

Ueber die Fällbarkeit colloider Kohlenhydrate durch Salze.

Von

Dr. Julius Pohl,

Assistenten am pharmakologischen Institut d. deutschen Universität zu Prag.

(Der Redaction zugegangen am 3. August 1889.)

Die neueren Untersuchungen über Pflanzenschleime sind zumeist auf Sicherstellung der Zersetzungsproducte derselben gerichtet. Diesem Bestreben gegenüber tritt das Studium der einzelnen Schleimstoffe selbst und ihrer Eigenschaften auffällig in den Hintergrund. Nun ist dieses Studium in der That wegen der geringen Differenzen in den Eigenschaften der Schleime schwierig und wegen Mangels der Krystallisirbarkeit undankbar. Allein gerade deswegen ist eine auf dieses Ziel gerichtete Arbeit vielleicht nicht ganz ohne Verdienst. Denn die physikalischen Eigenschaften der hier in Frage stehenden chemischen Körper sind für das Verständniss ihrer physiologischen Rolle zum mindesten ebenso wichtig, als ihre Beziehungen zu einfacheren oder verwandten Stoffen. So stehen einander zum Beispiel Cellulose und Stärke durch ihre Ueberführbarkeit in Dextrose nahe. Ihre Bedeutung für das Pflanzenleben ist jedoch durch diese chemische Charakteristik gewiss nicht erschöpft. In der Unlöslichkeit und geringen Quellbarkeit ist die besondere Eignung der Cellulose, als Zellmembran und Stützsubstanz zu dienen, begründet. Sie könnte in dieser Beziehung durch Stärke und Traubenzucker nicht ersetzt werden, ebensowenig als sie umgekehrt im Stande wäre, die wichtige Rolle dieser Substanzen in dem Stoffwechsel der Pflanze zu übernehmen.

da es ihr an den hierzu nöthigen physikalischen Eigenschaften gebricht.

Auch die Pflanzenschleime und Pectinstoffe haben besondere physiologische Aufgaben, die wesentlich in ihren eigenartigen physikalischen Eigenschaften, namentlich ihrer beschränkten Löslichkeit und Quellbarkeit, begründet sind. Es schien mir nothwendig, über diese Eigenschaften Näheres zu erfahren und neue Anhaltspunkte zur Charakterisirung der als «Schleime» bezeichneten Stoffe zu gewinnen, was ebensowohl chemisch wie auch pharmakognostisch wichtig ist.

Darstellung der Pflanzenschleime. Seit C. Schmidt's Arbeit «Ueber Pflanzenschleim und Bassorin»¹⁾ aus dem Jahre 1844 besteht die zumeist angewandte Methode der Darstellung der Pflanzenschleime darin, dieselben aus ihren wässerigen Lösungen mit Alkohol und Säure zu fällen. Bedenkt man, dass bei dieser Darstellungsweise aus den Schleimlösungen, falls sie aus mehreren Kohlenhydraten bestehen, Gemenge niedergeschlagen werden, die beim Verweilen in saurer Lösung nachträglich eintretenden Veränderungen unterliegen können, so muss ein neuer Weg zur Fällung und Trennung der Pflanzenschleime wünschenswerth erscheinen. Im Folgenden sei ein Versuch in dieser Richtung mitgetheilt.

Die bedeutende Förderung unserer Kenntnisse über die Eiweissstoffe, die sich an die Verwendung von Salzlösungen zur Abscheidung und Trennung derselben knüpft (Denis, Hoppe-Seyler, Heynsius, Hammarsten, Hofmeister und Kühne), liess es als fruchtbringend erscheinen, die Salzfallungsmethode auf ihre Verwendbarkeit für colloide Pflanzenstoffe zu prüfen. Bei der Ausfällung der Schleimstoffe mit Neutralsalzlösungen konnten vielleicht die oben erwähnten Uebelstände vermieden werden. Es war zu erwarten, dass einerseits durch stufenweise Steigerung der Salzconcentration die einzelnen Bestandtheile eines Kohlenhydratgemenges getrennt zur Abscheidung gebracht werden könnten, dass anderer-

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 51 (1844).

seits durch stetes Einhalten neutraler Reaction die Möglichkeit von Spaltungen in den Fällungsproducten zu vermeiden sei. Die mitzutheilenden Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser Vermuthung.

Die betreffenden Drogen wurden direct oder fein gepulvert mit der nothwendigen Wassermenge extrahirt, die Lösungen colirt und filtrirt, sodann, wenn das Volumen derselben zu gross und eine Zersetzung der Stoffe durch Erwärmen, nach einem Vorversuch zu schliessen, nicht gegeben war, eingedampft und dann der Untersuchung mit den verschiedenen Salzen unterworfen.

Einige pflanzliche Producte, die nicht zu den Schleimstoffen gehören, wie z. B. Stärke, Dextrin, Pectin, habe ich in das Bereich der Untersuchung gezogen, da auch bei diesen Substanzen nach ihrem sonstigen physikalischen Verhalten für die Salzfällung günstige Bedingungen vermuthet werden konnten.

Setzt man zu der so bereiteten Lösung eines geeigneten Saccharocolloids, z. B. zu einer Lösung löslicher Stärke oder Salepschleimes concentrirte Lösungen bestimmter Salze, oder trägt man letztere pulverförmig ein, so entstehen dichte, bald faserige, bald flockige, bald rein gallertige Niederschläge. Diese Niederschläge sind eben die Saccharocolloide selbst. Durch Filtration oder Decantation von der übrigen Flüssigkeit getrennt, lassen sie sich in Wasser lösen, welches wieder den Charakter der ursprünglichen Lösung annimmt, also z. B. beim Salep wieder schleimig, zähflüssig wird. Durch Wiederholung der Salzfällung kann man den betreffenden Körper von anhaftenden Beimengungen befreien und schliesslich durch Diffusion in Pergamentschläuchen salzfrei in Lösung erhalten. Einige der untersuchten Stoffe fallen mit Neutralsalzen gar nicht, andere nur mit einem einzigen Salz, andere wieder mit einer Reihe derselben. Die Salze (Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Ammonphosphat, Kaliumacetat) wurden gepulvert bis zur Sättigung der Lösungen eingetragen. Die Fällungen wurden, mit Ausnahme der mit Natriumsulfat, das in gelinder Wärme zur Verwendung kam, nur bei Zimmertemperatur vorgenommen. Nach dem Ergebnisse zahlreicher Einzelversuche lassen sich die untersuchten Saccharocolloide in nachstehender Weise ordnen:

Gruppe A. Durch Sättigen mit Neutralsalzen überhaupt nicht fällbar:

Gummi arabicum,
Arabinsaures Natron.

Gruppe B. Durch Sättigen mit Ammonsulfat fällbar:

Traganthschleim,
Altheaschleim,
Leinsamenschleim,
Cydoniaschleim.

Gruppe C. Durch Sättigen mit Ammonsulfat, Ammonphosphat und Kaliumacetat fällbar:

Carragheenschleim.

Gruppe D. Durch Sättigen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat fällbar:

lösliche Stärke,
Lichenstärke,
Dextrin,
Salepschleim,
Pectin.

Es lassen sich also die Saccharocolloide ungezwungen nach ihrem Verhalten zu den Neutralsalzen in scharf charakterisirte Gruppen bringen. Zur Erkennung derselben und Scheidung von einander sind hiermit bleibende, für alle Concentrationen geltende, direct nachweisbare Merkmale gewonnen. Auffallen muss es, dass Stoffe, die nach ihrem sonstigen Verhalten als nahe verwandt angesehen werden, sich in ihrem Salzverhalten scharf unterscheiden, wie z. B. arabisches Gummi und Traganthschleim, die doch als Abkömmlinge der Arabinose und durch ihre Fähigkeit, reichliche Mengen Furfurol zu bilden, zu einander gehören.

Mit den angeführten Stoffen ist die Reihe der Schleime nicht erschöpft. Es bleibt der Zukunft vorbehalten, die hier nicht untersuchten Substanzen auf ihre Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Gruppe zu prüfen.

Nun einige Bemerkungen zu den einzelnen untersuchten Körpern.

Arabin. Die Unmöglichkeit, das Gummi mit Salzen zu fällen, bietet fortan ein bequemes Mittel, dasselbe gemeinsam mit den Glycosen — denn keine derselben fällt, wie mich specielle Versuchsreihen lehrten, mit irgend einem der untersuchten Neutralsalze — von der Traganth- und Stärkegruppe (C und D) zu trennen.

Da Barreswill¹⁾ behauptet, dass Gummi arabicum mit Natriumsulfat fällt, so habe ich folgenden Versuch gemacht.

Eine concentrirte Gummilösung wird mit Natriumsulfat in der Wärme gesättigt, filtrirt. Am Filter bleiben nur einige Salzkristalle. Das Filtrat wird durch 5 Tage gegen Leitungswasser, dann durch einige Tage gegen destillirtes Wasser diffundiren gelassen, bis es schwefelsäurefrei ist. Die dem Pergamentschlauch entnommene Lösung gibt dann folgende Reactionen:

Essigsäures Blei:	kein Niederschlag,
Basisch essigsäures Blei:	dicker gallertiger Niederschlag,
Alkohol + Salzsäure:	dichter Niederschlag,
Mit $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$:	direct erwärmt, keine Reduction,
Nach Kochen mit verd. H_2SO_4 :	intensive Reduction des Cu-Oyds.

Das Arabin ist also gewiss durch Natriumsulfat nicht fällbar; ein gleicher mit Ammonsulfat durchgeführter Versuch ergab dasselbe Resultat. Auch das Gummi der Gummiharze, z. B. von Galbanum, ist nicht durch Salze fällbar.

Althea-, Leinsamen-, Traganth- und Cydoniaschleim. Die Niederschläge, die man in Lösungen von Altheaschleim mit schwefelsaurem Ammon erhält, sind äusserst gering, etwas stärker die von Leinsamenschleim, äusserst stark dagegen die von Traganth- und Quittenschleim. Die Salzconcentration muss bei Traganthlösungen absolute Sättigung sein. Während es für kleinere Mengen leicht gelingt, durch Schütteln mit dem gepulverten Salz in der Kälte die nöthige Concentration und damit einen abfiltrirbaren Niederschlag zu erzielen, ist es bei grösseren Quantitäten von Vorthail, die Ausfällung in der Wärme vorzunehmen, ebenso die Filtration am Wärintrichter vor sich gehen zu lassen.

¹⁾ s. Gmelin-Kraut, Handbuch; Bd. VII, S. 646.

Ueber die Zusammensetzung des Traganthgummis ist seit Schmidt's Arbeit zumeist die Anschauung verbreitet, dasselbe sei ein Gemenge von Arabin und Bassorin, von denen das erstere in Wasser leicht löslich, das letztere nur quellbar, unfiltrirbar sei. Allein man kann sich leicht überzeugen, dass, wenn man nur Traganth in fein gepulvertem Zustand mit den nöthigen grossen Wassermengen übergiesst, fast Alles in Lösung geht, was auch schon von Berzelius¹⁾ angegeben wird. Die colirte und filtrirte Lösung deckt sich schon in ihren äusseren Eigenschaften nicht mit einer Gummilösung: sie ist dickflüssig, schwer beweglich. Ausserdem fällt sie mit Ammonsulfat. Man könnte nun, auf Grund der älteren Angaben, vermuthen, dass neben Traganthschleim noch Arabin in Lösung sei.

Um hierüber klar zu werden, wurde eine Traganthlösung in der Wärme mit Ammonsulfat gesättigt, der entstandene flockige weisse Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat diffundirt, bis es schwefelsäurefrei war, und dann den folgenden Reactionen unterworfen.

Basisch essigsäures Blei, Salzsäure und Alkohol geben keinen Niederschlag, die Trommer'sche Probe nach Zerkochen mit verdünnter Schwefelsäure fällt negativ aus; ebenso die Udránszky'sche α -Naphtholreaction.

Es findet sich also neben dem mit Ammonsulfat fällbaren Kohlenhydrat kein zweites (etwa Arabin) in Lösung. Der Traganth enthält ein Kohlenhydrat sui generis, das sich vom Arabin, abgesehen von seiner geringeren Löslichkeit, durch seine Fällbarkeit mit Ammonsulfat deutlich unterscheidet. Mit Schwefelsäure zerkocht gibt es beträchtliche Mengen Furfurol, die sich gut als Furfuramid wägen lassen.

Auch bezüglich des Cydoniaschleimes komme ich zu Folgerungen, welche von den bisherigen Anschauungen abweichen. Tollens hat in seiner Arbeit «Ueber den Pflanzenschleim»²⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass im Quittenschleim

¹⁾ Citirt nach Gmelin-Kraut's Handbuch, Bd. XVII, S. 652; ähnlich Flückiger, Pharmakognosie, 1867, S. 12.

²⁾ Kirchner u. Tollens, Annalen der Chemie, Bd. 175, S. 205.

eine chemische, esterartige Verbindung von Gummi und Cellulose vorliege. Als Hauptstützpunkte für diese Ansicht führt er an, dass im Cydoniaschleim direct mit Jod und Schwefelsäure keine Cellulose nachweisbar sei, wohl aber nach dem Zerkochen mit Schwefelsäure. Dazu komme noch die Constanz des Verhältnisses zwischen Gummi und Cellulose, sowie die Resultate der Elementaranalyse des Schleimes, die auf eine wasserärmere Verbindung hindeuten, als der Summe von Gummi und Cellulose entspricht. Dem gegenüber habe ich wiederholt gefunden, dass der Quittenschleim, unter peinlichem Befolgen der von Kirchner und Tollens gemachten Angaben bereitet, immer von vorneherein deutliche Cellulose-reaction gibt. Ich vermag diesen Widerspruch gegen Tollens' Angabe nicht aufzuklären. In Rücksicht der directen Nachweisbarkeit der Cellulose muss es ungezwungener erscheinen, den Quittenschleim als ein Gemenge von Cellulose oder einem celluloseähnlichen Körper und einem zweiten Kohlenhydrat anzusehen. Dass sich der celluloseähnliche Körper in einer Art natürlicher Lösung zu finden scheint, dürfte seinen Grund darin haben, dass derselbe in den schleimig gewordenen Zellwänden in feinsten Vertheilung und in gequollenem Zustande vorhanden ist, so dass er sich beim Herstellen der Schleimlösung nicht ohne Weiteres von dem anderen Bestandtheil scheidet. Säuren dürften durch Schrumpfung dieser nur gequollenen, celluloseähnlichen Beimengung, ähnlich wie bei den Eiweisskörpern, eine Trennung von dem anderen Bestandtheil ermöglichen. Dem entsprechend hat bereits A. B. Frank¹⁾ auf die Fällbarkeit des Quittenschleims mit Säure allein (in der Kälte) aufmerksam gemacht und an dem entstandenen gallertigen Niederschlag deutliche Cellulosereaction nachgewiesen.

Die Methode der Salzfällung bietet nun die Möglichkeit, den neben Cellulose vorhandenen Bestandtheil, der bisher schlechtweg als Gummi bezeichnet wurde, näher kennen zu lernen.

¹⁾ Pringsheim, Jahrb. f. wiss. Bot., V. Bd., S. 161; siehe auch Sacchse, Chemie der Kohlehydrate, S. 164 u. 166.

Kocht man reinen Quittenschleim nach Tollens 5 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure von $1\frac{1}{4}\%$ und filtrirt die ausgeschiedene Cellulose ab, so enthält das Filtrat nur Spuren eines reducirenden Körpers (Arabinose?), dagegen noch «Gummi». Neutralisirt man die Lösung, dampft vorsichtig auf ein kleines Volumen ein, so wird sie dickflüssig, gibt mit Ammonsulfat gesättigt einen dichten Niederschlag (ebenso beim Versetzen mit Alkohol), nicht aber mit Natrium- und Magnesiumsulfat. Es ist dies ein Verhalten, wie es für die Traganthgruppe charakteristisch gefunden wurde.

Man könnte zweifelhaft sein, ob der durch Behandeln mit Säuren erhaltene schleimartige Körper nicht verschieden ist von dem vor Säurebehandlung im Quittenschleim enthaltenen «Gummi». Dem widerspricht jedoch das gleichartige Verhalten gegen Ammonsulfat vor und nach Säurebehandlung. Es gelingt ausserdem auch die Cellulose ohne Säure zur Abscheidung zu bringen. Versetzt man natürliche Quittenschleimlösung mit dem doppelten Volumen gesättigter Ammonsulfatlösung, zerschüttelt dann gründlichst mit dem Eierschläger, lässt 24 Stunden stehen, colirt und filtrirt, so enthält das Filtrat nur den traganthschleimähnlichen Körper. Neben dem Verhalten zu Ammonsulfat gleicht derselbe dem Traganthschleim auch dadurch, dass er bereits mit Bleizucker einen dichten Niederschlag gibt — bekanntlich ein unterscheidendes Merkmal zwischen Traganthlösungen und Arabinlösungen —, sowie dadurch, dass er beim Zerkochen mit Schwefelsäure Arabinose liefert. Die Phenylhydrazinverbindung der erhaltenen Glycose war braungelb, in Wasser leicht löslich, hatte einen Schmelzpunkt von $157-158^{\circ}$, also die für das Phenylarabinosazon verlangten Merkmale¹⁾.

Ich fasse daher den Cydoniaschleim als ein Gemenge eines der Cellulose nahestehenden Körpers mit einem Kohlenhydrat auf, das dem Traganthschleim sehr nahe steht, oder mit ihm geradezu identisch ist.

¹⁾ Scheibler, Chem. Ber., 17. Bd., S. 1732.

Carrageenschleim. Die Carrageenschleimlösung unterscheidet sich von den übrigen Saccharocolloiden durch ihre Fällbarkeit mit gesättigter Kaliumacetatlösung. Die Art des Ausfallens ist übrigens eine eigenthümliche. Versetzt man eine Carrageenschleimlösung tropfenweise mit gesättigter Ammonsulfat- oder Kaliacetatlösung, so umgibt sich jeder Tropfen mit einer Schleimhülle und fällt glasig durchscheinend zu Boden. Die Lösung wird bald gallertig und erst beim Schütteln nimmt der ausgefällte Schleim faserige Structur an. Auch Chlorcalcium und Kalinatrontartrat fallen in gesättigten Lösungen Carrageenschleim.

Pectin. Das von mir untersuchte Pectin, dessen Salzverhalten oben verzeichnet ist, war nach der alten Braconot'schen Vorschrift aus Aepfeln gewonnen. Vielleicht gibt die nachgewiesene Fällbarkeit mit Salzen einen Anhaltspunkt zur Isolirung und Reindarstellung der verschiedenen Pectinstoffe und die Möglichkeit, die schwer verständlichen und einander vielfach widersprechenden Angaben über das Pectin und seine Spaltungsproducte aufzuklären.

Die Frage, worauf eigentlich die Salzfällung der Saccharocolloide beruht, erheischt eigene Erörterung. Die mit den Salzen erzielbare Fällung unterscheidet sich von den bekannten Fällungen mit Schwermetallen dadurch, dass sie erst bei bestimmter Concentration einsetzt und die Fällungsproducte wieder in Wasser löslich sind. Es ist dieser Niederschlag wahrscheinlich keine chemische Verbindung wie jene und man muss zur Erklärung seiner Entstehung auf eine physikalische Eigenschaft der auf einander einwirkenden Stoffe zurückkommen. Das ist ihr Wasserattractionsvermögen. Indem ich auf die ausführlichen Darstellungen über die Fällung colloider Stoffe durch Salze in den Arbeiten von Hofmeister¹⁾ und Nasse²⁾ verweise, möchte ich unter Anlehnung an die dort niedergelegten Thatsachen folgende Anschauung äussern.

¹⁾ Archiv für exper. Path. u. Pharmakologie, Bd. XXV, S. 1.

²⁾ Pflüger's Archiv, Bd. XLI, S. 504.

Das Wasserattractionsvermögen der colloiden Stoffe muss schon im Hinblick auf ihr hohes Moleculargewicht, für die gleiche Gewichtsmenge Substanz, ein viel kleineres sein als das der anorganischen Salze. Das Hinzufügen von Salzen ist daher im Stande, den colloiden Stoffen das Lösungsmittel zu entziehen und dadurch ihr Ausfällen zu bedingen. Aus der Verschiedenheit der Wasserattraction der einzelnen Saccharocolloide wie auch ihrer verschiedenen Löslichkeit resultiren die in obiger Gruppierung zum Ausdruck gelangten Verschiedenheiten. Ist die Wasserattraction eine von der Moleculargrösse abhängige Function, so müssen die Salzconcentrationen, die zur Einleitung der Fällung nothwendig sind, *ceteris paribus*, ein Mass abgeben für die Grösse der Molecüle. Von diesem Gesichtspunkt schien es nicht ohne Interesse, die Fällungsgrenzen einiger Saccharocolloide zu bestimmen, und kann ich hierüber folgende Zahlenangaben machen:

Traganth fällt bei absoluter Sättigung mit Ammonsulfat, d. i. bei einem Gehalt von 53,5 gr. Salz in 100 cbcm.,

Salepschleim beginnt auszufallen bei einem Gehalt von 40,4 gr. Salz in 100 cbcm.,

Lösliche Stärke beginnt auszufallen bei einem Gehalt von 24,1 gr. Salz in 100 cbcm.

Aus den angeführten Zahlen würde sich, angenommen, dass diese Stoffe in Wasser gleich gut löslich, was thatsächlich nicht zutrifft, ergeben, dass die Stoffe sich mit absteigendem Moleculargewicht in folgende Reihe gliedern lassen: lösliche Stärke, Salepschleim, Traganth, Arabin.

Die angeführten Zahlen gelten nur für jene geringen Concentrationen der Lösungen, die man überhaupt bei Pflanzenschleimen für gewöhnlich erzielt. Vielleicht würden bei höheren Concentrationen die Fällungsgrenzen etwas andere sein, wenigstens ist nach Analogie mit den Eiweisskörpern Aehnliches möglich.

Fractionirte Fällung des Salepschleimes. Es wurde oben die Bemerkung gemacht, dass man durch Steigerung der Salzconcentration aus einem Kohlenhydratgemenge die einzelnen Bestandtheile getrennt zur Ausfällung bringen

könnte. Am Salepschleim lässt sich dies thatsächlich durchführen.

Ich habe diese Untersuchung durchgeführt im Hinblick auf die Bedeutung, die dieses Verfahren für die nähere Kenntniss und Werthbestimmung schleimführender Drogen besitzen dürfte.

Versetzt man eine Salepschleimlösung mit einem bestimmten Volumen gesättigter Magnesiumsulfatlösung, so tritt ein Niederschlag ein (Fraction α). Filtrirt man vom Niederschlag ab und setzt eine gewisse Menge Salzlösung zum Filtrat, so bleibt es klar, überschreitet man die Grenze, so tritt eine neuerliche Fällung ein (Fraction β).

Die Grenzen werden in der Art ermittelt, dass man in einer Reihe von Proben gleiche Volumina Schleimlösung mit Wasser und steigenden Mengen Salzlösung versetzt, in dem Masse, als man die Salzmenge steigert, die Wassermenge verringert, die entstandenen Niederschläge abfiltrirt, dann zu dem Filtrat neuerlich Salzlösung oder gepulvertes Salz hinzufügt, um etwa noch nicht Ausgeschiedenes zur Fällung zu bringen.

1. Salepschleimlösung, nach Tollens dargestellt, bei 100° getrocknet 0,728% feste Bestandtheile enthaltend.

Schleim- lösung	Wasser	Gesättigte SO ₄ Mg- Lösung	Verhalten der Lösung auf Zusatz von SO ₄ Mg.	Verhalten der Mischung resp. des Filtrates	
				auf Zusatz von 2 cbcm. SO ₄ Mg-Lösung.	beim Sättigen mit gepulverter SO ₄ Mg.
cbcm.	cbcm.	cbcm.			
1,0	5,0	4,0	klar	klar	—
1,0	4,5	4,5	klar	klar	—
1,0	4,0	5,0	klar	trüb	flockiger Niederschlag
1,0	3,5	5,5	trüb	flockig	do.
1,0	3,0	6,0	trüb	klar	flockig
1,0	2,5	6,5	trüb	klar	schwach trüb
1,0	2,0	7,0	Flocken	klar	klar

Bei einem Zusatz von 6 Volumen Salzlösung zu 4 Volumen der verdünnten Schleimlösung ist die Fällungsgrenze erreicht.

2. Salepschleim, durch Lösung in Wasser ohne vorherige Alkoholbehandlung erhalten. Andere Salepsorte als bei 1.

Schleim- lösung	Wasser	Gesättigte SO ₄ Mg- Lösung	Verhalten der Lösung auf Zusatz von SO ₄ Mg.	Verhalten der Mischung resp. des Filtrates	
				auf Zusatz von 2 cbem. SO ₄ Mg-Lösung.	beim Sättigen mit gepulverter SO ₄ Mg.
cbem.	c cm.	cbem.			
2,0	3,5	4,5	klar	trüb	Flocken
2,0	3,0	5,0	trüb	trüb	do.
2,0	2,5	5,5	Flocken	Spur trüb	do.
2,0	2,0	6,0	do.	klar	do.
2,0	1,5	6,5	do.	do.	do.
2,0	1,0	7,0	do.	do.	klar

Auch hier wird bei dem Zusatz von 6 cbem. Salzlösung ein Zustand erreicht, wo Zufügung von gelöstem Salz keine Trübung mehr bewirkt, während beim Aussalzen noch ein Niederschlag erfolgt. Letzterer Niederschlag (Fraction β) in Wasser gelöst, im Verhältniss von 4 : 6 mit Salz versetzt, bleibt klar; erst beim Aussalzen tritt Trübung ein. Es enthält der Salepschleim also zwei getrennt abscheidbare Körper (α - und β -Schleim).

Welcher von den beiden Körpern den Schleimcharakter der Saleplösungen bedingt, lehrte die Untersuchung einer Reihe von Handelssorten von Salepknollen¹⁾. Die Knollen wurden fein gepulvert, mit so viel Wasser übergossen, dass, wenn alles Pulver in Lösung ginge, eine 2 $\frac{1}{2}$ -procentige Lösung resultiren würde. Von den aufgestellten Proben waren nun folgende nach 12—24 Stunden schleimig, dickflüssig:

Angora (naturalis),
Anatolische (naturalis),
Constantinopel (electa),
Castambul (naturalis),
Taschkopu,
Tocat naturel.

Nur eine einzige als Salep germanica bezeichnete Art, die aus gleichmässigen kleinen kugeligen Knollen bestand, wurde nicht schleimig. Die histologische Untersuchung brachte keine Aufklärung.

¹⁾ Ich verdanke die angeführten Salepsorten dem Entgegenkommen des Prager Drogisten Herrn W. Ott.

indem sich in Bezug auf Grösse und Zahl der sog. Schleimzellen keine nennenswerthen Unterschiede ergaben. Dagegen zeigten sich bei der Fractionirung mit Salz folgende Verhältnisse:

Salep germanica (Lösung).

Lösung	Wasser	Gesättigte Magnesiumsulfatlösung	
cbcm.	cbcm.	cbcm.	
2	3	5) bleibt nach 12 Stunden klar.
2	2	6	
2	1	7	
2	0	8	

Mit $MgSO_4$ ausgesalzen: flockiger Niederschlag.

Der nicht schleimig werdenden Sorte fehlt der Körper α , den wir daher vorzugsweise als den Träger des Schleimcharakters der Saleplösungen anzusehen berechtigt sind, um so mehr als bei den übrigen vielfach geradezu steife, schwer filtrirbare Gallerten bildenden Arten derselbe reichlich, der Körper β dagegen in viel geringerer Menge, oft nur in Spuren vorhanden ist.

Die Körper α und β , die sich mit Jod und Schwefelsäure nur roth bis rothbraun färben, zeigen übrigens gegen Alkohol, basisches Bleiacetat ein gleiches Verhalten. Mit verdünnter Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen, spalten sie keine Cellulose ab. Aus der neutralisirten und eingeeengten Glycoselösung lassen sich schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindungen gewinnen, die in heissem Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber gut löslich sind.

Die Phenylhydrazinverbindung von α schmolz bei $179-180^\circ C$.

» » » » β » » $175-176^\circ C$.

Hiernach könnte der entstandene Zucker in beiden Fällen derselbe sein. Tollens¹⁾ erhielt jüngst aus Salepschleim eine Phenylhydrazinverbindung mit einem Schmelzpunkt von $185-186^\circ$ mit den gleichen Eigenschaften, wie die von mir aus den Körpern α und β dargestellten Verbindungen. Er hält dieselbe für ein Derivat der Isomannitose.

Die bisher in der Literatur verzeichneten Versuche einer Gruppierung der Pflanzenschleime gründen sich auf verschie-

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 249, S. 227.

dene Eintheilungsprincipien und haben daher zu den verschiedenartigsten Systemen geführt. Lässt man histogenetische Gründe gelten, so schliessen sich die Schleime an die Cellulose an¹⁾, und man schied sie dann weiter nach ihrem Verhalten zu Jod, Jod und Schwefelsäure, Wasser. Bauer²⁾ schlug eine Eintheilung der gallertbildenden Kohlenhydrate nach jenem Zucker vor, der aus denselben durch Hydrolyse entsteht. Tollens und Stone³⁾ legen wieder das Hauptgewicht auf die Bildung von Furfurol. Jedes dieser Eintheilungsprincipien hat sein Zweckmässiges. Bei allen Betrachtungen, welche auf den chemischen Aufbau dieser Stoffe gerichtet sind, wird man die Eintheilung nach ihren Spaltungsproducten bevorzugen müssen.

Wo es aber auf die Charakterisirung der Rohstoffe und auf die physikalischen Eigenschaften der Schleimarten ankommt, da dürfte die von mir im Vorstehenden versuchte Anordnung derselben nach ihrem Verhalten gegen Salze insofern Vortheile bieten, als sie unmittelbar an die augenfälligsten Eigenschaften derselben, die Quellungsfähigkeit und colloide Natur, anknüpft.

¹⁾ Sacchse, Chemie u. Physiol. d. Kohlenhydrate, S. 161.

²⁾ Bauer, Journal f. praktische Chemie, Bd. 30, S. 367.

³⁾ Annalen d. Chemie, Bd. 249, S. 227.