinde auch falsche Winter'sche Rinde

1) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 663. — Flückiger und Hanbury, Pharmacographia. p. 70.

2) Jahrbuch f. Pharmacie. 1889. p. 70.

heisst. Dieselbe sieht der *Canella alba* ähnlicher und hat auch wesentlich denselben Bau. Sie zeigt meistens die Korksicht und Borke und ist aussen meist rostbraun, die Innenseite ist gelb bis chocoladebraun. Die Sklerenchymschicht der Aussenrinde (die eigentlich dem Phellem angehört und daher ein sklerotisches Phelloderm ist) ist hier viel mächtiger als bei der *Canella alba* entwickelt. Ihre wässrige Abkochung ist gerbstoffreich, im Gegensatze zu der von *Canella alba*.

Zu den Zimmrinden wird gewöhnlich auch der Nelkenzimmt<sup>1)</sup> gerechnet, der von der in den Wäldern am Rio Maué in Brasilien einheimischen Laurinee *Dicypellum caryophyllatum* abstammt. Die Rinde kommt in etwa 4 mm dicken, 5—10 cm langen und 1—4 cm breiten flachen oder rinnigen Stücken vor, die theilweise noch die Epidermis aufweisen und von grau- oder chocoladebrauner bis schwärzlicher Farbe sind. Manchmal sind die Stücke bis 40 cm lang und zu dicken Röhren zusammengeschoben. Die Rinde ist aussen und innen ziemlich glatt, der Bruch ist eben und feinkörnig. Sie hat einen gewürnelkenartigen Geruch und süsslich-pfefferartigen Geschmack. Sie führt auch den Namen Nelkenholz oder Nelkencassie. Tromsdorff erhielt bei der Destillation 4 Proc. eines hellgelben, gewürnelkenartig riechenden, im Wasser untersinkenden Oels, das nach Gildemeister wahrscheinlich der Hauptsache nach aus Eugenol besteht. Ferner enthält die Rinde 15 Proc. Harz, 8 Proc. eisengrünenden Gerbstoff, Gummi und Stärke.

### 19) Die Massoirinde.

Diese Rinde, welche seit Langem im malayischen Archipel gehandelt wird<sup>2)</sup> und früher<sup>3)</sup> auch in Europa medicinisch verwendet wurde<sup>4)</sup>, wird neuerdings zur Herstellung des äusserst charakteristischen ätherischen Oels regelmässig eingeführt<sup>5)</sup>.

Durch die Bemühungen Moseley's<sup>6)</sup>, d'Alberti's<sup>7)</sup>, Beccari's u. a. wurde festgestellt, dass sie von einer Laurinee, *Massoia aromatica*, aus dem südlichen Neuguinea stammt. Andere Sorten, die von Java, Sumatra und Borneo stammen und wegen ihres geringen Aromas sehr minderwerthig sind, rühren wahrscheinlich von einem Baume her, der unter

1) Aublet, Guayana. 4. Th. p. 343. Taf. 424. — Sawer, Odorographia. 2. Th. p. 39. — Wittstein, Handwörterb. d. Pharmakognosie. p. 578. — Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele. 1899. p. 544.

2) Kew Gardens Report. 1880. p. 90.

3) Flückiger, Pharmakogn. d. Pflanzenreiches. 2. Aufl. 1883. p. 559, Anmerkng.

4) Wiggers, Pharmakognosie. 1857. p. 224.

5) Schimmel & Co., Berichte. 1889—1894.

6) Challenger-Expedition.

7) d'Alberti, Neuguinea. II, p. 398.

dem Namen *Cinnamomum Kiamis* beschrieben ist. Die Neuguinea-Arten *Cinnamomum xanthoneuron* und *Sassafras Goessianum*<sup>1)</sup> dürften mit *Massoia aromatica* identisch sein. Massoi ist der einheimische Name des Baumes.

Die Rinde (*Cortex Massoi*)<sup>2)</sup>, seit 1680 durch Rumphius bekannt, ist nach Flückiger bei den Malayen sehr im Gebrauche. Sie ist an ihrem (an Coriander erinnernden) Wanzengeruch leicht kenntlich. Sie erscheint nach Wittstein<sup>3)</sup> in schwach rinnenförmig gebogenen, 2 bis 4 mm dicken, 12—48 mm breiten, 12 cm langen Stücken. Auch dickere Stücke zeigen noch die Epidermis, welche fast glatt und schwach längsriefig ist. Aussen ist sie blassbraun und hier und da mit weisslichen Flechten versehen. Die Innenfläche ist dicht, glatt, dunkel zimtbraun und schwarzbraun gefleckt<sup>4)</sup>.

In mikroskopischer Beziehung seien als Hauptmerkmale der Massoirinde angeführt<sup>5)</sup>: Die Bastfasern sind gleichmässig schwach verdickt, mannigfach geformt und 25—30  $\mu$  dick, mit schiefen Porenspalten. Die Enden sind spitz, abgerundet oder quer abgeschnitten. Die in Nestern vorkommenden Steinelemente sind isodiametrisch, zeigen äusserst zahlreiche feine Porencanäle und enthalten innen 1—2 grosse Oxalatkrystalle. Die ähnliche Rinde von *Cinnamomum Burmanni*<sup>6)</sup>, die ebenfalls Massoi heisst, ist leicht durch die tafelförmigen Oxalatkrystalle zu unterscheiden.

Die beste Rinde stammt gegenwärtig aus der deutschen Colonie auf Neuguinea. Die in Holländisch-Indien gewonnene Rinde ist zur Oeldestillation fast unbrauchbar; sie enthält nur Spuren eines unangenehm dumpfig riechenden Oels<sup>7)</sup>. Gute Rinde enthält 6,5—8 Proc. ätherisches Oel vom specifischen Gewicht 1,04—1,06. Dasselbe enthält Pinen, Limonen, Dipenten, Eugenol und Safrol<sup>8)</sup>. Nach Way<sup>9)</sup> soll noch ein neues Terpen, Massoyen genannt, darin vorkommen, das aber nach Wallach<sup>10)</sup> ein Gemenge von Pinen, Limonen und Dipenten ist. Die Menge von Eugenol beträgt etwa 75 Proc. des Oels.

1) Teysmann und Binnendyk, Cat. Plant. Hort. Bot. Bogoriensis. 1886. p. 94.

2) Abgebildet in Blume, Rumphia. I (1835), Taf. 21.

3) Handwörterbuch d. Pharmakogn. d. Pflanzenreiches. 1882. p. 523.

4) Anatomisches s. bei N. Wender, Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Vercins. 1891. Nr. 4.

5) Wender, l. c. — R. Pfister, Zur Kenntniss der Zimmtrinden. Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. I. Jahrg. Nr. 4 und 2.

6) Algem. Beschrijv. Catal. Kol. Mus. Harlem. II. Vruchten, Geneesmiddelen etc. p. 72. — E. M. Holmes, l. c.

7) Schimmel & Co., Bericht. April 1890. p. 30.

8) Ebenda. April 1897. p. 31.

9) Archiv d. Pharmacie. 1889.

10) Liebig's Annalen. CCLVIII, p. 340.

Der sog. Massoicampher (Bonastre)<sup>1)</sup> fehlt im Massoiöl.

Ueber andere sog. Massoirinden s. C. Hartwich, Die neuen Arzneidrogen. 1897. p. 101.

Das Massoi- (oder Massoy-) Oel wird medicinisch und als Parfüm angewendet<sup>2)</sup>.

## 20) Die Cascarillarinde.

Auf den Bahamainseln kommt ein bis 6 m hoher Strauch aus der Familie der Euphorbiaceen vor, *Croton Eluteria*, mit angenehm riechenden Blüten, daher Sweet wood genannt, der eine schwache, nicht besonders aromatische Rinde liefert, die bitter schmeckt, früher mit der Chinarinde verwechselt wurde und daher obigen Namen erhalten hat. Sie heisst in der Pharmacognosie Cortex Cascarillae oder Eluteriae (Eleutheriae). Letzterer Name rührt von einer der Bahamainseln her.

Die Rinde kommt meist nur in kleinen Stücken vor, von graulich-brauner Farbe. Schneeweisse Flecken, die sie oft aussen zeigt, stammen von einer Flechte (*Verrucaria albissima*) her, deren Peritheccien in Form von schwarzen Punkten erscheinen. Die heutige Rinde rührt anscheinend nur von dünneren Zweigen her. Sie zeigt aussen eine dünne Korkschichte, die sich leicht ablöst. Der Bruch ist glatt, oft harzartig glänzend. Der eigenartige Geruch tritt besonders beim Mahlen grösserer Quantitäten hervor. Der Geschmack ist ekelerregend bitter. Beim Erhitzen und Verbrennen entwickelt sie einen aromatischen Geruch und wird daher auch als Weihrauchingredienz und zu Räucherpillen u. s. w. verwendet. Die Rinde erscheint aussen oft regelmässig gefeldert. Der Kork löst sich besonders von dickeren Stücken leicht ab und hinterlässt netzförmige Zeichnungen auf der Oberfläche des primären Rindenparenchyms. Die Innenseite ist bräunlich, fast glatt, der Lupenquerschnitt erscheint innen fein radial gestreift.

Anatomisch ist zunächst der aus würfelförmigen Zellen aufgebaute Kork dadurch bemerkenswerth, dass die Aussenwände der Korkzellen stark verdickt sind. Oft zieht sich der Kork ins Innere der Rinde und bildet so Borkenschuppen. Nur der primäre Bast zeigt Fasern. Diese sind sehr dickwandig und stehen in kleinen Gruppen oder vereinzelt. Die secundäre Innenrinde besteht aus Parenchym und Siebröhren neben spärlichen und dünnen, glatten Milchröhren. Die Markstrahlen sind zartwandig und zwei- bis dreireihig. Ein grosser Theil des Parenchyms der ganzen Rinde zeigt in der trockenen Rinde einen rothbraunen, festen Inhalt, der phlobaphen- und gerbstoffreich ist. Diese Elemente scheinen

1) Gmelin, Handbuch. IV, p. 346.

2) T. Ch. Sawer, Odorographia. London 1894. II, p. 41.

auch viel Harz zu enthalten und z. Th. der Sitz der aromatischen Stoffe der Rinde zu sein. Daneben kommen noch Oelschläuche vor, ferner Drusenschläuche, sowohl in den Markstrahlen als auch in den Baststrängen. Auch einfache Krystallschläuche sind häufig. Kleine Stärkekörner finden sich in vielen Parenchymzellen.

In chemischer Beziehung ist zunächst zu erwähnen, dass die Cascarillarinde etwa 4 Proc. Cascarillaöl liefert, das gelb bis grünlich gefärbt ist, ein specif. Gewicht von 0,89—0,925 hat und schwach rechts dreht. Dasselbe ist in starkem Weingeist leicht löslich. Gladstone<sup>1)</sup> fand in demselben zwei Kohlenwasserstoffe, die nach Citronenöl, resp. nach Kalmus riechen und von welchen der erstere wahrscheinlich Dipenten und der andere vermuthlich ein Sesquiterpen ist. Neben 45 Proc. Harz (Tromsdorf)<sup>2)</sup> enthält die Cascarillarinde noch das krystallinische Cascarillin. Schon der weingeistige Auszug der Rinde giebt beim Füllen mit Wasser Cascarillin. Nach Mylius ist das Cascarillin kein Glycosid und hätte die Formel  $C_{12}H_{18}O_4$ . Auch ein Cholinartiger, stickstoffhaltiger Körper wurde in der in Rede stehenden Rinde gefunden. Auffallend gross ist der Aschengehalt derselben (9—10 Proc.).

Die Cascarillarinde wird fast nur von Nassau, der Hauptstadt von Neu-Providenz (Bahamainseln), meist in Säcken verpackt in den Handel gebracht. Die Ausfuhr sinkt stark. Sie betrug früher etwa 60—70 000 kg pro Jahr im Werthe von ca. 470—180 000 M. Angewendet wird sie medicinisch, zu Räucherzwecken, in der Schnupftabakfabrikation und Parfümerie.

Hier und da findet sich die echte Cascarillarinde vermengt mit einer falschen (von *Croton lucidus* vielleicht), die ihr äusserlich sehr ähnlich sieht. Sie ist aber immer rothbraun und deutlich längsstreifig. Mikroskopisch ist sie an den zahlreichen rundlichen Sklerenchymklumpen, die der echten Rinde fehlen, zu erkennen<sup>3)</sup>.

## 21) Die Chinarinden.

Unter diesem Namen werden eine grosse Anzahl von Rinden zusammengefasst, die sämmtlich von Cinchoneen abstammen, in Südamerika ihre Heimath haben und durch das reichliche Auftreten von Alkaloiden aus der Gruppe der sogenannten Chinabasen ausgezeichnet sind. Dieselben werden nicht nur medicinisch verwendet, sondern auch fabrikmässig auf ihre Alkaloide verarbeitet, daher sie auch technische Rohstoffe darstellen. Die Cinchoneen sind durch zahlreiche, kleine, geflügelte

1) Journal of Chem. Society. XVII (1864), p. 4.

2) Nouv. Journal de Pharmacie. 1833. p. 48 ff.

3) Flückiger und Hanbury, Pharmacographia. p. 507.

Samen ausgezeichnet, die in zweifächerigen Kapseln enthalten sind und durch hinfällige Nebenblätter und rispige Blütenstände von den übrigen Rubiaceen, zu denen sie gehören, verschieden. Am wichtigsten ist die Gattung *Cinchona* mit immergrünen, ledrigen, glänzenden Blättern von meist eiförmiger, oder länglicher Form. Ferner liefert auch eine Chinarinde das Genus *Remija*, das sich von *Cinchona* vornehmlich durch den unterbrochen-rispenförmigen Blütenstand unterscheidet. Die weitere Gattung *Ladenbergia*, von welcher eine Art (*L. pedunculata*) auch Chinin enthält, und daher auch zu den Chinabäumen gerechnet werden muss, ist durch endständige Blüten und fleischige, sammtige Kronenblätter ausgezeichnet, sowie durch Kapseln, welche zuerst oben aufspringen. Die Ordnung der Rubiaceen ist bekanntlich durch eine grosse Artenzahl und die Einförmigkeit und Aehnlichkeit der Formen ausgezeichnet, was sich speciell auch bei den Cinchoneen zeigt. Die *Cinchona*-Arten sind einander sehr nahe verwandt, so dass es wesentlich von der Auffassung des Artbegriffes abhängt, ob man deren wenige oder viele annimmt. Während daher z. B. Weddell nur 5 Hauptarten (mit 33 Unterarten) annimmt, sind im Prodrromus von De Candolle 18 Arten aufgeführt und stellt Howard in seiner Nueva Quinologia 38 Species auf, welche wieder Kuntze auf 4 Hauptarten reducirt. Nach Flückiger<sup>1)</sup> sind heute die wichtigsten *Cinchona*-Arten folgende.

1. *Cinchona succirubra*. Stammt aus Peru und wird mit bestem Erfolge auf Ceylon und in den Nilgiris in Ostindien in Höhen von 700 bis 1800 m gepflanzt.

2. *Cinchona Calisaya*. Heimathet vornehmlich in Bolivia, besonders in Höhen von 5—600 m.

3. *Cinchona Ledgeriana* mit kleinen hängenden Blüten kommt hauptsächlich in der bolivischen Provinz Caupolican vor. Sie liefert die besten Rinden, wird in Indien und ganz besonders auf Java gebaut, wo sie den Hauptbestand der Regierungspflanzungen ausmacht.

4. *Cinchona lancifolia* kommt nur in Columbien vor in Höhen von 2500 bis 3000 m.

5. *Cinchona officinalis* stammt aus Peru und Ecuador.

Von anderen Cinchoneen-Gattungen liefern nur *Ladenbergia pedunculata*, die in Columbien heimathet, und *Remija Purdieana* chininhaltige Rinden (China cuprea). Die heutigen Chinarinden des Handels stammen theils von wilden Bäumen in der südamerikanischen Heimath ab, theils von

1) Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. 1891. p. 529. In diesem klassischen Werke findet sich p. 525—592 eine ausführliche Darstellung des Wichtigsten über die Chinarinden, die obigem kurzen Abriss zu Grunde gelegt ist. Bezüglich vieler Literaturnachweise ist ebenfalls Flückiger's Werk einzusehen.

cultivirten. Die eigentliche Heimath der Gattung *Cinchona* ist die Cordillere, welche sie besonders im nördlichen Theile durch etwa 30 Breitengrade begleitet, etwa von den Gebirgen bei Caracas (wo die *Cinchona cordifolia* vorkommt) bis Chuquisaca (19° s. Br.), der Hauptstadt von Bolivia, wo die *Cinchona australis* auftritt<sup>1)</sup>. Die Chinabäume leben in den feuchten Gebirgsurwäldern bei einer Mitteltemperatur von 12—20°. Sie bilden keine geschlossenen Bestände, sondern höchstens kleinere Gruppen. Nur die *Cinchona corymbosa* bildet nach Karsten kleine Wälder<sup>2)</sup>.

Der hohe Werth der Chinarinden veranlasste schon frühzeitig Versuche zu machen, die Cinchoneen in der alten Welt anzupflanzen. Aber erst um die Mitte dieses Jahrhunderts gelang es den Bemühungen Pahud's, Hasskarl's, Junghuhn's u. A., Chinapflanzungen in Holländisch-Indien zu Stande zu bringen. Etwa um dieselbe Zeit regte Royle den Anbau von Chinabäumen in den Nilgiris und im Himalaya an. Insbesondere den Bemühungen von Markham, Spruce u. A. gelang es, Samen und Keimlinge der besten Arten in der nöthigen Menge zu gewinnen, womit im südlichen Indien grosse Anpflanzungen gemacht wurden. Anfangs der 60er Jahre wurden auch in Ceylon und im südlichen Sikkim bei Dardschilling am Himalaya Chinapflanzungen angelegt. Schon 1867 gelangten die ersten indischen Chinarinden auf den englischen Markt, und aus Java 1870 die ersten Sendungen nach Amsterdam. Allmählich wurde die Qualität durch Anpflanzungen der besten Arten von *Cinchona ledgeriana* vor. Gegenwärtig herrscht z. B. auf Java die *Cinchona Ledgeriana* vor. Gegenwärtig ist die Chinacultur nicht mehr ganz in Staats Händen, indem einzelne Private sich auch mit derselben befassen. Auch in Südamerika fing man nun an Pflanzungen anzulegen und finden sich solche in Bolivia am Mapiro und in den Yungas, ferner in Columbien. Die Culturen in Brasilien bei Rio de Janeiro sind aufgelassen worden.

Die Gewinnung der Chinarinden ist eine verschiedenartige. In der Heimath derselben giebt es eigene Rindensammler, Cascarilleros practicos oder Cascadores, die unter der Leitung eines Anführers (Mayor domo) in die Urwälder ziehen, von den interessirten Kaufleuten an der Küste mit Vorräthen, Werkzeugen und Geldmitteln ausgerüstet. Dann werden an den geeigneten Stellen Hütten aufgestellt, in welchen die abgelösten Rinden über Feuer getrocknet werden. Dies muss sehr langsam geschehen, wenn die Rinden nicht leiden sollen, und dauert oft 3—4 Wochen. Der Cascarillero befreit den Baum zuerst von den Epiphyten und Lianen.

1) Nach Scherzer [Reise der österr. Fregatte Novara. III (1859), p. 336] kommen echte Chinarinden noch bei Cochabamba unter 22° s. Br. vor.

2) Medic. Chinarinden. p. 20.

schneidet dann die trockene, arme Borke weg und löst dann die werthvolle Innenrinde des Stammes ab. Um die Aeste und Zweige ausnützen zu können, wird dann der Baum gefällt. Häufig werden auch noch die Wurzeln blossgelegt, um die sehr gehaltreichen Wurzelrinden zu gewinnen. Ist die Gegend ausgebeutet und die transportable Menge von Rinden gesammelt, so wird oft unter grossen Beschwerden die Rückwanderung zur Küste angetreten, wo von den Kaufleuten die genauere Sortirung der Rinden vorgenommen wird.

In Indien und auf Java wird in den Chinaplantagen in anderer Weise vorgegangen. Entweder wird, wie in den Spiegelrindenwäldern, ein Schälverfahren eingeschlagen, bei welchem häufig gleich auch die Wurzelrinden gewonnen werden, wobei dann der Baum ganz eingeht und eine Neupflanzung stattfinden muss, oder der Stamm wird etwa im Alter von 8 Jahren über dem Boden gefällt, so dass sich Stockausschläge bilden können, die nach weiteren 8 Jahren in gleicher Weise behandelt werden können.

Dieses Verfahren wird in Indien als Coppicing bezeichnet. Mac Ivor hat nun ein weiteres Verfahren eingeschlagen, das sog. Mossing (Moosbehandlung) der China-bäume. Dies besteht darin, dass von den Stämmen etwa 4 cm breite Streifen, die bis zum Cambium gehen, abgelöst werden, worauf der Stamm in Moos eingepackt wird. Als bald erneuert sich die abgelöste Rinde und kann wieder in Streifen abgenommen werden. Statt Moos kann man auch Lehm oder Heu nehmen, doch scheint das erstere am vortheilhaftesten zu sein. Man gewinnt auf diesem Wege dreierlei Rinden. Die ursprünglich abgelösten Streifen, die stehen gebliebenen

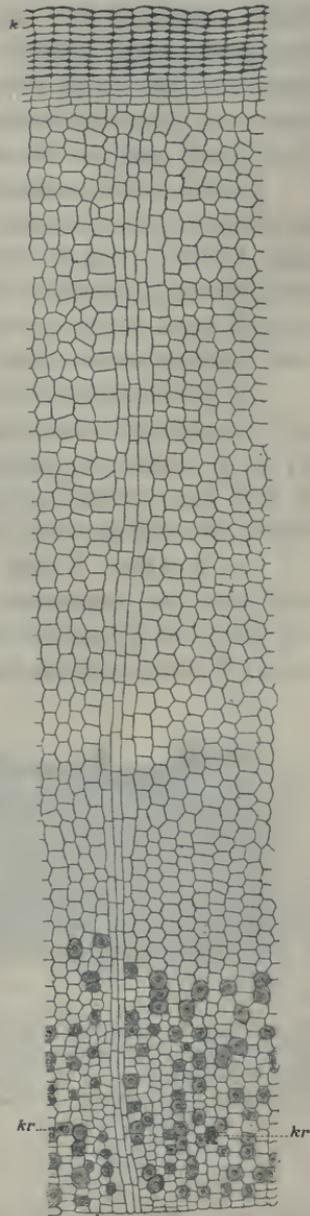


Fig. 150. Vergr. ca. 40. Querschnitt durch eine sog. Renewed Bark. Man bemerkt den Reichtum an Parenchym und die Armuth an Bastfasern und Steinelementen. *k* Kork. *kr* Krystalschläuche. (Nach Tschirch und Oesterle).

(später in Streifen abgelöst), ein- oder mehrmals der Moosbehandlung unterworfen gewesenen Rinden, und die an den Schälstellen erneuerten Rinden. Letztere sind anatomisch durch das fast völlige Fehlen von Sklerenchym und chemisch durch einen sehr hohen Alkaloidgehalt ausgezeichnet und daher besonders werthvoll. Sie werden von den Engländern als renewed barks bezeichnet, im Gegensatz zu der ursprünglichen Rinde und der mossed bark.

Endlich ist zu erwähnen, dass seit 1880 auf Java von Moens auch ein Schabeprocess (Scraping oder Shaving process) eingeführt wurde, der darin besteht, dass die Rinde ringsum vom Stamme nicht ganz bis zum Cambium abgeschabt wird, so dass sie weiter wachsen kann. Diese Methode muss aber sehr sorgfältig angewendet werden, wenn die Bäume nicht Schaden leiden sollen, und kostet viel Arbeit.

Die gewonnenen Rinden des Handels sind im Aussehen ausserordentlich von einander verschieden, was ja schon von vornherein einleuchtend ist, da sie theils von wilden, theils von cultivirten Pflanzen herrühren, die noch dazu verschiedenen Species angehören, und bald borkige Stammrinden, bald Zweig- oder Wurzelrinden sind.

Die borkigen Rinden haben meist eine fest anhaftende Borke, oder (wie bei *Cinchona Calisaya*) die dicken Borkeschuppen lösen sich

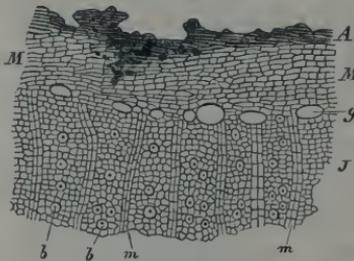


Fig. 151. Vergr. 20. Querschnitt durch die Rinde von *China Calisaya*. A Korksicht. M M primäres Rindenparenchym. g Milchsaftschläuche. J Innenrinde. b b Bastfasern. m m Markstrahlen. (Nach A. v. Vogl.)

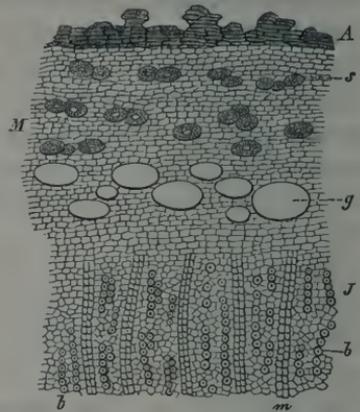


Fig. 152. Vergr. 20. Querschnitt durch die Rinde von *Cinchona scrobiculata*. A Korksicht. M M primäres Rindenparenchym. J Innenrinde. s Sklerenchymelemente (Steinzellen). g Milchsaftschläuche. m Markstrahlen. b b Bastfasern. (Nach A. v. Vogl.)

leicht ab. Mehrere *Cinchona*-Arten bilden aber entweder keine oder nur spärliche Borke. Die äussere Färbung ist je nach dem Alter sehr verschieden, bald fast weiss, bald grau, bräunlich bis schwärzlich. Charakteristischer ist die innere Färbung, welche schon seit Langem zur Eintheilung der Chinarinden in gelbe, braune, rothe u. s. w. dient. Obwohl

diese Färbung vielfältig mit der Art und Raschheit der Trocknung wechselt, ist sie doch erfahrungsgemäss sehr constant.

Was den Bau der Chinarinden anlangt, so bietet derselbe manche charakteristische Eigenthümlichkeiten. Jüngere Rinden zeigen aussen meist eine Kork- oder Peridermschicht. Die Korkzellen sind meist dünnwandig, tafelförmig, leer oder mit rothbraunem Phlobaphenininhalt. Darunter liegt das primäre Rindenparenchym, das aus in der Regel quergestreckten, oft collenchymatischen, bei jungen Rinden chlorophyllhaltigen Zellen besteht. Im Parenchym eingelagert finden sich oft in grosser Menge Steinelemente, die manchmal Krystallmehl von oxalsaurem Kalk enthalten. Alle Elemente besitzen vielfältig rothbraune, gerbstoffreiche Inhaltskörper. Der Calisayarinde fehlen die Steinelemente völlig. An der Innengrenze des primären Rindenparenchyms treten vereinzelt stehende Milchsaftschläuche, bald mächtig und dick, bald sehr dünn und schwer constatirbar auf. Sie werden von Koch<sup>1)</sup> wegen ihrer Reaction als Gerbstoffschläuche bezeichnet.

Die Innenrinde der Chinarinden besteht aus Markstrahlen und Baststrängen. Erstere sind in der Regel drei- bis vierreihig und enthalten häufig einzelne Steinelemente. Letztere sind aus Parenchym (meist axial gestreckt), Siebröhren, Bastfasern, Steinelementen und meist auch einzelnen Oxalatschläuchen zusammengesetzt. Die Bastfasern sind kurz (höchstens 2—3 mm lang), häufig sehr dickwandig (oft fast bis zum Verschwinden des Lumens), verholzt und dabei dünn oder sehr dick. Ihre Wandung ist schön geschichtet. Die Siebröhren sind meist unscheinbar, (in der trockenen Rinde) zusammengefallen und oft schwer nachzuweisen.

Die specifischen Unterschiede der verschiedenen Chinarindenarten ergeben sich aus nachfolgender Uebersicht ihrer anatomischen Verhältnisse.



Fig. 153. Vergr. 50.  
Drei dickwandige  
Bastfasern aus der  
*Calisaya-China*.  
(Nach A. v. Vogl.)

1) Beiträge zur Anatomie der Chinarinden. Göttingen 1884.

Anatomische Uebersicht für die bedeckten echten  
Chinarinden (nach Garcke)<sup>1)</sup>.

I. Safröhren und Stein- oder Saftzellen  
zugleich vorhanden.

A. Saftschläuche weit; Stein- oder Saftzellen<sup>2)</sup>  
reichlich.

1. Borke ausgebildet; Saftzellen auch im  
äusseren Bast.

a. Bastfasern stark, meist in Gruppen;  
stabförmige Steinzellen im Bast . *Cinchona Pelletieriana*.

2. Periderm farblos; Steinzellen nicht im  
Bast.

a. Zellen der Baststränge kleiner als  
die der Markstrahlen; Bastfasern  
spärlich, in unterbrochenen Reihen *C. umbellifera*.

b. Zellen der Baststränge und Mark-  
strahlen ziemlich gleich; Bastfasern  
reichlich, reihig, vereinzelt oder ge-  
häuft . . . . . *C. ovata*.

B. Saftschläuche mittelmässig; Saftzellen auch  
im äusseren Bast.

1. Periderm; Markstrahlen nach vorn ver-  
breitert.

a. Periderm braunroth; Baststränge  
kleinzellig; Bastfasern dünn in un-  
regelmässigen Reihen . . . . . *C. conglomerata*.

b. Periderm farblos; äussere Bastzellen  
dick, gedrängt, innere dünner, in  
unregelmässigen Reihen, ungleich;  
stabförmige und Krystallzellen ziem-  
lich häufig . . . . . *C. purpurea*.

2. Borke; Saftschläuche mit der Borke  
früh abgeworfen.

a. Markstrahlen nach vorn verbreitert;  
Bastfasern stark, genähert und in  
Reihen. . . . . *C. suberosa*.

1) In Wittmack's Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches.  
1882. p. 485.

2) Als Saftzellen sind dünn- oder dickwandige Elemente bezeichnet, welche einen  
reichlichen rothbraunen Inhalt führen.

## C. Saftschläuche eng.

1. Borke; Baststrahlen engzellig; Bastfasern dünn.
  - a. Bastfasern meist in Doppelreihen, auch in Gruppen; stabförmige Steinzellen im Bast . . . . . *C. amygdalifolia.*
  - b. Bastfasern unregelmässig reihig oder in Gruppen . . . . . *C. corymbosa.*
2. Kork farblos, Steinzellen auch im äusseren Bast.
  - a. Bastfasern dick, in Bündeln oder vereinzelt . . . . . *C. Paltoni.*

## II. Saftschläuche vorhanden, Saft- oder Steinzellen fehlend.

## A. Saftschläuche ziemlich weit.

1. Saftschläuche genähert, einen ziemlich dichten Kranz bildend. Mit der Borke abgeworfen.
  - a. Stabförmige dünne Steinzellen im Bast; Bastfasern in 1—2 unterbrochenen Reihen . . . . . *C. rufinervis.*
  - b. Bastfasern dick, gelb, in unterbrochenen Reihen . . . . . *C. Calisaya.*
2. Saftschläuche entfernt einen lockeren Kranz bildend.
  - a. Bastfasern sehr dick, oft sehr genähert und so unregelmässig concentrische Zonen bildend, gelb . . . *C. lutea.*
  - b. Bastfasern dick, roth, in Reihen, Saftschläuche zuletzt durch Zellen ausgefüllt . . . . . *C. rubra.*
  - c. Bastfasern dünn, gelb, in Reihen; Saftschläuche lange dauernd . . . *C. scrobiculata.*

## B. Saftschläuche eng.

1. Bastfasern in Gruppen und vereinzelt; Periderm . . . . . *C. heterophylla.*
2. Bastfasern in Reihen.
  - a. Stabförmige Steinzellen im Bast, dick, Borke . . . . . *C. Obaldiana.*
  - b. Saftschläuche in mehreren Reihen. Bastfasern spärlich. . . . . *C. glandulifera.*

- c. Bastfasern ziemlich dick, reihig;  
Borke . . . . . *C. Uritusinga.*
  - d. Bastfasern dünn, in deutlichen  
Reihen; Periderm . . . . . *C. australis.*
- III. Saftschläuche und Stein- oder Saftzellen fehlend.
- A. Kork dick; Bastzellen dick, roth, oft in  
Doppelreihen . . . . . *C. succirubra.*
  - B. Periderm braunroth; Bastzellen in Gruppen,  
später reihig . . . . . *C. nitida.*
  - C. Borke; stabförmige Steinzellen im Bast.
    - 1. Bastfasern in Reihen, nicht selten mit  
einer benachbarten zu einer Gruppe  
vereinigt . . . . . *C. Chahuarguera.*
    - 2. Bastfasern in Reihen . . . . . *C. lanceolata.*
    - 3. Bastfasern dünn, sehr sparsam . . . . . *C. hirsuta.*
  - D. Borke; stabförmige Steinzellen fehlend.
    - 1. Markstrahlen breit keilförmig; Bastfasern  
ziemlich dick, oft zu 2—4 vereinigt . . . . . *C. micrantha.*
- IV. Saftschläuche fehlend; Saft- oder Steinzellen vorhanden.
- A. Saft- oder Steinzellen häufig ziemlich zu  
einer Schicht vereinigt, in den Bast sich  
fortsetzend.
    - 1. Bastfasern reihig; stabförmige Steinzellen  
im Bast . . . . . *C. lancifolia.*
    - 2. Bastfasern in Gruppen, tief orange.
      - a. Periderm braunroth . . . . . *C. stupea.*
      - b. Borke dick . . . . . *C. lucumæfolia.*
  - B. Saft- oder Steinzellen zerstreut, selten im  
Bast.
    - 1. Bastfasern in Gruppen.
      - a. Borke; Steinzellen zuweilen im Bast;  
Markstrahlen erweitert . . . . . *C. microphylla.*
      - b. Kork; kleine Markstrahlen weitzeilig . . . . . *C. macrocalyx.*
      - c. Periderm farblos, dick; Bastfasern  
dick, auch reihig . . . . . *C. subcordata.*
    - 2. Bastfasern in entfernten einzelnen  
Reihen; stabförmige Steinzellen im  
Bast . . . . . *C. cordifolia.*

In chemischer Beziehung ist zunächst zu bemerken, dass alle Chinarinden reich an Chinarothen sind (ein Phlobaphen, das sich von Gerbstoff ableitet), das sich in Form von rothen Massen in allen Elementen in der trockenen Rinde nachweisen lässt und auch die Zellwände durchtränkt. Auch die sonstigen, in Rinden anzutreffenden Körper, wie Stärke, Cellulose, Holzsubstanz (Hadromal nach Czapek), Kalkoxalat, Gerbstoff, Chlorophyll u. s. w. zeigen die Chinarinden.

Die makrochemische Untersuchung der Chinarinden hat für dieselben eine grosse Reihe von charakteristischen Stoffen ergeben, die im Nachfolgenden kurz besprochen werden sollen. Der Aschengehalt der Chinarinden wechselt nach den Bestimmungen von Reichardt, Howard, Hooper u. A. von 1—3,42 Proc. Die Menge von Kalkoxalat dürfte kaum 1 Proc. der Rinde ausmachen. Harzartige Körper scheinen fast zu fehlen. Von fettartigen Stoffen ist das Cinchol (Cinchocerotin, Cholestol) zu erwähnen, es scheint eine Art Cholestearin zu sein und schmilzt erst bei 139° C.<sup>1)</sup>

Gunmi und Zucker kommen in den Chinarinden gewiss vor, sind aber bisher nicht sicher nachgewiesen worden. Von Gerbstoffen ist namentlich die Chinagerbsäure zu erwähnen, die in der Menge von 1—3,8 Proc. vorkommt.

An specifischen Stoffen der Chinarinden ist zunächst die Chinasäure, die keiner echten Chinarinde fehlt, zu erwähnen. Sie tritt in der Menge bis zu 9 Proc. auf. Hingegen fehlt sie nach Hesse in der China cuprea von *Ladenbergia pedunculata*. Das Chinovin zerfällt nach Hlasiwetz mit alkoholischer Kalilauge in Chinovasäure und Chinovit und ist daher ein Glycosid. Es kommt auch in allen Chinarinden vor.

Nach De Vrij tritt das Chinovin in der Menge von 1—2 Proc. auf<sup>2)</sup>.

Die werthvollsten Bestandtheile der Chinarinden sind jedoch ihre Alkaloide, deren jetzt schon eine grosse Reihe mehr oder weniger genau bekannt sind. Pelletier und Caventou stellten 1820 zuerst das Chinin und Cinchonin dar und erhielten für diese wichtige Entdeckung vom Institut de France einen hohen Preis. Schon 1826 wurden in Paris gegen 3000 kg Chininsulfat dargestellt. Von da ab mehrten sich die chemischen Alkaloidfunde in den Chinarinden, und gegenwärtig kennt man 40 gut krystallisirte Chinaalkaloide und eine Anzahl amorpher, die aber gewiss z. Th. Gemenge oder unreine Producte sind.

1) Hierher gehört wohl auch das Quebrachol [Hesse, Annalen. CCXI (1872)] u. s. w.

2) Howard erhielt jedoch aus China nova 4,28 Proc. Examination of Pavon's Collection etc. (in Pharmac. Journal. 1852).

Die krystallinischen Chinabasen sind nachfolgende. Die beiden isomeren ( $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ) Chinin und Chinidin, ferner Cinchonin und Cinchonidin, beide mit der empirischen Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$ ; dieselbe Zusammensetzung hat auch das Homocinchonidin, während das Cinchamidin und das Cinchotin die Formel  $C_{19}H_{24}N_2O$  besitzen, ebenso sind die folgenden Chinamin und Conchinamin mit einander isomer ( $C_{19}H_{24}N_2O_2$ ), während das Hydrochinin die Formel  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  besitzt.

Aus den ähnlichen Formeln geht wohl hervor, dass die Chinabasen mit einander sehr nahe verwandt sind.

Von den amorphen Chinabasen, die nur in sehr geringer Menge auftreten<sup>1)</sup>, sind nur das Diconchinin  $C_{40}H_{46}N_4O_3$  und das Dicinchonin  $C_{38}H_{44}N_4O_2$  zu erwähnen.

In anderen nicht im Handel vorkommenden Cinchoneenrinden treten noch weitere Alkaloide auf, die von Hesse und Winkler entdeckt wurden: z. B. das Cusconin, Cusconidin, Cuscamin, Cuscamidin, Paytin und Paricin.

In der China cuprea von *Ladenbergia pedunculata* kommt neben Diconchinin auch noch Hydrocinchonin  $C_{19}H_{24}N_2O$  vor. Diese Rinde besitzt auch das Cupreol, das vom Cinchol (s. oben) verschieden ist, und ein eigenes Chinovin, das sich durch seine Löslichkeitsverhältnisse von dem der echten Chinarinden unterscheidet. Was die Mengen, in welchen die genannten Körper in den Rinden auftreten, anbelangt, so wechseln dieselben sehr nach der Species, dem Alter, dem Orte und der Trocknung derselben.

Stammrinden enthalten allgemein weniger Alkaloide als Wurzelrinden. Nach Vrij enthielt eine Wurzelrinde von *Cinchona succirubra* 42 Proc. Alkaloide. Ferner enthalten die cultivirten Chinarinden mehr Alkaloid als die wilden. So fand Bernelot Moens in auf Java gewachsener Rinde des besten Chinabaumes, *Cinchona Ledgeriana*, 4,09—42,5 Proc. Alkaloide, davon waren 0,8—44,6 Proc. Chinin, Mengen, die in wilden Rinden nie gefunden wurden. Letztere enthalten meist nur 4—4 Proc. Chinin. In Indien liefert die gepflanzte *Cinchona succirubra* meist 6 bis 14 Proc. Alkaloide. Ganz besonders reich sind die renewed barks. So enthält die *Renewed Ledgeriana* nach Tschirch<sup>2)</sup> oft 5—7 Proc. Chinin, um 4—2 Proc. mehr als die Originalwaare.

Auch die übrigen Theile der Chinabäume, Blätter, Blüten und Holz enthalten oft 0,5 bis 2 Proc. Alkaloide. Als chemisches Characteristicum der Chinarinden kann die sog. Grahe'sche Reaction betrachtet werden, die darauf beruht, dass die Chinabasen, mit Säuren erhitzt, eine prächtig

1) Im Maximum in der Menge von 4,5 Proc.

2) Indische Heil- und Nutzpflanzen und deren Cultur. 4892. p. 34.

rothe Färbung liefern. Diese Reaction kann auch mikrochemisch angewendet werden.

Die Chinarinden werden heute nur mehr zum geringsten Theile direct in Pulverform medicinisch angewendet. Bei weitem die grössten Mengen werden chemisch zu verschiedenen Präparaten verarbeitet und zwar in Fabriken. Namentlich werden Chininsulfat und das Hydrochlorid des Chinins, sowie Cinchoninverbindungen erzeugt. Ausserdem werden besonders in Indien seit 1872 durch Ausziehen der Rinde mit sehr verdünnter Salzsäure und Fällen der Basen aus der erhaltenen Lösung mit kohlensaurem Natron rohe Gemenge der Alkaloide erzeugt und als »Febrifuga« verwendet. Solche Gemenge werden auch als Quinetum (de Vrij) bezeichnet. Neuerdings werden auch Amylalkohol und Kerosen zum Ausziehen der Alkaloide verwendet und hierdurch reinere Producte erhalten. Nach Flückiger<sup>1)</sup> enthielt ein Febrifugum älterer Darstellungsweise 15,5 Proc. Chinin, 33,5 Proc. Cinchonin, 29 Proc. Cinchonidin und 17 Proc. amorphe Alkaloide.

Das Chininsulfat wird in der Weise gewonnen, dass die gepulverte Chinarinde mit Calciumhydroxyd behandelt wird, um die meist in gerbsauren Verbindungen auftretenden Chinaalkaloide frei zu machen, worauf diese mit geeigneten Lösungsmitteln ausgezogen werden (z. B. Weingeist, Kerosen, Schieferöl u. s. w.). Durch Wiederbehandeln dieser unreinen Alkaloidgemenge mit Säuren und Fällen mit Natron werden sie gereinigt und hierauf in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei in der Kälte das Chininsulfat anschießt in schönen nadelförmigen Krystallen, die durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden können. Flückiger schätzt die Menge des jährlich erzeugten und verbrauchten Chininsulfates auf 200 000 kg, was einer Verarbeitung von etwa 5 Mill. kg Rinde entsprechen würde. In Folge der zunehmenden Rindenproduction und der Erfindung von ähnlich wirkenden künstlichen Heilmitteln, z. B. des Antipyrins (1884), ist der Werth (Preis) des Chinins sehr zurückgegangen und heute beiläufig auf den zehnten Theil gesunken.

Sämmtliche cultivirte Chinarinden werden heute nur auf Grund der chemischen Analyse gehandelt und bewerthet. In England und Indien wird nach Einheiten (Units) gehandelt. Ein Unit ist ein englisches Pfund einer Rinde mit 1 Proc. Chiningehalt. 5,6 Pfund 3,2 procentiger Rinde sind daher 17,92 Units.

In Java wird die Rinde nach Halbkiloprocenten gehandelt. Ist daher das Chinin in der Rinde 40 Cents werth, so heisst das, 0,5 kg einer Rinde mit 1 Proc. Chinin kostet 40 Cents, bei 2 Proc. Chiningehalt würde daher der Preis doppelt so hoch sein. Es muss daher bei en gros

1) Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. p. 573.

gelieferten Chinarindensendungen jedem Ballen ein chemisches Certificat über den Chiningehalt beigegeben sein, was wenigstens an den beiden Hauptproductionsarten, auf Java und Ceylon, stets der Fall ist.

Dementsprechend giebt es relativ einfache quantitative Chininbestimmungsmethoden, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann <sup>1)</sup>.

Die Chinaalkaloide haben ihren Sitz vornehmlich im Parenchym der Rinde. Nach Schäfer enthält sogar das Korkparenchym der flachen, südamerikanischen Calisayarinde gegen 2 Proc. Chinin <sup>2)</sup>.

Erwärmt man dünne Schnitte durch das Parenchym mit verdünnter Kalilauge und giesst diese rasch ab, so schiessen Krystalle der Alkaloide an. In der Rinde von *Cinchona Ledgeriana* sind manchmal die Alkaloide direct auskrystallisirt vorhanden.

Während früher eine ungemein grosse Anzahl von Sorten von Chinarinden in den Handel kamen, die oft schwierig zu unterscheiden waren, da sie nur von wilden Bäumen, den verschiedensten Arten und Varietäten stammten, und an den verschiedenen Gewinnungsorten ungleich behandelt wurden, rührt heute der grösste Theil der Chinarinden von auf Java und Ceylon, sowie in Indien cultivirten Bäumen her, die nur wenigen Hauptarten von *Cinchona* angehören und daher ein sehr reiches und einförmiges Product liefern. Es ist die Zeit gewiss nicht mehr fern, wo nur mehr die *Cinchona Ledgeriana* gepflanzt werden wird, die die beste Rinde liefert.

Die Gesamtproduction der Welt an Chinarinden wurde von der Ceylon Directory für das Jahr 1887 folgendermaassen geschätzt. In der Tabelle sind die einzelnen Ansätze theils nach oben, theils nach unten abgerundet.

Land	Bäume und Sämlinge	Production in engl. Pfund <sup>3)</sup> trockener Rinde
Indien		
Sikkim (Gouvernements-Pflanzung) . . . . .	4 750 000	250 000
Darjiling (Privat-Pflanzung) . . . . .	2 400 000	350 000
Nilgiris (Gouvernements- und Privat-Pflanzung) . . . . .	7 000 000	700 000
Travancore, Wynaad, Mysore . . . . .	8 000 000	4 000 000
Ceylon . . . . .	35 000 000	10 000 000
Straits Settlements, Sarawak, Nordborneo u. Australien	4 000 000	20 000
Jamaica . . . . .	4 600 000	400 000
Mexiko . . . . .	40 000	40 000
Centralamerika . . . . .	2 000 000	200 000
Bolivien . . . . .	2 000 000	800 000
Java . . . . .	30 000 000	4 500 000
Summa	93 490 000	17 930 000

1) Flückiger, l. c. p. 569 ff.

2) Genauer: der Kork lieferte 2,5 Proc. Chininsulfat.

3) 1 englisches Pfund = 453,6 g.

Aus dieser Uebersicht ist ohne weiteres ersichtlich, welchen geringen Antheil heute die Heimath der Chinabäume, das heisse Amerika, an der Chiniproduction hat.

Daher ist die Sortenkenntniss der Chinarinden heute von relativ geringer Bedeutung. Die Tage der »Quinologie« sind gezählt.

Die wichtigsten wilden Chinarinden des Handels sind die *China Calisaya* (die theils in flachen Stücken, theils in röhrigen Zweigrinden vorkommt); die columbischen und Cartagenarinden von *Cinchona lancifolia* und die rothen Chinarinden von *C. succirubra*.

Nachfolgende Uebersicht der echten amerikanischen, von wilden Bäumen abstammenden Chinarinden (nach Garecke) soll zeigen, wie mannigfaltig die äusseren Kennzeichen der Chinarinden sind und wie diese dazu dienen können, wenigstens die Hauptsorten zu unterscheiden.

- I. Röhren oder Halbröhren, aussen weisslich, grau, graubraun, braun, zartrissig; innen rothbraun; im Bruch aussen eben, innen kurzsplitterig . . . . . *China fusca s. grisea*.
- A. Rinden mit einem dunklen Harzring unter dem Periderm.
  1. Röhren meist mit weisslichem Ueberzug, mit vorwaltenden Längsfurchen . . . . . *C. Huanaco*.
  2. Röhren aussen vorwaltend grau, mit entfernten, fast ringförmigen Querrissen . . . . . *C. Loxa*.
- B. Rinden ohne Harzring unter dem Periderm.
  1. Röhren schuppig-runzelig, vorwaltend schwarz . . . . . *C. Pseudoloxa*.
  2. Röhren rein leberbraun, mit vorwaltenden Längsfurchen u. Korkwarzen . . . . . *C. Huamatis*.
  3. Röhren fast eben, aussen blass, im Bruch grobsplitterig . . . *C. Jaën pallida*.
- II. Röhren oder Platten, innen gelb oder orangegelb, im Bruch faserig od. splitterig *C. flava var. aurantiaca*.
  - A. Bruch kurz- und glassplitterig.
    1. Röhren; Borke spröde, geschichtet, meist quadratisch gefeldert . *C. Calisaya convoluta*.

2. Platten; Borkenschuppen gelb, geschichtet.
- a. Borkengruben regelmässig oder undeutlich . . . . . *C. Calisaya plana.*
- b. Borkengruben unregelmässig . *C. Calisaya morada.*
- B. Bruch kurz- und dünnsplitterig.
1. Borke geschichtet, schwammig . *C. Pitaya de Buenaventura.*
2. Kork dick, weich . . . . . *C. Pitaya de Savanilla.*
3. Kork dünn, weich, gelblichweiss *C. flava dura levis.*
- C. Bruch grobsplitterig; Kork dünn, weich, gelblichweiss, mit Korkwarzen.
1. Bast ockergelb . . . . . *C. flava dura suberosa.*
2. Bast zimmtfarben . . . . . *C. Cusco.*
- D. Bruch langsplitterig.
1. Borke dünn, spröde, hart, rissig; Bast braunroth . . . . . *C. Calisaya fibrosa.*
2. Kork weich, blass, ockergelb bis silberweiss.
- a. Bast ockergelb . . . . . *C. flava fibrosa.*
- b. Bast roth . . . . . *C. rubiginosa.*
- III. Röhren, Halbröhren, seltener Platten, von tief braunrother Farbe, im Bruch langsplitterig . . . . . *C. rubra.*
- A. Kork weich, schwammig, rothbraun, warzig . . . . . *C. rubra suberosa.*
- B. Borke hart, spröde, langrissig, warzig *C. rubra dura.*

Die oben erwähnten beiden alkaloidführenden Rinden, die China cuprea von *Ladenbergia pedunculata* und die Cinchonaminrinde von *Remijā Purdieana* haben nur temporär eine gewisse Bedeutung gehabt. 1879—1885 kam die China cuprea, die ca. 2 Proc. Chininsulfat giebt, im englischen Handel vor und verschwand dann vollständig vom Markte. Im Ganzen dürften 150—200 000 Ballen oder Seronen China cuprea eingeführt worden sein. Die Cinchonaminrinde trat nur als Verunreinigung der China cuprea auf. Nach Hesse<sup>1)</sup> enthält die Cuprea Chinin, Cinchonin und Chinidin. Die Cinchonaminrinde ist nach dem in ihr von Arnaud<sup>2)</sup> entdeckten Alkaloid benannt.

Die sogenannten unechten oder falschen Chinارينden spielten früher als Verfälschungen oder Verunreinigungen der echten in der Praxis und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1874. p. 848.

2) Journal de Pharmacie. V (1882), p. 367.

in der Literatur eine\* grosse Rolle. Heute hat ihre Besprechung keine Bedeutung mehr.

Geschichtliches. Ursprünglich scheinen die Chinarinden der Gattung *Myroxylon*, von der Perubalsam und Tolubalsam abstammen und welche noch jetzt im nördlichen Südamerika Quina oder Quina-Quina heisst, zugeschrieben worden zu sein. Die Kenntniss der heilkräftigen Wirkungen der Chinarinden scheint zuerst in der Gegend von Loxa aufgetaucht zu sein, und zwar jedenfalls schon vor der Ankunft der Spanier. Sicher ist, dass die Chinarinde von den einheimischen Aerzten Südamerikas fast gar nicht verwendet wurde und sogar eine gewisse Abneigung im eingeborenen Volke gegen dieses Heilmittel bestand und noch besteht, was auch darauf hinweist, dass die Kenntniss der Chinarinden in ihrer Heimath nur eine locale war. Bei Loxa soll auch am Anfange des 17. Jahrhunderts ein vorüberreisender Jesuit als erster Europäer durch Chinarinde vom Fieber geheilt worden sein. Im Jahre 1628 wurde Cinchon Vicekönig von Peru. Seine Gemahlin wurde 1638 in Lima durch Chinarinde vom Fieber geheilt, und von diesem Zeitpunkte an verbreitete sich die Kenntniss der Chinarinden sehr rasch. Schon im folgenden Jahre wurden dieselben gepulvert in Spanien angewendet, unter dem Namen Polvo de los Jesuitos. Von Spanien aus kam die Rinde nach Frankreich, Belgien und England, und schon 1663 findet sie sich in den Apotheken von Königsberg in Ostdeutschland. Nähere wissenschaftliche Kenntnisse über dieselben begannen aber erst mit der berühmten Expedition von de la Condamine (1736—1744) in Peru. Er fand die Chinabäume und sandte einen Zweig seines Arbre de quinquina nach Paris. Später wurde die Kenntniss der Chinabäume namentlich durch Ruiz und Pavon, Mutis, Humboldt und Bonpland, Karsten u. A. gefördert.

Welche grosse Bedeutung der Anpflanzung der Chinarindenbäume in Britisch- und Holländisch-Indien für die Production der Chinarinden zuzumessen ist, wurde bereits oben erörtert.

---

---

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

---









PLEASE DO NOT REMOVE  
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

---

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

---

SB Wiesner, Julius  
107 Die Rohstoffe des  
W54 Pflanzenreiches 2. gänzlich  
1900 umgearb. und erweít. Aufl.  
Bd.1

Biological  
& Medical

95

