

in keimenden Pflanzen nachgewiesen worden¹⁾. Es krystallisirt, nachdem man durch Eindampfen und Fällen mit Weingeist das Eiweiss entfernt, auch den Alkohol wieder abgedunstet hat, aus den zur Syrupconsistenz eingeengten Auszügen in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche, aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt, in büschelförmig gruppirte Nadeln übergehen. Letztere geben beim Erwärmen mit Quecksilberoxydnitrat und wenig salpetriger Säure rosa Lösungen. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 50° ($\frac{1}{2}$ Stunde) und Sättigen mit Baryumcarbonat geben sie eine Masse, welche mit Eisenchlorid schön violett wird.

In den meisten, namentlich den beiden letzterwähnten Reactionen kommt endlich mit dem Tyrosin das Ratanhin überein, welches fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in siedendem Wasser ist, leicht von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen wird. Zum Unterschied vom Tyrosin kann der Umstand benutzt werden, dass Ratanhin, in kaltem Wasser suspendirt und mit wenig Salpetersäure erwärmt, anfangs rosa, dann rubinroth, blau, endlich grün mit rother Fluorescenz sich löst²⁾.

Pflanzenschleim.

§ 193. Für den Analytiker sind die sog. Gummisubstanzen und Pflanzenschleime incl. der als Pectinkörper bezeichneten Substanzen äusserst unbequem. Die Ursache hierfür ist in dem Umstande zu suchen, dass diese Körper in verschiedenen Modificationen vorkommen können, welche durch sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse etc. von einander differiren. Wenn sich die Mehrzahl dieser Schleimsubstanzen durch eine gewisse Neigung, Verbindungen mit Kalk, Kali etc. einzugehen, auszeichnen, so dass man sie wohl den schwachen organischen Säuren zugerechnet hat (Arabinsäure etc.), so machen sie uns mitunter geradeswegs den Eindruck, als seien einzelne der an ihnen in Bezug auf Löslichkeit etc. beobachteten Verschiedenheiten direct von Quantität und Qualität der mit ihnen vorkommenden Basen abhängig³⁾.

¹⁾ Vergl. Schulze u. Barbieri in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 10 p. 199 u. B. 11 p. 710.

²⁾ Dass Ratanhin nicht in Ratanhiawurzeln vorkommt, sondern durch eine Verfälschung in einige Sorten käufl. Ratanhia-Extractes gebracht wird, ist bekannt. Vergl. auch Kreitmair im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874 p. 136. Ginte hält das R. für identisch mit dem Angelin aus *Ferreira spectabilis* (Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. Jg. 1869 p. 32).

³⁾ Ein Fall, aus dem dies sehr klar hervorging, lag mir z. B. bei der Untersuchung der Paeoniasamen vor (Arch. f. Pharm. B. 14 p. 426 1879). Im Auszuge mit reinem Wasser fand sich wenig Arabinsäure. Als aber eine Portion der Samen, welche zuvor mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt waren, später mit Wasser in Berührung kam, ging viel Arabinsäure in Lösung. Sie war durch Weinsäure aus einer in Wasser unlöslichen Verbindung freigemacht.

Aber auch noch andere nur begleitende Substanzen, wie Eiweiss, Gerbsäuren etc. können einen Einfluss auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ausüben. Aus diesem Grunde, dann aber auch weil die Schleimssubstanzen meistens nur langsam diffundiren, können wir bei Anfertigung der wässrigen Pflanzenauszüge nach § 71 nicht immer dafür einstehen, dass aller als wasserlöslich vorhandene Schleim (Arabin etc.) wirklich in Solution gelangt ist. Würden wir hier an Stelle der Extraction in der Kälte eine solche mit Anwendung von Wärme treten lassen, so würde allerdings die Quantität des Schleimes grösser gefunden werden, aber es würden sich dafür auch neue Fehler einfinden, grösser und bedenklicher, wie die erstbezeichneten.

Als eine dieser Fehlerquellen kann ich die so häufig in Pflanzen vorkommenden Kohlehydrate bezeichnen, welche nah verwandt mit dem löslichen Pflanzenschleim, von ihm dadurch differiren, dass sie in kaltem Wasser nur aufquellen (Metarabinsäure etc.). Bei längerem Erwärmen mit Wasser werden sie allmähig von diesem gelöst. Auch die gelatinirenden Kohlehydrate, wie Lichenin und Algenschleim, Stärkemehl und andere Substanzen würden uns hier Fehler bereiten können.

§ 194. Aus diesem Grunde rathe ich doch auch hier bei der Extraction mit kaltem Wasser zu bleiben, zunächst in dem nach § 71 angefertigten Auszuge den Schleim, resp. das Eiweiss zu ermitteln, dann aber, nachdem man den ersten wässrigen Auszug zu dieser und den anderen Proben (Eiweiss, Säure etc.) benutzt hat, das Waschwasser, von welchem in § 71 die Rede war, bis auf Syrupconsistenz zu verdunsten und mit diesem Rückstande nochmals eine Bestimmung von Schleim und Eiweiss vorzunehmen. Bei der Art, wie wir für die Analyse unsere Auszüge machen, erhalten wir in der Regel nur einen Bruchtheil der letzteren; ein anderer Theil bleibt im Rückstande des Pflanzentheiles. Die Menge desselben ist leicht berechnet. Haben wir auf das Untersuchungsobject genau 100 CC. Wasser gebracht und dann 65 CC. der Flüssigkeit wieder abfiltrirt, so sind eben $100 - 65 = 35$ CC. im Remanens und Filter zurückgehalten. Bei erneuerter Maceration und beim Auswaschen deplaciren wir diese 35 CC. und es müsste, falls bereits bei der ersten Extraction sich vollständig ein Gleichgewicht in Bezug auf Schleim etc. hergestellt hätte, die Menge dieser hier derjenigen der früheren Bestimmung entsprechen. Wäre bei dieser zweiten Bestimmung ein Plus von Schleim und Eiweiss beobachtet, so wären die hier zuletzt gefundenen Mengen bei Berechnung des Gesamtergebnisses der Analyse in Ansatz zu bringen.

§ 195. Zur Charakteristik des in Wasser löslichen Pflanzenschleimes, Arabins, der Arabinsäure oder Gummisäure gehört ausser der Fähigkeit, sich in kaltem Wasser zu lösen und durch Weingeist aus dieser Solution schleimig gefällt zu werden,

auch seine Neigung, beim Kochen mit verdünnten Säuren Glycose zu bilden. In Bezug auf letzteres ist aber zu bemerken, dass die Arabinsäuren etc. je nach der Abstammung insofern Differenzen zeigen, als einzelne mehr rechtsdrehende, andere mehr linksdrehende, einzelne leicht krystallisirende, andere schwierig oder nicht krystallisirende Glycosen, auch wohl zunächst Dextrin (Kirchner meint neben Zellstoff) liefern. Man kann in der That mittelst dieser Eigenschaften mitunter die Pflanzenschleime bestimmter Abstammung recht gut beschreiben. Für die Arabinsäure aus Runkelrüben hat z. B. Scheibler ¹⁾ schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass bei ihrer Inversion bedeutende Mengen der leichtkrystallisirenden rechtsdrehenden Arabinose (§ 205) gebildet werden, bei der die erwähnte Eigenschaft so auffällig ist, dass man im ersten Augenblick glaubte, Mannit vor sich zu haben. Neuerdings hat Kiliani die Identität der Arabinose mit der Lactose behauptet. Auch manche Sorten des arabischen Gummis verhalten sich ähnlich wie Arabinsäure, andere wieder, welche im Uebrigen nicht von gutem Klebgummi differiren, geben linksdrehende und nicht krystallisirende Glycosen. Neben diesen ist neuerdings auch eine „Gummicose“, welche der Galactose (§ 205) verwandt zu sein scheint, durch Béchamp ²⁾ aufgefunden. Ich möchte glauben, dass man durch eingehenderes Studium dieser Verhältnisse zu einer Unterscheidung der verschiedenen in Wasser löslichen Formen des Pflanzenschleimes gelangen könnte ³⁾.

In ähnlicher Weise wird man auch durch das Studium der unter Einfluss von Salpetersäure entstehenden Oxydationsproducte, wobei namentlich darauf zu achten ist, ob und in welcher Menge dabei Schleimsäure auftritt, Momente für die Unterscheidung gewinnen können.

Auch das Verhalten der Wasserlösungen dieser Schleime gegen polarisirtes Licht bedarf noch weiteren Studiums. Das steht jedenfalls fest, dass es optisch inactive (vergl. § 146), stark und schwach linksdrehende, auch wohl rechtsdrehende Arabine etc. giebt ³⁾.

Durch Einwirkung von Salz- oder mässig verd. Schwefelsäure, desgl. durch Alkohol, welchem ca. 10 % Schwefelsäure zugesetzt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., Journ. f. pr. Chem. B. 103 p. 458 (1868) und B. 6 p. 612 (1873). Siehe auch Neubauer im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1854 p. 6 u. Graeger ib. Jg. 1872 p. 218.

²⁾ Vergl. Béchamp im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 27 p. 51 (1878).

³⁾ Im Allgemeinen kann man wohl sagen, dass der Pflanzenschleim (Arabin etc.) längere Zeit der Einwirkung verd. Säuren bedarf, um in Glycosen umgewandelt zu werden, wie Dextrin, Triticin etc. Inwieweit es möglich ist, durch quantitative Bestimmung der entstandenen Glycose ein Urtheil über die Menge vorhanden gewesenen Arabins etc. zu erlangen, das zu entscheiden bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

waren, geht die Arabinsäure in die in Wasser nur aufquellende Metarabinsäure (§ 226) über. Kochen mit sehr verdünnten nicht oxydirenden Säuren wandelt diese unter gleichzeitiger Bildung von etwas Zucker in Arabinsäure um. Letztere bildet sich ferner aus der Metarabinsäure, wenn man diese mit soviel Kalk- oder Barytwasser zusammenreibt, dass sie sich auflösen kann, sie wird dann zu einem Kalk- oder Barytsalz der Arabinsäure. Die Arabinsäure stimmt in den wesentlichen Eigenschaften mit der Metapectinsäure, sie nähert sich der Pectinsäure derart, dass man wohl vermuthen kann, letztere werde, völlig rein untersucht, mit ihr identisch sein. Ueberhaupt bin ich mit Reichardt ¹⁾ u. A. der Ansicht, dass wir in den sogenannten Pectinkörpern nur die verschiedenen Formen des Pflanzenschleimes und deren nächste Verwandten vor uns haben.

Das Aufquellen dieser Schleim- und „Pectin“-Körper mit Wasser, ihre Unlöslichkeit in Alkohol, Aether etc. können wir für den mikrochemischen Nachweis verwenden. Ueber ihr Verhalten gegen Jodwasser bemerke ich hier nur, dass sie in der Regel mit diesem Reagens gelb werden (über die Jod blauenden Verwandten des Pflanzenschleimes vergl. § 244).

Durch Anilinviolett werden die Pflanzenschleime rothgefärbt.

§ 196. Ueber das Verhalten der Arabinsäure, desgl. verschiedener Sorten arabischen Gummis und seiner wichtigeren Surrogate gegen Reagentien (§ 73) hat Masing Mittheilungen veröffentlicht ²⁾. Aus denselben geht hervor, dass keine dieser Substanzen aus 10 procentigen Lösungen durch kaltgesättigte Solutionen von Kupferacetat oder durch Lösungen von neutr. Bleiacetat (1:10), und von Eisenchlorid (spec. Gew. 1,2) präcipitirt wird, wenn diese Reagentien bei einigen Gummiarten (Gummi Feroniae elephantum und Mangle) Trübungen oder Niederschläge geben, so dürften diese von fremden Beimengungen abhängig sein. Kieselsaures Kali (1 Th. dickflüssigen Wasserglases mit 20 Th. Wasser verdünnt) trübt oder fällt die Lösungen des arabischen Gummis und seiner meisten Surrogate, und die Niederschläge lösen sich ganz oder z. Th. in einem Ueberschuss des Reagens wieder auf. Arabinsäure giebt mit demselben keine oder nur sehr geringe Trübung. Keinen Niederschlag bewirkt das Kaliumsilicat in dem nur theilweise in Wasser löslichen Gummi von Cactus-, Cedrela-, Rhizophora-Arten, ferner in den Lösungen des Gummis von Acacia Catechu, leucophloea, von Albizza-, Azedirachta-, Odina-, Conocarpus-Arten. Zinnsaures Kali (Lösung mit 2 %) wirkt meistens dem kieselsauren ähnlich, fällt aber auch die Arabinsäure so, dass der Niederschlag sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Neutrales Aluminiumsulfat in 10 procentiger Lösung giebt in der Regel einen Nieder-

¹⁾ Arch. f. Pharm. B. 10 p. 116 (1877).

²⁾ Arch. f. Pharm. B. 15 p. 216 (1879) u. B. 17 p. 34 (1880).

schlag, der in vielen Fällen auf Zusatz von Kalilauge von 1,13 spec. Gew. wieder gelöst wird. Basisches Bleiacetat fällt; meistens wird der Niederschlag aber durch einen Ueberschuss ganz oder z. Th. wieder gelöst.

§ 197. In dem Verhalten des bas. Bleiacetats zu den in Wasser löslichen Schleimsstoffen haben wir ein Mittel, um diese fortzuschaffen für den Fall, dass in Pflanzenauszügen optische oder chemische Versuche zum Nachweis von Glycosen, Saccharosen, dextrinartigen Substanzen, Triticin etc. vorzunehmen sind (conf. §§ 76 und 83); man beachte dabei aber, dass kein grosser Ueberschuss des Reagens angewendet werden darf. Thut man dies, so kann, wie ich glaube, auf dem bezeichneten Wege eine vollständigere Trennung z. B. von Arabin und Dextrin erreicht werden, wie mit der in §§ 75 und 76 empfohlenen Alkoholfällung. Dass übrigens bei dieser der Aethylalkohol auch durch Holzgeist ersetzt werden kann, habe ich bereits im Jahre 1866 gezeigt.¹⁾

Dextrin, Triticin, Sinistrin, Levulin.

§ 198. Die in der Ueberschrift genannten Kohlehydrate werden sämmtlich unter Einfluss verd. Säuren leicht in Glycosen, über welche schon in § 76 gesprochen worden ist, umgewandelt. Dass Dextrin Traubenzucker, die übrigen Levulose liefern, dient zur Unterscheidung des ersteren vom Triticin, Sinistrin und Levulin, die auch durch das schon früher angegebene Verhalten gegen Barythydrat charakterisirt sind. (Siehe auch § 77.) Levulin²⁾ ist weiter vom Triticin und Sinistrin³⁾ durch seine optische Indifferenz verschieden, während die beiden letzteren durch die Grösse der Ablenkung von einander differiren. Auch darin, dass das Levulin und Sinistrin erst nach sehr langem Kochen Fehling'sche Lösung reducirt (Levulin erst nach 1½ stündigem Erhitzen), während Triticin in der Wärme schnell die Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt, haben wir ein Unterscheidungsmittel derselben. Endlich ist noch auf die ungleiche Neigung dieser drei Kohlehydrate aufmerksam zu machen, mit welcher sie beim Erhitzen ihrer Lösungen mit reinem Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zu Glycose werden. Triticin erfährt hier in kürzester Zeit eine theilweise Umwandlung zu Fruchtzucker. Durch Hefe wird von den drei letzterwähnten Kohlehydraten am schnellsten das

¹⁾ Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 4 p. 152 Anm. (1866).

²⁾ Vergl. Weyher v. Reidemeister, „Ein Beitrag z. Kenntniss des Levulins, Triticins, Sinistrins.“ Diss. Dorpat 1880.

³⁾ Ueber Mykodextrin und Mykinulin siehe Ludwig u. Busse im Arch. f. Pharm. B. 189 p. 24 (1869).