

# Ueber das Verhalten des Arabans zu Fehling'scher Lösung.

Von

E. Salkowski.

Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.)

(Der Redaction zugegangen am 21. März 1902.)

In meiner Mittheilung über die Darstellung des Xylans<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass das Xylan aus der alkalischen Lösung durch Fehling'sche Lösung ausgefällt wird, das Araban dagegen nicht. Die Nichtfällbarkeit des Arabans habe ich daraus erschlossen, dass alkalische Lösungen aus Rübenschnitteln und Kirschgummi, welche bei der Hydrolyse reichlich Pentosen lieferten, mit Fehling'scher Lösung keine Fällung gaben. Die Ausdehnung der Versuche auf Gummi arabicum (unbekannter Herkunft) hat nun aber gezeigt, dass dieser Schluss nur in eingeschränktem Maasse richtig ist und dass Araban unter gewissen Umständen auch fällbar ist.

Als ich eine Lösung von 20 g Gummi arabicum in 500 ccm. Wasser mit etwa 200 ccm. Fehling'scher Lösung versetzte, entstand zunächst gar kein Niederschlag (oder nur ein ganz minimaler), wohl aber bei nachträglichem Zusatz von Natronlauge. Aus diesem, durch Waschen mit Wasser gereinigten Niederschlag liess sich nach dem bei dem Xylan angewendeten Verfahren ein weisses, in Wasser leicht und klar lösliches Pulver

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. Bd. XXXIV. S. 162.

darstellen, welches bei der Hydrolyse mit 2%iger Schwefelsäure (3 Stunden im Wasserbad) reichlich Arabinose lieferte, mit verdünnter Salpetersäure nach dem Verfahren von Kent und Tollens keine Schleimsäure gab, also kein Galactan enthielt.

Diese auffallende Erscheinung, durch welche zunächst festgestellt war, dass unter Umständen auch Araban durch Fehling'sche Lösung gefällt wird, erforderte eine genauere Untersuchung, über deren Resultate ich im Folgenden berichte.

Am nächsten lag es, daran zu denken, dass das Araban der genannten Materialien — Rübenschnitzel und Kirschgummi — durch das langdauernde Kochen mit Natronlauge, welches erforderlich war, um das Araban in Lösung zu bringen, Veränderungen erlitten haben könnte, durch welche es unfällbar geworden war. Man konnte sich wohl vorstellen, dass dabei Zwischenstufen zwischen Araban und Arabinose entstehen, ähnlich den zwischen dem löslichen Amylum und dem Traubenzucker stehenden Dextrinen, welche ja auch wesentlich andere Eigenschaften haben, als diese beiden Körper.

Um dieses zu prüfen, wurden 20 g desselben Gummi, in 500 ccm. 6%iger Natronlauge gelöst, 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, von einer geringen flockigen, beim Stehen sich allmählich zu Boden senkenden Ausscheidung (vermuthlich Calciumphosphat) abgegossen. Die Lösung gab ohne Innehaltung besonderer Bedingungen mit Fehling'scher Lösung einen dicken, bläulich-weißen Niederschlag. Für diese Lösung stimmte also die Voraussetzung nicht.

Weiterhin wurde nun die Lösung mit 5%iger Natronlauge auf das Fünffache verdünnt, sodass sie nun ungefähr 0,8% Gummi enthielt. Dieses entsprach in der Concentration ungefähr der aus dem Stroh in den früheren Versuchen erhaltenen Xylanlösung bei der Annahme, dass das Gummi arabicum fast ganz aus Araban besteht (100 g Stroh lieferten 22 g Xylan, welches in etwa 2½ bis 3 Liter etwa 5%iger Natronlauge gelöst war). Diese Lösung wurde nun in steigender Menge mit Fehling'scher Lösung versetzt nach folgendem Schema

Quantität der Gummilösung in ccm.	Quantität der Fehling'schen Lösung in ccm.	Verhältniss von Fehling zu Gummi	Veränderungen der Mischung
50	10	1:5	Fast sofort Trübung, dann Niederschlag, der sich zusammenballt.
48	12	1:4	Zunächst klar, sehr bald Trübung und Niederschlag.
45	15	1:3	Anfangs klar, nach einigen Minuten Trübung und Niederschlag.
40	20	1:2	Anfangs klar, nach einigem Stehen Trübung, dann geringer Niederschlag.
30	30	1:1	Bleibt klar, auch am nächsten Tage.

Man kann aus dieser Versuchsreihe schliessen, dass ein Ueberschuss an Fehling'scher Lösung die Fällung des Arabans, als, jedenfalls alkalihaltige Arabankupferverbindung verhindert. Gegen die Versuchsanordnung kann jedoch eingewendet werden, dass dabei verschiedene absolute Mengen von Gummi angewendet wurden und, da das Volumen der Mischung in jedem Fall gleich, nämlich 60 ccm. war, der procentische Gehalt an Gummi ein verschiedener war. In einer zweiten Versuchsreihe wurde daher die absolute Menge Gummilösung gleich genommen und ebenso die Concentration durch Zusatz von Natronlauge gleich gemacht nach folgendem Schema.

Quantität der Gummilösung in ccm.	Quantität der zugesetzten 3%igen Natronlauge in ccm.	Quantität der Fehling'schen Lösung in ccm.	Verhältniss von Fehling zu Gummilösung
30	24	6	1:5
30	22.5	7.5	1:4
30	20	10	1:3
30	15	15	1:2
30	0	30	1:1

Bei dieser Versuchsanordnung war also sowohl die absolute Quantität der Gummilösung, als auch der procentische Gehalt der Mischung derselbe. Das Resultat war ganz dasselbe, wie bei der vorigen Anordnung. Die Verdünnung der Gummi-

lösung mit 5%iger Natronlauge auf das doppelte Volumen, sodass sie 0,4% Gummi enthielt, änderte nur wenig an dem Verhalten: bei Anwendung von 2 Volumen Gummilösung auf 1 Volumen Fehling'scher Lösung entstand indessen kein Niederschlag und auch bei 3 Volumen Gummilösung auf 1 Volumen Fehling'scher Lösung nur ein sehr geringer.

Jedenfalls hatte sich die Vermuthung, dass das Araban sich durch Kochen mit Natronlauge verändere und unfällbar werde, nicht bestätigt.

Die Ursache, warum bei stärkerem Zusatz von Fehling'scher Lösung kein Niederschlag entsteht, liegt natürlich darin, dass die Arabanalkalikupferverbindung in Fehling'scher Lösung löslich ist, wovon man sich durch Schütteln einer frisch hergestellten Fällung mit Fehling'scher Lösung überzeugen kann; entsprechend den physikalischen Eigenschaften der Arabanalkalikupferverbindung erfolgt diese Lösung allerdings langsam.

Ganz ebenso wie Fehling'sche Lösung verhält sich durch weinsaures Natron allein (ohne Kaliumtartrat) vermittelte alkalische Kupferlösung.

Es wurden nun zunächst Gegenversuche mit dem aus dem Gummi arabicum hergestellten Araban angestellt, da ja doch keineswegs sicher ist, dass das angewandte Gummi arabicum nur aus Araban bestand — wenn es überhaupt jemals nur daraus besteht —, und zwar zuerst mit einer Lösung von 0,8% in 5%iger Natronlauge, dann mit einer solchen von 0,4% gleichfalls in 5%iger Natronlauge.

Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe wie beim Gummi arabicum. Das Resultat war, dass schon bei dem für die Fällbarkeit ungünstigsten Verhältniss d. h. bei gleichen Volumina Arabanlösung und Fehling'scher Lösung die Fällung nach wenigen Augenblicken eintrat, wenn die Mischung auch im ersten Augenblick klar war. Bei Anwendung der 0,4%igen Lösung blieb eine Mischung gleicher Volumina Arabanlösung und Fehling'scher Lösung Anfangs klar, sehr bald trat Trübung ein, nach ca. 10 Minuten flockige Ausscheidung. Bei dem Verhältniss 2 Volumen Arabanlösung, 1 Volumen Fehling'sche

Lösung war die Mischung Anfangs klar, trübte sich aber sehr schnell und schon nach etwa 1 Minute trat flockige Ausscheidung ein. Eine 3 Stunden lang gekochte 0,4%ige Arabanlösung verhielt sich nicht merklich anders.

Wie verhält sich nun das Xylan unter gleichen Verhältnissen?

Eine gleichfalls 0,8%ige Xylanlösung in 5%iger Natronlauge wird bei Zusatz des gleichen Volumens Fehling'scher Lösung sofort gefällt. Der Niederschlag ist gallertig und hat eine ganz andere Beschaffenheit wie der klumpige Niederschlag, welchen Araban gibt. Ebenso wie gegen Fehling'sche Lösung verhält sich das Xylan auch gegen eine durch weinsaures Natron allein vermittelte alkalische Kupferlösung.

Eine 0,4%ige Xylanlösung in 5%iger Natronlauge wird durch das gleiche Volumen Fehling'scher Lösung zwar nicht sofort gefällt, aber doch nach wenigen Augenblicken, aus einer Mischung von 2 Volumen Xylanlösung und 1 Volumen Fehling'scher Lösung scheidet sich der gelatinöse Niederschlag schon nach einmaligem Umschwenken aus.

Der Unterschied in dem Verhalten alkalischer Araban- und Xylanlösung gegen Fehling'sche Lösung ist also äusserst geringfügig, abgesehen von der Beschaffenheit des Niederschlages, die, wenn nur Xylan oder Araban vorhanden sein kann, die Entscheidung darüber, welches Pentosan vorhanden ist, wohl gestattet.

Es fragte sich nun, warum in meinen früheren Versuchen notorisch vorhandenes Araban durch Fehling'sche Lösung nicht gefällt worden ist. Sollte vielleicht die Concentration der Arabanlösung daran Schuld sein?

Für die in meiner früheren Arbeit erwähnte Lösung aus Kirschgummi lässt sich hierüber nichts aussagen, da das Kirschgummi nur sehr unvollständig in Lösung gegangen ist und Bestimmungen über den Gehalt der Lösung an Araban nicht gemacht sind. Für die Lösung aus Rübenschnitteln ist dagegen eine Berechnung des Arabangehaltes möglich. Die l. c. S. 169 erwähnte Lösung aus Rübenschnitteln enthält, wie S. 170 ausgeführt ist, soviel Araban, dass nach der Hydrolyse ein

Procentgehalt von 0,477 Arabinose resultirte. Nimmt man als Formel des Arabans  $C_5H_8O_4$  an, so entspricht dieses ca. 0,42% Araban. Auf 1400 ccm. dieser Lösung wurden 400 ccm. Fehling'sche Lösung angewandt, d. h. 1 Volumen Fehling'sche Lösung auf 3,5 Volumen Arabanlösung, es hätte hier also unter allen Umständen eine Fällung eintreten müssen. Da sie nicht eingetreten ist, so folgt daraus, dass das in der alkalischen Lösung aus Rübenschnitteln vorhandene Araban, obwohl es l-Arabinose liefert, mit dem Araban im Gummi arabicum nicht identisch sein kann. Es muss dahingestellt bleiben, ob die nicht fällbare Modification — um einen nichts präjudicirenden Ausdruck zu brauchen — schon in den Rübenschnitteln präformirt ist oder ob sie erst beim langen Kochen mit Natronlauge entsteht. Das Letztere scheint mir a priori das Wahrscheinlichere. Gegen diese Annahme spricht allerdings, dass es nicht gelingt, das Araban aus Gummi arabicum durch langes Kochen in der Natronlösung unfällbar zu machen, allein man kann sich vorstellen, dass die Verhältnisse in den beiden Fällen doch etwas verschieden liegen. Das Araban geht aus den Rübenschnitteln sehr langsam in Lösung: die kleine, jeweils freiwerdende Menge Araban befindet sich also einem sehr grossen Ueberschuss von Natronlauge gegenüber, welche möglicher Weise darum stärker verändernd einwirkt, als auf das Araban in Arabanlösung oder Gummi arabicum-Lösung.

Aus der gemeinsamen alkalischen Lösung von Araban und Xylan fällt alkalische Kupferlösung natürlich ein Gemisch der Kupferverbindungen beider Körper aus. Aus den Kupferverbindungen wieder dargestellt, lassen sie sich indessen durch ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Wasser leicht trennen: ein geringer Gehalt des in Lösung gehenden Arabans an Xylan wird allerdings schwerlich ganz zu vermeiden sein, während das Xylan durch anhaltendes Waschen mit Wasser vom Araban befreit werden kann.