ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXVII. Bandes drittes Heft.

Untersuchung über das Reifen der Früchte; von E. Frémy *).

(Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIV.)

Untersuchung des Fruchtfleisches.

In den letzten Jahren haben sich die Chemiker damit beschäftigt, die genaue Zusammensetzung einer großen Anzahl organischer Körper zu bestimmen und die Spaltungen zu untersuchen, welche durch die Einwirkung verschiedener Reagentien hervorgebracht werden; aber die meisten, so interessanten Fragen der auf die Pflanzenphysiologie angewandten Chemie, wurden beinahe gänzlich unbeachtet gelassen. Auch zeigen die Erscheinungen, welche wir in unseren Laboratorien hervorbringen, nur ziemlich entfernte Beziehungen zu denen, welche sich in den Gewächsen darbieten.

Es wäre indessen von Wichtigkeit, auf die Pflanzenphysiologie diejenigen Verfahrensweisen der Analyse und Beobachtung anzuwenden, welche die Chemie jetzt besitzt und zu untersuchen, ob die Naturkräfte, welche die so verschiedenartigen Modificationen in den Pflanzen erzeugen, mit den Rea-

*) Ein kurzer Auszug aus vorliegender Abhandlung ist schon Bd. LXIV. S. 383 mitgetheilt worden.

gentien verglichen werden können, deren sich die Chemiker zur Veränderung der organischen Körper bedienen.

Das Studium des Reifens der Früchte schien mir sich zu dieser Art von Untersuchung vollkommen zu eignen; ich glaubte, daß es möglich seyn würde, mit Hülfe der Analyse die Veränderungen zu verfolgen, welche eine Frucht während ihres Reifens erfährt, und zu bestimmen, unter welchen Einflüssen dieselben stattfinden.

Die Abhandlung, welche ich hiermit veröffentliche, hat den Zweck, die Zusammensetzung des Fleisches einer gewissen Anzahl von Früchten kennen zu lehren und die Veränderungen zu untersuchen, welche dieses Fruchtfleisch während des Reifens, sowie in Folge der Einwirkung gewisser Reagentien, erfährt, welche wegen ihrer langsamen Wirkung sich mit den natürlichen Agentien vergleichen lassen.

Vor der Ermittlung der bei dem Reifen stattfindenden Veränderungen in der Zusammensetzung des Fruchtsaftes, habe ich es für nöthig erachtet, die chemische Natur der Hüllen, welche denselben einschließen, kennen zu lernen; nachdem dieser erste Punkt einmal aufgeklärt ist, werde ich die Lösung folgender Fragen versuchen :

1) Welches ist der Einfluß der Luft auf die Früchte in den verschiedenen Epochen ihrer Entwicklung? Läßt sich die Respiration der Früchte mit der der Blätter vergleichen?

2) Erleiden die in den Früchten vorkommenden Säuren während des Reifens Veränderungen? Was wird aus denselben, wenn die Frucht reif ist? Finden sie sich durch Basen neutralisirt oder werden sie in Wasser und Kohlensäure verwandelt?

3) Welches ist die Natur des Saftes, den die Frucht während ihrer Entwicklung erhält?

4) Wie entsteht der Zucker in den Früchten?

5) Welches ist die Natur der flüchtigen und färbenden Substanzen, die in der Frucht zur Zeit ihrer Reife erscheinen?

6) Welche Veränderungen gehen in einer Frucht vor, wenn sie fault?

Alle diese Fragen werden in einer Reihe von Abhandlungen behandelt werden, welche zusammen, wie ich hoffe, eine ziemlich vollständige Arbeit über das Reifen der Früchte bilden werden.

In der Absicht, den verschiedenen Körpern, welche man aus dem Fruchtfleisch darstellen kann, eine allgemeine Benennung zu geben, die an eine ihrer Haupteigenschaften erinnert, habe ich für dieselben den Namen gallertartige Körper der Pflanzen gewählt. Der gallertartige Zustand ist in der That eine der charakteristischen Eigenschaften der nun zu beschreibenden Körper; sie scheinen dazu bestimmt zu seyn, in dem Fruchtfleisch eine beträchtliche Menge von Wasser zurück zu halten, welche die Entwicklung begünstigt; man muß aber darauf verzichten, unter ihren gemeinschaftlichen Eigenschaften einige der Kennzeichen ausfindig zu machen, welche gewöhnlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich ziehen. Sie sind unkrystallisirbar; ihre Reinigung ist immer schwierig; die energischen Reagentien, wie Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. bewirken in ihnen keine einfache Zersetzung; sie scheinen zwischen den wohlcharacterisirten Bestandtheilen der Pflanzen und den Substanzen der Organe in der Mitte zu stehen. Dieser mittlere Zustand ist es eben, der ihrem Studium ein großes Interesse giebt; man kennt die Eigenschaften fast aller krystallisirten Körper, aber die Eigenschaften der unkrystallisirbaren Substanzen, die sich der Organisation nähern, wurden nur oberflächlich untersucht; die Schwierigkeiten, welche ihr Studium darbietet, haben dasselbe einigermaßen aufgeben lassen.

Ich würde glücklich seyn, wenn ich durch diese Arbeit beweisen könnte, daß die amorphen Substanzen Reactionen hervorbringen, die der ganzen Aufmerksamkeit der Chemiker würdig sind, im Falle man dieselben dem Einfluß passend gewählter Reagentien unterwirft.

Pectose.

Ich bezeichne mit dem Namen *Pectose* eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, welche fast constant die Cellulose in dem Gewebe der Pflanzen begleitet.

Die Pectose kommt hauptsächlich in dem Fleisch der unreifen Früchte und gewisser Wurzeln vor, wie in den Carotten, weissen Rüben etc.

Diese Substanz konnte, da sie vollständig in Wasser unlöslich ist und durch sehr viele Reagentien eine Aenderung erleidet, von der Cellulose nicht getrennt werden. Sie besitzt die charakteristische Eigenschaft, sich durch den gleichzeitigen Einfluß von Säuren und von Wärme in einen in Wasser löslichen Körper, in Pectin umzuwandeln. Die Essigsäure ist vielleicht die einzige starke Säure, welche keine merkliche Wirkung auf Pectose äussert.

Bevor ich in den Pflanzen das Vorkommen eines neuen Bestandtheils, der Pectose, annahm, mußte ich mich versichern, daß dieser Körper nicht etwa eine unlösliche Verbindung von Pectin mit Kalk oder phosphorsaurem Kalk sey; die folgenden Versuche scheinen mir in dieser Hinsicht keinen Zweifel zu lassen.

1) Ich habe gefunden, daß Pectin weder mit Kalk, noch mit Kalksalzen eine unlösliche Verbindung bilden kann, ohne eine vollständige Verwandlung zu erleiden.

2) Ich habe Fleisch von Früchten und von Wurzeln mehrere Tage lang mit concentrirter Salzsäure digerirt: im Falle Pectin in dem Fleisch in der Form eines unlöslichen Salzes vorhanden gewesen wäre, hätte es durch Salzsäure isolirt werden und sich in der Flüssigkeit lösen müssen; ich habe mich in der That überzeugt, daß jede Verbindung von Pectin mit Basen sogleich und auch in der Kälte zersetzt wird: nachdem ich aber die saure Flüssigkeit während langer Zeit in Berührung mit dem Fleische gelassen hatte, konnte ich doch nur

Spuren von Pectin in der Flüssigkeit auffinden; dagegen reichte ein Kochen während einiger Augenblicke mit einem schwach sauren Wasser hin, um dieselbe Pectose in Pectin zu verwandeln, die durch concentrirte und kalte Salzsäure nicht verändert worden war.

Ich habe demnach die Existenz eines unlöslichen Bestandtheils in dem Gewebe der Pflanzen annehmen müssen, welcher durch die Einwirkung von Säuren in Pectin umgewandelt wird. Außerdem kann die Pectose von einigen Eigenschaften des Fleisches von Früchten und Wurzeln Rechenschaft geben: die Pectose ist es, welche, indem sie sich mit den in manchem Wasser vorkommenden Kalksalzen verbindet, das Hartwerden der Wurzeln während des Kochens verursacht; sie ist es, welche den unreifen Früchten die Härte giebt und sie verwandelt sich während des Kochens oder des Reifens in Pectin um.

Die Pectose kann nicht mit der Substanz, welche die Zellen der Pflanzen bildet, verwechselt werden: ich habe mich überzeugt, daß es hinreicht, das Fleisch von Früchten oder Wurzeln einige Stunden lang zu kochen, um sämtliche Pectose in Pectin umzuwandeln, während die Cellulose, wie Payen nachgewiesen, durch die Einwirkung von Säuren nicht eine Spur von Pectin liefert. Es läßt sich demnach nicht annehmen, wie man es kürzlich vorgebracht hat, daß eine Pflanzenzelle von einer festen Substanz in verschiedenen Aggregationszuständen gebildet werde und daß der äußere Theil, der dieselbe Zusammensetzung wie der innere besitzt, sich allmählig durch den Einfluß von Säuren in Pectin umwandeln könne. Alle Versuche, die ich angestellt habe und die Analysen, welche ich später anführen werde, scheinen im Gegentheil zu zeigen, daß keine Analogie weder in den Eigenschaften, noch in der Zusammensetzung zwischen der Cellulose und der Substanz besteht, welche das Pectin erzeugt und daß folglich das Fruchtfleisch zwei wesentlich verschiedene feste Substanzen enthält.

Es wäre interessant, mit Hülfe des Mikrosopes den Platz kennen zu lernen, welchen die Pectose in den Pflanzenzellen einnimmt; die vollständige Durchsichtigkeit der Cellulose und der Pectose macht diese Beobachtung indessen äusserst schwierig.

Pectin.

Das Pectin, dessen Entdeckung man Braconnot verdankt, findet sich in den Früchten nur in einem schon vorangeschrittenen Zustande der Reife, fertig gebildet. Es entsteht, wenn die Früchte dem Einflusse der Wärme ausgesetzt sind: seine Bildung ist alsdann eine Folge der Einwirkung der Citronensäure und Aepfelsäure, indem dieselben die Pectose in Pectin umwandeln. Um sich davon zu überzeugen, genügt es, das Fleisch eines unreifen Apfels auszupressen und den Saft zu entfernen; die Flüssigkeit enthält keine Spur von Pectin; läßt man dieselbe aber während einiger Augenblicke mit dem Fruchtfleisch sieden, so sieht man bald Pectin zum Vorschein kommen und der Flüssigkeit eine Zähigkeit mittheilen, wodurch sich der gekochte Saft fast aller Früchte auszeichnet.

Das Pectin bildet sich ferner noch durch Kochen von Rüben mit schwach angesäuertem Wasser.

Wenn es gleich leicht ist, das Pectin hervorzubringen, so ist es doch schwierig, diese Substanz im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen.

In der That wird das Pectin durch die Mittel leicht verändert, welche man zu seiner Reinigung anwenden könnte, ausserdem findet es sich gewöhnlich vermengt mit fremden Substanzen, deren Trennung große Schwierigkeiten darbietet.

Zur Darstellung des Pectins fällt man es aus seiner wässrigen Lösung mittelst Alkohol; das so erhaltene Pectin ist häufig verunreinigt mit Dextrin, äpfelsaurem Kalk, einer albuminartigen Substanz, einer Verbindung von Pectinsäure mit Ammoniaksalzen; ausserdem bilden sich, im Falle man Schwe-

felsäure oder Oxalsäure angewandt hatte, wirkliche Verbindungen von Pectin mit diesen Säuren, die zugleich mit dem Pectin niederfallen.

Man begreift demnach leicht, daß die Chemiker, welche sich bei der Bereitung des Pectins damit begnügt haben, eine Frucht mit Wasser zu kochen und hierauf mit Alkohol die Flüssigkeit zu fällen, ein unreines Product von wechselnder Zusammensetzung erhalten mußten: diesem Umstand müssen die widersprechenden Angaben, die kürzlich über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Pectins vorgebracht wurden, zugeschrieben werden.

Zur Darstellung des Pectins habe ich das folgende Verfahren eingeschlagen, das mir das einzige zu seyn scheint, wodurch sich diese Substanz im Zustande der Reinheit erhalten läßt.

Anstatt das Pectin künstlich durch die Einwirkung von Säuren aus Pectose darzustellen, gewinne ich dasselbe aus dem Saft reifer Früchte. Ich presse den Saft sehr reifer Birnen kalt aus, filtrire denselben, fälle den vorhandenen Kalk mit Oxalsäure aus; die albuminöse Substanz wird ebenfalls durch eine concentrirte Lösung von Gerbstoff gefällt. Die Flüssigkeit wird nun mit Alkohol behandelt; das Pectin schlägt sich in langen gallertartigen Fäden nieder; es wird mit Alkohol gewaschen, in kaltem Wasser gelöst und von Neuem mit Alkohol gefällt. Diese Operation wird 3 bis 4mal wiederholt, bis sich durch Reagentien in der Flüssigkeit weder Zucker, noch organische Säuren nachweisen lassen.

Das Pectin hält hartnäckig Spuren von albuminartigen Substanzen zurück, die erst nach 3 bis 4maliger Fällung mit Alkohol unlöslich werden; bei der Reinigung des Pectins ist es unerläßlich, die Anwendung von kochendem Wasser zu vermeiden, wodurch es schnell verändert wird.

Das Pectin, das ich als rein betrachtete und welches zu meinen Analysen diente, war vollkommen farblos; gegen Reac-

tionspapier war es neutral; beim Verbrennen hinterließ es einen Rückstand, der 1 pC. nicht überstieg.

Ich habe lange Zeit nach einer Methode gesucht, welche die Reinheit des Pectins nachzuweisen erlaubte; nach zahlreichen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, das mir ziemliche Sicherheit darzubieten scheint: ich behandle die Lösung des Pectins mit einem Ueberschuß von Barytwasser, wodurch ein Niederschlag von unlöslichem, pectinsaurem Baryt entsteht; im Falle das Pectin rein ist und weder Zucker, noch äpfelsauren Kalk, Dextrin etc. enthält, darf die filtrirte Flüssigkeit beim Abdampfen keine Spur von organischer Substanz hinterlassen. Die verschiedenen Proben von Pectin, welche ich analysirt habe, wurden stets dieser Prüfung unterworfen.

Da in letzterer Zeit das Pectin mit anderen Substanzen, vorzüglich mit Gummi und Schleim, verwechselt worden ist, so halte ich es nicht für unnütz, an die Eigenschaften dieser Substanz zu erinnern.

Das Pectin ist weiß, löslich in Wasser, unkrystallisirbar, durch Alkohol als Gallerte fällbar, im Falle die Lösung verdünnt ist und in langen Fäden, wenn sie concentrirt ist; gegen Reactionspapiere verhält es sich neutral. Im Falle es rein ist, wird es durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt; diese Eigenschaft besitzt es nur, im Falle es in der Kälte dargestellt wurde, gewöhnlich aber ist es mit einer gewissen Menge von Parapectin vermischt und fällt dann neutrales essigsaures Bleioxyd. Basisch essigsaures Bleioxyd bringt in seiner Lösung einen reichlichen Niederschlag hervor: es äußert keine drehende Wirkung auf polarisirtes Licht.

Alkalien oder alkalische Erden verwandeln es augenblicklich in Pectinsäure: diese Salze geben bei der Behandlung mit Säuren unlösliche Pectinsäure. Diese Eigenschaft ist so ausgezeichnet, daß es schwierig ist, zu begreifen, wie verschiedene Chemiker Pectin mit Gummi oder Schleim verwechseln konnten, und gar

mit Pectinsäure, die in Wasser unlöslich ist. Es ist ferner unmöglich, anzunehmen, daß, wie kürzlich behauptet wurde, durch Einwirkung von Natronlauge von 36 Graden auf Holzfaser Pectin entstehe; denn ein einziger Tropfen einer Natronlösung reicht hin, um Pectin bedeutend zu verändern und in Pectinsäure umzuwandeln.

Das Pectin wird unter dem Einflusse eines besonderen Fermentes, das ich *Pectase* genannt habe, in eine gallertartige Säure, die ich später unter dem Namen *Pectosinsäure* beschreiben werde, verwandelt. Säuren verwandeln dasselbe in *Metapectinsäure*.

Analyse des Pectins. Alle Analysen des Pectins, sowie die der anderen Körper, wurden mit Kupferoxyd ausgeführt; nach der Verbrennung wurde ein Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet, bis ein glimmender Spahn sich an dem Ende des Kaliapparates entzünden liefs.

Die geringe Menge von Asche, welche das Pectin bei der Verbrennung hinterliefs, wurde in Abrechnung gebracht.

I. 0,412 Grm. Pectin 0,204 Wasser, 0,600 Kohlensäure.

II. 0,360 " " 0,180 " 0,522 "

III. 0,347 " " 0,171 " 0,516 "

In 100 Theilen :

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C ₆₄	40,67	39,71	39,51	40,54
H ₄₈	5,08	5,49	5,55	5,47
O ₆₄	54,25	54,80	54,94	53,99
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der Bereitung des Pectins nach verschiedenen Methoden und besonders durch die Behandlung von Carotten mit sehr schwachen Säuren, erhielt ich häufig ein Pectin, das die Eigenschaft besafs, mit Wasser eine Gallerte zu bilden, während eine Lösung von reinem Pectin gummiartig ist und niemals gelatinirt, wenn man es in Wasser auflöst. Ich hatte zuerst geglaubt, daß

der gallertartige Körper Pectose sey, welches durch die Säure nur unvollständig verwandelt sey; bei genauerer Untersuchung habe ich jedoch gefunden, daß derselbe eine Verbindung von Pectinsäure mit den Säuren des Ammoniaksalzes ist, welche bei der Einwirkung von Säuren auf das Fleisch der Wurzeln entstehen. Es ist dieß die sonderbare Verbindung, welche beim Kochen zersetzt wird, in neutralen Flüssigkeiten unlöslich wird und stets ein Häutchen auf der Oberfläche der unreinen Pectinlösung bildet, wenn man sie verdampft: sie wird bei der Untersuchung der Eigenschaften der Pectinsäure beschrieben werden.

Ich kenne übrigens kein Mittel zur Reinigung eines Pectins, das die Verbindung von Pectinsäure mit Ammoniaksalzen enthält. Die Gegenwart dieser Verbindung wurde von den Chemikern, welche das Pectin untersuchten, mißdeutet; sie ist theilweise die Ursache der Irrthümer, die sich in der neuesten Abhandlung vorfinden. Man hat behauptet, daß das zuerst in sauren Flüssigkeiten lösliche Pectin darin unlöslich werde, nachdem es mehrmals durch Alkohol ausgefällt worden; man hat ferner gesagt, daß das Pectin eine saure Reaction besitze etc. Alle diese Beobachtungen sind an unreinem Pectin gemacht.

Man darf nicht vergessen, daß das Pectin, wenn es aus einer Wurzel dargestellt wird, die Pectinsäure enthält, niemals in reinem Zustande erhalten werden kann; es ist stets mit Pectinsäure vermengt, welche mehr oder weniger vollständig seine Haupteigenschaft verändert.

Einwirkung des Wassers auf Pectin. Parapectin.

Kocht man eine wässrige Lösung von Pectin mehrere Stunden lang, so verliert sie theilweise ihr gummiartiges Aussehen und verwandelt sich in eine neue Substanz, welche ich *Parapectin* genannt habe.

Das Parapectin verhält sich gegen Reactionspapiere neutral, ist sehr löslich in Wasser, unkrystallisirbar, unlöslich in Alkohol,

der es als durchsichtige Gallerte fällt; durch Einwirkung der löslichen Basen verwandelt es sich in Pectinsäure und zeigt überhaupt die größte Analogie mit Pectin. Es besitzt indessen einen Character, der zur Unterscheidung von letzterer Substanz hinreicht; es wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt, während eine Pectinlösung dadurch nicht getrübt wird. Die Chemiker, welche das Pectin untersucht haben, stellten ihre Versuche fast immer mit einem Gemenge von Pectin und Parapectin an.

Das Parapectin entsteht aus Pectin in Folge der Einwirkung des kochenden Wassers und findet sich stets in gewisser Menge, in dem in der Wärme dargestellten Pectin.

Zusammensetzung des Parapectins. Das bei 100° getrocknete Parapectin besitzt genau die Zusammensetzung des Pectins und läßt sich durch die Formel :

darstellen. Bei 140° verliert es eine gewisse Menge von Wasser, wie folgende Analysen nachweisen :

I. 0,484 Grm. Substanz 0,261 Wasser, 0,745 Kohlensäure.

II. 0,403 „ „ 0,201 „ 0,626 „

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C ₆₄	41,48	41,97	42,42
H ₄₈	4,97	5,98	5,53
O ₆₂	53,55	52,05	52,05
	100,00	10,000	10,00.

Man bemerkt hier, daß die von mir angenommene Formel nicht sehr genau mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmt. Ich habe mehr Wasserstoff und mehr Kohlenstoff gefunden, als das Parapectin nach derselben enthalten sollte.

Wenn ich die vorstehende Formel angenommen habe, so geschieht dieß, weil in den mit unkrystallisirten und aschehaltigen Körpern ausgeführten Analysen es mir unmöglich scheint,

die theoretischen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff zu finden, und weil außerdem das Parapectin fast immer mit einer gewissen Menge einer albuminartigen Substanz vermenget ist, welche mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als dasselbe enthält. Um mich davon zu überzeugen, habe ich Parapectin wiederholten Reinigungen unterworfen, indem ich das Kochen verlängerte, sowie Gerbstoff und Bleiessig anwandte; dieses letztere Reagens fällt, in sehr kleiner Menge angewandt, Parapectin nicht und bewirkt im Gegentheil die Abscheidung der albuminartigen Substanz. Ich habe nun gefunden, daß in dem Mafse als das Parapectin reiner wurde, seine Zusammensetzung sich der durch die Theorie verlangten näherte. Diefs zeigen folgende Analysen, bei denen das Parapectin drei aufeinander folgenden Reinigungen unterworfen wurde :

I.	0,484 Grm.	Substanz	0,236	Wasser,	0,777	Kohlensäure.
II.	0,412	"	"	0,211	"	0,648 "
III.	0,425	"	"	0,210	"	0,647 "
In 100 Theilen :						

	I.	II.	III.
C	43,77	42,88	41,51
H	5,41	5,68	5,48
O	50,82	51,44	53,01
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Sättigungscapacität des Parapectins.

Die Sättigungscapacität des Parapectins läßt sich nur schwierig mit Genauigkeit bestimmen, weil diese Substanz mit den Basen und besonders mit Bleioxyd Salze bildet, die theils 1, theils 2 Aequivalente Basis enthalten.

0,343 Grm. Parapectin - Bleioxyd gab 0,041 Bleioxyd oder 11,9 pC. Bleioxyd.

Giebt man dem Parapectinbleioxyd die Formel :

so verlangt die Theorie 10,6 pC. Bleioxyd. Ich habe bei mehreren Versuchen Bleioxydverbindungen erhalten, welche 2 Aequivalente Bleioxyd enthalten, wie die folgenden Analysen zeigen :

0,482 Grm. Parapectinbleioxyd gaben 0,091 Bleioxyd oder 18,8 pC.

0,305 Grm. Parapectinbleioxyd gaben 0,060 Bleioxyd oder 19,6 pC.

Giebt man dem zweibasischen Parapectinbleioxyd die Formel :

so verlangt die Theorie 19,4 pC. Bleioxyd. Andere Analysen, deren Resultate ich nicht anführen will, scheinen zu zeigen, daß das Parapectin sich selbst mit 3 Aeq. Bleioxyd verbinden kann.

Analyse des zweibasischen Parapectin-Bleioxyds :

0,584 Grm. Bleisalz, worin 0,460 organische Substanz, gaben 0,225 Wasser und 0,708 Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	Theorie	Versuch
C_{64}	41,18	41,95
H_{46}	4,97	5,42
O_{62}	53,85	52,63
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Analyse zeigt, daß das mit dem Bleioxyd verbundene Parapectin dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das bei 140° getrocknete Parapectin.

Einwirkung verdünnter Säuren auf Parapectin.

Metapectin. Das mit einer verdünnten Säure gekochte Parapectin erleidet ziemlich rasch eine Veränderung und verwandelt sich in einen neuen Körper, den ich *Metapectin* genannt habe.

Das Metapectin, das mit Recht Metapectinsäure genannt werden könnte, besitzt saure Eigenschaften und röthet merklich Lackmustinctur. Es ist in Wasser löslich, unkrystallisirbar,

unlöslich in Alkohol, wie die vorhergehenden Körper; auch wird es, wie diese, durch Einwirkung von Basen in Pectinsäure verwandelt. Es unterscheidet sich indessen dadurch von denselben, daß es von Chlorbarium gefällt wird, was mit dem Pectin und Parapectin nicht stattfindet.

Zusammensetzung des Metapectins. Das bei 100° getrocknete Metapectin ist mit Pectin und Parapectin isomer und wird durch die Formel :

dargestellt. Trocknet man es bei 140°, so verliert es, wie das Parapectin, 2 Aeq. Wasser und wird :

0,503 Grm. Metapectin 0,253 Wasser, 0,772 Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	Theorie	Versuch
C_{64}	41,48	41,85
H_{46}	4,97	5,58
O_{62}	53,55	52,57
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Analyse des Metapectin - Bleioxyds :

0,386 Grm. Bleisalz gaben 0,076 Bleioxyd = 19,6 pC.

0,272 „ „ „ 0,057 „ = 20,9 „

I. 0,715 „ „ worin 0,574 Metapectin, gaben 0,290 Wasser und 0,872 Kohlensäure.

II. 0,477 Grm. Bleisalz, worin 0,377 Metapectin, gaben 0,185 Wasser und 0,583 Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	Theorie	gefunden	
		I	II.
C_{64}	41,48	41,42	42,17
H_{46}	4,97	5,60	5,44
O_{62}	53,55	52,98	52,39
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man ersieht aus diesen Analysen, daß das Metapectin-Bleioxyd mit dem zweibasischen Parapectin-Bleioxyd isomer ist.

Sättigungscapacität des Metapectin-Baryts, dargestellt durch Fälln von Metapectin mit Chlorbarium.

0,398 Grm. Barytsalz gaben 0,056 Baryt = 14 pC.

0,100 „ „ „ 0,015 „ = 15 „

Stellt man den Metapectin-Baryt durch die Formel :

dar, so giebt die Theorie 14,1 pC. Baryt.

Metapectin kann sich mit Säuren zu in Wasser löslichen Doppelverbindungen vereinigen, die durch Alkohol gefällt werden.

Die Verbindung von Metapectin und Salzsäure erhält man durch Kochen von Metapectin mit verdünnter Salzsäure und Fälln der Flüssigkeit mit Alkohol; sie reagirt sauer, fällt Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd.

Schwefelsäure und Oxalsäure können sich gleichfalls mit Metapectin vereinigen und lösliche Verbindungen bilden, die gallertartig und der vorhergehenden ähnlich sind.

Es schien mir von Wichtigkeit, hier die Existenz dieser Verbindungen darzulegen, welche sich häufig bilden, wenn man Pectose der Einwirkung von Säuren unterwirft und die durch ihre Gegenwart die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Pectins verändern können.

Ich habe in der That bemerkt, daß das durch die Einwirkung von Oxalsäure auf Pectose dargestellte Pectin Oxalsäure in Verbindung zurückhielt und bei der Analyse einen Ueberschuß an Kohlenstoff gab. Das mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellte Pectin enthielt häufig Spuren von diesen Säuren.

Die drei soeben beschriebenen Körper bilden die erste Klasse der gallertartigen Körper; sie sind, wie man gesehen, in Wasser löslich, gummiartig, durch Alkohol fällbar und besitzen entschiedene, charakteristische Eigenschaften. Der erste ist neutral und

fällt neutrales essigsames Bleioxyd nicht; der zweite, gleichfalls neutral, fällt Bleizuckerlösung reichlich; der dritte, von saurer Reaction, fällt Chlorbarium.

Pectingährung.

Pectase. Vor der weiteren Verfolgung der Untersuchung der gallertartigen Körper muß ich die Veränderungen in den Eigenschaften dieser Körper mittheilen, welche durch den Einfluß eines eigenthümlichen Fermentes bewirkt werden können; ich bezeichne diese Veränderung mit dem Namen *Pectingährung*.

Man weiß, daß dieselbe Frucht gewöhnlich einen ihr eigenthümlichen Bestandtheil und das Ferment enthält, welches gewisse Veränderungen dieses Bestandtheils hervorrufen kann. So findet man in der Traube das Ferment neben dem Zucker; in den bitteren Mandeln ist das Amygdalin von Synaptase begleitet; in der gekeimten Gerste befindet sich Diastase neben dem Stärkemehl. Ich mußte demnach untersuchen, ob neben den gallertartigen Substanzen nicht ein Ferment vorhanden sey, das die Umwandlung derselben bewirken könne.

Ich habe wirklich in allen Pectose enthaltenden Geweben einen Körper gefunden, der eine ganz besondere Wirkung auf Pectin äußert und der in jeder Hinsicht mit Diastase, Synaptase etc. sich vergleichen läßt; ich habe demselben den Namen Pectase gegeben.

Die Pectase ist das Ferment der gallertartigen Körper; man kann sie erhalten, wenn man den Saft von jungen Carotten mit Alkohol fällt. Nach dieser Fällung wird die Pectase, die ursprünglich in Wasser löslich war, darin unlöslich, ohne dadurch indessen ihre Wirkung auf die gallertartigen Substanzen zu verlieren.

Die Pectase hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, wenn man sie in eine Lösung von Pectin bringt, dasselbe in kurzer Zeit in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen, Körper

zu verwandeln. Diese Reaction macht die Pectingährung aus; sie ist von keiner Gasentwicklung begleitet und läßt sich bei Abschluß der Luft ausführen. Ich habe mich überzeugt, daß eine Lösung von Pectin mit Pectase gemengt, wenn man sie in den oberen Theil einer mit Quecksilber gefüllten Proberöhre brachte, schnell gallertartig wurde. Die Pectingährung vollendet sich besonders, wie alle Gährungen, bei einer Temperatur von 30°.

Die Pectase ist unkrystallisirbar; überläßt man sie mit Wasser 2 oder 3 Tage lang sich selbst, so bedeckt sie sich mit Schimmel und wirkt hierauf nicht mehr als Ferment für Pectin. Ein fortgesetztes Kochen zerstört ebenfalls ihre Wirksamkeit auf Pectin; sie findet sich in den Pflanzenorganen in zwei verschiedenen Zuständen: sie kann in Wasser löslich oder unlöslich seyn.

Die Wurzeln, wie die Carotten, Runkelrüben, enthalten lösliche Pectase; in der That erleidet ihr Saft die Pectingährung, während der Saft von Aepfeln und andern sauren Früchten nicht auf Pectin wirkt. In diesen Früchten findet sich die Pectase im unlöslichen Zustande und begleitet den unlöslichen Theil des Fleisches; legt man das Fleisch von unreifen Aepfeln in eine Pectinlösung, so sieht man diese Lösung nach kurzer Zeit gallertartig werden: es haben sich nun zwei gallertartige, in kaltem Wasser unlösliche, Säuren gebildet, nämlich Pectosinsäure und Pectinsäure.‡

Man verwandelt die lösliche Pectase in unlösliche durch Coagulirung mittelst Alkohol; dieß beweist folgender Versuch: ich habe den Saft von Carotten durch Alkohol gefällt, nachdem ich zuvor das Vorhandenseyn und die Wirksamkeit der Pectase durch einen Versuch constatirt hatte; der Niederschlag wurde in Wasser wieder aufgenommen und durch Filtration getrennt. Die filtrirte Flüssigkeit war ohne Wirkung auf Pectin, während der Niederschlag nach einiger Zeit die Pectingährung erzeugte.

Wenn man die verschiedenen Erscheinungen, welche die Pectingährung begleiten, betrachtet, so bemerkt man, daß diese Gährung die größte Analogie mit der Milchsäuregährung besitzt. In der That geht die Pectingährung, wie die Milchsäuregährung bei Abschluß der Luft, ohne Entwicklung von Gas, vor sich; die entstehenden Substanzen sind sauer und unterscheiden sich von dem ursprünglichen, nur durch eine gewisse Menge von Wasser und durch ihre Sättigungscapacität.

Da der Character der Pectingährung nun angegeben ist, so werde ich die durch Einwirkung der Pectase auf die gallertartigen Körper entstehenden Substanzen abhandeln und beginne mit zwei in kaltem Wasser unlöslichen Säuren, die sich in der Reihenfolge der gallertartigen Körper unmittelbar hinter das Metapectin stellen.

Pectosinsäure.

Diese Säure, welche bis jetzt von keinem Chemiker beobachtet worden ist, entsteht indessen mit Leichtigkeit. Man erhält sie zuerst, wenn man Pectase in eine Pectinlösung bringt: sie tritt zuerst auf und macht das Wasser gallertartig.

Die Pectosinsäure bildet sich ferner durch die Einwirkung verdünnter und kalter Lösungen von Kali, Natron, Ammoniak und kohlensauren Alkalien auf Pectin; in diesem Falle entstehen pectosinsäure Salze, die bei der Behandlung mit Säuren Pectosinsäure geben.

Die Pectosinsäure ist gallertartig, kaum löslich in kaltem Wasser; bei Gegenwart von Säuren wird sie vollständig unlöslich; in kochendem Wasser löst sie sich auf und diese Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig.

In Folge der Einwirkung von kochendem Wasser geht die Pectosinsäure rasch in Pectinsäure über, sowie durch Pectase oder im Ueberschuß angewandte Alkalien.

Die pectosinsäuren Salze sind gallertartig und unkrystallisierbar.

Zusammensetzung der Pectosinsäure.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,142 Wasser und 0,452 Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C ₃₂	41,48	41,08
H ₂₃	4,97	5,25
O ₃₁	53,55	53,67
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Pectosinsaures Bleioxyd.

0,458 Grm. Salz gaben 0,150 Bleioxyd oder 32,7 pC.

Stellt man dasselbe durch die Formel :

dar, so verlangt die Theorie 33,4 pC. Bleioxyd.

Die Elementaranalyse dieses Salzes gab :

0,737 Grm. Salz, worin 0,495 Säure, gaben 0,231 Wasser und 0,779 Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	Theorie	Versuch
C ₃₂	43,14	42,91
H ₂₁	4,71	5,18
O ₂₉	52,15	51,91
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man sieht, daß die Pectosinsäure, indem sie sich mit 2 Aeq. Bleioxyd verbindet, 2 Aeq. Wasser verliert.

Die Sättigungscapacität der Pectosinsäure ist schwierig festzustellen, weil diese Säure sich durch den Einfluß von überschüssiger Basis in Pectinsäure umwandelt.

Ich habe indessen pectosinsauren Baryt dargestellt, der sich mir ziemlich zur Bestimmung des Aequivalentes der Pectosinsäure zu eignen schien, indem ich Pectin durch Barytwasser fällte; ich habe sorgfältig Pectin stets im Ueberschuß gelassen,

um den Einfluß eines Ueberschusses an Basis zu verhindern, wodurch das pectosinsaure Salz in pectinsaures umgewandelt worden wäre. Ich habe mich überzeugt, daß der so dargestellte pectosinsaure Baryt keinen pectinsauren enthält; denn bei der Behandlung mit einer schwachen Säure in der Wärme löste er sich vollständig auf, während im Falle einer Beimengung von pectinsaurem Baryt, Pectinsäure unlöslich zurückgeblieben seyn würde.

Die Analysen des pectosinsauren Baryts haben die früher angenommene Zusammensetzung der Pectonsäure bestätigt; nur enthält dieses Salz 1 Aeq. Wasser mehr als das pectosinsaure Bleioxyd.

0,502 Grm. Barytsalz gaben 0,121 Baryt = 24,1 pC.

0,424 „ „ „ 0,105 „ = 24,7 „

Stellt man den pectosinsauren Baryt durch die Formel :

dar, so verlangt die Theorie 25,3 pC. Baryt.

Pectinsäure.

Die Unlöslichkeit der Pectinsäure in Wasser, ihr gallertartiges Aussehen und ihre leichte Bereitung mußten schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich ziehen; auch ist die Pectinsäure der einzige Körper in der Reihe der gallertartigen Substanzen, der mit einiger Sorgfalt untersucht worden ist.

Man weiß, daß die Pectinsäure von Braconnot entdeckt wurde. Ich halte es für unnötig, alle Eigenschaften der Pectinsäure nochmals aufzuzählen, welche in den chemischen Werken angeführt sind; ich werde mich nur bei den Eigenschaften dieser Säure aufhalten, welche noch nicht angegeben sind.

Die Pectinsäure entsteht in Folge der Einwirkung der Pectase auf Pectin; überläßt man eine Pectinlösung, in der Pectase suspendirt ist, bei einer Temperatur von 30° einige

Zeit sich selbst, so verwandelt das Pectin sich zuerst in Pectosinsäure und hierauf in Pectinsäure. Verdünnte Lösungen von Kali, Natron, kohlensauen Alkalien, Ammoniak, Baryt-, Kalk-, oder Strontianwasser verwandeln fast augenblicklich Pectin in pectinsaure Salze. Man erhält Pectinsäure aus diesen Salzen, wenn man diese mit Säuren behandelt.

Gewöhnlich stellt man Pectinsäure dar, indem man das Fleisch von Wurzeln mit verdünnten Lösungen von kohlensauen Alkalien kocht; in diesem Falle geht die darin enthaltene unlösliche Pectose unter dem Einfluß der Alkalien in Pectinsäure über. Ich habe es für wichtig gehalten, zu bestimmen, ob Pectinsäure in dem Fleisch der Wurzeln und Früchte fertig gebildet vorhanden sey, oder ob sie erst durch Einwirkung der Reagentien auf Pectose gebildet werde. In dieser Absicht habe ich die Wurzeln von Carotten und Runkelrüben mit schwachen Säuren kochend behandelt, um die Pectose in Pectin umzuwandeln; es bildete sich zuerst eine beträchtliche Menge von Pectin, welche in Lösung überging; ich habe diese Flüssigkeit durch eine andere gleichfalls saure ersetzt und die Einwirkung der Säuren auf die Wurzeln fortgesetzt, bis die Flüssigkeit keine Spur von Pectin mehr enthielt. Dieser Versuch erforderte ein lange anhaltendes Kochen, denn die Cellulose schützt die letzten Antheile von Pectose lange Zeit vor der auflösenden Einwirkung der Säuren.

Nachdem die Pectose vollständig durch die Säuren in Pectin umgewandelt war, habe ich das Wurzelfleisch mit einer alkalischen Flüssigkeit behandelt, um die Pectinsäure aufzulösen, welche in freiem Zustande vorhanden seyn konnte.

Es ist mir in einigen Versuchen vorgekommen, daß ich hierbei geringe Mengen von Pectinsäure erhalten habe; bei andern Versuchen habe ich keine Spuren davon gefunden; ich glaubte zu bemerken, daß die alten Wurzeln mehr Pectinsäure enthielten als die jungen.

Dieser Versuch scheint mir zu beweisen, daß der größte Theil der Pectinsäure, welche man durch Behandlung der Wurzeln mit alkalischen Lösungen erhält, von der Umwandlung der Pectose in Pectinsäure durch den Einfluß der Alkalien, herrührt. Er zeigt indessen, daß die Wurzeln in einigen Fällen eine gewisse Menge von Pectinsäure enthalten können.

Uebrigens ist es unmöglich, durch den vorhergehenden Versuch die in einem Pflanzenstoffe vorhandene Menge von Pectinsäure genau zu bestimmen; denn die Säuren, welche man zur Umwandlung von Pectose in Pectin anwendet, zersetzen die pectinsauren Salze und machen Pectinsäure frei, die sich in Folge des Kochens immer verändert oder mit Hülfe der Salze, die beim Kochen der Pflanze mit Säuren sich bilden, in Lösung übergeht.

Die Pectinsäure ist in kaltem Wasser unlöslich und in kochendem Wasser kaum etwas löslich; läßt man aber Wasser, worin Pectinsäure suspendirt ist, einige Zeit kochen, indem man Sorge trägt, das Verdampfte wieder zu ersetzen, so verschwindet die Pectinsäure vollständig und verwandelt sich in eine in Wasser lösliche, zerfließliche neue Säure: diese Zersetzung geht ziemlich rasch von Statten, so daß Pectinsäure, die man noch feucht zum Trocknen in's Wasserbad gebracht hat, stets eine gewisse Menge dieser zerfließlichen Säure beigemischt enthält. Ich habe beobachtet, daß Pectinsäure, wenn sie noch feucht in's Wasserbad gebracht wird, sich braun färbt, hygroscopisch wird und an kaltes Wasser einen sehr sauren Körper abgiebt.

Um diese Zersetzung zu vermeiden, ist es unumgänglich nothwendig, die Pectinsäure zuerst in der Kälte im leeren Raum zu trocknen und sie erst dann in das Wasserbad zu bringen, nachdem sie im leeren Raum den größten Theil ihrer Feuchtigkeit verloren hat.

Die auf die gewöhnliche Art dargestellte Pectinsäure ist

immer mit einem albuminartigen Körper vermengt, der sich wie die Säure in alkalischen Flüssigkeiten löst und durch Säuren daraus niedergeschlagen wird. Ich habe die Gegenwart dieses albuminartigen Körpers nachgewiesen, indem ich die Pectinsäure durch Einwirkung von kochendem Wasser zersetzte; die Pectinsäure löst sich auf und es bleibt ein geringer Absatz von Albumin. Dieser albuminartige Körper reicht häufig hin, um die Zusammensetzung der Pectinsäure zu verändern.

Zur Entfernung dieser albuminösen Substanz verbindet man am besten die Pectinsäure mit Ammoniak und läßt das pectinsaure Ammoniak längere Zeit kochen; die Flüssigkeit trübt sich bald und setzt das Albumin als graulichen Niederschlag ab; die Lösung, welche anfangs einen gelblichen Stich zeigte, entfärbt sich vollkommen. Dieses Verfahren gelingt jedoch nicht immer und ich habe häufig das pectinsaure Ammoniak auch nach mehrstündigem Kochen seine Farbe behalten sehen; man muß dann zur Wirkung von basisch essigsaurem Bleioxyd seine Zuflucht nehmen, das, in kleinen Mengen in das Ammoniaksalz gebracht, einen gelben Niederschlag bildet, der die ganze stickstoffhaltige Substanz enthält.

Durch folgendes Verfahren erhält man vollkommen reine und weiße Pectinsäure. Man bereitet zuerst Pectin, indem man das Fleisch gut gewaschener Carotten mit einem schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser kochen läßt; die filtrirte Lösung, welche das Pectin gelöst enthält, wird mit kohlensaurem Natron behandelt, das beim Kochen Pectin in pectinsaures Natron umwandelt: dieses Salz giebt, mit Salzsäure zersetzt, Pectinsäure, welche mit destillirtem Wasser gewaschen werden muß. Bei dieser Darstellung muß man sich davor hüten, einen Ueberschuß von kohlensaurem Natron anzuwenden, der die Pectinsäure zersetzen und in lösliche Metapectinsäure umwandeln würde. Doch muß man eine hinreichende Menge von kohlensaurem Natron anwenden; denn im Falle es daran fehlt, würde sich nur

pectosinsaures Natron bilden, das mit Säuren Pectosinsäure abscheidet, die sich beim Auswaschen mit Wasser vollständig auflösen würde. Durch Probiren allein läßt sich die zur Umwandlung von Pectin in pectinsaure Salze nothwendige Menge von Alkali finden.

Diese Wirkung der Alkalien auf die Pectinsäure erklärt die Schwierigkeiten, welche die Bereitung dieser Säure darbietet. Es kommt häufig vor, daß nach dem Kochen von Carotten mit kohlensaurem Natron man eine Flüssigkeit erhält, die keine Spur von Pectinsäure giebt; in diesem Falle hat man einen zu großen Ueberschuß von kohlensaurem Natron angewandt, das die Pectinsäure in Metapectinsäure umgewandelt hat, die in Wasser löslich ist. Diese Veränderung der Pectinsäure wird stets durch eine braune Färbung der Flüssigkeit angezeigt.

Ich werde nun die Vorsichtsmafsregeln kennen lehren, welche man treffen muß, um mit Genauigkeit die Sättigungscapacität der Pectinsäure zu bestimmen und um unlösliche pectinsaure Salze zu erhalten, die eine constante Zusammensetzung besitzen.

Die Pectinsäure löst sich in selbst sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten leicht auf; im Ueberschuß angewandte Alkalien verändern sie schnell; so enthält eine Auflösung von pectinsaurem Kali, welche man mit überschüssigem Alkali kocht, nach einiger Zeit keine Spur von Pectinsäure mehr und wird durch Säuren nicht mehr gefällt: zur Darstellung von reinen pectinsauren Salzen muß man demnach einen Ueberschuß von Alkali und ein zu langes Kochen vermeiden.

Eine große Anzahl von neutralen Salzen, fast alle organischen Ammoniaksalze und vorzüglich die löslichen pectinsauren Salze besitzen die sonderbare Eigenschaft, beträchtliche Mengen von Pectinsäure aufzulösen; so lassen sich lösliche pectinsaure Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung und mit einem großen Säureüberschuß erhalten, wenn man Pectinsäure in einer zur Bildung von neutralen Salzen unzureichenden Menge von

Kali, Natron oder Ammoniak auflöst. Ich füge endlich hinzu, daß die löslichen pectinsauren Salze in einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd basische Niederschläge erzeugen und daß man daher beim Fällen einer Lösung von pectinsaurem Ammoniak, die einen Ueberschuß von Ammoniak enthält, durch essigsaures Bleioxyd Niederschläge bekommt, die um so mehr Bleioxyd enthalten, je größer der Ueberschuß an Ammoniak war: indem ich so die Menge von Ammoniak wechseln liefs, habe ich Salze erhalten, die bei der Analyse zwischen 34 und 60 pC. Bleioxyd gaben.

Die Pectinsäure bietet demnach ein in der Chemie ziemlich seltenes Beispiel dar, von einer in kaltem Wasser unlöslichen Säure, die durch kochendes Wasser verändert wird, durch den Einfluß von Alkalien zersetzbar ist und welche saure oder basische Salze, je nach der Menge der zur Auflösung angewandten Basis bilden kann. Es ist, glaube ich, schwer, mehr Schwierigkeiten in der Bestimmung des Aequivalentes einer organischen Säure vereinigt zu finden.

Ich habe anfangs es für möglich gehalten, ein neutrales pectinsaures Bleisalz dadurch zu erhalten, daß ich kochendes Wasser auf Pectinsäure goß und die filtrirte Flüssigkeit in eine Bleizuckerlösung fallen liefs; die Analysen des so dargestellten pectinsauren Bleioxyds gaben indessen sehr wechselnde Resultate: diese Salze enthielten stets einen Ueberschuß an Säure.

Nach zahlreichen Versuchen bin ich dahin gelangt, einen pectinsauren Baryt von constanter Zusammensetzung darzustellen, der zur Bestimmung des Aequivalents der Pectinsäure dienen konnte; dieses Salz wurde unter folgenden Umständen erhalten.

Ich behandle eine Lösung von Pectin in der Kälte und bei Abschluß von Luft mit einem großen Ueberschuß von Barytwasser; es bildet sich zuerst ein Niederschlag von pectosinsaurem Baryt, der durch den Einfluß der überschüssigen Basis in pectinsauren Baryt übergeht. Der Niederschlag wird rasch aus-

gewaschen, anfangs im leeren Raum getrocknet, und hierauf bei 120°. Ich muß übrigens bemerken, daß das pectinsaure Bleioxyd, das ich durch Fällen von möglichst neutralen pectinsaurem Ammoniak mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten habe, mir häufig bei der Analyse Zahlen gab, die sich denen des pectinsauren Baryts näherten. Man muß sich mit dem Studium unkrySTALLISIRBARER, organischer Körper beschäftigen haben, um alle Schwierigkeiten beurtheilen zu können, denen ich in diesem Theil meiner Untersuchungen begegnet bin.

Analyse der Pectinsäure :

- I. 0,600 Grm. Säure gaben 0,247 Wasser und 0,910 Kohlensäure.
- II. 0,437 Grm. Säure gaben 0,198 Wasser und 0,662 Kohlensäure.
- III. 0,500 Grm. Säure gaben 0,214 Wasser und 0,762 Kohlensäure.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C ₃₂	42,29	41,35	41,30	41,55
H ₂₂	4,84	4,56	5,02	4,75
O ₃₀	52,87	54,09	53,68	53,70
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Analyse des pectinsauren Bleioxyds :

0,992 Grm. Bleisalz, worin 0,644 Säure, gaben 0,283 Wasser und 1,037 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
C ₃₂	44,03	43,91
H ₂₀	4,58	4,87
O ₂₈	51,39	51,22
	100,00	100,00.

Sättigungscapacität der Pectinsäure :

- I. 0,477 Grm. pectinsaures Bleioxyd gaben 0,167 Bleioxyd = 35 pC.

II. 0,211 Grm. pectinsaures Bleioxyd gaben 0,070 Bleioxyd
= 33,1 pC.

III. 0,485 Grm. pectinsaures Bleioxyd gaben 0,159 Bleioxyd
= 32,7 pC.

Stellt man das pectinsaure Bleioxyd durch die Formel :

dar, so verlangt die Theorie 33,8 pC. Bleioxyd.

Man sieht, daß die von mir erhaltenen Zahlen, ohne sich viel von der Theorie zu entfernen, nicht die Uebereinstimmung zeigen, welche man in den mit krystallisirten Salzen gewachten Analysen findet. Die Analysen des pectinsauren Baryts zeigten größere Regelmäßigkeit.

I. 0,320 Grm. Barytsalz gaben 0,086 Baryt = 26,8 pC.

II. 0,359 " " " 0,095 " = 26,4 "

III. 0,393 " " " 0,101 " = 25,7 "

IV. 0,555 " " " 0,141 " = 25,3 "

Stellt man den pectinsauren Baryt durch die Formel :

dar, so giebt die Theorie 26,0 pC. Baryt.

Da die Pectinsäure unter sehr wechselnden Umständen entsteht, so wollte ich untersuchen, ob die nach verschiedenem Verfahren erhaltene Säure immer dieselbe Zusammensetzung besäße; in dieser Absicht habe ich die nach folgenden Methoden dargestellte Pectinsäure analysirt :

1) durch Kochen des Fleisches von Carotten und weißen Rüben mit kohlensauren Alkalien ;

2) indem ich das Wurzelfleisch der Einwirkung schwacher Säuren aussetzte und das so erhaltene Pectin, durch Behandlung mit Alkalien in Pectinsäure umwandelte ;

3) indem ich das aus Aepfeln, Birnen und Stachelbeeren gewonnene Pectin in Pectinsäure verwandelte.

Es ergibt sich aus meinen Versuchen, daß die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Pectinsäure immer dieselbe

ist; sie besitzt die nämlichen allgemeinen Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung. Wenn es bei meinen Analysen vorkam, daß ich eine wechselnde Zusammensetzung fand, so habe ich immer gefunden, daß die analysirte Pectinsäure nicht rein war; daß sie beim Glühen eine bemerkliche Menge von Asche gab, oder auch, daß sie Pectosinsäure oder am häufigsten Albumin enthielt.

Ich habe früher erwähnt, daß die Pectinsäure die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sich in einer großen Anzahl von Alkalisalzen aufzulösen. Diese Eigenschaft läßt sich leicht nachweisen.

Bringt man in Wasser, worin Pectinsäure suspendirt ist, eine sehr geringe Menge eines Alkalisalzes, besonders ein Ammoniaksalz einer organischen Säure, etwa von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure etc., so bemerkt man, daß die Pectinsäure sich sogleich auflöst, vorzüglich wenn die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird.

In diesem Falle bilden sich wahre Doppelsalze, die man mit Pectin verwechseln könnte. In der That sind diese Verbindungen, wie das Pectin, in Wasser löslich, unkrystallisirbar; Alkohol fällt dieselben in der Form einer durchsichtigen Gallerte; aber sie lösen sich nur in Wasser bei Gegenwart eines Ueberschusses von einem Alkalisalze, oder durch den Einfluß von organischen Säuren, denn nachdem man sie durch wiederholtes Niederschlagen mittelst Alkohol gereinigt hat, verlieren sie zum Theil ihre Löslichkeit in Wasser, auch zersetzten sie sich durch fortgesetztes Kochen. Sie besitzen stets eine merklich saure Reaction und die Eigenschaft, sich in kochendem Wasser zu lösen und beim Erkalten eine consistente Gallerte zu bilden. Ich habe zu wiederholten Malen diese Doppelverbindungen analysirt und besonders diejenigen, welche man durch Auflösen von Pectinsäure in oxalsaurem Ammoniak erhält; meine Resultate haben indessen keine Uebereinstimmung unter einander

gezeigt; es ist wahrscheinlich, daß beim Auswaschen mit Alkohol eine theilweise Zersetzung eintritt.

Die Erzeugung dieser Doppelsalze hat mir über mehrere Thatsachen Rechenschaft gegeben, deren Interpretation mir anfangs sehr schwer schien.

Ich hatte nämlich bemerkt, daß ich durch Behandlung von Carotten mit verschiedenen Säuren Pectin erhielt, dessen Eigenschaften einigermassen mit jeder angewandten Säure wechselten. Durch organische Säuren und besonders durch Oxalsäure erhielt ich ein Pectin, das mit Wasser eine Gallerte bilden konnte und welches durch Waschen mit Alkohol seine Löslichkeit theilweise verlor; die Lösungen desselben schieden außerdem während des Abdampfens gallertartige Niederschläge aus.

Ich habe mich überzeugt, daß der Stoff, welcher das Pectin gallertartig machte, welcher durch die Wärme coagulirte und der in neutralen Flüssigkeiten unlöslich wurde, eine Verbindung war von Pectinsäure mit einem organischen Salze, dessen Basis von Kali oder Ammoniak ausgemacht wurde.

Die Entstehung dieser Doppelsalze während der Darstellung des Pectins läßt sich leicht begreifen; das gut ausgewaschene Fleisch der Carotten enthält Cellulose, Pectose, pectinsauren Kalk, Kalksalze und besonders phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Magnesia-Ammoniak. Die zur Erzeugung des Pectins angewandte Säure zersetzt den pectinsauren Kalk, macht Pectinsäure frei und wirkt zugleich auf die Kalk- und Magnesia-salze, wobei Ammoniaksalze entstehen, welche die Auflösung der Pectinsäure bewirken, es bilden sich hierbei die gallertartigen Verbindungen, welche sich mit dem Pectin in Wasser lösen.

Zur Bestätigung dieser Erklärung habe ich durch genaue Versuche festgestellt, daß die durch Kochen der Carotten mit selbst sehr verdünnten Säuren erhaltenen Flüssigkeiten sehr merkliche Mengen von Ammoniaksalzen enthielten. Man vermeidet die Bildung dieser Doppelsalze, welche die spätere Rei-

nigung des Pectins erschweren, wenn man die Carotten während 24 Stunden in stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser liegen läßt. Die Kalk- und Magnesiasalze lösen sich in der Säure auf, während die Pectose keine merkliche Veränderung erleidet.

Die hierauf mit destillirtem Wasser gewaschenen Wurzeln geben bei der Behandlung mit sehr schwach angesäuertem kochendem Wasser reines Pectin.

Dieses sind die Eigenschaften der gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Säuren, welche von Pectin abstammen; es bleibt mir nun übrig zwei in Wasser lösliche Säuren abzuhandeln, welche die letzten Modificationen darstellen, welche die gallertartigen Substanzen unter dem Einfluß von Reagentien erleiden.

Parapectinsäure..

Mit dem Namen *Parapectinsäure* bezeichne ich eine erste, in Wasser lösliche Säure, welche bei der Einwirkung des kochenden Wassers auf Pectinsäure entsteht.

Die Verbindungen der Parapectinsäure mit Basen lassen sich darstellen, indem man die pectinsauren Salze längere Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt, oder besser, indem man dieselben einige Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt. Selbst die unlöslichen pectinsauren Salze gehen unter dem Einfluß der Wärme in parapectinsäure Salze über. In der That habe ich während mehrerer Tage Wasser, worin pectinsaures Bleioxyd vertheilt war, im Kochen erhalten : ich habe gefunden, daß hiernach der Niederschlag keine Spur mehr von Pectinsäure enthielt; denn unter dem Einfluß einer schwachen Säure löste er sich ohne Rückstand auf : er hatte sich demnach in parapectinsaures Bleioxyd umgewandelt, dessen Säure in Wasser löslich ist.

Die Parapectinsäure ist unkrystallisirbar; ihre Reaction ist

entschieden sauer; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche Salze; durch einen Ueberschufs. von Barytwasser wird sie aus ihrer Lösung gefällt.

Zusammensetzung der Parapectinsäure.

Ich habe die Zusammensetzung der Parapectinsäure dadurch bestimmt, daß ich parapectinsaures Bleioxyd, erhalten durch Fällen der Säure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, der Analyse unterwarf.

Parapectinsaures Bleioxyd bei 110° getrocknet :

- I. 0,756 Grm. Bleisalz, worin 0,443 Säure, gaben 0,679 Kohlensäure und 0,197 Wasser.
- II. 0,790 Grm. Bleisalz, worin 0,478 Säure, gaben 0,727 Kohlensäure und 0,231 Wasser.
- III. 0,846 Grm. Bleisalz, worin 0,482 Säure, gaben 0,738 Kohlensäure und 0,201 Wasser.

In 100 Theilen :

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
C ₂₄	41,76	41,79	41,47	41,75
H ₁₇	4,93	4,93	5,36	4,62
O ₂₃	53,31	53,28	53,17	53,63
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Parapectinsaures Bleioxyd, bei 150° getrocknet :

- I. 0,612 Grm. Bleisalz, worin 0,350 Säure, gaben 0,570 Kohlensäure und 0,154 Wasser.
- II. 0,500 Grm. Bleisalz, worin 0,285 Säure, gaben 0,454 Kohlensäure und 0,123 Wasser.
- III. 0,833 Grm. Bleisalz, worin 0,474 Säure, gaben 0,762 Kohlensäure und 0,192 Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C ₂₄	44,04	44,40	43,43	43,83
H ₁₅	4,58	4,88	4,78	4,49
O ₂₁	51,38	50,72	51,79	51,68
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Sättigungscapacität der Parapectinsäure.

- I. 0,272 Grm. Bleisalz gaben 0,109 Bleioxyd = 40,0 pC.
 II. 0,216 " " " 0,088 " = 40,8 "
 III. 0,244 " " " 0,101 " = 41,3 "

Giebt man dem parapectinsauren Bleioxyd die Formel :

so verlangt die Theorie 40,5 pC. Bleioxyd. Das bei 110° getrocknete parapectinsaure Bleioxyd hat die Formel :

und verliert beim Erhitzen auf 150° zwei Atome Wasser.

Parapectinsaures Kali. Dieses Salz wurde durch genaue Neutralisation einer Auflösung von Parapectinsäure mit Kali dargestellt und hierauf die Flüssigkeit mit Alkohol gefällt; es wurde bei 150° getrocknet.

0,2560 Grm. Salz gaben 0,0589 oder 23 pC. Kali.

Stellt man das Salz durch die Formel : $\text{C}_{24} \text{H}_{15} \text{O}_{21}, 2 \text{KO}$ dar, so giebt die Theorie 22,3 pC. Kali.

Metapectinsäure.

Die Metapectinsäure entsteht unter folgenden Umständen.

1) Wird eine Pectinlösung mehrere Tage lang sich selbst überlassen, so wird sie stark sauer und verliert zugleich die Eigenschaft durch Alkohol gefällt zu werden : sie enthält nun Metapectinsäure; diese Umwandlung findet noch weit schneller statt, wenn das Pectin mit Pectose in Berührung gelassen wird.

2) Wird Pectin der Einwirkung starker Säuren ausgesetzt, so setzt es sich in Metapectinsäure um; so verwandelt z. B.

verdünnte Salzsäure beim Kochen in wenigen Minuten Pectin in Metapectinsäure um.

3) Wird Pectin mit einem Ueberschuß von Kali oder Natron behandelt, so bildet sich ein metapectinsaures Alkali. Pectosinsäure und Pectinsäure werden gleichfalls, aber langsamer als Pectin, in Metapectinsäure durch die Einwirkung von Basen verwandelt.

4) Ueberläßt man Pectinsäure, in Wasser vertheilt, 2 oder 3 Monate lang sich selbst, so löst sie sich vollständig auf, oder läßt wenigstens keinen Rückstand, aufser die albuminartige Substanz, die fast immer ihr beigemischt ist; sie verwandelt sich in diesem Falle in Metapectinsäure. Diese Zersetzung kann sich in 36 Stunden vollenden, wenn man die Wirkung der Wärme oder die verdünnter Säuren zu Hülfe nimmt.

5) Eine Lösung von Parapectinsäure in Wasser geht rasch in Metapectinsäure über. Die Metapectinsäure ist in Wasser löslich, unkrystallisirbar und bildet mit allen Basen lösliche Salze; sie wird weder von neutralem essigsaurem Bleioxyd, noch von Kalk oder Barytwasser gefällt; ihre Salze färben sich durch den Einfluß eines Ueberschusses an Basis gelb. Basisch essigsaures Bleioxyd wird von Metapectinsäure gefällt.

Die beiden Säuren, die Metapectinsäure und Parapectinsäure, besitzen die Eigenschaft beim Kochen weinsaures Kupferoxyd-Kali zu zersetzen. Um mich zu überzeugen, daß diese Reaction nicht von dem Vorhandenseyn von Zucker abhängig ist, mußte ich sorgfältig untersuchen, ob die nach irgend welcher der vorhergehenden Methoden dargestellte Parapectinsäure oder Metapectinsäure, nicht Zucker enthielte.

In dieser Absicht habe ich diese Säuren zuerst mit Bleioxyd oder Kalk verbunden; ich habe die Säuren aus diesen Verbindungen wieder dargestellt und gefunden, daß sie noch immer weinsaures Kupferoxyd-Kali zersetzten.

Geleitet durch den Rath Herrn Biot's habe ich mich überzeugt, daß die Lösung der vorhergehenden Säuren keine Drehung der Polarisationssebene bewirkte; da indessen diese scheinbare Neutralität von zwei mit einander vermischten Zuckerarten herrühren konnte, welche in entgegengesetzter Richtung auf das polarisirte Licht wirkten, habe ich die Lösungen von Parapectinsäure und Metapectinsäure der Einwirkung von Ferment ausgesetzt und gefunden, daß sie keine Spur von Gährung bewirkten. Ich glaube hiernach mit Sicherheit behaupten zu können, daß Pectin und Pectinsäure bei ihrer Umwandlung in Metapectinsäure keine Spur von Zucker liefern.

Der vorhergehende Versuch zeigt zugleich, daß das weinsaure Kupferoxyd-Kali nicht mit Sicherheit zur Nachweisung von Zucker, in der organischen Chemie angewendet werden kann, weil eine gewisse Anzahl von Körpern auf dasselbe in gleicher Weise wie der Zucker wirkt.

Die Auflösung von Metapectinsäure bedeckt sich schnell mit Schimmel; läßt man sie lange Zeit kochen, so zersetzt sie sich, entwickelt Kohlensäure und es entsteht ein schwarzer Absatz von Ulminsäure.

Zusammensetzung der Metapectinsäure.

Metapectinsaures Bleioxyd bei 160° getrocknet :

- I. 1,000 Grm. Salz worin 0,266 Säure gaben 0,427 Kohlensäure und 0,105 Wasser.
- II. 1,387 Grm. Salz worin 0,490 Säure gaben 0,773 Kohlensäure und 0,220 Wasser.
- III. 1,000 Grm. Salz worin 0,266 Säure gaben 0,428 Kohlensäure und 0,106 Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C ₈	44,04	43,77.	43,00	43,88
H ₅	4,58	4,38	4,98	4,42
O ₇	51,38	51,85	52,02	51,70
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man sieht aus diesen Analysen, daß die Metapectinsäure die nämliche Zusammensetzung wie die Parapectinsäure besitzt.

Fällt man Metapectinsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd, so kann man Salze erhalten, welche 2 oder 3 Aequival. Oxyd enthalten und deren Formeln :

sind, wie die folgende Analysen zeigen.

Zweibasisch metapectinsaures Bleioxyd :

1,000 Grm. Salz gaben 0,675 Bleioxyd = 67,5 pC.

0,535 " " " 0,363 " = 67,8 "

0,469 " " " 0,317 " = 67,5 "

0,529 " " " 0,364 " = 68,8 "

Stellt man dieses Salz durch die Formel :

dar, so giebt die Theorie 67,2 pC. Bleioxyd.

Dreibasisch metapectinsaures Bleioxyd :

0,553 Grm. Salz gab 0,406 Bleioxyd = 73,4 pC.

0,448 " " " 0,331 " = 73,8 "

0,287 " " " 0,214 " = 74,2 "

0,317 " " " 0,234 " = 73,8 "

Die Formel : $\text{C}_8 \text{H}_5 \text{O}_7, 3 \text{PbO}$ verlangt 75,4 pC. Bleioxyd.

Wie man sieht, besitzt die Metapectinsäure eine sehr einfache Formel, welche mit der der Aepfelsäure eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit zeigt. In der That wird die Zusammensetzung der wasserfreien Aepfelsäure durch die Formel :

dargestellt, während wir für die Metapectinsäure : $C_8 H_5 O_7$ gefunden haben. Man würde demnach die Metapectinsäure in Aepfelsäure verwandeln können, wenn man in ersterer 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzen könnte. Bis jetzt war es mir unmöglich diese Umsetzung zu bewirken.

Pyropectinsäure.

Setzt man Pectin oder eines der daraus dargestellten Producte, einer Temperatur von 200° aus, so entweicht Wasser und Kohlensäure und es entsteht ein schwarzer Körper, den ich Pyropectinsäure genannt habe : diese Säure ist in Wasser unlöslich; in alkalischen Flüssigkeiten löst sie sich unter Bildung braungefärbter Salze auf, die nicht krystallisiren.

Bei der Verbrennung gaben :

0,314 Grm. Pyropectinsäure 0,591 Kohlensäure und 0,151 Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_{14}	50,96	51,32
H_9	5,46	5,33
O_7	43,58	43,35
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Pyropectinsäure mit der der wasserfreien Metapectinsäure, so sieht man, daß beide Körper durch Wasser und Kohlensäure von einander unterschieden sind :

Ich habe nun die hauptsächlichsten Eigenschaften der gallertartigen Bestandtheile der Pflanzen kennen gelehrt; ich werde jetzt einiges im Allgemeinen über ihre Zusammensetzung bemerken und die von mir beschriebenen künstlichen Producte

mit denen vergleichen, welche aus den gallertartigen Stoffen bei dem Reifen der Früchte entstehen.

Allgemeine Betrachtungen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der gallertartigen Stoffe.

Die folgende Tabelle stellt die Zusammensetzung der in dieser Abhandlung beschriebenen Stoffe übersichtlich dar :

Name des gallertartigen Stoffes	Formel des-selben	Formel des Bleisalzes	Bleioxyd in 100 Salz
Pectose	"	"	"
Pectin	$C_{64}H_{40}O_{56}, 8HO$	"	"
Parapectin	$C_{64}H_{40}O_{56}, 8HO$	$C_{64}H_{40}O_{56}, 7HO, PbO$	10,6
Metapectin	$C_{64}H_{40}O_{56}, 8HO$	$C_{64}H_{40}O_{56}, 6HO, 2PbO$	19,4
Pectosinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}, 3HO$	$C_{32}H_{20}O_{28}, HO, 2PbO$	33,4
Pectinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}, 2HO$	$C_{32}H_{20}O_{28}, 2PbO$	33,8
Parapectinsäure	$C_{24}H_{15}O_{21}, 2HO$	$C_{24}H_{15}O_{21}, 2PbO$	40,5
Metapectinsäure	$C_8 H_5 O_7, 2HO$	$C_8 H_5 O_7, 2PbO$	67,2

Die in dieser Tabelle enthaltenen analytischen Resultate gestatten mir einige Folgerungen zu ziehen, welche der Aufmerksamkeit der Chemiker mir würdig scheinen.

Man sieht zuerst, dafs alle von dem Pectin abstammenden Körper einen sauren Character besitzen und dafs ihre sauren Eigenschaften in dem Maafse stärker werden als sie sich weiter von Pectose entfernen; so verhält sich der Körper, der sich derselben am meisten nähert, das Pectin nämlich, gegen Reactionspapiere neutral und wird von neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht gefällt.

Der zweite ist gleichfalls noch neutral, aber er fällt neutrales essigsaures Bleioxyd und sein Bleisalz enthält nur 10,6 pC. Oxyd.

Der dritte fängt an auf Lackmuspapier zu reagiren, sein Bleisalz enthält 19,4 pC. Oxyd.

Die vierte und fünfte Verbindung reagiren sauer und sind gallertartig, ihre Bleisalze enthalten 33,4 und 33,8 pC. Bleioxyd.

Das sechste Glied der Reihe ist löslich, sehr sauer und bildet ein Bleisalz das 40,5 pC. Bleioxyd enthält.

Die letzte Verbindung endlich, die Metapectinsäure, zeigt dieselbe Stärke, wie die in den Früchten vorkommenden Säuren, die Aepfelsäure, Citronensäure, Weinsäure etc. Ihr Bleisalz enthält 67,2 pC. Oxyd.

Die Reihe der gallertartigen Pflanzenstoffe beginnt demnach mit einem neutralen Körper und endigt mit einer starken Säure, und die verschiedenen Glieder derselben sind isomer oder unterscheiden sich nur durch die Elemente von Wasser. Die gallertartigen Stoffe lassen sich demnach in doppelter Beziehung mit den amylo- und holartigen Stoffen vergleichen, die unmittelbar aus dem Pflanzenorganismus genommen, neutral sind, durch den Einfluss verschiedener Reagentien, besonders aber von Ferment, Umwandlungen erleiden und dabei eine Reihe von isomeren Körpern hervorbringen, welche mit einer starken Säure, der Milchsäure nämlich, schiefst, die gleichfalls mit Amylon isomer ist.

Man wird mit Interesse die Analogie der Eigenschaften betrachten, welche die drei am häufigsten im Pflanzenorganismus verbreiteten Stoffe unter sich zeigen, nämlich das Amylon, die Cellulose und die Pectose.

Die von mir angeführten Analysen zeigen, dass die gallertartigen Stoffe sich von einem organischen Molekül, $C_8 H_5 O_7$, ableiten lassen, welches durch Verdoppelung, oder indem es sich mit den Elementen von Wasser verbindet, die Zusammensetzung aller gallertartigen Stoffe darstellt. Die Chemiker werden begreifen, dass indem ich in den vorstehenden Formeln eine gewisse Anzahl von Wasseräquivalenten, ausserhalb des Moleküls, $C_8 H_5 O_7$, setzte und dieselben durch ein Komma abschied, ich damit nicht habe andeuten wollen, dass dieses

Wasser die Rolle von basischem Wasser spielen könne; mein einziger Zweck war die Beziehungen in der Zusammensetzung klar zu machen, welche die gallertartigen Stoffe unter einander verbinden. Ich glaube nun selbst den Einwürfen, welche man den von mir übergebenen analytischen Resultaten machen könnte, zuvorkommen zu müssen.

1) Indem man die gemeinschaftlichen Eigenschaften der Körper betrachtet, welche nach meiner Ansicht die Reihe der gallertartigen Substanzen bilden, sowie die Schwierigkeiten, welchen man bei der Trennung der einen von den andern begegnet, könnte man die Existenz der wesentlichen Bestandtheile in Frage stellen, welche ich in dieser Abhandlung beschrieben habe, oder sie wenigstens für Gemenge und nicht als wohl characterisirte Substanzen ansehen.

Auf diesen ersten Einwurf antworte ich, indem ich die Schwierigkeiten, welche die Reinigung organischer, unkrystallisirbarer Körper, darbietet, wohl beachte, daß ich immer darauf gehalten habe, die wesentlichen Bestandtheile, deren Existenz ich annahm, mit ganz characteristischen Eigenschaften zu bezeichnen, welche dazu dienen konnten, dieselben von denen zu unterscheiden, welche ihnen in der Reihe folgten, oder vorangingen. So unterscheiden sich Pectin und Parapectin von einander durch das Verhalten gegen neutrales essigsaures Bleioxyd, das wohl letzteres aber nicht ersteres fällt. Metapectin kann mit vorstehenden Körpern nicht verwechselt werden, es reagirt sauer und wird von Chlorbarium gefällt.

Die zwei gallertartigen Säuren, Pectosinsäure und Pectinsäure, unterscheiden sich von einander dadurch, daß erstere in kochendem Wasser löslich ist, während letztere fast vollkommen darin unlöslich ist. Die beiden in Wasser löslichen Säuren Parapectinsäure und Metapectinsäure zeigen ein verschiedenes Verhalten gegen Reagentien; erstere Säure wird durch Barytwasser gefällt, letztere nicht.

Ich glaube demnach mit Sicherheit behaupten zu können, daß die Chemiker, welche meine Versuche etwa wiederholen wollen, sich überzeugen werden, daß ich die Zahl der aus dem Pectin ableitbaren Körper nicht übertrieben habe; sie werden vielleicht die Reihe zahlreicher finden, als ich dieselbe in dieser Abhandlung angegeben habe.

2) Man könnte ebenfalls meine analytischen Resultate in Zweifel ziehen, indem man sich auf die Schwierigkeiten stützte, welche die Analyse unkrystallisirbarer Körper, oder die Bestimmung der Sättigungscapacität von Säuren, welche sich bei Gegenwart von Wasser und Basen verwandeln und die unkrystallisirbare Salze bilden, darbietet.

Ich begreife das ganze Gewicht eines solchen Einwurfs und ich werde dasselbe in Gegenwart der Schwierigkeiten, welche der analytische Theil dieser Arbeit mir darbot, nicht läugnen. Aber ich muß erklären, daß ich mir alle Mühe gegeben habe, so viel es in meinen Kräften stand, die Fehlerquellen, welche sich immer bei der Analyse unkrystallisirbarer Körper zeigen, zu vermeiden.

Alle meine Verbrennungen wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff gemacht; die Analysen wurden häufig mit Substanzen von sehr verschiedener Bereitung wiederholt etc. etc. Ich habe mich außerdem bemüht, die analytischen Resultate, welche zweifelhaft seyn konnten, durch Versuche, welche mir positiv schienen, zu beweisen. So hat man gesehen, daß die Analyse der gallertartigen Stoffe mir immer einen geringeren Wasserstoffgehalt gegeben hat, als der der Cellulose ist. Dieses Resultat bezweifelnd und darin bestärkt durch die Ansicht mehrerer Chemiker, welche bestimmt behaupteten, daß Pectin und Holzfaser isomer seyen, habe ich mit allen möglichen Mitteln versucht, Pectin in Zucker zu verwandeln und erst nachdem ich erkannt hatte, daß diese Umwandlung unmöglich ist, und daß außerdem die gallertartigen Substanzen in allen ihren

Eigenschaften von der Cellulose verschieden sind, habe ich mich dahin entschieden, das Pectin und die daraus abgeleiteten Körper als von der Holzfaser in der Zusammensetzung verschieden zu betrachten und angenommen, daß die Zusammensetzung dieser Körper nicht durch Kohle und Wasser dargestellt werden kann.

Damit übereinstimmende Versuche haben gleichfalls meine Analysen unterstützt, indem sie zeigten, daß die gallertartigen Körper unter sich durch Wasser verschieden seyen und nicht durch Sauerstoff, wie ein anderer Chemiker behauptet hat.

In der That hatte ich Pectin in einer hermetisch verschlossenen Flasche bei Gegenwart von Pectose nach und nach alle Phasen durchlaufen sehen, welche die gallertartigen Stoffe characterisiren und zuletzt daraus Metapectinsäure erhalten, ohne daß andere Producte dabei entstanden wären. Dieser Versuch beweist auf eine evidente Weise, daß bei den Umwandlungen der gallertartigen Stoffe Wasser allein mitwirkt.

In Betreff der Zahlen, welche die Sättigungscapacität der gallertartigen Stoffe darstellen, bemerke ich, daß die mitgetheilten Resultate das Mittel einer großen Anzahl von Versuchen darstellen; ich habe demnach Ursache sie für genau zu halten; indessen kann ich ihre Genauigkeit nur bis auf 1 Procent etwa verbürgen, in Betracht der Leichtigkeit, mit der sich die gallertartigen Körper bei Gegenwart von Wasser und Basen verändern.

Es kann indessen Niemand zweifelhaft seyn und dieß scheint mir die Hauptsache zu seyn, daß die Sättigungscapacität dieser Körper in dem Maasse wächst, als dieselben sich von dem Pectin entfernen, von der Substanz also, welche sich am meisten den organisirten Körpern nähert.

*Einwirkung der Wärme auf die Früchte, Bildung der
Pflanzengallerte.*

Die mitgetheilten Thatsachen gestatten eine leichte Erklärung

der Veränderungen, welche die Früchte unter dem Einfluß der Wärme erleiden.

Das Pectin, welches sich in reichlicher Menge in dem Saft gekochter Früchte vorfindet, entsteht nach meinen Beobachtungen durch die Einwirkung der Säuren der Früchte, auf die in den Zellen enthaltene Pectose. Um sich davon zu überzeugen, reicht es hin, den sauren Saft einer unreifen Frucht durch Auswaschen zu entfernen und ihn durch reines Wasser zu ersetzen; man kann hierauf das Wasser mit dem darin vertheilten Fruchtfleisch stundenlang kochen lassen, ohne Spuren von Pectin zu erzeugen, was indessen sogleich stattfindet, sobald man der Flüssigkeit eine geringe Menge einer löslichen Säure zusetzt.

Jedermann weiß, daß der gekochte Saft gewisser Früchte, wenn man ihn sich selbst überläßt, nach Verlauf einer gewissen Zeit zu einer farblosen Gallerte geseht.

Schon in meiner ersten Abhandlung über die Pectinsäure *) habe ich die Bildung dieser Gallerten zu erklären versucht. Zu dieser Zeit hatte ich angenommen, daß die Pectase der Früchte auf das Pectin wirke, dasselbe in Pectinsäure umwandle und daß diese die Gallerte hervorbringe. Diese Erklärung war richtig, liefs sich aber nicht auf alle Fälle anwenden. Man weiß in der That, daß man eine Gallerte, die nicht genug Consistenz hat, wieder auflösen und von Neuem concentriren kann. Da nun aber die Pectinsäure in Wasser unlöslich ist, so war es schwer, anzunehmen, daß diese Säure sich durch den Einfluß der Wärme wieder auflöse und beim Erkalten der Flüssigkeit von Neuem eine Gallerte bilden könne.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen gestatten nun von der Bildung aller Pflanzengallerten Rechenschaft zu geben.

*) Journ. de Pharm. XXVI.

Es kann zuerst stattfinden, daß die Pectase der Früchte sich auflöst und auf das durch den Einfluß von Säuren aus Pectose entstandene Pectin einwirkt, wodurch dasselbe in gallertartige Pectinsäure übergeht: ich habe mich in der That überzeugt, daß man durch Zusatz von Pectase zu einer Pectinlösung sehr schöne Gallerten darstellen kann.

Am häufigsten indessen sind die Pflanzengallerten durch die Bildung von Pectosinsäure verursacht. Diese Säure ist in der That in kochendem Wasser löslich; ihre Lösung geseht beim Erkalten gallertartig. Die Pectosinsäure entsteht übrigens, wie man weiß, durch die Einwirkung von Pectase auf Pectin.

Läßt man also Früchte, z. B. Aepfel, mit Wasser kochen, so verwandelt die Aepfelsäure die Pectose zuerst in Pectin und dieses geht durch den Einfluß der Pectase in Pectosinsäure über, die sich in dem kochenden Saft löst und denselben beim Erkalten gallertartig macht.

Diese Reaction ist indessen nicht die einzige, welche die Bildung von Pflanzengallerte bewirken kann; dieselben können auch durch die Verbindung von Pectinsäure mit den in den Früchten vorkommenden neutralen Salzen entstehen. Ich habe häufig sehr consistente Gallerten erhalten, wenn ich Pectinsäure in der Wärme in löslichen organischen Salzen auflöste.

Ich erkläre demnach die Bildung der Pflanzengallerten:

- 1) durch die Umwandlung von Pectin in Pectinsäure mittelst Pectase;
- 2) durch die Bildung von Pectosinsäure in Folge der kürzer dauernden Einwirkung der Pectase auf Pectin;
- 3) durch die Auflösung von Pectinsäure in den, in den Früchten enthaltenen organischen Salzen.

Es kommt häufig vor, daß der Saft von Johannisbeeren sehr schnell zu einer Gallerte geseht, wenn man ihn mit Himbeerensaft vermischt; diese plötzliche Bildung von Gallerte läßt sich leicht begreifen; es ergibt sich aus meinen Beobachtungen,

daß der Himbeerensaft eine beträchtliche Menge von Pectase enthält; dieses Ferment wirkt auf das im Johannisbeerensaft enthaltene Pectin ein und verwandelt es in gallertartige Pectosinsäure.

Ich habe zu einer gewissen Zeit geglaubt, daß die Pflanzengallerte durch eine unvollständige Umwandlung der Pectose gebildet würde, welche, wie das Stärkemehl, sich in kochendem Wasser aufblähen und beim Erkalten das Wasser unter Bildung einer Art Kleister gallertartig machen könnte. Eine genaue Prüfung der verschiedenen Gallerten hat mir indessen gezeigt, daß sich dieselben nicht als unvollständig veränderte Pectose betrachten lassen und daß dieselben immer entweder die Charactere der Pectinsäure, Pectosinsäure oder die einer Verbindung von Pectinsäure mit neutralen Salzen zeigen.

Kurz, sobald eine Frucht, wie eine Birne, ein Apfel oder eine Zwetsche, der Wirkung der Wärme bei Gegenwart von Wasser ausgesetzt wird, erleidet sie folgende Veränderungen: die in derselben enthaltene Säure, gewöhnlich eine Mischung von Aepfelsäure und Citronensäure, wirkt zuerst auf Pectose und verwandelt dieselbe in Pectin; ein Theil dieses Pectins bleibt im Saft und giebt demselben die Zähigkeit und maskirt durch seine Gegenwart die Säure der Frucht. Weiter aber wirkt die Pectase auf das Pectin und erzeugt eine gewisse Menge von Pectosinsäure, die beim Erkalten zur Gallerte gesteht. Wenn die Wirkung der Pectase fort dauert, so kann sich die Pectosinsäure in Pectinsäure verwandeln.

Wird die Frucht rasch erhitzt, so wird die Pectase sogleich coagulirt, sie verliert ihre Wirksamkeit und hat dann keinen Einfluß auf Pectin.

Beim Kochen einer Frucht wird die Pectose allein zersetzt und die Cellulose erleidet keine Veränderung.

*Veränderungen der gallertartigen Substanzen während des
Reifens der Früchte.*

Untersucht man den Saft unreifer Früchte, z. B. der Aepfel, Birnen, Pflaumen, Stachelbeeren u. s. w., so findet man darin keine Spur von Pectin; der wenig reichliche Niederschlag, den man aus diesen Säften mittelst Alkohol erhält, besteht einzig und allein aus einer albuminartigen Substanz. Das Fleisch dieser unreifen Früchte enthält Pectose und wenn man dasselbe mit einer sauren Flüssigkeit kocht, so erhält man eine reichliche Menge von Pectin. Die unreife Frucht enthält demnach nur Pectose.

In dem Maße als die Frucht in der Reife vorschreitet, verliert sie allmählig ihre Härte, die Zellen dehnen sich gewaltsam aus, werden halbdurchsichtig und man findet hiernach in dem Saft Pectin, das durch essigsames Bleioxyd nicht gefällt wird. Bei diesem Zeitpunkt enthalten die mit Sorgfalt ausgewaschenen Früchte keine merkliche Menge von Pectose mehr; diese Substanz hat sich während des Reifens in Pectin und Parapectin umgewandelt. Untersucht man endlich den Saft einer Frucht, die nahe daran ist, sich zu zersetzen, z. B. den einer teigigen Birne, so findet man in der Regel keine Spur von Pectin mehr; diese Substanz ist in Metapectinsäure übergegangen, welche sich mit Kali oder Kalk gesättigt hat. Ich habe aus dem Saft von teigigen Birnen Metapectinsäure dargestellt, welche alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Metapectinsäure hatte. Ich habe ferner die Metapectinsäure in den Melassen von Runkelrüben und Zuckerrohr aufgefunden. Man muß demnach diese Säure als einen in den Pflanzen häufig vorkommenden Bestandtheil betrachten; sie findet sich immer in dem Saft der Früchte, welche im unreifen Zustande Pectose und Pectin enthalten haben.

Man sieht, daß die gallertartigen Stoffe während des Actes der Vegetation eine Reihe von Veränderungen erleiden, welche genau diejenigen sind, die ich künstlich dadurch hervorggerufen

habe, daß ich diese verschiedenen Substanzen der Einwirkung von Säuren, Wasser, Alkalien oder Pectase aussetzte.

Die chemischen Reactionen können bei sorgfältiger Behandlung einige der Veränderungen bewirken, die in den Pflanzen stattfinden.

Es scheint mir klar, daß die in den Früchten stattfindenden Umwandlungen der gallertartigen Bestandtheile unter dem gleichzeitigen Einfluß von Säuren und Pectase vor sich gehen; die Säuren verwandeln die Pectose in Pectin und durch den Einfluß von Pectase geht dieses in Metapectinsäure über. Dieser Schluß geht natürlich aus folgenden Thatsachen hervor :

- 1) die unreifen Früchte enthalten Pectose;
- 2) die Säuren der Früchte können Pectose in Pectin verwandeln ;
- 3) das Pectin geht bei dem Reifen in Metapectinsäure über ;
- 4) die in den Früchten vorkommende Pectase kann mit der Zeit Pectin in Metapectinsäure umwandeln.

Nachdem ich die chemischen Eigenschaften der gallertartigen Körper angegeben und die Umwandlung verglichen habe, welche dieselben unter dem Einfluß chemischer oder natürlicher Agentien erleiden, will ich zum Schlusse einige Betrachtungen über die chemische Rolle hinzufügen, welche dieselben in dem Pflanzenorganismus spielen können.

Man weiß, daß die Zellen der unreifen Früchte gewöhnlich hart und undurchsichtig sind, während die der reifen Früchte weich und durchsichtig sind. Diese Veränderung des Zustandes der Cellulose bemerkt man stets zur Zeit der Reife einer Frucht.

Die wohlbekannten Eigenschaften der Cellulose gestatten nicht die Annahme, daß sie es sey, welche, in Folge ihrer Auflösung durch die Einwirkung der Pflanzensäuren, die Consistenz der Zelle ändere. Ich habe in der That beobachtet, daß die stärksten organischen Säuren keine bemerkliche Wirkung auf die Cellulose ausübten.

Die feste Substanz, welche sich in reichlicher Menge in den Zellen unreifer Früchte vorfindet und die während des Reifens verschwindet, ist Pectose. Da die Umwandlung der Pectose nur durch die gleichzeitige Wirkung von Säuren und von Wärme erfolgen kann, so werden die Früchte nur zur Zeit der Hitze weich, das heisst die Zellen werden, indem sich die Pectose in Pectin verwandelt, durchsichtig.

Das zur Zeit der Reife sich entwickelnde Pectin maskirt durch seine Zähigkeit die Säure, welche in freiem Zustande in den Früchten bleibt.

Die Rolle der gallertartigen Bestandtheile bleibt nicht dabei stehen; ich habe gezeigt, dafs das Pectin in eine starke Säure, die Metapectinsäure, mit Leichtigkeit übergeht; ich habe ferner erkannt, dafs die unreifen Früchte, wie z. B. Aepfel, reichliche Mengen von Stärkemehl enthalten, das während des Reifens verschwindet und sich unter dem Einflufs der Säuren in der Frucht in Zucker umsetzt. Wenn in einer Frucht die Säure unzureichend wäre, so könnte das Pectin als ein Rückhalt von Säure wirken, indem es nach Bedürfnifs in Metapectinsäure übergehen könnte, welche dann die Eigenschaft besitzt, Stärkemehl in Zucker zu verwandeln.

Die gallertartigen Körper lassen sich demnach als äufserst bewegliche Substanzen betrachten, die sich während des Reifens umwandeln. Anfangs sind sie fest und geben den Zellen Stärke; später werden sie gummiartig, maskiren durch ihre Gegenwart die Säure der Früchte; endlich können sie sich in starke Säuren verwandeln, welche die Eigenschaft besitzen Stärkemehl leicht in Zucker überzuführen.

Es sind diels Betrachtungen, welche mir werth scheinen, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf solche organische Körper zu lenken, deren Reactionen zwar nicht immer die Einfachheit, wie bei krystallisirten Körpern darbieten, deren Studium aber einiges

Licht auf die noch so dunkeln chemischen Erscheinungen werfen kann, die in den Früchten während des Reifens vor sich gehen.

Chemisch-physiologische Untersuchungen ;

von *C. Enderlin*,

Dr. der Medicin und ausübendem Arzte in Carlsruhe.

(Fortsetzung.)

I. Einleitung.

Die chemischen Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile des Vogel-, Frosch- und Fischblutes, die in den folgenden Zeilen niedergelegt sind und die sich an meine früher publicirten Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile des Blutes des Menschen und einiger grasfressenden Säugethiere anschließen *), sind alle in den Monaten März bis November 1844 angestellt worden.

Im August 1844 hatte ich schon die Ehre, die wesentlichsten Ergebnisse derselben meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Liebig, aphoristisch brieflich mitzutheilen und damals zugleich versprochen, in kürzester Zeit meine Abhandlung zum Abdrucke an die Redaction der *Annalen* zu übersenden. Obgleich Herr Prof. Liebig im December 1844 brieflich mich an mein Versprechen erinnerte, so haben doch mancherlei Umstände, hauptsächlich aber einige Fragen, die sich mir in dem Laufe meiner analytischen Untersuchungen stellten und die ich noch vorher beantworten zu können hoffte, mich bestimmt, meinem ge-

*) In den *Annalen der Chemie* von Wöhler und Liebig. Jahrg. 1844. März- und Aprilheft.