

7. Heinrich Kiliani: Ueber arabisches Gummi.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass beim Kochen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure ein krystallisirbarer Zucker entsteht, welcher sich als identisch mit der aus Milchezucker darstellbaren Lactose erwies. Da ich diesen Zucker aus dem Gummi in ganz ähnlicher Weise gewonnen hatte, wie früher Scheibler seine »Arabinose«, so zog ich aus den erhaltenen Resultaten den Schluss, dass auch die Arabinose identisch sei mit Lactose. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung bestritt nun Claësson²⁾ unter dem Beifügen, dass nur jene Gummisorten Arabinose liefern, welche bei der Oxydation sehr wenig oder gar keine Schleimsäure geben. Dies veranlasste mich zunächst eine grössere Anzahl von Gummisorten, welche man gewöhnlich schlechtweg als »arabisches Gummi« zu bezeichnen pflegt, obgleich sie nur zum kleineren Theil aus Arabien stammen, auf ihr Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure zu untersuchen, beziehungsweise die Menge von Schleimsäure zu bestimmen, welche sie bei der Oxydation liefern. Von der Firma Gehe und Co. in Dresden erhielt ich acht von den unten bezeichneten Sorten³⁾; eine Sorte bezog ich aus einer hiesigen Drogenhandlung als reinstes arabisches Gummi: sie scheint mit Gehe's Sorte »elect. 0« identisch zu sein; endlich hatte noch Hr. Claësson die Freundlichkeit, mir eine Probe des Gummis, welche nach ihm Arabinose in ziemlich grosser Menge giebt, zu übersenden.

Als ich kleine Proben der einzelnen Gummisorten mit der mehrfachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 im Proberöhrchen über der Flamme bis zum Aufhören des anfangs eintretenden starken Schäumens erhitzte, lieferte nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen nur ein Theil derselben eine Krystallisation von Schleimsäure, mehrere derselben, darunter auch Claësson's Gummi gaben keine Ausscheidung. Ich hatte jedoch schon früher die Erfahrung gemacht, dass die möglichst vollkommene Ueberführung des Gummi's in Zucker nur sehr langsam von Statten geht und dass hierzu eine lang andauernde und wiederholte Behandlung mit verdünnter Säure nöthig ist. So habe ich z. B. aus dem bei der ersten Gewinnung von Lactose erhaltenen Rückstande, dem »Barytsalze« Scheibler's,

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2304.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1270.

³⁾ Die äusseren Eigenschaften derselben stimmen sehr gut überein mit der Beschreibung, welche Wiesner (die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869) von den betreffenden Sorten giebt.

bei noch viermaligem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure jedesmal wieder Zucker und zwar vorzugsweise Lactose erhalten. Da nun auch bei der Oxydation mit Salpetersäure der Schleimsäurebildung wohl unzweifelhaft die Zuckerbildung voran gehen muss, habe ich zur Bestimmung der Schleimsäure, welche die einzelnen Gummisorten liefern können, folgendes Verfahren eingeschlagen.

Eine Quantität von circa 50 g der betreffenden Sorte wurde von etwa beigemengten Rindenstücken u. s. w. befreit und gepulvert. Von diesem Pulver wurden dann 1.5 — 2 g genau abgewogen und mit der dreifachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 in einem Kölbchen im Wasserbade so erwärmt, dass die Temperatur ganz langsam auf 60° stieg. Bei dieser Temperatur wurden die Proben digerirt, bis im Kölbchen nur mehr eine von Flüssigkeit noch durchtränkte feste Masse verblieb. Die Ausscheidung von Schleimsäure begann bei einzelnen Sorten sehr spät; so war bei der Oxydation des australischen Gummis die Flüssigkeit nach achtstündigem Erwärmen auf 60° noch völlig klar. Die erhaltene feste Masse wurde dann mit ebensoviel Salpetersäure wie anfangs versetzt und auf ein gewogenes Filter gebracht. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser auf Zusatz von essigsäurem Natron und Chlorcalcium keine Trübung mehr entstand, dann das Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Das durch Eindampfen concentrirte Waschwasser wurde mit dem ersten Filtrat vereinigt und beide einer zweiten Oxydation genau in derselben Weise unterworfen, wobei in der Regel noch eine ganz erhebliche Quantität Schleimsäure erhalten wurde. Eine in gleicher Weise durchgeführte dritte Oxydation ergab höchstens noch Spuren von Schleimsäure. Die gewogene Säure wurde jedesmal durch Verbrennen auf einen etwaigen Gehalt an oxalsaurem Kalk geprüft. Die erhaltenen Resultate sind in nächst folgender Tabelle Seite 36 zusammengestellt; die Procentzahlen beziehen sich auf das lufttrockene Gummi:

Es ergibt sich hieraus, dass zwischen den untersuchten Sorten des eigentlichen arabischen bzw. afrikanischen Gummis sehr wesentliche Verschiedenheiten in Bezug auf ihre Fähigkeit, Schleimsäure (und dem entsprechend auch Lactose) zu liefern, nicht existiren. Dagegen zeigen ziemlich bedeutende Unterschiede das ostindische und australische Gummi. Das Drehungsvermögen scheint mit der Menge der gelieferten Schleimsäure in einem bestimmten Zusammenhange insofern zu stehen, als die weniger Schleimsäure liefernden Sorten rechts, die anderen dagegen links drehen.¹⁾

Die oben beschriebene Methode der Schleimsäurebestimmung wurde nun auch sehr häufig angewandt, um festzustellen, ob ein aus

¹⁾ Vergl. Scheibler, diese Berichte VI, 619.

Bezeichnung	Charakteristik	Procent Schleim-säure	Drehungs-ver-mögen
I. Ostindisches Gummi.	Die meisten Stücke topasfarbig; einzelne intensiv gelb, mit Hohlräumen: sehr wenig farblose, wurmförmige Stücke; nur wenige grössere Stücke von mehreren cm Durchmesser.	14.3	rechts
II. Mogadore Gummi.	Vorwiegend gelb bis roth gefärbte mittelgrosse Stücke, vermischt mit kleineren farblosen; enthält sehr viel Gewebstheile und Staub; überhaupt sehr unrein und offenbar kein einheitliches Produkt.	14.6	rechts
III. Claësson's Gummi.	Kleine, theils farblose, theils gelbe Stückchen.	19.5	rechts
IV. Gummi arab. Suakin.	Ganz ungleichmässig; farblose, gelbe und intensiv roth gefärbte Stücke; einzelne wurmförmig, welche schwach gelblich und in Folge der vielfach durchgeführten Oberfläche undurchsichtig sind.	21.5	rechts
V. Gummi arab. elect. I.	Fast farblos; meist kleinere, kantige Stückchen, welche offenbar Bruchstücke der beigemischten grösseren, rundlichen und von Rissen vielfach durchzogenen Stücke sind.	20.7	rechts
VI. Gummi Senegal bas du fleuve.	Sehr grosse, ganz hellgelbe Stücke ohne Risse, durchsichtig, mit einzelnen grossen Lufthöhlen; an der Oberfläche viele warzenartige Erhöhungen.	21.0	links
VII. Arabinsäure.	Nach Neubauer aus dem linksdrehenden Gummi dargestellt, aus dem ich zuerst Lactose erhalten hatte.	23.9	links
VIII. Gummi arab. elect. O.	Aeusserlich kaum zu unterscheiden von V.	24.4	links
IX. Gummi arab. nat. III. (Bestes naturelles Cordofan - Gummi.)	Stücke, meist grösser als die von V., sehr gleichmässig, gelblich, undurchsichtig, rissig.	23.9	links
X. Austral. Gummi.	Rothbraune Halbkugeln oder Stalaktiten mit einer flachen Seite, an der häufig Rindstücke hängen. Stücke gross.	38.3	links

Gummi erhaltener Zucker Lactose enthielt und in welchem Mengenverhältnisse. Da reine Lactose aus Milchzucker wie aus Gummi nach obigem Verfahren bei einmaliger Oxydation immer zwischen 60 und 70 pCt. Schleimsäure liefert und da die Bestimmung schon mit 0.1 g Zucker ganz gut durchgeführt werden kann, ist diese Methode ein sehr gutes Mittel, um die Veränderungen, welche die Gummiarten bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erleiden, quantitativ zu verfolgen. Mit der Lösung dieser Aufgabe bin ich noch beschäftigt.

Aus Claësson's Gummi erhielt ich beim Kochen desselben mit der sechsfachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure eine beträchtliche Quantität Lactose, welche für $[\alpha]_D$ 81.4 bezw. 79 1⁰ ergab und bei der Oxydation 68.8 pCt. Schleimsäure lieferte. Aus der alkoholischen Lösung des rohen Zuckers krystallisirte hier wie bei der Verarbeitung anderer Gummisorten zuerst hauptsächlich Lactose, während aus den Mutterlaugen Gemische von letzterer und einer anderen Zuckerart, die keine Schleimsäure liefert und deren Drehungsvermögen grösser ist als das der Lactose, krystallisirten. Ich habe diesen zweiten Zucker bis jetzt nicht frei von Lactose erhalten. Sollte derselbe wirklich Scheibler's Arabinose sein, so könnte ich mir den merkwürdigen Umstand, dass Scheibler nur diesen Zucker, nicht aber Lactose erhalten hat, nur dadurch erklären, dass er das Gummi mit verdünnter Schwefelsäure blos auf dem Wasserbade erhitzte. Ich habe mit der Säure gekocht, weil ich bald fand, dass bei der Digestion nur sehr wenig Zucker entsteht. Es könnte sein, dass die Arabinose leichter gebildet und beim Kochen mit verdünnter Säure leichter zersetzt wird als die Lactose, dass man also durch Digestion des Gummis mit verdünnter Säure in der Hauptsache Arabinose, und durch Kochen hauptsächlich Lactose erhält. Bei einem vorläufigen Versuche habe ich aber gefunden, dass beim 10stündigem Erhitzen von 1 Theil Gummi mit 6 Theile 2procentiger Schwefelsäure im kochenden Wasserbade schon eine beträchtliche Quantität Lactose entsteht. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

München, 3. Januar 1882.

8. H. Schwanert: Vorkommen grosser Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat in einem etwa 100 Jahre alten Harn.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch die Güte des Hrn. Dr. med. Gruwe in Wadersloh in Westphalen gelangte Hr. Prof. Landois hier in Besitz einer Flasche Harn, die vor Kurzem in einem Sarge neben einem vollständig erhaltenen menschlichen Skelett gefunden worden war. Der Sarg fand