

178. Scheibler: Ueber das Vorkommen der Arabinsäure (Gummi) in den Zuckerrüben und über den Arabinzucker (Gummizucker.)

(Vorgetragen vom Verfasser am 12. Mai.)

Vor 5 Jahren machte ich (diese Berichte Bd. I. S. 58 und 108) auf einen Bestandtheil des Zellgewebes der Zuckerrüben aufmerksam, der unter Umständen in den Saft derselben mit übergeht und alsdann die Rolle eines sog. Nichtzuckerstoffs ausübend die Qualität des Saftes ganz aussergewöhnlich verschlechtert und die Verarbeitung desselben so erschwert, wie dies von keinem andern Körper aus der Gruppe der Nichtzuckerstoffe geschieht. Dieser Körper, der aus letzterem Grunde nach meinem Dafürhalten von eminentem Interesse für den Zuckerfabrikanten erscheinen muss, ist eine Säure und wurde zuerst von Fremy ¹⁾ dargestellt, der sie anfangs als Cellulosesäure (*Acide cellulosique*), dann aber später als Metapectinsäure bezeichnete, weil er sie mit der gleichnamigen aus Pectin dargestellten Säure für identisch hielt. Ich habe bisher die von Fremy gegebene Bezeichnung „Metapectinsäure“ für diese Säure beibehalten, obgleich ich schon auf Grund meiner ersten Studien über dieselbe nicht zweifeln konnte, dass sie kein Derivat eines Körpers der Pectingruppe sei und daher einen andern Namen erhalten müsse, was ich damals (diese Berichte Bd. I. S. 108) in einer Note bereits andeutete. Die definitive Benennung dieser Säure musste aber ausgesetzt bleiben, bis die Natur derselben völlig klar gelegt war.

Die genaue Untersuchung dieses Körpers war nicht ohne Schwierigkeiten. Die eine bestand darin, dass es mir nicht immer gelang, denselben in genügender Menge aus den Rüben zu gewinnen; die Rüben der Campagne 1868/69 lieferten sogar fast keine Ausbeute, die letzte Campagne 1872/73 dagegen eine so ausserordentlich lohnende, dass es mir in letzter Zeit an Material nicht mehr fehlte. Die andere Schwierigkeit zeigte sich darin, dass ich trotz aller Mühe und zahlreichster Versuche nicht im Stande war, diese Säure völlig rein, namentlich aschenfrei darzustellen. Ungeachtet aller Schwierigkeiten ist es mir doch gelungen, die wirkliche Natur dieser bisher Metapectinsäure genannten Säure unzweifelhaft festzustellen, worüber ich hiermit berichten werde.

Die zahlreichen und zu verschiedenen Zeiten mit Material aus Rüben verschiedener Jahrgänge ausgeführten Analysen lieferten mir nach Abzug und unter Berücksichtigung der Asche der Substanz folgende Zahlen:

¹⁾ Compt. rend. XLVIII, 202 und XLIX, 561; auch Chem. Centralblatt 1860, S. 4.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
C =	41.7	41.9	41.6	41.8	41.8	42.0	41.8 pCt.
H =	6.6	6.5	6.7	6.7	6.5	6.6	6.6 -
O =	51.7	51.6	51.7	51.5	51.7	51.4	51.6 -

I. u. II. Aus Rüben des Jahres 1867 (linksdrehend).

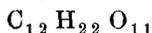
III. - - - - 1868 desgl.

IV. u. V. - - - - 1872 desgl.

VI. - - - - 1872 (rechtsdrehend).

Die Verbrennungen geschahen mit chromsaurem Blei.

Diese Zahlen passen genügend gut zu der Formel



welche verlangt

$$C = 42.11 \text{ pCt.}$$

$$H = 6.43 \text{ -}$$

$$O = 51.46 \text{ -}$$

Diese Formel ist aber die des Gummis oder der Arabinsäure (aus Gummi arabicum), und es stimmten, wovon ich mich bald überzeugte, auch fast alle Eigenschaften, die ich in meiner früheren Arbeit für die Metapectinsäure nachgewiesen hatte, mit den vorliegenden Angaben über die Eigenschaften des Gummis überein, wie folgende Gegenüberstellung einiger dieser Eigenschaften zeigt:

Metapectinsäure.

(Scheibler, diese Berichte I. 59.)

„Die Metapectinsäure ist eine farblose stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche die kohlsauren Salze zersetzt.“
— „Sie besitzt keinen sauren, sondern nur einen faden Geschmack, wie der einer Gummilösung ist; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration eine klebrige, schleimige Beschaffenheit und trocknet schliesslich zu einer farblosen zersprungenen Masse ein.“

„Die Metapectinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark links etc.“ — Das Drehungsvermögen geht bei Einwirkung starker Mineralsäuren in Rechtsdrehung über „...“, wobei ein in Prismen krystallisirender, stark rechtsdrehender Zucker entsteht, der nicht mit Traubenzucker identisch und nicht gährungsfähig ist.“

Arabinsäure.

(Gmelin's Lehrbuch Bd. VII, S. 641 ff.)

„Im feuchten Zustande milchweisse amorphe Masse, die beim Trocknen glasig durchsichtig wird. Röthet Laccmus. (Neubauer).“

„Sie zerlegt die kohlsauren Alkalien und treibt die Kohlensäure aus ihnen aus. (Neubauer S. 646).“

„Arabisches Gummi besitzt Rotationsvermögen nach links (Biot und Persoz S. 641).“ — „Die Lösung des arabischen Gummis verliert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ihr Rotationsvermögen nach links, welches rasch nach rechts übergeht... und enthält dann gährungsfähigen Zucker (Biot und Persoz S. 643).“

Auch die übrigen Eigenschaften beider Körper, so die Fällbarkeit der Säuren im unreinen Zustande und ihre Nichtfällbarkeit im reinen Zustande durch Weingeist, ihr Verhalten gegen Bleisalze, das Frosch-

laichartige Aufquellen der reinen getrockneten Säuren in Wasser etc. stimmen völlig überein. Auch die so charakteristische Eigenthümlichkeit der Metapectinsäure, die ich früher (I. 61) betonte: Niederschläge oder fein vertheilte Körper, z. B. den in ihrer Lösung gefällten schwefelsauren Baryt oder gefälltes Schwefelblei in Suspension zu erhalten und mit durch die Filter laufen zu lassen und trübe oder opalisirende Filtrate zu geben, findet sich genau so als eine Eigenschaft der Lösung des arabischen Gummis. — Auf den Widerspruch bezüglich der Gährungsfähigkeiten der beiden aus diesen Säuren entstehenden Zucker komme ich weiter unten zurück.

Trotz dieser Uebereinstimmung glaubte ich doch wegen der zahlreichen Isomerieen, welche bei Kohlehydraten von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ möglich sind und zum Theil bereits existiren, den vorerwähnten Eigenschaften wenig Gewicht beilegen zu dürfen: ich musste vielmehr bestrebt sein den Nachweis der wirklichen Identität zwischen meiner früheren Metapectinsäure und der Arabinsäure noch in anderer Weise zu führen. Diesen Nachweis habe ich nun dadurch geliefert, dass ich die aus den beiden Säuren durch Spaltung entstehenden Zucker, welche schön krystallisiren und alle für ein genaues Vergleichsstudium erforderlichen Qualitäten besitzen, in ihren Eigenschaften verglich. Ich fand nun, in Uebereinstimmung mit meinen früheren Angaben über den Pectinzucker oder Pectinose (Bd. I, S. 108), dass der Zucker aus Arabinsäure wie jener in wasserfreien Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ krystallisirt und alle übrigen daselbst angegebenen Eigenschaften mit demselben gemein hat. Die optische Drehkraft fand ich zwar um ein Geringes höher, $[\alpha] = +121$, (nach dem Stehen oder Erwärmen $= +116$), statt wie früher $+118$; es kann uns dies aber nicht verwundern, da die Drehung, wie beim Traubenzucker, je nach der Beobachtungstemperatur sehr schwankt. Auch die übrigen, früher (I, S. 109) für den Arabinzucker (Pectinzucker) aus Rübengummi angegebenen Eigenschaften fand ich bei der Arabinose aus Gummi arabicum wieder; so den Schmelzpunkt, seine Einwirkung auf Kupferlösung, seine Unfähigkeit zu gähren etc.

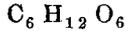
Bei der Verbrennung lieferte die Arabinose folgende Zahlen¹⁾:

	I.	II.	III.	IV.	V.	a Mittel.
C =	39.94	39.88	40.03	39.87	40.07	39.96
H =	6.86	6.72	6.84	6.91	6.78	6.82
O =	53.20	53.40	53.13	53.22	53.15	53.22

I. II. und III. aus Rübengummi
IV. und V. aus Gummi arabicum.

¹⁾ Man vergl. auch die früheren Analysen Bd. I, S. 110.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel



welche verlangt

$$C = 40.00 \text{ pCt.}$$

$$H = 6.67 \text{ -}$$

$$O = 53.33 \text{ -}$$

Von noch grösserer Beweiskraft für die absolute Identität der beiden in Rede stehenden Zucker ist schliesslich die Thatsache, dass die Krystallformen derselben völlig gleich sind resp. nur ganz unwesentliche Differenzen zeigen. ¹⁾ Mein Freund Herr Dr. P. Groth, jetzt Professor der Mineralogie an der Universität zu Strassburg, hatte wiederholt die Güte, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. C. Hintze die beiden Zucker zu verschiedenen Zeiten und aus verschiedener Darstellung krystallographisch zu bestimmen. Derselbe machte mir über die Messungen folgende Mittheilungen:

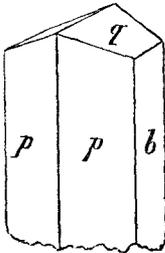
I. Pectinzucker aus Rübensummi.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss (Brachydiagonale : Makrodiagonale : Vertikalaxe)

$$a : b : c = 0,6783 : 1 : 0,4436.$$

Fig. 6.



Die Krystalle (siehe Figur 6) sind kleine prismatische Nadeln, gebildet von $p = \infty P$, $b = \infty P \infty$, zu denen noch zuweilen $p' = \infty \bar{P} 2$ und ein nicht näher zu bestimmendes $\infty P n$ (mit sehr grossem n) hinzutreten, durch deren Alterniren mit den Flächen von p diese vertikal gestreift sind. Aus diesem Grunde, sowie wegen der Kleinheit der Krystalle sind Messungen nur approximative. Die Enden werden zugespitzt durch $q = P \infty$, zu welchem selten noch $q' = \frac{1}{2} P \infty$ hinzukommt.

Die Kantenwinkel betragen:

	berechnet	beobachtet
$p : p$ vorn =		*111° 44' Mittel
$p : b$ =	124° 8'	124° 12' Mittel
$p : p'$ =	164° 36'	165° 26' approx.
$p' : p'$ =	142° 32'	141° approx.
$q : q$ oben =		*127° 20' Mittel
$q : b$ =	116° 20'	116° 20' Mittel

Die mit * bezeichneten Werthe wurden der Berechnung zu Grunde gelegt.

¹⁾ Als einzigen Unterschied der beiden Zucker finde ich nur, dass der aus dem Gummi der Rüben gewonnene etwas leichter, rascher und in grösseren Krystallen aus der concentrirten wässrigen Lösung anschiesst, als der aus Gummi arabicum dargestellte; es hat dies unzweifelhaft seinen Grund in geringen Unreinigkeiten, welche dem einen oder andern Zucker hartnäckig anhaften, und wodurch, wie bekannt, die Krystallform und die Art des Krystallisirens oftmals beeinflusst wird.

Auch die optische Untersuchung, welche sich indess nur auf die Beobachtung der Hauptauslöschungen erstrecken konnte, bewies, dass das Krystallsystem rhombisch sei.

II. Gummizucker aus Gummi arabicum.

Die Messungen dieses Zuckers zeigten bei der Untersuchung verschiedener Krystallisationen stets mit Bestimmtheit, dass die Krystallformen desselben mit denen des Pectinzuckers vollkommen identisch waren. Beide unterschieden sich nur in der Ausbildung der Krystalle insofern, als das beim Pectinzucker gewöhnlich vorherrschende Prisma p nicht auftrat, sondern nur $p' = \infty P2$, dessen Werth an den besten Krystallen zu $142^{\circ} 27'$ gefunden wurde, also ganz genau übereinstimmend mit dem für Pectinzucker berechneten Werthe. Die Enden der Krystalle waren gebildet von demselben $q = P\infty$, wie bei I.; meist war eine Fläche grösser ausgebildet, so dass die Krystalle ein monoklines Ansehen hatten. Die Messung ergab $q:q = 127^{\circ} 24'$, also ebenfalls vom Pectinzucker weniger abweichend, als die Beobachtungsfehler bei so kleinen Krystallen betragen. Andere Flächen wurden nicht beobachtet.

Als Gesamtergebniss aller vorstehend angeführten Thatsachen ergibt sich, dass im Zellgewebe der Rüben, resp. im Saft derselben ein Gummi vorkommt, welches in allen Beziehungen mit dem Gummi arabicum, oder vielmehr mit der darin enthaltenen Arabinsäure identisch ist. Wir wissen von dem Pflanzengummi, dass es im Pflanzenreiche eine ausserordentliche, vielleicht ganz allgemeine Verbreitung hat, und daher findet man dasselbe auch schon längst als einen der Bestandtheile des Rübensaftes (auch wohl als Pflanzenleim bezeichnet) mit aufgeführt, ohne dass jedoch meines Wissens der exacte Beweis für das Vorhandensein desselben geliefert, oder die wirkliche Natur dieses Gummis festgestellt worden wäre.

Die für diesen Bestandtheil der Runkelrüben¹⁾ früher von Fremy gegebene Bezeichnung Metapectinsäure wird nunmehr durch die Namen „Gummi“, „Rüben gummi“, „Arabin“ oder „Arabinsäure“²⁾ zu ersetzen sein und ebenso werde ich den daraus abspaltbaren wohl characterisirten Zucker in der Folge nicht mehr Pectinzucker oder Pectinose, sondern „Gummizucker“ oder „Arabinose“ nennen.

Die Arabinsäure kommt unter normalen Verhältnissen in dem Marke reifer und gesunder Rüben höchst wahrscheinlich vollständig oder wenigstens zum grösseren Theile in unlöslicher Form, d. h. in der Modification der „Metaarabinsäure“ (Fremy, Neubauer) vor, in welcher Form sie sich auch im Kirschgummi (Cerasin) findet.

¹⁾ Ich fand denselben, wie kaum anders erwartet werden konnte, ebenfalls in den Futterrüben, jedoch nicht in etwa bemerkenswerth grösserer Menge, wie ich vermuthet hatte.

²⁾ Es empfiehlt sich, die naheliegende Benennung „Gummisäure“ zu vermeiden, da dieser Name leider schon von Reichardt einer anderen Säure gegeben ist, welche durch Oxydation des Zuckers entsteht.

In dieser Form quillt sie in reinem Wasser nur zu einer gallertartigen Masse auf, welche das Ansehen des Froschlaichs hat, und die man in den Zuckerfabriken bei den Saftgewinnungsstationen sehr häufig zu beobachten Gelegenheit findet. Unter anderen Verhältnissen aber, so in den alterirten Rüben, den Rüben erhitzter Mieten, sowie in Rüben gewisser Jahrgänge (Campagne 187 $\frac{2}{3}$) findet sich die Arabinsäure in der unmittelbar löslichen Form, zum grössten Nachtheil der Qualität der zu gewinnenden Säfte. Aber auch in der aufquellenden unlöslichen Form der Metaarabinsäure verflüssigt sie sich sogleich bei der Einwirkung alkalisch reagirender Flüssigkeiten, um dann in diese einzutreten.

Bezüglich der optischen Drehkraft der Arabinsäure walten eigenthümliche Beziehungen ob, und habe ich meine früheren Mittheilungen hierüber (Bd. I, S. 59) zu erweitern. Ich theilte früher mit, dass die Arabinsäure (Metapectinsäure) ein Drehungsvermögen nach links besitze und zwar von solcher Stärke, dass 1 Theil derselben die Rechtsdrehung von ca. $1\frac{1}{2}$ Theilen Rohrzucker neutralisire, wonach also $[\alpha]$ ungefähr = $-98,5$ sein würde. In gleicher Weise findet sich für das arabische Gummi eine Linksdrehung, jedoch nur von $[\alpha] = -36$ nach Béchamp (Gmelin's Handbuch VII, S. 641) verzeichnet. Die erste Probe Gummi arabicum, welche ich zum Zwecke von Vergleichsversuchen in einer guten Drogenhandlung kaufte, zeigte aber statt dessen eine nicht geringe Rechtsdrehung. Da nun die Gummisorten des Handels meist eine gemischte Waare darstellen, so musste ich natürlich bemüht sein, mir unverfälschte Sorten zu verschaffen, um diesen Widerspruch aufzuklären. Solche erhielt ich endlich durch die Güte des Hrn. Fr. Witte, Apotheker in Rostock, der, mit directen Bezugsquellen in Verbindung stehend, eine gewisse Garantie für unvermischte Waare bieten konnte. Hr. Witte sandte mir unterm 3. October 1871 die nachbenannten fünf verschiedenen Sorten, die zunächst auf ihr Rotationsvermögen untersucht wurden. Es fanden sich darunter 3 links- und 2 rechtsdrehende, wonach also in der That, was bis jetzt unbekannt gewesen zu sein scheint, Gummisorten mit entgegengesetztem Rotationsvermögen existiren.

Die Resultate der Untersuchung dieser Gummisorten sind in der nachstehenden Tabelle enthalten; ich ermittelte dieselben unter freundlicher Mitwirkung eines geübten Schülers meines Laboratoriums, des Herrn Lorenz Bodenbender, dem ich dafür hier meinen Dank ausspreche.

Von Herrn Witte erhielt ich die Gummisorten unter folgenden Bezeichnungen:

- No. I. *Gummi arabicum Levantine nat.*
 „ II. „ „ „ *elect.*
 „ III. „ „ „ *Sennary elect.*
 „ IV. „ „ „ *Sennary in granis.*
 „ V. „ „ *Senegal de Fleuve.*

Die in der Tabelle unter No. VI verzeichneten Resultate betreffen reine Arabinsäure, welche nach der von Neubauer angewandten Methode: wiederholtes Fällen der mit Salzsäure angesäuerten Gummilösung durch Alkohol und Auswaschen etc., aus einem käuflichen rechtsdrehenden Gummi erhalten worden war.

No.	Gehalt an Asche Proc.	Vor der Inversion Drehung		Nach der Inversion Drehung		Gehalt an Zucker Proc.	Dem Zucker entsprech. Gummi Proc.
		Grad Ventzke	$[\alpha] =$	Grad Ventzke	$[\alpha] =$		
I.	3.50	— 39.59	— 29.2	+ 62.52	+ 46.1	60.0	57.0
II.	3.50	-- 40.63	— 30.0	+ 50.01	+ 36.9	53.4	50.7
III.	2.79	+ 50.53	+ 37.3	+ 73.98	+ 54.6	48.3	45.9
IV.	3.24	+ 62.52	+ 46.1	+100.00	+ 73.8	50.9	48.4
V.	4.44	— 39.07	— 28.8	+ 52.10	+ 38.5	61.1	58.1
VI.	0.34	+ 57.43	+ 42.4	+113.17	+ 83.5	79.1	75.2

Die Lösungen der Gummisorten wurden sowohl im unveränderten, als auch im invertirten Zustande untersucht und finden sich verzeichnet in:

Spalte 2 der Aschengehalt der Gummiprüben,

- 3 die Drehung derselben vor der Inversion in einer 200 Mm. langen Röhre berechnet für die Ventzke'sche Normalmenge von 26.848 Grm. Substanz in 100 C.-C.
- 4 die daraus sich berechnende spezifische Drehkraft,
- 5 die Graddrehung nach Ventzke nach der Inversion,
- 6 die derselben entsprechende spezifische Rotation,
- 7 die bei der Inversion gebildete Menge Zucker, $C_6 H_{12} O_6$ nach Procenten der Substanz, und
- 8 die Gummimenge $C_{12} H_{22} O_{11}$ nach Proc., woraus dieser Zucker entstanden ist.

Für die Polarisationen wurden je 5 Gramm zu 100 C.-C. Flüssigkeit gelöst und die erhaltene Drehung auf 26,048 Grm. berechnet. Die Inversion geschah mit verdünnter Schwefelsäure und die Bestimmung des gebildeten Zuckers nach der von mir (Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie Bd. XIX S. 822) angegebenen Methode der Wägung des Kupferoxyduls als Kupferoxyd, unter der Annahme, dass 10 Moleküle Kupferoxyd der Fehling'schen Lösung durch 1 Mol. Zucker zerlegt werden ¹⁾.

¹⁾ Für den reinen Arabinzucker habe ich zwar früher ein etwas stärkeres Reductionsvermögen gefunden, aber das gewöhnliche von 10 zu 1 beibehalten, weil in den obigen Zuckerlösungen auch noch ein unkrystallisirbarer Zucker enthalten war.

Diese Resultate zeigen, dass es nicht allein hinsichtlich der Rotation verschiedene Gummiarten giebt, sondern sie beweisen auch, dass dieselben keine homogenen, chemisch-gleichartigen Substanzen sein können, sondern Gemische aus verschiedenen, nur ähnlichen, bald rechts- bald linksdrehenden Körpern sein müssen, worüber weitere, eingehendere Untersuchungen noch näheren Aufschluss zu geben haben. Nichtsdestoweniger kann man aber doch mit Bestimmtheit den Schluss ziehen, dass der quantitativ vorwiegende Bestandtheil derselben mit dem Hauptbestandtheil des Rübengummi's identisch ist, wie der aus beiden darstellbare Arabinzucker beweist. Neben dem Arabinzucker bildet sich übrigens, sowohl aus dem Rübengummi als aus dem arabischen Gummi, stets noch eine nicht unwesentliche Menge eines anderen syrupösen, nicht krystallisirenden Zuckers von geringerem Rotationsvermögen, ein Zucker, der wahrscheinlich gährungsfähig ist, und wodurch der früher (oben S. 613) erwähnte Widerspruch mit Biot und Persoz's Angaben seine Erklärung finden würde, was ich demnächst zu entscheiden hoffe. Das Rübengummi lieferte mir stets weit mehr krystallisirbaren Arabinzucker und weniger syrupösen Zucker als die Gummiarten; letztere lieferten sogar oft nur so geringe Mengen Arabinose, dass das Auskrystallisiren derselben aus dem vorhandenen flüssigen Zuckersyrup erst nach längerer Zeit und meist erst dann erfolgte, wenn man die Krystallisation durch hineingeworfene Arabinzuckerkrystalle anregte. Wie bemerkt, ist die Linksdrehung des Rübengummi's auch stets viel grösser, als die Drehungen, welche ich für die linksdrehenden Gummisorten fand; und es scheint daraus hervorzugehen, dass die Gummisorten wechselnde Gemische aus wenigstens zwei Körpern sind, so zwar, dass das Rübengummi ein Gemisch ist, bestehend aus einem Arabinose liefernden Hauptbestandtheil, der stark links dreht, und einem Nebenbestandtheil, der rechtsdrehend ist und einen flüssigen Zucker giebt, während bei dem Gummi arabicum das Mengenverhältniss sich mehr oder weniger umgekehrt gestaltet, d. h. der links drehende, Arabinose liefernde Antheil in geringerer Menge vorhanden ist und der rechts drehende vorwaltet.

Während der letzten Campagne, in der ich zahlreiche Rüben aus den verschiedensten Gegenden auf Gummi verarbeitete, sind mir übrigens einige Fälle vorgekommen, dass die erhaltene Arabinsäure nicht links, sondern rechts drehte, und wenn ich diesen vereinzelt Fällen auch keine besondere Beweiskraft zuschreibe, so scheint doch die Analogie mit dem arabischen Gummi dadurch noch grösser zu werden, und erhalten die eben gemachten Bemerkungen eine weitere Begründung. Die Rechtsdrehung war in diesen Fällen aber stets nur eine geringe und nicht etwa durch anhaftenden Rohrzucker bedingt, wie ich wohl kaum zu betonen brauche.

Dieser Umstand, dass sich in einigen Rüben rechtsdrehendes, in

anderen linksdrehendes Gummi findet, brachte mich auf die Vermuthung, dass die optische Natur des Rübengummi's vielleicht in Beziehung stehen könne zu dem physikalischen Bau und Habitus des Rübenkörpers. Man bemerkt — worauf Schacht zuerst aufmerksam machte (m. s. Otto, landwirthschaftliche Gewerbe Band II., S. 132, Note) — an den Rüben zwei einander gegenüberliegende rinnenförmige Vertiefungen, welche bald senkrecht, bald nach rechts oder links gewunden verlaufen und von denen die Seitenwurzeln entspringen. Es erschien mir nun nicht unmöglich, dass die Rotationsrichtung des Rübengummi's eine verschiedene hätte sein können, je nachdem die eben erwähnten rinnenförmigen Vertiefungen rechts oder links gewunden verliefen, ebenso wie die Drehungsrichtung beim Quarz abhängig ist von den hemiëdrischen (tetartoëdrischen) Flächen, welche die Krystalle desselben zeigen, oder wie die beiden optisch unterschiedenen Modificationen der Weinsäure in den Krystallen ihrer Salze nicht congruente Hemiëdrie zeigen. Ich habe diese Vermuthung aber nicht bestätigt gefunden.¹⁾

Während der beiden letzten Campagnen habe ich das Rübengummi nach einer etwas andern Methode dargestellt, als nach der früher angegebenen. Ich verfare jetzt wie folgt:

Frischer, ohne Wasserzusatz erzielter Rübenbrei (Reihsel von einer Handreibe oder von der Fabrikreibe) wird mittelst einer scharfen Spindelpresse möglichst vom Saft befreit, worauf man die rückständigen Presslingskuchen in Alkohol von 86 bis 90 Procent Tralles in zerbröckeltem Zustande einträgt und damit einige Stunden kalt in Berührung lässt. Man presst darauf die alkoholische Lösung ab und wiederholt diese Behandlung mit Alkohol noch einmal in gleicher Weise. Der Alkohol nimmt hierbei den Zucker, sowie die meisten übrigen Nichtzuckerstoffe fast ebenso gut und vollständig weg, als es durch Maceration mit Wasser geschehen würde, nur mit dem Unterschied, dass das Metaarabin des Zellgewebes darin nicht aufquillt und löslich werden kann. Nachdem auch der zweite Alkoholaufguss abgepresst ist, bringt man die Presslinge in kochendes Wasser, erhitzt einige Zeit unter Umrühren, um den Alkohol zu verflüchtigen und das Metaarabin aufzuquellen, setzt dann reine Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zu und erwärmt damit auf dem Wasserbade. Darauf presst man die erhaltene Lösung von arabinsaurem Kalk ab und behandelt sie mit Kohlensäure, um den überschüssig vorhandenen Aetzkalk zu fällen. Das Filtrat hiervon verdampft man im Wasserbade auf ein

¹⁾ Ich führe dieselbe auch hier nur an, um darauf aufmerksam zu machen, dass das bald rechts, bald links Gewundensein der Rüben nichtsdestoweniger doch mit den optischen Eigenschaften anderer Bestandtheile des Rübenkörpers in Zusammenhang stehen dürfte, was nachzuweisen der Zukunft überlassen bleibt.

kleineres Volum, filtrirt nochmals, um die Ausscheidungen zu entfernen¹⁾, versetzt das Filtrat mit Essigsäure²⁾ bis zur stark sauren Reaction und fällt mit starkem Alkohol in grossem Ueberschuss. Es fällt hierbei unreines Rübengummi als klebrige fadenziehende Masse heraus. Nach einigem Stehen giesst man die saure Alkohollösung ab, löst das Gummi in wenig Wasser, filtrirt wenn nöthig und fällt die Lösung abermals durch Alkohol, welche Operation man einige Male wiederholt. Bei diesem wiederholten Ausfällen schlägt sich die Arabinsäure dann nicht mehr als fadenziehendes Gerinsel, sondern in Flocken nieder; aber, wie oft man dasselbe auch wiederholen mag, es gelingt nicht, eine völlig aschenfreie Substanz zu erhalten. Etwas reiner erhält man sie zwar, wenn man die so gereinigte Säure nochmals mit Kalkmilch in das Kalksalz verwandelt, dasselbe mit Alkohol niederschlägt, die Lösung desselben mit Salzsäure sauer macht und wie vorhin verfährt; aber auch hierdurch entfernt man nicht alle Aschen-Bestandtheile. Am aschenfreiesten und reinsten erhielt ich die Säure, wenn ich die vorläufig möglichst gereinigte nochmals in wenig Wasser löste und nun in einem verschliessbaren, schmalen, hohen Cylinder mit nur so viel Alkohol versetzte, dass ein kleinerer Theil der Säure sich ausschied, der grössere Theil aber gelöst blieb. Nach mehreren Wochen hatte sich dann ein unreiner Bodensatz, der die meisten Aschensalze enthielt, fest abgelagert, und die überstehende abgeheberte Lösung gab nun beim völligen Ausfällen mit Alkohol eine wesentlich reinere Arabinsäure.

Ich habe nun schliesslich noch eines Gummi's Erwähnung zu thun, welches unter dem Einflusse einer besonderen Gährung aus dem Rübensaft auf Kosten des Zuckers entsteht. Dasselbe ist nicht identisch mit dem vorhin besprochenen, und ich unterscheide es daher von diesem durch die Benennung: „Gährungsgummi“, während ich das erstere als „normales Rübengummi“ bezeichnen möchte.

Ueberlässt man Rübensaft sich selbst, so wird er nach einiger Zeit schleimig und fadenziehend, bei weiterem Stehen verflüssigt er sich wieder, und es tritt nun eine ausgesprochene, je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch verlaufende Gährung ein, welche man als die „schleimige“, „Milchsäure-“ oder „Mannitgährung“ bezeichnet und bei welcher sich Kohlensäure und Wasserstoffgas entwickeln. Ich fand bei Versuchen während des letzten Winters in dem bei dieser Gährung zu Anfang sich entwickelnden Gasgemische 14 bis 15 Volumprocente Wasserstoffgas. Das späterhin sich entwickelnde Gas ist stets ärmer an Wasserstoff, und ganz zuletzt besteht

¹⁾ Diese Filtration soll man nicht unterlassen.

²⁾ Neubauer nimmt Salzsäure; ich ziehe die Essigsäure vor, weil dieselbe in der Kälte nicht invertirend wirkt und die meisten essigsäuren Salze in Alkohol löslich sind.

es nur aus Kohlensäure. Hat die Gährung nach einigen Stunden ihr Ende erreicht, so klärt sich die Flüssigkeit, und man findet dann in derselben ein Gummi, welches durch Alkohol daraus gefällt werden kann, Mannit, sowie einen anderen flüssigen Zucker, Milchsäure etc., die im Alkohol gelöst bleiben. Der Mannit kann leicht durch Verdampfen der Lösung in Krystallen erhalten werden. Das Gährungsgummi besitzt die Zusammensetzung des arabischen Gummi's (Kircher, Liebig's Annalen Bd. 31, S. 337). Das bei der Milchsäure-Darstellung entstehende Gummi dreht nach Brüning (Liebig's Annalen Bd. 104, S. 197) die Polarisationssebene rechts, was ich für das aus Rübensaft gewonnene ebenfalls bestätigen kann. Es unterscheidet sich übrigens ferner vom Arabin auch noch dadurch, dass es mit Fehling'scher Lösung einen blauen flockigen Niederschlag giebt und bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure einen die Fehling'sche Lösung zwar reducirenden Zucker liefert, der aber keine Arabinose auskrystallisiren lässt, sondern syropförmig bleibt. — Ich beabsichtige in nächster Zeit weitere Mittheilungen über das für die Zuckertechniker nicht minder wichtige Gährungsgummi zu machen und erinnere für jetzt nur daran, dass es zweifelsohne häufig genug während der Fabrikation bei vernachlässigtem Betriebe auftritt und manchen Rohzuckern anhaftet; letztere erkennt man daran, dass ihre wässrigen Auflösungen mit Fehling'scher Kupferlösung einen blauen flockigen Niederschlag geben.

Correspondenzen.

179. A. Henninger, aus Paris 12. Mai 1873.

Academie, Sitzung vom 28. April.

Hr. Berthelot theilt der Academie eine Reihe von Bestimmungen mit über die Auflösungswärme des trockenen Kali- und Natronhydrats durch Wasser und über die Wärmetönungen, welche beim Verdünnen concentrirter Alkalilösungen mit Wasser stattfinden.

KHO (56,1 Gr.) entwickelt beim Auflösen in $260 \text{ H}_2\text{O} + 12,46$ Cal.; käufliches reines Kali, welches $\text{KHO} + 0,88 \text{ H}_2\text{O}$ enthielt, ergab nur $+ 4,60$ Cal.; endlich das reine krystallisirte Hydrat $\text{KHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ erzeugt eine Wärmetönung von $- 0,03$ Cal.

Die Verbindung von KHO mit den ersten $0,88 \text{ H}_2\text{O}$ entwickelt daher bedeutend mehr Wärme (7,86 Cal.) als die Vereinigung von $\text{KHO} + 0,88 \text{ H}_2\text{O}$ mit weiteren $1,12 \text{ H}_2\text{O}$ zu krystallisirtem Hydrat (4,63 Cal.). Hr. Berthelot schliesst daraus, dass zwischen KHO und $\text{KHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ wenigstens ein, noch unbekanntes Hydrat existirt.