Ueber Arabin;

von

C. Barfoed.¹⁾

Im Jahre 1854 hat Neubauer eine Untersuchung veröffentlicht²⁾, woraus hervorgeht: 1) dass Arabin, welches durch Fällung einer salzsäurehaltenden Lösung von arabischem Gummi mittelst Weingeistes und durch wiederholte Behandlung des Niederschlages auf dieselbe Weise gereinigt ist, einen deutlichen sauren Charakter besitzt, — 2) dass eine wässrige Lösung von vollkommen reinem Arabin nicht durch Weingeist allein gefällt wird, sondern erst, wenn ein wenig Salzsäure, Chlornatrium oder dergl. zugleich zugesetzt wird, — 3) dass, während noch feuchtes Arabin in Wasser leicht löslich ist, es sich nach vollständigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht mehr darin auflöst, sondern nur zu einer froschlaichartigen Gallerte aufquillt — und 4) dass solches unlösliches Arabin sich durch Zusatz von alkalischen Stoffen wieder löst. — Drei Jahre später hat er diese Untersuchung wieder aufgenommen³⁾, zum Theil aus dem Grunde, „weil die Resultate seiner Arbeit von Manchem in Zweifel gezogen sind“; seine neuen Versuche haben indessen seinen früheren Ausspruch bestätigt.

Ich habe vor einigen Jahren (1870—71) eine besondere Veranlassung gehabt, diese Arbeit durchzugehen, und ich kann nur die darin angeführten Resultate in allen wesentlichen Punkten bestätigen. In Bezug auf den dritten Punkt, den Uebergang des löslichen Arabins oder, wie Neubauer es später benennt, der Arabinsäure (Gummi-säure) in die unlösliche Modification (jetzt gewöhnlich als Metagummi-säure betrachtet), habe ich ein Verhalten beob-

1) Aus: Det Kongelige danske Videnskabsbernes Selstkaabs Oversigten. 1873. — Vom Verfasser als Manuscript mitgetheilt.

2) Dies Journal 1854. 62, 193.

3) Ann. Chem. Pharm. 1857. 102, 105.

achtet, welches ich nicht erörtert finde und darum hier mittheilen werde. Ich habe nämlich gefunden, dass die Gummisäure bisweilen ohne Trocknen die erwähnte Veränderung erleidet, und, was viel wichtiger ist, dass sie im Gegensatz dazu unter gewissen Umständen in einem Zustande erhalten werden kann, wo sie sich bei 100° trocknen lässt, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, also ohne in Metagummisäure verwandelt zu werden.

Ersteres habe ich zum ersten Male bei einem Gummi beobachtet, welches in jeder Beziehung als eine Waare von der besten Sorte (gi. arab. elect.) angesehen werden musste und geradezu, wie es eingekauft war, angewandt wurde. Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Mucilago gewöhnlicher Stärke gelöst, der Schleim wurde dann zuerst mit verdünnter Salzsäure bis zu ziemlich starker saurer Reaction¹⁾ und gleich darauf mit 3—4 Vol. Weingeist von 93 pCt. gemischt. Nach Auswaschen mit Weingeist wurde der noch feuchte Niederschlag wieder in Wasser gelöst, die Lösung wieder mit Salzsäure und Weingeist gemischt, und die so zum zweiten Mal gefällte Gummisäure mit Weingeist abgespült und in einem bedeckten Glase mit Weingeist von 93 pCt. 48 Stunden hingestellt, ehe sie auf's Filter gebracht und vollständig aus-

¹⁾ Bei der Darstellung der Gummisäure bin ich sowohl hier wie späterhin von Neubauer darin abgewichen, dass ich nicht wie er nur so viel Salzsäure, dass die Mischung schwach sauer wurde, sondern in einem etwas grösseren Verhältnisse zugesetzt habe, damit der Kalk und die anderen Basen, die im Gummi mit der Gummisäure verbunden sind, dieser leichter entzogen werden. — Um den Einfluss, den die Unlöslichkeit des gummisauren Kalks in Weingeist bei dieser Arbeit haben kann, zu erläutern, will ich hinzufügen, dass eine Mischung von reiner Gummisäure (ein Theil der weiter unten unter d erwähnten, zwölf Mal gereinigten Säure) und Chlorcalcium mit Weingeist einen Niederschlag gab, der nach Filtration (das Filtrat reagirte deutlich sauer, enthielt also durch die Gummisäure freigemachte Salzsäure), Auswaschen mit Weingeist bis zu Entfernung des Chlors, Trocknen u. s. w., 2,17 pCt. Kalk enthielt (also beinahe eben so viel wie natürliches Gummi), — und dass eine andere ähnliche Mischung, die mit einer erheblichen Menge Salzsäure versetzt war, auf dieselbe Weise einen Niederschlag gab, der 0,89 pCt. Kalk enthielt.

gewaschen wurde. Unmittelbar nach diesem Auswaschen, also ohne auf irgend eine Weise getrocknet gewesen zu sein, löste sie sich nicht mehr in Wasser auf, sondern gab damit nur eine dicke Gallerte. (Siehe weiter unten das bis zu 100° erwärmte Gummi.)

Man könnte vermuthen, dass die Veränderung der Gummisäure in diesem Falle nur von langem Stehen mit dem Weingeist herrührt, welcher durch sein Vermögen, Wasser anzuziehen, vielleicht dieselbe Wirkung auf den Niederschlag wie das Trocknen ausüben möchte. Allein ein anderes Gummi, welches eine eben so gute Waare wie das hier angewandte bildete und auf dieselbe Weise behandelt wurde, gab eine Gummisäure, die nach eben so langem Stehen mit Weingeist von derselben Stärke, zum Theil sogar von 98 pCt., vollkommen löslich blieb und erst durch Trocknen bei 100° die Löslichkeit verlor.

Nach dem Ausfalle dieser und anderer ähnlichen Versuche, wo die Löslichkeit erst beim Trocknen und dann wieder in einigen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen aber erst bei 100° eintrat, halte ich dafür, dass Neubauer's oben angeführter dritter Satz etwas anders formulirt werden muss, nämlich so: dass Gummisäure (Arabinsäure, Arabin), die aus einem bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Schleime (das Nähere hierüber s. unten) ausgeschieden ist, geneigt ist, in eine unlösliche Modification überzugehen, dass die Leichtigkeit aber, womit dieses geschieht, wesentlich von der näheren Beschaffenheit des angewandten Gummi abhängt; in einigen Fällen tritt die Veränderung während des Auswaschens ein, in anderen während des Trocknens bei gewöhnlicher Temperatur, und wieder in anderen erst bei 100°.

Wodurch aber der in solcher Beziehung nachweisbare Unterschied zwischen den Gummisorten des Handels bedingt ist, wird gewiss nicht leicht auszufinden sein, und es muss dahingestellt sein, ob er vielleicht in Verbindung mit der Gattung des Baumes oder mit den Boden- oder Witterungsverhältnissen u. s. w. steht. — Dass die Temperatur, welcher das Gummi ausgesetzt gewesen ist, in

der genannten Beziehung Einfluss haben kann, lehrt ein Versuch, wo das nämliche Gummi eine ungleich lösliche Gummisäure gab, wenn es das eine Mal geradezu angewandt wurde, und das andere Mal erst ein Paar Stunden bei 100° gestanden hatte. Im ersten Falle war die Gummisäure sowohl nach der ersten wie nach der zweiten Behandlung mit Salzsäure und Weingeist löslich, in dem zweiten Falle wurde sie dagegen gleich nach der ersten Behandlung des Schleims mit Salzsäure und Weingeist in nur ausgewaschenem, nicht getrocknetem Zustande durch Wasser gallertartig. Aber auch dieses Verhalten trifft nicht immer zu; ich habe Gummi gehabt, welches in dieser Beziehung keine wahrnehmbare Veränderung bei 100° erlitt.

Die Beobachtung, dass das Bestreben der Gummisäure, sich in Metagummisäure umzubilden, durch vorausgehende Erwärmung des Gummi gesteigert werden konnte, gab der Vermuthung Raum, dass ein längeres Stehen mit Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme, vielleicht die entgegengesetzte Wirkung haben könnte. Folgende Versuche zeigen, dass dieses wirklich der Fall ist. Bei einem jeden derselben wurde das Gummi zuerst bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Schleim von gewöhnlicher Stärke gelöst; selbstverständlich wurde die nämliche Gummisorte benutzt.

a) Ein Theil wurde im frisch bereiteten Zustande mit verdünnter Salzsäure und Weingeist behandelt und der Niederschlag ausgewaschen, bis er ganz chlorfrei war. Die so erhaltene Gummisäure löste sich, auch nach dem Trocknen bei 100°, vollständig in Wasser auf; aber nachdem sie noch ein Mal auf dieselbe Weise behandelt war¹⁾, fing sie an Veränderung zu zeigen. Sie vertruc nämlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet

¹⁾ Hier und anderswo in dieser Mittheilung ist dieses so zu verstehen: dass nur ein Theil des ausgewaschenen Gummieniederschlags zum Trocknen hingesezt wurde, um darnach in Bezug auf die Löslichkeit geprüft zu werden. Die weitere Behandlung mit Salzsäure und Weingeist fand also nur mit dem übrigen, nicht getrockneten Theil

zu werden, aber nach Trocknen bei 100° gab sie mit Wasser eine dicke Gallerte.

b) Ein zweiter Theil wurde in einer verschlossenen Flasche 6 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur hingesezt und darnach auf dieselbe Weise wie der vorhergehende behandelt. Die ausgeschiedene Gummisäure war auch nach der zweiten Behandlung mit Salzsäure u. s. w. beinahe ganz löslich nach dem Trocknen bei 100°; sie hinterliess nur einige wenige Flocken. Ein drittes Mal auf dieselbe Weise behandelt, wurde sie nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur etwas gallertartig, und nach dem Trocknen bei 100° sehr gallertartig durch Zusatz von Wasser.

c) Ein dritter Theil wurde in einer verschlossenen Flasche 15 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur hingesezt und darauf wie die vorhergehenden behandelt. Als die ganze Behandlung sieben Mal wiederholt war, fing die Gummisäure nach dem Trocknen bei 100° an, sich weniger leicht zu lösen, allein erst nach der zehnten Behandlung wurde sie, ebenfalls nach dem Trocknen bei 100°, dick gallertartig mit Wasser.

d) Ein vierter frisch bereiteter Theil wurde in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden in den Trockenschrank des Dampfapparates gestellt und die eine Hälfte dieses Schleimes wie oben behandelt (was die andere Hälfte betrifft, siehe unten). Die daraus ausgeschiedene, bei 100° getrocknete Gummisäure blieb löslich, so lange der Versuch fortgesetzt wurde, d. h. bis die ganze Behandlung zwölf Mal wiederholt war. — Nach der fünften Behandlung wurde sie in Bezug auf feuerfeste Stoffe geprüft; sie hinterliess keine Asche und konnte also weder damals noch später anwesendem Kalk oder dergl. ihre Löslichkeit verdanken.

statt. Das Trocknen der Niederschläge bei 100° ist überall durch Stehen während 24 Stunden in dem Trockenschranke des Dampfapparates ausgeführt.

Also: Eine Lösung des nämlichen Gummi bedurfte in den drei ersten Fällen nach ihrem Alter einer zwei, drei und zehn Mal wiederholten Behandlung mit Salzsäure und Weingeist, damit die darin enthaltene Gummisäure in unlösliche Form hervortreten konnte, und gab in dem vierten Falle, wo sie erwärmt war, gar keine unlösliche Gummisäure. — Ich habe noch hinzuzufügen, dass ein Gummi von einem anderen Einkaufe, welches auf dieselbe Weise wie das unter d angewandte behandelt wurde, sich ganz eben so verhielt; die ganze Behandlung wurde 12 Mal wiederholt, ohne dass die bei 100° getrocknete Gummisäure löslich zu sein aufhörte.

Um durch einen Versuch in entgegengesetzter Richtung von d zu sicherer Kenntniss über den Einfluss der höheren Wärme auf das gelöste Gummi zu gelangen, wurde die andere Hälfte des dort bereiteten Schleimes im Wasserbade bis zur Trockniss verdunstet und das zurückbleibende Gummi 24 Stunden lang im Trockenschranke des Dampfapparates verweilen lassen, darauf in kaltem Wasser gelöst und der Schleim wie oben mit Salzsäure und Weingeist behandelt. Nachdem diese Behandlung fünf Mal wiederholt war, löste sich die Gummisäure nach dem Trocknen bei 100° nicht mehr auf, sondern gab eine dicke Gallerte mit Wasser. Also: Das nämliche Gummi, welches das Vermögen, unlösliche Gummisäure zu geben verloren hatte, hat jetzt seine ursprüngliche Beschaffenheit zum Theil wieder erlangt.

Aus längere Zeit aufbewahrt gewesenem Gummischleime dargestellt, bildet die Gummisäure also einen mehr ausgeprägten Gegensatz zu der Metagummisäure, als Neubauer's Arabinsäure. Ob sie in der Natur in einer solchen Form vorkommt, oder ob der gummisaure Kalk (Kali u. s. w.), wie er in dem erwärmten Schleime enthalten ist, seinen natürlichen Repräsentant hat, wie der künstlich dargestellte metagummisaure Kalk seinen Repräsentant in dem Cerasin hat, muss die Zukunft lehren. Aber es scheint mir jedenfalls klar, dass Neubauer's Arabinsäure zwischen der von mir dargestellten, auch in trockenem Zustande lös-

lichen Gummisäure und der Metagummisäure in der Mitte steht, indem sie einerseits das geradezu lösliche Kalksalz, woraus das Gummi wesentlich besteht, bildet, und ebenso im löslichen Zustande daraus abgeschieden werden kann, was mit der Metagummisäure in ihren Verbindungen nicht der Fall ist, — und andererseits recht leicht, obwohl nicht immer gleich leicht, in Metagummisäure übergeht, was mit der aus dem erwärmten Schleime ausgeschiedenen Gummisäure nicht der Fall ist. Von dem mehr oder weniger vorgerückten Zwischenzustande, worin die Arabinsäure im gewöhnlichen Gummi enthalten ist, lässt sie sich vollständig nach beiden Richtungen umbilden, nach der einen nämlich, wie Gelis gezeigt hat, durch Erwärmen des festen Gummi bis zu 150°, und nach der anderen, wie ich hier gezeigt habe, durch längeres Erwärmen des gelösten Gummi.

Indessen lässt die Gummisäure, die auf angeführte Weise dargestellt ist, sich wieder in Metagummisäure umbilden, namentlich wenn sie bis über 100° erwärmt wird. Bei 130° ist die Umbildung sogar ziemlich vollständig. Ich setzte Gummisäure, die auf genannte Art 12 Mal mit Salzsäure und Weingeist behandelt war und ihre Löslichkeit durch 24stündiges Stehen bei 100° nicht verlor, während 3 Stunden einer Temperatur von 130° aus und fand, dass sie dadurch so gut wie unlöslich geworden war. Selbst nach mehreren Tagen war sie durch Stehen mit Wasser nur zu klaren, gallertartigen Klümpchen aufgequollen, und als Pulver angewandt, gab sie auf dieselbe Weise eine dicke, gallertartige Masse, die nach Umrühren mit mehr Wasser sich in der Ruhe als Bodensatz absetzte. In der darüber stehenden Flüssigkeit war so gut wie nichts gelöst; sie gab nach Abgiessen auf Zusatz von Alkohol und ein wenig Salzsäure einen überaus schwachen Niederschlag und enthielt also nur eine sehr geringe Menge von löslicher Gummisäure.

Auch durch langes Aufbewahren in festem Zustande erleidet solche Gummisäure einige Veränderung in Bezug auf ihre Löslichkeit und nähert sich alsdann wieder

Neubauer's Arabinsäure. Ich trocknete den grössten Theil der bei dem Versuche d erhaltenen Säure bei gewöhnlicher Temperatur und liess sie darauf in einem verschlossenen Glase 16 Monate stehen. Als ich jetzt ihre Löslichkeit prüfte, fand ich keine Veränderung; sie löste sich gut auf, und ihre Lösung liess sich auf gewöhnliche Weise filtriren. Aber wenn ich sie zuerst 24 Stunden bei 100° stehen liess, dann wurde sie von dem Wasser viel schwieriger als früher gelöst, und die Lösung liess sich nicht geradezu, sondern nur mittelst der Wasserluftpumpe von dem nach 24stündiger Einwirkung noch ungelösten Theile abfiltriren. Das Filtrat gab mit Alkohol und ein wenig Salzsäure einen reichlichen Niederschlag, der sich wie Gummisäure verhielt und namentlich mit grösster Leichtigkeit sich in Wasser löste.

Aus Obigem folgt:

1. Dass der Uebergang der löslichen Arabinsäure in unlösliche Arabinsäure (Metagummisäure) nicht von ihrer Reinheit und ihrem Trockenheitszustande allein bedingt ist, sondern auch von der Art, wie das verwendete Gummi behandelt worden ist. Er tritt leichter ein, wenn das Gummi in trockenem Zustande erwärmt gewesen ist, bevor es gelöst wurde, um mit Salzsäure und Alkohol weiter behandelt zu werden, — und schwieriger, wenn das Gummi als Lösung lange gestanden hat oder erwärmt worden ist, bevor es weiter behandelt wurde, so dass:

2. Gummisäure, die aus einer Gummilösung, die 24 Stunden bei 100° gestanden hat, dargestellt ist, sogar ganz die von Neubauer nachgewiesene Eigenschaft der Arabinsäure fehlt: nicht bei 100° getrocknet werden zu können, ohne die Löslichkeit zu verlieren. Solches geschieht erst bei einer höheren Wärme (130°).

3. Solche Gummisäure (2) steht also im deutlicheren Gegensatze zu der Metagummisäure als die aus gewöhnlichem Gummi dargestellte Arabinsäure, welche letztere im Ganzen als ein bald weniger, bald mehr vorgerücktes Zwischenglied zwischen jenen beiden hervortritt.