

Acetylabbkömmlinge der alkoholartigen Reductionsproducte dieser Körper ebenfalls einer inneren Condensation fähig sind und ob dabei Verbindungen entstehen, welche dem Cumarin analog constituirt sind. Der eine von uns hofft, die soeben angeregten Fragen experimentell weiter verfolgen zu können.

391. C. Liebermann: Zur Kenntniss der Cochenille und des Cochenillecarmins.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Nur wenige Farbstoffe haben eine so hervorragende, historische Rolle gespielt wie die Cochenille und der noch heut zu den schönsten Farben zählende Cochenillecarmin, und man sollte glauben, dass wenn nicht ihr atomistischer Bau, so doch ihre mehr äusseren Eigenschaften den Chemikern hinlänglich bekannt seien. Dies ist indessen so wenig der Fall, dass sich vielmehr über diese Substanzen die sonderbarsten Irrthümer durch die chemische Literatur hindurchziehen und unbeanstundet weiterverbreiten. So wiederholt das Neue Handwörterbuch der Chemie¹⁾ bezüglich des Farbstoff- und Fettgehaltes der Cochenille die Angabe von John, wonach das Insekt 50 pCt. Farbstoff und 10 pCt. Wachs enthält, und die Analysen von Mène²⁾, welcher in 4 verschiedenen Cochenillenfarben nicht allein resp. 49, 49, 26 und 34 pCt. Farbstoff und 17, 18, 6 und 7 pCt. Fett fand, sondern diesen Gehalt sogar bis in die dritte Decimale der Procente genau und das Fett in Stearin und Margarin gesondert angiebt, während sich nach meinen im Folgenden mitgetheilten Erfahrungen sowohl die Zahlen für den Farbstoffgehalt als auch der qualitative Bestand der wachs- und fettartigen Substanzen gänzlich verschieden stellen.

Allerdings erscheint die Cochenille an Farbstoff ungemein reich, ja sozusagen unerschöpflich, wenn man sieht, wie trotz der grossen Wasserlöslichkeit des Farbstoffs zahlreiche Abkochungen fortgesetzt tiefgefärbt erscheinen, so dass beispielsweise bei Anwendung von nur 10 g Cochenille und je einem Liter Extractionswasser noch das siebente Liter dunkelgefärbt abläuft. Doch täuscht hier sowohl die tingirende

¹⁾ Bd. II, S. 755 und 756.

²⁾ Compt. rend. 68, 666.

Kraft des Farbstoffs als der Umstand beträchtlich, dass die thierische Materie den Farbstoff mit grosser Energie zurückhält. Da die üblichen Methoden zur Bestimmung des Cochenillefarbstoffs bis auf die Färbeprobe mit gebeitzten Zeugen sämmtlich unbrauchbar sind und sein müssen, weil das Reagens nie auf die reine Farbstofflösung, sondern auch auf die zahlreichen, mitextrahirten Beimischungen einwirkt, die Färbeprobe aber, abgesehen von der Vorbedingung eines sehr geübten Auges, nur den relativen Reichthum verschiedener Cochenillesorten, nicht aber den absoluten Farbstoffgehalt angiebt, so lange der reine Cochenillefarbstoff als Vergleichsmaterial fehlt, suchte ich das ungefähre Maximum des Farbstoffgehalts in anderer Weise zu ermitteln. Gewogene Cochenillemengen wurden zu dem Zweck mit siedendem Wasser möglichst erschöpft, aus dem Filtrat der Farbstoff als Cochenilleblei gefällt und der Niederschlag, von dem das Wasser farblos abläuft, getrocknet und gewogen. Bestimmt man in einem aliquoten Theile desselben das Blei und zieht dessen Gewicht von dem des Gesamtniederschlags ab, so erhält man unter der Annahme, dass der Niederschlag reines Cochenilleblei sei, eine Maximalzahl für den Farbstoff, welche für eine sehr gute Silbercochenille sich zu etwa 14 pCt. vom Gewicht der Cochenille belief. Berücksichtigt man aber, dass der Farbstoff aus der Bleiverbindung, welchen ich weiter untersuchte, noch sehr unrein ist und meiner Schätzung nach kaum zwei Drittel an reinem Farbstoff enthält, so dürfte sich der durchschnittliche Gehalt der Cochenille auf ungefähr 9—10 pCt. an reinem Farbstoff ergeben, womit diese immer noch ein sehr reiches Färbematerial bleibt.

Noch auffallender als die mangelhafte Kenntniss des durch seine Löslichkeit in Wasser, seine Unkrystallisir-¹⁾ und Unsublimirbarkeit wie seine Zähigkeit im Zurückhalten der begleitenden Beimischungen sehr schwierig zu handhabenden Cochenillefarbstoffs ist aber die Unkenntniss des seit Jahrhunderten geschätzten, prächtigen Cochenillecarmins. Bezüglich des Letzteren giebt z. B. das Neue Handwörterbuch²⁾ an, dass man ihn, zur Erkennung fraudulöser Beimischungen (Zinnober, Mennige u. s. w.), in Wasser oder Alkohol lösen solle, während er thatsächlich in letzterem Lösungsmittel meist vollständig, in ersterem grossentheils unlöslich ist. Dasselbst wird ferner angegeben, dass der Carmin »Carminsäure, verbunden mit geringen Mengen Thonerde und Kalk« sei, während nach dem Folgenden diese Menge keineswegs gering ist und auch noch andere Substanzen in den Carmin eingehen.

Ich will hierbei durchaus nicht verkennen, dass es unter den in sehr verschiedener Weise dargestellten Handelscarminen auch solche

¹⁾ In Folge dessen ist der Farbstoff auch nicht dialysirbar.

²⁾ Bd. II. S. 436

geben kann, auf welche die Angaben des Handwörterbuchs zutreffen, doch verdiente dieser Umstand deutlicher hervorgehoben zu werden.

Eine specielle Analyse des Cochenillecarmins scheint bisher nicht veröffentlicht zu sein. Dies ist um so bedauerlicher, als die Darstellungsmethoden, welche guten Cochenillecarmin liefern, seitens der Fabrikanten sehr sorgfältig geheimgehalten werden, wogegen die in den Lehrbüchern mitgetheilten Darstellungsweisen oft nur sehr mangelhaften oder gar keinen Cochenillecarmin liefern. Weder weiss man daher, ob der Carmin den ursprünglichen glykosidischen (?) oder einen bereits modificirten Farbstoff, ob er freien, fein vertheilten Farbstoff oder diesen oder dessen Thonerde-, Kalk- oder Zinnlack für sich oder in Verbindung mit Proteïnsubstanzen enthält. Ja es wäre nicht undenkbar, dass es auch gemischte Carmine dieser verschiedenen Arten gäbe.

Von diesem Gesichtspunkt sah ich mich zu einer Analyse des Cochenillecarmins veranlasst. Dieselbe betraf ein ausgezeichnet schönes und feuriges, als Carminakarat bezeichnetes Muster, dessen Echtheit mir seitens des Fabrikanten garantirt war. Die folgenden Angaben beziehen sich lediglich auf diesen Carmin¹⁾.

Dieser Carmin kommt in trockenen, sehr leichten, zu einem unfehlbaren Pulver zerdrückbaren Stücken in wohlverklebten Pappschachteln in den Handel. Beim Trocknen auf 100° ändert er zwar seine Farbe wenig, verliert aber sehr an Feuer, das er auch beim Erkalten nur theilweise wiedergewinnt. Bei 100° verliert er 17 pCt. Wasser; dieses nimmt er allmählich beim Stehen an der Luft, die ersten 8 pCt. binnen zweier Tage, die weiteren Antheile langsamer wieder auf, bis er nach etwa 14 Tagen die Grenze von 14—15 pCt. erreicht, innerhalb welcher der Wassergehalt mit der Temperatur und Feuchtigkeit der umgebenden Luft schwankt.

Der Carmin ist stickstoffhaltig. Sowohl nach Dumas' als nach Will-Varrentrapp's Methode wurde der Stickstoffgehalt gleich, durchschnittlich zu 3.7 pCt. des entwässerten Carmins, gefunden. Nur ein minimaler Theil des Stickstoffs (0.25 pCt.) ist, wahrscheinlich zufällig, in der Form von Ammoniak und durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung austreibbar, der Rest in Form organischer Verbindungen, offenbar Proteïnsubstanzen, vorhanden, wie sich aus dem Indolgeruch ergibt, welchen der Carmin zeigt, wenn man ihn mit Kali schmilzt. Die Proteïnsubstanzen dürften nicht allein von dem bei der Darstellung von Carmin häufig benutzten Zusatz von Eiweiss oder Hausenblase, sondern zum Theil direct aus der Cochenille herrühren, wie ich daraus

¹⁾ Ein zweiter käuflicher Carmin, welcher aber weit weniger schön war, erwies sich qualitativ ähnlich zusammengesetzt.

schliesse, dass es äusserst schwer hält, stickstofffreien Farbstoff aus der Cochenille zu erhalten. Eine gewisse Menge des Carminstickstoffs findet man nach dem Kochen des Carmins mit verdünnter Schwefelsäure, Fällung des Filtrats mit Baryt und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, in Form einer alkalisch reagirenden Verbindung vor, welche durch Phosphormolybdänsäure oder Kaliumquecksilberjodid gefällt wird. Die aus dem Phosphormolybdänsäureniederschlage freigemachte Base ist in Wasser löslich, harzig und von bitterem Geschmack. Beim Erhitzen, wobei sie sich zersetzt, zeigt sie einen auffallenden, nikotinähnlichen Geruch. Sie dürfte aus dem Zerfall von Proteinstoffen der Cochenille herrühren.

Dafür, dass der Farbstoff des Carmins ein Glykosid sei, konnte ich deutliche Anzeichen nicht finden. Selbst als 30 g Carmin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden waren, gelang es nicht, in den wie oben behandelten Filtraten mittelst Fehling'scher Lösung Zucker nachzuweisen. Ueberhaupt scheint mir die Ansicht von Hlasiwetz und Grabowski¹⁾, dass der ursprüngliche Farbstoff der Cochenille ein Glykosid sei, noch sehr der Bestätigung bedürftig, da der von ihnen gefundene, glykoseähnliche Körper möglicherweise von einer Verunreinigung ihres Cochenillefarbstoffs herrühren kann.

Die Asche des Carmins ist weiss und beträgt, bis zu constantem Gewicht geglüht, durchschnittlich 8,1 pCt. des entwässerten Carmins. Bei genügend starkem Glühen verliert sie alle Kohlensäure. Ihr wässriger Auszug reagirt, auch nachdem aller in ihm gelöster Kalk und Thonerde durch Kohlensäure gefällt sind, noch stark alkalisch, enthält daher freie Alkalien, die auf diesem Wege bestimmt wurden. Die Asche enthält SnO_2 und MgO in geringer, KOH , NaOH , P_2O_5 in etwas grosserer, Al_2O_3 und CaO der Hauptmenge nach. Ferner wurden äusserst geringe Spuren von Fe , Cu und SiO_2 gefunden.

Bei der Herstellung der Asche war, um den Phosphorgehalt richtig zu finden, besondere Vorsicht geboten. Die Zerstörung des Carmins wurde daher in verschiedener Weise vorgenommen, sowohl durch directes Glühen desselben im Platintiegel, als nach vorheriger Mischung mit dem 6fachen Gewicht Soda, oder auch durch Zerstörung des Carmins mit Salpetersäure. Letztere wurde in unten zugeschmolzenen Röhren aus böhmischem Glase bewirkt, welche, während man die Salpetersäure von 1.45 spec. Gewicht zu dem gewogenen Carmin vorsichtig zutropfen liess, gut gekühlt wurden, da sich der Carmin sonst entzündet. Nachdem die heftige Reaction vorüber und ein bedeutender Ueberschuss von Salpetersäure zugesetzt war, wurde das noch offene Rohr erst im Wasser, dann im Oelbade auf 200^0 erhitzt, endlich das Rohr zugeschmolzen und zur Zerstörung der Nitrococussäure und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

anderer organischer Substanzen auf 250° erhitzt. Auf diese Weise gelingt es, ziemlich beträchtliche Mengen des sehr voluminösen Carmins (bis zu 3 g) in einem einzelnen Rohr zu zersetzen.

Uebrigens lieferten alle diese Methoden dieselben Analysenergebnisse.

Die Phosphorsäure wurde theils nach Finkener als phosphormolybdänsaures Ammon direct, theils nach vorheriger Fällung als solches als Magnesiumpyrophosphat gewogen und von der gemeinsam bestimmten Thonerde + phosphorsauren Thonerde abgezogen. Die folgenden Zahlen geben die Mittelwerthe je mehrerer unter sich gut stimmender Bestimmungen:

	Mittel
Sn O ₂	0.67 pCt.
Al ₂ O ₃	43.09 »
Ca O	44.85 »
Mg O	1.02 »
Na ₂ O	3.23 »
K ₂ O	3.56 »
P ₂ O ₅	3.20 »
	99.62 pCt.

Das Zinn und die Spuren Kupfers stammen wahrscheinlich aus den Gefäßen, in denen die Cochenille ursprünglich abgekocht wurde. Die phosphorsauren Alkalien dürften aus der Cochenille herrühren, deren Asche nach Dieterich ¹⁾ zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsaurem Kalinatron bestehen soll. Die Rolle, welche die phosphorsauren Alkalien im Cochenillecarmin spielen, ist nicht recht verständlich.

Nimmt man den im Carmin gefundenen Stickstoff als solchen proteïnartigen Substanzen zugehörig an, welche einen mittleren Gehalt von etwa 15 pCt. Stickstoff besitzen, so ergibt sich folgende Zusammensetzung des vorliegenden Handelsproducts: ²⁾

Wasser	17 pCt.
Stickstoffhaltige Substanzen	20 »
Asche	7 »
Farbstoff ³⁾	56 »
Wachs	Spuren

¹⁾ Chem. Centralbl. 1867, 287; Jahresber. 1867, 822.

²⁾ Der Vollständigkeit wegen führe ich hier noch eine Kohlenwasserstoffbestimmung des entwässerten Carmins an, obwohl dieselbe bei der complexen Natur der Substanz keine weiteren Schlüsse gestattet. Es wurden gefunden: 48.3 pCt. C und 5.7 pCt. H.

³⁾ Als der an 100 pCt. fehlende Rest.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass der untersuchte Carmin keine gewöhnliche Verbindung des Farbstoffs mit Thonerde, sondern eine Thonerdekalkproteinverbindung des Carminfarbstoffs ist. Dadurch wird der Vergleich dieser sehr schönen und echten, rothen Verbindung mit dem gleichfalls durch grossen Glanz und Echtheit ausgezeichneten Türkischroth nahe gelegt, welches ebenfalls keine einfache Thonerdeverbindung des Krappfarbstoffs (resp. des Alizarins und der Purpurine) ist, sondern in dem modificirten Tournantöl (oder der Ricinusölschwefelsäure) eine dritte Substanz als intergirenden Bestandtheil enthält. Dieser Vergleich erweitert sich noch, wenn man sich der Angaben Schützenberger's und namentlich der neueren und ausführlichen Untersuchungen Rosenstiehl's¹⁾ erinnert, nach denen der Grund für den althergebrachten Zusatz der Kreide (oder neuerlicher des essigsauren Kalks) zur Krappflotte darin zu suchen ist, dass schönes und echtes Krapproth zu seiner Bildung ausser der Thonerde noch des Kalks als Beitze bedarf, welche sich beide in bestimmtem Verhältniss später auf dem gefärbten Zeuge vorfinden. Dieses Verhältniss fand E. Kopp²⁾ auf türkischroth gefärbten Stoffen wie $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{CaO}$, während Rosenstiehl es auf gut krapproth avivirten, wie $2 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{CaO}$ feststellte. Berechnet man die von mir im Cochenillecarmin ermittelten Gehalte beider Oxyde, so ergibt sich die überraschende Thatsache, dass sie hier fast genau in demselben Verhältniss wie im Türkischroth ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} + \text{MgO} = 1 : 2$) stehen, wodurch sich ein sehr interessanter Einblick in den auffallenden Parallelismus dieser beiden Farbbakömmlinge eröffnet.

Noch seien mir hier einige kurze Bemerkungen bezüglich anderweitiger Eigenschaften des Carmins gestattet.

Bekanntlich löst sich der Cochenillecarmin leicht und so gut wie vollständig in Ammoniak auf, und fällt beim Verdunsten des Letzteren z. Th. wieder aus. Die ammoniakalische Lösung verhält sich insofern recht eigenthümlich, als Thonerde und Kalk in ihr soweit maskirt sind, dass sie selbst beim Zusatz von oxalsaurem Ammon nicht ausfallen. Durch Mineralsäuren wird in der ammoniakalischen oder alkalischen Carminlösung eine schön rothe Fällung einer unlöslichen Verbindung hervorgebracht, welche aber auch bei überschüssiger Mineralsäure keineswegs der Farbstoff, sondern ein Lack desselben ist. Um den Farbstoff frei zu machen, bedarf es des Erwärmens mit mässig starker Mineralsäure; hiernach fällt der freie Farbstoff dann auf Wasserzusatz nicht mehr aus, sondern bleibt mit rothbrauner Farbe in Lösung. Erhitzt man aber diese oder die alkoholische Lösung des Farbstoffs längere Zeit mit stärkeren Säuren, so verwandelt sich dieser in einen neuen,

¹⁾ Bull. soc. industr. d. Mulhouse 1875, p. 55.

²⁾ Diese Berichte VIII, 980.

wasser-unlöslichen Farbstoff, in den er beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° vollständig übergeht, und der wohl mit dem dem von van Dorp und mir¹⁾ beschriebenen Ruficarmin identisch ist. Dieselbe Umwandlung kann man auch im Carmin selbst durch trocknes Erhitzen desselben auf 170—190° hervorrufen. Bei noch höherem Erhitzen (auf 250°) entwickelt sich ohne tiefgehende Zerstörung des Farbstoffs Kohlensäure, was möglicherweise darauf hindeutet, dass der ursprüngliche Farbstoff eine Carbonsäure ist und die starke Säurenatur desselben gut erklären würde.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

392. C. Liebermann: Ueber das Wachs und die Fette der Cochenille.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die sogenannte Silbercochenille verdankt ihren Beinamen bekanntlich einem weissen, glänzenden Ueberzuge oder Staube, welcher die Oberfläche des Insekts bedeckt, und den die anderen, übrigens aus demselben Insekt bestehenden Handelscochenillen, z. B. die Zaccatille, nicht oder nur in untergeordnetem Maasse zeigen. Nach Brehm²⁾ rührt dieser Ueberzug von Ausschwitzungen des Cochenilleweibchens her, mit denen es den Stamm der Nährpflanze überzieht, und in den es seine Eier hineinbettet, während die männlichen Larven sich aus demselben Stoff Hüllen für die Puppenruhe spinnen. Warren de la Rue³⁾ hält den Staub für Excremente des Insekts. Nach Schützenberger⁴⁾ besteht dieser Ueberzug aus einer flüchtigen Substanz, doch sind die Ansichten hierüber getheilt. Thatsache ist, dass das Vorhandensein des Ueberzugs von der Art der Tödtung des Insekts abhängt, und dass er sich bei der sog. Zaccatille und schwarzen Cochenille nicht mehr vorfindet. Wahrscheinlich in Folge des Umstandes, dass die Erhaltung des Ueberzugs eine sorgfältigere Behandlung erheischt, gehört die Silbercochenille zu den geschätztesten Cochenille-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, S. 116.

²⁾ Brehm's Thierleben Bd. VI, S. 507.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 8.

⁴⁾ Schützenberger, Matières colorantes Bd. II, S. 338.