

Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes;

von

Th. Thomsen.

Man hat schon lange gewusst, dass das Holz der Bäume, selbst wenn es mit neutralen Lösungsmitteln ausgezogen worden ist, der Zusammensetzung nach wesentlich von der Cellulose abweicht, wie diese in der Baumwolle, dem Holzlundermark u. dgl. vorkommt. Denn schon im Jahre 1839 gab Payen¹⁾ an, dieser Stoff enthalte 44 Proc. Kohlenstoff, das Holz aber 54 Proc., ferner, dass die Holzsubstanz ausser der Cellulose eine incrustirende Substanz enthalte, welche sich mit Salpetersäure ausziehen lasse. Ob nun gleich der Kohlenstoffgehalt des Holzes vielen Analysen zufolge nur äusserst selten die angegebene Grösse erreicht, so ist es doch keinem Zweifel unterworfen, dass diese incrustirende Substanz verhältnissmässig reich an Kohlenstoff sein muss. Ueber ihre Natur giebt es aber sehr verschiedene Angaben, indem Einige sie als ein Gemenge mehrerer Körper betrachten (Payen unterscheidet dieser 4, welche sich in verschiedener Weise gegen die Lösungsmittel verhalten), während Andere die incrustirende Substanz als einen reinen Stoff betrachten und ihr eine chemische Formel geben, so wie noch im Jahre 1857 Schulze²⁾, und J. Erdmann³⁾ spricht im Jahre 1867 dieselbe Ansicht aus, ja drückt sogar mit einer Formel die Zusammensetzung des mit verdünnter Essigsäure und neutralen Lösungsmitteln gereinigten Holzes des „Pinus abies“, welches er „Glykolineose“ nennt, aus.

Dass es so verschiedene Ansichten über die Natur der incrustirenden Substanz giebt, ist wohl zum Theil dadurch verursacht, dass man zur Untersuchung so kräftig wirkende chemische Mittel verwendet hat, dass die Bestandtheile des

¹⁾ Compt. rend. 8, 51.

²⁾ Chem. Centr. 1857.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. 5, 223.

Holzes dadurch in verschiedener Weise verändert worden sind. Ich glaube aber hinzufügen zu können, dass man überhaupt zu allgemeine Schlüsse gezogen hat, indem der grosse Unterschied, welchen die verschiedenen Holzarten auch in chemischer Beziehung zeigen, nicht hinreichend beachtet worden ist. Als ich vor einigen Jahren mit Birkenholz experimentirte, überraschte mich die grosse Menge, welche sich in kalter verdünnter Natronlauge löst und aus der Lösung wieder ausfällt, wenn diese mit einer verdünnten Säure übersättigt oder mit Alkohol vermischt wird, und ich fühlte mich dadurch aufgefordert, dieses Verhältniss näher zu untersuchen. Weil das Tannenholz sich ganz anders verhielt, indem es fast gar nicht von der Natronlauge angegriffen wird, glaubte ich eine dem Birkenholze eigenthümliche Substanz gefunden zu haben und arbeitete daher anfangs hauptsächlich mit dieser Holzart; erst später wurde es mir klar, dass ich hier gleich Repräsentanten zweier Gruppen von Holzarten getroffen hatte, welche nicht nur in botanischer, sondern auch in chemischer Beziehung wesentlich verschieden sind. Dieses Verhältniss ist, so weit mir bekannt, früher noch nicht mit Bestimmtheit hervorgehoben worden, und ich glaube, dass diesem Umstande ein wesentlicher Antheil an der Verschiedenheit der Angaben über die Zusammensetzung des Holzes zuzuschreiben ist. Wie oben bemerkt, ist es aber wahrscheinlich, dass auch die verschiedene Anwendung kräftig wirkender Agentien hier einen Einfluss ausgeübt hat. Ich habe deshalb bei den unten beschriebenen Versuchen das Holz immer bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und, so weit möglich, ohne Anwendung von Säuren. Vielleicht wird die Untersuchung des Holzes sich in dieser Weise nicht beenden lassen; aber es wird aus den unten angeführten Versuchen hervorgehen, dass sich die Scheidung wenigstens theilweise auf diesem Wege bewerkstelligen lässt; eine Elementaranalyse der Extracte und Reste wird dann weitere Andeutungen liefern können. Es ist mir u. A. durch diese Behandlungsweise gelungen, durch verdünnte Natronlauge aus dem Holze der verschiedenen Laubbäume wechselnde, immer aber sehr bedeutende Mengen (8—26 Proc.) einer mit

der Cellulose isomeren Substanz auszuziehen; diese Verbindung, welche sich in ihren Eigenschaften am nächsten den unlöslichen Gummiarten anschliesst, werde ich vorläufig als „Holzgummi“ bezeichnen, ob es sich gleich in mehreren Beziehungen von der gewöhnlichen Gummisäure unterscheidet. Die Isomerie mit der Cellulose ermöglicht, dass die Menge des Holzgummi bei constanter Zusammensetzung der Holzmasse bedeutend variiren kann, und es lassen sich in der That trotz der ziemlich übereinstimmenden Resultate, welche die Elementaranalyse der verschiedenen Holzarten giebt, wesentliche chemische Unterschiede constatiren, welche vielleicht einen Beitrag zur Erklärung gewisser physikalischer Unterschiede liefern können.

In der nicht sehr reichhaltigen chemischen Literatur, welche die Zusammensetzung des Holzes bespricht, habe ich nur eine Arbeit gefunden, die mit der von mir gewählten Untersuchungsmethode einigermaassen übereinstimmt und auch im Wesentlichen dasselbe Resultat gegeben hat, die aber merkwürdiger Weise fast gar nicht berücksichtigt worden ist. Es ist dies eine Untersuchung von Poumarède und Figuier¹⁾ über die Cellulose und eine diese im Holzkörper begleitende „Pektinsubstanz“²⁾, im Jahre 1847 veröffentlicht. Geraspelttes Holz von Pappel und Buche wurde mit kaltem und siedendem Wasser gewaschen und darauf 24 Stunden lang mit Seifensiederlauge in Berührung gelassen. Die alkalische Flüssigkeit wurde verdünnt, sorgfältig vom Bodensatze abgegossen und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Durch den Einfluss des gebildeten Chlornatriums setzte sich die gallertartige Substanz leicht ab. Nach gehörigem Waschen mit destillirtem Wasser wurde sie in schwacher Natronlösung aufgelöst. Die filtrirte Flüssigkeit wurde von Neuem durch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether

¹⁾ Journ. Pharm. **12**, 81. — Dies. Journ. **42**, 25. — Ann. Chem. Pharm. **64**, 387.

²⁾ Nach Fremy werden aus dem Holze durch verdünnte Kalilauge Tannin, Albumin- und Pektinstoffe ausgezogen. (Compt. rend. **48**, 864.)

ausgezogen und darauf getrocknet. Zuletzt wurde er abermals in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst, mit Essigsäure und Alkohol gefällt und nochmals mit Alkohol und Aether ausgezogen. Die so dargestellte Substanz enthielt keinen Stickstoff, und die Analyse zeigte die Zusammensetzung der Cellulose. In warmem Wasser zertheilte sie sich nach einiger Zeit und bildete eine schleimige Flüssigkeit; durch Jod wurde sie nicht gefärbt. Kali und Natron löste sie leicht auf; aus dieser Lösung wurde sie durch Säuren gallertartig niedergeschlagen. „Um alle ihre Eigenschaften kurz zusammenzufassen, braucht man nur zu sagen, dass sie alle Eigenschaften des Pektins oder der pektischen Säure besitzt.“

Diese „Pektinsubstanz“ ist derselbe Körper, den ich in der vorliegenden Arbeit näher untersucht habe, und die Isomerie mit der Cellulose stimmt ebenfalls mit meinen Resultaten überein. Wie oben bemerkt, ist aber die Arbeit von Poumarède und Figuier von späteren Forschern fast unbeachtet geblieben, vielleicht weil die Verfasser, auf einige Analysen von Pektin mit grossen Aschemengen fussend, die genannte Substanz als einen Pektinkörper betrachten, eine Ansicht, die sogleich von Fremy verworfen wurde.

Uebrigens sind die Pektinkörper in der chemischen Literatur nicht selten als Kohlehydrate betrachtet worden. Noch im Jahre 1877 fragt E. Reichardt in einer längeren kritischen Abhandlung über die Gruppe der Pektinkörper¹⁾, ob die Pektinkörper nicht als Kohlehydrate zu betrachten sind; er erinnert u. A. daran, dass die von Fremy²⁾ aus Rüben dargestellte Metapektinsäure (Cellulosesäure) von Scheibler³⁾ mit der Arabinsäure identisch gefunden worden ist („die Metapektinsäure bildet ja bei den Untersuchungen und Beweisen der Pektinkörper gewissermaassen den Kern“), und er bespricht gleichfalls die genannte Arbeit von Poumarède und Figuier, woraus er schliesst, dass die gallert-

1) Archiv der Pharmacie **7**, 116.

2) Compt. rend. **48**, 202; **49**, 561.

3) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 612.

artige Substanz dieser Forscher Scheibler's Arabinsäure sei, eine Ansicht, die doch kaum berechtigt ist.

Vorläufige Versuche.

Die ersten mit gesiebten Sägespänen aus Birkenholz angestellten Versuche bezweckten eine Untersuchung des Bestandtheiles des Holzes, welcher sich in kalter verdünnter Natronlauge löst und aus der Lösung wieder ausfällt, wenn diese mit verdünnten Säuren übersättigt oder mit 1 bis 2 Volumen Alkohol vermischt wird. Die Späne wurden 24 Stunden mit Natronlauge von spec. Gew. 1,1 hingestellt, wonach das Gemisch mit so viel Wasser verdünnt wurde, dass es sich durch Papier filtriren liess. In dieser Weise erhielt ich eine braune Flüssigkeit, die sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure trübte und nach einiger Zeit einen weisslichen Niederschlag absetzte; mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt gab der Natronextract sehr schnell einen Niederschlag, Thonerdehydrat ähnlich, doch von unreiner Farbe und nicht homogen. Dem Aussehen nach war der durch Schwefelsäure gebildete Niederschlag am reinsten, allein die Fällung durch Schwefelsäure erwies sich unpraktisch, weil das Auswaschen nicht beendet werden konnte, ohne dass sich das Filtrat nach einiger Zeit trübte; mit Alkohol aber war die Fällung leicht und schnell, und das Gemenge liess sich leicht bei gewöhnlichem Luftdruck filtriren. Der Niederschlag war sehr beträchtlich; er betrug, nachdem er auf einem gewogenen Filter mit verdünntem Alkohol gewaschen und darauf bei 100° getrocknet worden war, ca. 15 Procent der Holzmasse. Die Substanz verhielt sich, sowohl in der ursprünglichen Natronlösung, als auch wenn sie wieder gelöst wurde, ungefähr wie Gummi; das Nähere hierüber wird aber im letzten Abschnitte dieser Abhandlung besprochen werden.

Ein anderer Theil der Birken-späne wurde mit Ammoniakwasser behandelt. Es war nämlich von Interesse, zu versuchen, ob von dem Alkali andere Substanzen gelöst werden als die, welche wieder durch Alkohol oder Säuren

gefällt werden, und diese Frage würde am leichtesten durch Anwendung des flüchtigen Alkalis beantwortet werden können, insofern dieses sich gegen das Holz in derselben Weise wie die Natronlauge verhielt. Das war aber nicht der Fall. Das Ammoniakwasser lieferte eine braune Lösung, die im Wasserbade eingetrocknet ein braunschwarzes Residuum hinterliess, dessen Menge ca. 5 Proc. der angewendeten Holzmasse betrug, also viel weniger, als von Natronlauge gelöst wird. Aus diesem Resultate schien hervorzugehen, dass die in Natronlauge lösliche, nicht homogene Substanz sich durch vorherige Behandlung der Holzmasse mit Ammoniak so theilen liesse, dass eine darauf folgende Behandlung mit Natronlauge einen reineren Extract geben könnte, welche Vermuthung durch einen directen Versuch bestätigt wurde. Die Späne, welche zu diesem Versuche verwendet wurden, waren mit Wasser, Alkohol und Aether ausgesüsst und darauf an der Luft getrocknet. 177 Grm. wurden 24 Stunden mit Ammoniakwasser hingesezt und demnächst durch oftmaliges Decantiren ausgewaschen; der sehr feuchte Rest wurde mit 1 Liter Natronlauge von spec. Gew. 1,19 24 Stunden hingesezt und das Gemisch dann mit Wasser bis zu einem Volum von ca. 5 Liter versetzt. Die Lösung, welche sich nach einiger Zeit klar abnehmen liess, war fast ungefärbt, nahm aber nach und nach eine hellgelbe Farbe an; mit Schwefelsäure und mit Alkohol gab sie rein weisse Niederschläge.

Mit der so gewonnenen Natronlösung wurden folgende Versuche angestellt:

1) 20 Ccm. wurden mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss gesättigt. Der Niederschlag, filtrirt, gewaschen bis zur Trübung des Filtrats (s. oben) und bei 100° getrocknet, wog 0,065 Grm. und hinterliess beim Verbrennen 0,0035 Grm. Asche.

2) 20 Ccm. wurden mit 20 Ccm. Alkohol von 97 $\frac{0}{10}$ gefällt und 100 Ccm. Alkohol von 50 $\frac{0}{10}$ hinzugesetzt. Der Niederschlag, filtrirt, mit Alkohol von 50 $\frac{0}{10}$ gewaschen und bei 100° getrocknet, wog 0,066 Grm. und hinterliess 0,005 Grm. Asche.

Aus diesen übereinstimmenden Grössen berechnet sich die Menge des Holzgummis in den lufttrocknen Birkenspänen zu ca. 9 Proc.

3) 500 Ccm. wurden mit 600 Ccm. Alkohol von 90 $\frac{0}{10}$ gefällt. Der Niederschlag wurde filtrirt und mit Alkohol von 50 $\frac{0}{10}$ gewaschen, bis 97 $\frac{1}{2}$

Proc. der Natronmenge durch Titiren im Filtrat gefunden waren; dann in ein geräumiges Gefäss gebracht und mit 50% Alkohol ausgerührt, wieder filtrirt und mit 50% Alkohol gewaschen, bis 50 Ccm. des letzten Filtrats, mit einem Tropfen 5proc. Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annahm. Schliesslich wurde der Niederschlag mit 90% Alkohol gewaschen, vom Filter mit 97% Alkohol abgespült und im Wasserbade getrocknet. Er hinterliess einen gelblichen, gummiähnlichen Rest, welcher sich schwierig pulvern liess. Ein Theil dieser Substanz wurde, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,296 Grm. gaben:

Kohlensäure	0,464 Grm.
Wasser	0,164 „
Asche	0,012 „ = 4,1 %.

Wenn man die Asche schlechthin von der angewendeten Stoffmenge abzieht, berechnet sich die Zusammensetzung zu

Kohlenstoff	44,6 Proc.
Wasserstoff	6,4 „

vorausgesetzt aber, dass der Körper als Natriumverbindung zugegen ist:

Kohlenstoff	44,0 Proc.
Wasserstoff	6,3 „

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt:

Kohlenstoff	44,44 Proc.
Wasserstoff	6,17 „

Aus dieser Zusammensetzung, mit den oben berührten Eigenschaften zusammengehalten, schien somit hervorzugehen, dass der hier besprochene Körper ein Kohlehydrat, zunächst eine Gummiart, sei (Aschenbestandtheile enthaltend, die sich mit verdünntem Alkohol nicht ausziehen lassen); allein die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$ (so wie sie auch im Folgenden gefunden worden ist), während man der Arabinsäure, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ giebt.

Quantitätsbestimmungen in verschiedenen Holzarten.

Die oben besprochenen vorläufigen Versuche waren mit Sägespänen angestellt; völlig zuverlässige Resultate liessen sich aber natürlich nur durch Anwendung des Holzes selbst erreichen. Bevor ich auf diese Weise in etwas grösseren Dimensionen zu arbeiten begann, habe ich doch erst eine grössere Anzahl von Holzproben einer Untersuchung unter-

worfen, um zu ermitteln, ob sie ebenso wie die Birke einen Körper enthielten, der in der oben angegebenen Weise sich in verdünnter Natronlauge löst und sich aus der Lösung wieder durch Alkohol oder durch Uebersättigen mit verdünnten Säuren ausscheiden lässt, und um eventuell diesen Körper aus verschiedenen Holzarten darzustellen.

Zu den Untersuchungen benutzte ich Stämme und ältere Zweige aus verschiedenen Bäumen, grösstentheils im vorhergehenden Winter gefällt.¹⁾ Zur vorläufigen Orientirung wurden aus jeder Holzprobe mit dem Trittbohrer 3 kleinere Proben (à ca. 0,2 Grm.) in verschiedener Entfernung von der Axe genommen. Diese Proben wurden mit verdünnter Natronlauge 24 Stunden hingesezt, die klare Flüssigkeit dann abgegossen und in zwei Portionen getheilt, deren eine mit verdünnter Schwefelsäure, die andere mit Alkohol gefällt wurde. In dieser Weise erhielt ich eine Reihe zum grössten Theile gefärbter Niederschläge, deren verschiedene Mengen eine vorläufige Andeutung des Gehaltes der entsprechenden Holzproben an Holzgummi gaben. Nach der Menge des durch Schwefelsäure hervorgebrachten Niederschlages schienen die Proben sich folgender Weise zu rangiren:

Birke, Esche, Erle, Kirschbaum, Weissbuche, Eiche,
Birnbaum, Buche, Ulme, Weide, Rosskastanie, Ahorn,
Fichte,

indem die Birke den grössten Niederschlag, der Ahorn den geringsten gab und die Fichte nur eine Spur.

Nach der Menge des durch Alkohol hervorgebrachten

¹⁾ Frisch gefälltes Holz hat mir nicht zur Verfügung gestanden. Um zu entscheiden, ob der Aufbewahrung kein wesentlicher Einfluss auf die Resultate zuzuschreiben sei, habe im Monat Mai 1878 eine der im Sommer 1877 geraspelten und untersuchten Proben einer neuen Untersuchung unterworfen („Esche aus der Mitte“). Die Probe, welche in einem verschlossenen Glase aufbewahrt worden war, zeigte, auf die S. 159 angegebene Weise behandelt, eine Holzgummimenge von 12,5 Proc. der trocknen Holzmasse, während $\frac{3}{4}$ Jahre früher 12,3 Proc. gefunden waren.

Niederschlag es schienen die Proben sich folgender Weise zu rangiren:

Eiche, Birke, Weissbuche, Erle, Kirschbaum, Buche, Birnbaum, Ahorn, Esche, Weide, Ulme, Rosskastanie, Fichte.

Auch hier war der Niederschlag bei der Fichte verschwindend klein.

Eine Vergleichung der Niederschläge, welche die drei Proben derselben Holzart absetzten, zeigte fast überall, dass der Niederschlag desto beträchtlicher war, in je grösserer Nähe der Axe die Probe genommen war.

Zur Quantitätsbestimmung wurden kreisrunde Scheiben ausgesägt, die darauf nach einem Diameter getheilt wurden; aus diesen wurden je zwei Proben ausgeraspelt, die eine in der Nähe der Axe („Mitte“), die andere in der Nähe der Peripherie („Peripherie“). Von den einzelnen Proben wurden gleichzeitig 2 Portionen (à ca. 1 Grm.) abgewogen, wovon die eine zur Feuchtigkeitsbestimmung bei 100°¹⁾ angewendet wurde, während die andere mit Wasser 24 Stunden hingesezt wurde, dann auf dem Filter successive mit 1) Wasser, 2) Alkohol, 3) Aether, 4) Alkohol, 5) Wasser, 6) Ammoniakwasser und 7) mit Wasser gewaschen. Der Rest wurde vom Filter in einen kleinen Kolben gebracht, mit 30—50 Ccm. verdünnter Natronlauge, gegen die Luft geschützt, 24 Stunden hingesezt und darauf zu einem bestimmten Volum, gewöhnlich zu 200 Ccm., mit Wasser verdünnt. Eine abgemessene Quantität der filtrirten Flüssigkeit wurde mit ihrem doppelten Volum²⁾ Alkohol gefällt, auf einem gewogenen Filter mit 62% Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Die Feuchtigkeitsmengen variirten von 11,0 bis 25,3 Proc. Berechnet für 100 Gewichtstheile des bei 100°

1) Da ich fast immer bei 100° constantes Gewicht erhielt und die vorliegende Aufgabe nicht die äusserste Genauigkeit verlangt, habe ich überall die Wassermenge in dieser Weise bestimmt.

2) Wie es aus späteren Versuchen (S. 163 Anm.) hervorgeht, genügt eine weit geringere Alkoholmenge.

getrockneten Holzes sind die Mengen von Holzgummi:

	Peripherie.	Mitte.
Birke, No. 1	13,9	19,7
Buche, alte, No. 1	8,2	15,9
Buche, junge, No. 2	11,9	11,3
Buche, junge, No. 3	13,8	15,9
Esche	9,7	10,7
Ulme	8,9	12,0
Eiche	(14,4)	10,7
Kirschbaum	19,3	15,4

Bei der Fichte betrug der Niederschlag weniger als 0,8 Proc., und eine amerikanische Tanne gab weniger als 0,5 Proc.; diese Niederschläge hinterliessen zudem ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes als Asche beim Verbrennen. In diesen Nadelhölzern scheint demnach das Holzgummi zu fehlen oder wenigstens nur in verschwindend kleiner Menge aufzutreten.

Auch das Holzgummi, sowie es aus dem Holze der Laubbäume in der angeführten Weise dargestellt ist, enthält Aschenbestandtheile (vgl. S. 152 und 161), und die oben angeführten Grössen sind demnach Maxima. Es kann auch hier bemerkt werden, dass desorganisirtes Amylum, vom Amylum im Holze herrührend, das so gewonnene Holzgummi begleiten kann. Die zu den Versuchen verwendeten Proben sind aber zum Theil amyllumfrei, zum Theil enthalten sie das Amylum in so geringer Menge, dass diese Substanz, in der Natronlauge gelöst und wieder (in verändertem Zustande) mit Alkohol ausgefällt, die Menge des Niederschlages nicht bemerkbar vergrössern kann. Eine der Proben („Eiche, Peripherie“) hat doch eine Ausnahme gemacht, indem sie das Amylum in so grosser Menge enthält, dass die gefundene Menge des Holzgummi in diesem Falle viel zu hoch ausfällt.¹⁾

¹⁾ Vielleicht wird man im Stande sein, mittelst der Jodreaction und einer colorimetrischen Vergleichung mit Amylum in Natronlauge

Die beim Verbrennen des Holzgummis hinterlassene Asche enthielt Kalk, wahrscheinlich auch Natron von der zur Darstellung angewendeten Natronlauge.¹⁾

Die mit Bohrproben angestellten Versuche hatten gezeigt, dass die Menge des Niederschlages in der Richtung gegen die Axe steigend ist, und dieses vorläufige Resultat findet in den oben angeführten Grössen seine Bestätigung, indem nur die für das Kirschenholz gefundenen Zahlen ein bestimmtes Steigen in entgegengesetzter Richtung erweisen.²⁾ Wenn es als Regel gilt, dass die Jahresringe desto reicher an Holzgummi sind, je näher sie an der Axe liegen, müssen die äusseren Parteen des Holzes alter Bäume an dieser Substanz verhältnissmässig arm sein. So verhielt sich auch die oben untersuchte Probe eines hundertjährigen Buchenstammes im Vergleich mit zwei jüngeren Stämmen (No. 2 und No. 3), und dasselbe Resultat ging aus Versuchen hervor, die ich, um diese Frage weiter zu verfolgen, mit zwei jungen Stämmen von Birken angestellt (No. 2 und No. 3, wovon der letzte am jüngsten war). Eine Vergleichung dieser Proben mit der oben untersuchten Probe eines alten Stammes (No. 1) zeigte den folgenden procentischen Gehalt an Holzgummi:

gelöst eine Correction einzuführen. Das in Natronlauge gelöste Amylum giebt ja wieder eine blaue Färbung mit Jod, wenn es in verändertem Zustande mit Alkohol ausgefällt wird, oder wenn die Lösung angesäuert wird. Selbst die in 1½ Jahren aufbewahrten Natron-extracte der oben genannten Proben ergaben, auf diese Weise untersucht, Resultate, die mit der directen Untersuchung der Holzproben übereinstimmten. — Wenn man zur Darstellung des Holzgummi ein amyllumhaltiges Material benutzen will, wird sich das Amylum wahrscheinlich durch vorhergehendes Schlämmen der fein zertheilten Holzmasse entfernen lassen.

¹⁾ Nach Frank (dies. Journ. **95**, 479) wird der Pflanzenschleim, wenn er mit Kalilauge vermischt ist, durch Alkohol als Kaliumverbindung gefällt. Neubauer (dies. Journ. **62**, 193) giebt an, dass eine Lösung von Arabin in Kalilauge durch Alkohol als die Verbindung $\text{KO} \cdot 3 \text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$ gefällt wird.

²⁾ Ueber die Peripherieprobe der Eiche, siehe S. 155.

	Peripherie.	Mitte.
Birke No. 1	13,9	19,7
Birke No. 2	15,9 ¹⁾	—
Birke No. 3	24,9	28,4

Unter den bisher untersuchten Holzarten wird somit das Holzgummi am vortheilhaftesten aus jungem Birkenholze sich darstellen lassen.

Wird nun die ganze Stoffmenge, welche die Natronlauge aus der mit neutralen Lösungsmitteln und Ammoniak behandelten Holzmasse löst, durch Alkohol wieder gefällt?

Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, diese Frage direct zu beantworten ²⁾; in einigen der oben erwähnten Versuchen habe ich aber den von der Natronlauge hinterlassenen Rest, ausgewaschen und bei 100° getrocknet, gewogen und auch die Verdampfungsrückstände der verschiedenen Extracte (mit Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniakwasser) bestimmt. Diese Grössen habe ich ebenso, wie die Mengen von Holzgummi als Procente des bei 100° getrockneten Holzes berechnet, und bei der Addition dieser Zahlen, welche alle ein wenig zu hoch sind (die Verdampfungsrückstände,

¹⁾ Zwei vollständige Extractionsversuche (Behandlung zweier Portionen des geraspelten Holzes mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.) in etwas verschiedener Weise ausgeführt, gaben 15,8 und 15,9, eine Uebereinstimmung, welche für die Verwendbarkeit der Methode bei Quantitätsbestimmungen spricht.

²⁾ Eine directe Untersuchung der Bestandtheile, welche sich in Natronlauge lösen, durch Alkohol aber nicht wieder ausgefällt werden, liesse sich vielleicht durch eine Dialyse bewerkstelligen. Dialytische Untersuchungen scheinen überhaupt in dergleichen Arbeiten sehr verwendbar zu sein. Nach der Angabe von Graham wird das gummisaure Kali durch Dialyse gespalten, indem Kali oder kohlensaures Kali durch die Membran geht, die Gummisäure aber zurückgehalten wird. Ich habe dieses Verfahren mit einem kleinen Theile der S. 151 besprochenen Lösung des Holzgummi in Natronlauge versucht und nach 72 Stunden das Dialysat als eine trübe Flüssigkeit gefunden von neutraler Reaction, die sich beim Sieden klärte und mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen starken Niederschlag gab.

weil die in bedeutender Menge angewendeten Lösungsmittel selbst einen kleinen Rückstand hinterlassen, und die Mengen von Holzgummi, weil diese Substanz wahrscheinlich einen Theil des verwendeten Natrons enthält), sollte die Summe wenigstens 100 sein, wenn Nichts als das Holzgummi von der Natronlauge gelöst wurde. Das Resultat war aber:

	Ver- dampfungs- rückstände.	Holz- gummi.	Rückstand nach der Behandlg. mit Natron.	Summe.
Buche No. 2 (Mitte)	5,1	11,3	78,0	94,4
„ „ (Peripherie)	5,2	11,9	77,4	94,5
Buche No. 3 (Mitte)	9,0	15,9	71,1	96,0
„ „ (Peripherie)	6,1	13,8	76,8	96,7
Birke No. 2 (Peripherie)	5,2	15,9	73,0	94,1

Es scheinen somit Stoffe von der Natronlauge gelöst zu werden, die nicht wieder ausfallen, wenn die Lösung mit ihrem doppelten Volum Alkohol versetzt wird.

Das Holzgummi, welches sich in sehr beträchtlicher Menge in den Laubhölzern findet, in den Nadelhölzern aber zu fehlen scheint, ist ein Bestandtheil der sogenannten „incrustirenden Substanz“, welche somit kein homogener Körper sein kann. Und wenn man es einem Gehalt an incrustirender Substanz zuschreibt, dass das Holz eine beträchtlich grössere Kohlenstoffmenge als die Cellulose enthält, kann dieser Umstand wenigstens von dem Holzgummi nicht herühren. Es war demnach wahrscheinlich, dass der nach der Behandlung der Holzmasse mit Natronlauge und Auswaschen mit Wasser zurückbleibende Rest einen beträchtlichen Antheil der unbekannten kohlenstoffreichen Substanz enthielte und auch im Ganzen reicher an Kohlenstoff wäre als die Cellulose. Die Analyse lieferte für den bei 100° getrockneten Rest die folgenden Zahlen:

Rest von der Buche No. 1 (Mitte) ¹⁾	Kohlenstoff	48,1 Proc. ²⁾
	Wasserstoff	6,0 „
„ von der Esche (Mitte)	Kohlenstoff	48,1 „
	Wasserstoff	6,1 „
„ vom Kirschbaum (Peripherie)	Kohlenstoff	47,3 „
	Wasserstoff	5,9 „

Dass die Cellulose nur ungefähr die Hälfte des besprochenen Restes ausmacht, geht aus den folgenden Grössen hervor, welche nach der Methode von Schulze ³⁾ und Henneberg ⁴⁾ gefunden wurden. (Der Rest wurde in ca. 12 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 behandelt.)

Rest von Buche (Mitte) enthielt	51,0 Proc. Cellulose.
„ „ Esche (Mitte) „	53,9 „ „
„ „ Kirschbaum (Peripherie) enthielt	55,5 „ „
„ „ Birke No. 2 (Peripherie) „	57,0 ⁵⁾ „ „

Hieraus könnte vielleicht die Zusammensetzung der der Cellulose anhängenden kohlenstoffreichen Substanz annäherungsweise berechnet werden; wahrscheinlich ist aber die angewendete Methode zur Cellulosebestimmung nicht so genau, dass sie sich in dieser Weise benutzen lässt.

Darstellung des Holzgummi.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist das für die Quantitätsbestimmung angewendete Verfahren ziemlich zeitraubend und köstbar, und ich habe deshalb gesucht, die Methode zu vereinfachen, indem ich die Behandlung mit neutralen Lösungsmitteln weggelassen habe. Das

¹⁾ Diese Reste hatten ein verschiedenes Aussehen, indem die Buche einen grauen, die Esche einen sehr hellen und das Kirschenholz einen sehr dunkel gefärbten Rest lieferte.

²⁾ Glykolineose (S. 146) enthält nach Erdmann 48,3 Proc. Kohlenstoff und 6,4 Proc. Wasserstoff.

³⁾ Chem. Centr. 1857.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **146**, 130.

⁵⁾ Diese letzte Grösse wurde aus der Cellulosemenge des Holzes, die als Mittel von 2 Versuchen zu 41,6 bestimmt wurde, und der in der Tabelle S. 158 angegebenen Zahl 73,0 berechnet.

Ammoniakwasser kann nicht weggelassen werden, was schon aus der unreinen Farbe hervorgeht, womit sich das Holzgummi aus einem Natronextracte des unbehandelten Holzes niederschlägt. Dem Aussehen nach ist die Substanz, welche man nach diesem abgekürzten Verfahren darstellt, mit der nach der vollständigen Bereitungsweise dargestellten identisch; um aber die Frage durch Zahlen zu untersuchen, habe ich eine Reihe von Bestimmungen nach dieser abgekürzten Methode ausgeführt, die sich den oben (S. 155) angeführten Bestimmungen anschliessen. Eine Vergleichung beider Reihen giebt folgende Mengen von Holzgummi:

	Vollständige Methode.	Abgekürzte Methode.
Esche (Mitte)	10,7	12,3
Kirschbaum (Mitte)	15,4	13,3
Buche No. 2 (Mitte)	11,3	12,0
Buche No. 3 (Mitte)	15,9	15,5
„ „ (Peripherie)	13,8	13,2
Birke No. 1 (Mitte)	19,7	19,6

Birken- und Buchenholz gaben demnach bei Anwendung beider Methoden ungefähr übereinstimmende Resultate, und ich habe deshalb zur Darstellung des Holzgummi aus diesen Hölzern in etwas grösserer Menge die abgekürzte Methode gewählt. Auch habe ich das Holzgummi in dieser Weise aus Kirschenholz dargestellt; der Niederschlag hatte hier sogar eine weissere Farbe, als bei Anwendung der vollständigen Methode, und schien ein reineres Holzgummi zu sein, was auch mit den oben angeführten Zahlen stimmt.

19 Grm. fein geraspelttes Buchenholz (Buche No. 3) wurden mit Ammoniakwasser hingesezt, am folgenden Tage mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Wasser gewaschen, bis einige Hundert Cubikcentimeter des Filtrats mit einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure versetzt, saure Reaction annahmen. Die ausgewaschene Masse wurde feucht aus dem Filter genommen, mit 350 Ccm. Natronlauge vom spec. Gew. 1,07 24 Stunden hingesezt (vor der Luft geschützt), darauf

mit Wasser vermischt und filtrirt. Das hellgelbe Filtrat wurde mit seinem doppelten Volum Alkohol gefällt, wodurch sich sehr schnell ein rein weisser Niederschlag absetzte. Die klare Flüssigkeit wurde abgossen und der Niederschlag mit 66% Alkohol gewaschen, bis einige Hundert Cubikcentimeter des Filtrats von einem Tropfen 5procentiger Schwefelsäure neutralisirt wurden. Der Niederschlag, welcher sich leicht vom Filter abspülen liess, wurde wieder mit 66% Alkohol angerührt, und die abgeklärte Flüssigkeit zeigte dann auch neutrale Reaction. Der Niederschlag wurde mehrmals mit 90% Alkohol, dann mit 97% Alkohol und zuletzt mit Aether decantirt. Nachdem der letzte (wasserfreie) Aether abgossen war, wurde der Bodensatz an der Luft hingesezt und hinterliess schliesslich eine weisse poröse Masse, die sich äusserst leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess. In dieser Weise dargestellt liess sich das Holzgummi leicht behandeln, den verschiedenen qualitativen Reactionen unterwerfen und in geeigneter Menge zur Elementaranalyse abwiegen. Es war doch hygroskopisch.

In ähnlicher Weise wurde von geraspeltem Birkenholz (No. 1) ein entsprechendes Produkt gewonnen, das u. A. zu der qualitativen Untersuchung (S. 164) und zur Stickstoffbestimmung verwendet wurde. Mit Natronkalk geglüht zeigte es nämlich eine schwache Stickstoffreaction, und es wurde deshalb in einer abgewogenen Menge der Stickstoff in gewöhnlicher Weise durch Natronkalk bestimmt. Die Menge des Stickstoffs betrug aber nur 0,1 Procent.

Beide in oben erwähneter Weise dargestellten Produkte wurden der Elementaranalyse unterworfen, und es wurden ungefähr dieselben Zahlen, wie S. 152 angegeben, gefunden.¹⁾ Die Aschenmenge war 3,0 bis 3,5 Proc.

Die Aschenbestandtheile liessen sich aber grösstentheils entfernen, wenn das noch feuchte Holzgummi auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Durch diese Behandlung verlor die organische Substanz

¹⁾ Wegen einer Ungenauigkeit in meinen Notizen bin ich nicht im Stande, die Zahlen anzugeben.

Nichts an Gewicht, was aus den folgenden Versuchen hervorgeht. (Wie das so gereinigte Holzgummi in einigen qualitativen Reactionen von dem nicht gereinigten abweicht, wird in dem letzten Abschnitte besprochen werden.)

Die Versuche waren:

A. Natronextract, Birke No. 1:

- 1) 50 Cc. mit 110 Cc. 90 % Alkohol gefällt.
Der Niederschlag wog 0,1145 Grm.
- 2) 50 Cc. mit 110 Cc. 90 % Alkohol gefällt, mehrmals mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt und wieder ausgewaschen. Der Niederschlag wog 0,1125 „
(Asche 0,9 Proc.)

B. Natronextract, Birke No. 2:

- 1) 50 Cc. mit 50 Cc. 97 % Alkohol gefällt.
Der Niederschlag wog 0,033 Grm.
- 2) 50 Cc. mit 50 Cc. 97 % Alkohol gefällt, auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure versetzt, darauf mit immer stärkerem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Der Niederschlag wog 0,0315 „
(Keine Asche.)

In entsprechender Weise wurde eine grössere Menge des aus Buchenholz dargestellten Holzgummis behandelt; der Niederschlag wurde nämlich, nachdem er auf dem Filter ausgewaschen war, vom Filter abgespült, mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure ausgerührt und dann so lange durch Decantiren mit 62 % Alkohol gereinigt, bis die Chlorreaction verschwunden war. Darauf wurde er mit Alkohol und Aether wie oben behandelt und schliesslich fein ausgerieben. Es blieb ein ganz weisses Pulver zurück.

0,4355 Grm. zur Analyse verwendet gaben:

Kohlensäure	0,716 Grm.
Wasser	0,227 „
Asche	0,002 „

Wenn der Körper als Natriumverbindung betrachtet wird, berechnet sich die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,97
Wasserstoff	5,81

Die Formel $C_6 H_{10} O_5$ verlangt:

Kohlenstoff	44,44
Wasserstoff	6,17

ein Resultat, welches wohl, mit der S. 164 angeführten Analyse zusammengehalten, hinlänglich übereinstimmend ist.

Das Holzgummi lässt sich demnach annäherungsweise rein darstellen, ohne dass das Holz mit neutralen Lösungsmitteln ausgewaschen wird. Noch einfacher wird aber seine Bereitung, wenn man Sägespäne anstatt des mühsam geraspelten Holzes benutzen kann. Ich habe aus Sägespänen von Buchenholz eine etwas grössere Quantität von Holzgummi dargestellt; ein Theil wurde mit verdünnter Salzsäure in der oben (S. 162) erwähnten Weise gereinigt, während das Uebrige dieser Behandlung nicht unterworfen wurde. Es wurde übrigens ebenso wie früher verfahren, nur wurde der Natronextract mit einem Volum Alkohol gefällt¹⁾, und der Niederschlag wurde in mehrere Portionen getheilt, die nach einander einem systematischen Auswaschen unterworfen wurden. Der letzte Aether wurde theils durch das Filter gepresst, theils dadurch entfernt, dass der zurückgebliebene Rest ausgerieben wurde, bis der Aethergeruch verschwunden war. (Freiwillig getrocknet bildete der Stoff grössere Stücke von gräulicher Farbe, was vielleicht von einem Wassergehalt des angewen-

¹⁾ Früher wurde gewöhnlich das doppelte Volum Alkohol zur Fällung verwendet. Es genügt aber zur vollständigen Fällung eine weit geringere Alkoholmenge, wie die folgenden Versuche erweisen. Vom Birkenholz No. 2 wurde in der S. 154 angegebenen Weise ein Natronextract (Titre = $\frac{1}{5}$ normale Natronlauge) gewonnen, von dem je 50 Cc. mit 100, 50, 40, 30, 20 und 10 Cc. 97% Alkohol gefällt wurden. Der Niederschlag wog:

für 100 Cc. Alkohol	0,033.	Der Niederschlag setzte sich schnell ab.
„ 50 „ „	0,033.	„ „ „ „ „ „
„ 40 „ „	0,0325.	Der Niederschlag setzte sich langsam ab.
„ 30 „ „	0,0305	} Die Flüssigkeit hatte sich erst am folgenden Tage geklärt. Das Filtriren war äusserst langsam.
„ 20 „ „		
„ 10 „ „		} Trübe Flüssigkeit.

deten Aethers herrührte.) Getrocknet bei 100° wurden 0,397 Grm. der Analyse unterworfen und gaben:

Kohlensäure	0,635 Grm.
Wasser	0,213 „
Asche	0,0045 „

Die hieraus berechnete Zusammensetzung ist in der unten stehenden Tabelle mit der Analyse S. 162 und der aus der Formel berechneten Zusammensetzung verglichen.

		Analyse S. 162.	Mittel.	$C_8 H_{10} O_5$
Kohlenstoff	43,96	44,97	44,47	44,44
Wasserstoff	6,01	5,81	5,91	6,17
Sauerstoff	—	—	49,62	49,38

Die Zusammensetzung weicht somit nicht mehr als die der aus reinem Holze dargestellten Verbindung von der berechneten ab, und die Mittelzahlen nähern sich sehr den theoretischen Grössen; wenn dazu kommt, dass die beiden Substanzen dieselben Reactionen zeigen (siehe unten), so geht hieraus hervor, dass das Holzgummi sich annäherungsweise rein aus Buchensägespänen gewinnen lässt, und seine Darstellung in grösserer Menge wird somit eine ziemlich leichte Arbeit.

Eigenschaften des Holzgummi.

Nachdem ich in der oben beschriebenen Weise das Holzgummi in etwas grösserer Menge dargestellt, habe ich sein Verhalten untersucht. Ich werde später diesen Gegenstand einer weiteren Untersuchung unterwerfen, theile aber hier vorläufig die bisher gemachten Beobachtungen mit.

Es wurden 7 parallele Versuchsreihen angestellt, deren 5 mit Portionen von Holzgummi, die in der oben erwähnten Weise mit verdünnter Salzsäure gereinigt worden waren und übrigens nach der S. 159 beschriebenen abgekürzten Methode aus Buchenholz, Buchenspänen und Kirschenholz dargestellt. Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet

worden, ohne dass irgend eine Veränderung der Eigenschaften dadurch entstanden zu sein schien. Die 2 letzten Proben waren aus Buchenspänen und reinem Birkenholz dargestellt, nicht aber mit Salzsäure behandelt; der Kürze wegen werde ich diese Proben als „Gummate“ bezeichnen, da die Asche wahrscheinlich von chemisch gebundenem Metall herührt. (Eine dieser Proben war bei 100° getrocknet worden.) Mit einigen unten besprochenen Ausnahmen verhielten sich diese Gummate wie die übrigen Proben.

Wasser schien das so dargestellte Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu lösen. Mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, gab aber das Holzgummi eine klare Lösung, die beim Erkalten stark opalisirte, mit Natronlauge sich aber wieder klärte. Die Lösung war übrigens dünnflüssig und leicht filtrirbar. Sie hatte eine saure Reaction. — Die Gummate gaben auch in der Kälte klare Lösungen, die aber, mit Säuren versetzt, opalisirten; ihre Reaction war neutral.

Das trockne Holzgummi löst sich nicht sehr schnell beim Kochen und erfordert eine grosse Wassermenge, wohl ca. 50 Theile, zur Lösung; ich habe in den unten angeführten Versuchen fast immer eine Lösung von 1:100 verwendet; 1 bis 2 Cc. dieser Flüssigkeit ergaben sehr deutlich die verschiedenen Reactionen, und zu den Fällungsversuchen mit Alkohol war es sogar bisweilen nothwendig, eine noch schwächere Lösung zu verwenden. — Im Wasserbade eingetrocknet hinterliess die wässrige Lösung einen durchsichtigen gummiähnlichen Rest.

Alkohol löst nicht das trockne Holzgummi, konnte aber mit der etwas verdünnten wässrigen Lösung vermischt werden, ohne dass eine Fällung eintrat; dagegen erschien sogleich ein voluminöser Niederschlag, wenn das Gemisch mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure, Natronlauge, essigsaurem Natron, Essigsäure, Kochsalzlösung u. dgl. versetzt wurde, ja die Fällung erschien schon, wenn das Gemisch der beiden Flüssigkeiten mit einem Glasstabe, der in eine dieser Agentien getaucht worden war, umgerührt wurde, und es konnte dann sogar bisweilen zu einer Gallerte gestehen.

Mit 1 Volum Alkohol war die Fällung vollständig (vergl. S. 163, Anm.).

Natronlauge löst das Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur; die Lösung wird, wie die früher besprochenen ursprünglichen Lösungen von Holzgummi in Natronlauge, durch Alkohol gefällt, weniger schnell (und vollständig?) durch verdünnte Säuren. Zum Sieden erhitzt, nimmt die Lösung in Natronlauge eine hellgelbe Farbe an.

Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen. Beim Kochen wird es von dem enthaltenen Wasser, zum Theil in verändertem Zustande, gelöst. So war wenigstens beim Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) der Fall; einige Minuten gekocht¹⁾, wurde die Flüssigkeit nicht mehr von Alkohol gefällt, reducirte aber sehr stark eine alkalische Kupferlösung.

Eine grössere Menge des Holzgummis wurde mit 5procentiger Schwefelsäure gekocht, die Flüssigkeit darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und nach Filtriren theils unmittelbar einem Gährungsversuche über Quecksilber unterworfen, theils im Wasserbade eingetrocknet, in ca. 10 Theilen Wasser gelöst und dann mit der Hefe hingestellt. Im ersten Versuche erschien in 24 Stunden bei gewöhnlicher Sommertemperatur keine Kohlensäure, im zweiten entwickelte sich in 40 Stunden auf $\frac{1}{4}$ Grm. der angewandten Substanz nur ca. $\frac{1}{4}$ Cc. Gas.

Neutrales essigsaures Bleioxyd fällte die Gummate gleich, die übrigen Proben nach Erwärmen oder beim Stehen.

Basisches essigsaures Bleioxyd gab einem sehr voluminösen Niederschlag mit sämmtlichen Proben.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Natron gaben einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht

¹⁾ Die siedende Flüssigkeit klärte sich sehr schnell, schied aber nach 1—2 Minuten einen feinen, der Cellulose ähnlichen Niederschlag aus, welcher sich weder durch fortgesetztes Kochen, noch beim Stehen zu lösen schien.

veränderte. Fehling's Lösung gab einen ähnlichen Niederschlag, der sich wieder löste, wenn eine grössere Menge Wasser hinzugesetzt wurde.

Jodtinctur erwies keine charakteristische Farbenreaction; in einigen Fällen nahm die Flüssigkeit eine unreine Farbe mit schwach bläulichem Anstriche an, welcher deutlicher hervortritt, wenn die Jodlösung äusserst verdünnt war. Die Färbung rührt von einer Spur desorganisirten Amylums her (vergl. S. 156).

Was das Verhalten des Holzgummis gegen das polarisirte Licht betrifft, so ist bisher nur eine Beobachtung angestellt worden, wo die stark opalisirende Lösung mit Natronlauge geklärt wurde. Die Flüssigkeit erwies eine sehr starke Drehung nach links. Hoffentlich werde ich nächstens weitere Versuche hierüber anstellen, um in derselben Beziehung den durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehenden, in Wasser löslichen Körper untersuchen zu können, welcher letztere wahrscheinlich eine nicht gährungs-fähige Zuckerart ist.

Aus dem hier Mitgetheilten ergibt sich, dass ich hauptsächlich beabsichtigt habe, auf ein Kohlehydrat aufmerksam zu machen, welches in grosser Menge im Holze der Laubbäume vorkommt, und das ich vorläufig „Holzgummi“ genannt habe, weil es sich den unlöslichen Gummiarten anzuschliessen scheint. Ich habe S. 149 angeführt, dass Reichardt in seiner dort besprochenen Abhandlung über die Gruppe der Pektinkörper diese Substanz mit Scheibler's Arabinsäure identificirt. Es scheint jedoch aus der oben beschriebenen Untersuchung hervorzugehen, dass die beiden Stoffe in wesentlichen Beziehungen von einander abweichen, u. A. in der Zusammensetzung. Ich habe nichts desto weniger direct versucht, ob sich das Holzgummi aus dem Birkenholze nach der von Scheibler für die Darstellung der Arabinsäure aus Rüben angegebenen Methode gewinnen liesse, aber ein negatives Resultat erhalten.¹⁾

¹⁾ Ca. 1 Grm. geraspelttes Birkenholz wurde mit Wasser und darauf mit immer stärkerem Alkohol gewaschen, dann mit Wasser und

Abgesehen aber von dem Interesse, welches die von mir untersuchte gummiähnliche Verbindung an sich haben möge, glaube ich durch die hier angefangene Untersuchung über ihr Vorkommen und ihre Eigenschaften einen kleinen Beitrag zur Beleuchtung der chemischen Zusammensetzung der Holzmasse gegeben zu haben. Ich hoffe, diese bisher so wenig von der chemischen Seite bearbeitete und doch in wissenschaftlicher und praktischer Beziehung gleich wichtige Frage nächstens weiter verfolgen zu können.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1879.

Ueber Isoäpfelsäure;

von

Dr. Max Schmöger.

In einer früher veröffentlichten Notiz¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass durch Bromiren der Isobernsteinsäure und Ersetzen des eingetretenen Atoms Brom, durch Hydroxyl eine der gewöhnlichen Aepfelsäure isomere, der Isobernsteinsäure analoge Säure entstehe. Den Hauptbeweis dafür, dass wirklich Oxyisobernsteinsäure vorlag, erblickte ich darin, dass es mir gelang, die fragliche Isoäpfelsäure durch Erhitzen bis auf 100° in Kohlensäure und Gährungsmilchsäure zu spalten. Das Auftreten der Milchsäure constatirte ich dadurch, dass ich den nach dem Erhitzen zurückgebliebenen schmierigen Rückstand mit kohlensaurem Zink kochte, filtrirte und zur Krystallisation eindampfte. Die Krystallform des sich aus-

später mit Kalkmilch gekocht, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gefällt und wieder gekocht. Nach abermaligem Filtriren erwies die Flüssigkeit eine äusserst schwache alkalische Reaction; mit Essigsäure versetzt liess sie sich mit ihrem vierfachen Volum Alkohol vermischen, ohne dass ein Niederschlag entstand.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 14, 77.