L.

Analyse der pektischen Säure.

Von

V. REGNAULT.

(Journ. d. Pharm. Mai 1838.)

Die Eigenschaften der pektischen Säure sind mit Sorgfalt von Braconnot untersucht worden, der dieselbe zuerst im reinen Zustande aus den Wurzeln und Rinden der Bäume auszog. Die Zusammensetzung dieser Substanz aber, die eine so wichtige Rolle in der vegetabilischen Organisation spielt, ist noch vollkommen unbekannt.

Zur Bereitung der pektischen Säure bediente ich mich fast genau des von Braconnot vorgeschriebenen Verfahrens.

Weisse Rüben (*navets blancs*) wurden geschält und auf das feinste zerrieben, dann sieben bis achtmal mit Regenwasser gewaschen. Nach jedesmaligem Waschen wurde der Brei in kleinen linnenen Säcken mittelst einer Presse ausgepresst. Der so von allem Geruch und Geschmack befreite Brei wurde mit dem 10—12fachen seines Gewichtes Wasser und $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron gekocht, auf ein linnenes Filter gebracht, mit etwas Wasser gewaschen und ausgedrückt. In die Lösung des pektischsauren Natrons wurde eine Auflösung von Chlorcalcium gegossen, wodurch ein reichlicher gelatinöser Niederschlag von pektischsaurem Kalk, mit viel kohlensaurem gemengt, entstand. Dieser Niederschlag wurde lange Zeit auf einer Leinwand gewaschen, ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Dieser rohe pektischsaure Kalk diente dann zur Bereitung der pektischen Säure und ihrer Salze.

Um die pektische Säure zu erhalten, behandelt man das Kalksalz mit sehr verdünnter Salzsäure und lässt es damit 8 bis 10 Stunden bei 50—60° digeriren. Die frei gewordene Säure wird auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen. Sie ist stark gefärbt. Man löst sie in überschüssigem Ammoniak auf und lässt die klebrige Auflösung, die sich nicht filtriren lässt, vier und zwanzig Stunden lang mit thierischer Kohle bei 60—80° digeriren. Nach Verlauf dieser Zeit ist sie ganz farblos geworden, hat ihre Kle-

brigkeit verloren und geht mit Leichtigkeit durch das Filter. Uebersättigt man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so wird die pektische Säure frei, die nun als eine völlig farblose Gallerte erscheint. Diese Gallerte muss lange Zeit erst mit salzsäurehaltigem, dann mit destillirtem Wasser gewaschen werden. Man erhält sie indessen auf diese Weise nur selten rein, sie lässt bei der Verbrennung gewöhnlich einen kleinen Rückstand von erdigen Basen, der ihr mit der grössten Hartnäckigkeit anhängt. Man löst sie nochmals in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak auf und fällt die Säure von Neuem aus der Auflösung. Die gallertartige pektische Säure lässt sich nicht in einem Tuche auspressen, man muss sie in einer Trockenstube austrocknen. Im trocknen Zustande bildet sie hornartige, farblose und durchscheinende Massen, die sehr hart und schwierig zu pulvern sind. Sie hat einen schwach sauren Geschmack. Mit heissem Wasser digerirt, erweicht sie, quillt ein wenig auf, nimmt aber ihren ursprünglichen gallertartigen Zustand nicht wieder an.

Die gallertartige pektische Säure ist völlig unlöslich in kaltem Wasser, in heissem scheint sie sich mit der Zeit in kleinen Mengen aufzulösen. Denn lässt man sie mehrere Stunden mit Wasser sieden und filtrirt sie, so findet man, dass die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorcalcium einen merklichen gelatinösen Niederschlag giebt. Indessen lässt die Auflösung beim Erkalten nichts fallen.

In der Hitze schmilzt die pektische Säure zuerst, bläht sich auf und hinterlässt eine schwierig verbrennende Kohle.

Von sehr verdünnter Salzsäure und Salpetersäure wird sie selbst in der Wärme nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure greift sie lebhaft an. Es entwickelt sich Kohlensäure und es bilden sich Schleimsäure und Kleesäure. Durch concentrirte Schwefelsäure scheint sie in der Kälte nicht verändert zu werden, bei Erhöhung der Temperatur aber wird sie sogleich verkohlt.

Das Aetzkali greift die pektische Säure bei einer Temperatur über 200° stark an. Gay-Lussac hat gefunden, dass sich dabei viel Kleesäure bildet.

Pektischsaure Salze.

Die pektische Säure verbindet sich sehr gut mit den Ba-

272 Regnault, Analyse der pektischen Säure.

sen und bildet im Allgemeinen gallertartige Verbindungen. Nur die Salze mit Kali, Natron und Ammoniak sind löslich in Wasser, alle übrigen sind unlöslich und bilden durchsichtige Gallerten, die noch voluminöser als die Säure selbst, aber auch consistenter sind. Man kann sie zwischen Leinwand ausdrücken, wenigstens wenn sie aus kalten Lösungen gefällt worden sind. In der Wärme gefällt, sind sie wenig consistent, wie die Säure selbst.

Es ist sehr schwierig und wahrscheinlich selbst unmöglich, die pektischsauren Salze auf einer bestimmten Sättigungsstufe zu erhalten. Alle Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, waren fruchtlos. Diese Schwierigkeit gründet sich auf die Unmöglichkeit, nach Willkür ein lösliches pektischsaures Salz in bestimmten Proportionen zu erhalten.

Lässt man eine Kalialösung mit überschüssiger pektischer Säure im gallertartigen Zustande sieden, so löst sie sich in grosser Menge auf, die Flüssigkeit verliert ihre alkalische Reaction und nimmt nach einiger Zeit selbst eine schwach saure Reaction an; das Salz enthält alsdann offenbar einen Ueberschuss an pektischer Säure. Giesst man in eine Auflösung von pektischsaurem Kali oder Natron, mit Ueberschuss von Alkali, Alkohol, so bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, der ein basisches pektischsaures Salz zu sein scheint. Diese Gallerte, mit Alkohol gewaschen, giebt Alkali ab und geht vielleicht in ein neutrales Salz über, wenn man das Waschen mit Alkohol lange genug fortsetzt; es dürfte aber sehr schwierig sein, zu erkennen, wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist.

Eben so wenig gelingt es, das neutrale pektischsaure Ammoniak zu erhalten. Löst man pektische Säure in überschüssigem Ammoniak auf, so erhält man eine Lösung, die nach langem Sieden alkalisch reagirt. Dieselbe Auflösung, im luftleeren Raume abgedampft, hinterlässt eine durchsichtige Masse, die, in Wasser aufgelöst, gleichfalls saure Reaction zeigt. In beiden Fällen erhält man also ein pektischsaures Salz mit überschüssiger Säure.

Die unlöslichen pektischsauren Salze stellen nach dem Trocknen hornartige, durchsichtige, sehr harte Massen dar, die man fast nicht zu pulvern im Stande ist. Auch ist es sehr schwer, sie mit Kupferoxyd zu verbrennen. Um eine vollstän-

dige Verbrennung zu erreichen, muss man auf den Boden der Röhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd legen.

An der Luft erhitzt, fangen die getrockneten pektischsauren Salze Feuer und fahren fort zu brennen, bis alle organische Substanz zerstört ist.

Die pektischsauren Salze halten die letzten Antheile von Wasser sehr fest zurück, man muss sie bis 140 — 150° erhitzen, um sie vollkommen trocken zu erhalten. Sie beginnen erst bei 200° sich zu zersetzen. Die trocknen Salze sind sehr hygroskopisch, sie müssen, um sie zu analysiren, sehr schnell gewogen werden und man muss das Gemenge in der Verbrennungsröhre mittelst der Handluftpumpe bei einer Temperatur von etwa 100° austrocknen.

Pektischsaures Silberoxyd.

Das zur Bereitung des pektischsauren Silberoxydes angewandte Ammoniaksalz wurde bereitet, indem pektische Säure, welche anstatt durch Salzsäure durch Salpetersäure gefällt worden war, in Ammoniak aufgelöst wurde, um gewiss zu sein, jede Spur von Chlorsilber vermieden zu haben.

Die Zusammensetzung des pektischsauren Silberoxydes ist natürlich schwankend, je nach der Menge des dazu verwendeten Ammoniaksalzes. Ich werde hier die Analysen mehrerer dieser Salze anführen, welche in der Hoffnung, zu einer bestimmten Zusammensetzung zu gelangen, auf verschiedene Weise dargestellt wurden.

1) Silbersalz, welches erhalten worden war, indem salpetersaures Silberoxyd in Auflösung von pektischsaurem Ammoniak gegossen wurde, welches man so lange gekocht hatte, als sich noch ein bemerkbarer Ammoniakgeruch entwickelte.

0,452 gaben 0,1615 metallisches Silber, woraus folgende Zusammensetzung sich ergibt:

Silberoxyd	38,385
pektische Säure	61,615
	<hr/>
	100,000.

I. 0,587 pektischsaures Silberoxyd, entsprechend 0,36168 pektischer Säure, gemäss der vorhergehenden Analyse, gaben 0,144 Wasser und 0,570 Kohlensäure.

274 Regnault, Analyse der pektischen Säure.

II. 0,505, entsprechend 0,3111 pektischer Säure, gaben 0,130 Wasser und 0,488 Kohlensäure.

Daraus folgt für die freie Säure die Zusammensetzung:

Wasserstoff	4,423	4,643
Kohlenstoff	43,577	43,374
Sauerstoff	52,000	51,983
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000.

Diese Zahlen scheinen zu der Formel $C_{11} H_{14} O_{10}$ zu führen, nach welcher man hat:

11 C	840,80	43,61
14 H	87,36	4,53
10 O	1000,00	51,86
	<hr/> 1928,16	<hr/> 100,00.

Indessen würde das Atomgewicht der Säure 1928,2 sein, wonach das Silbersalz sein müsste:

1 At. Silberoxyd	1451,61	43,029
1 At. Säure	1921,92	56,971
	<hr/> 3373,53	<hr/> 100,000.

Es ist hiernach einleuchtend, dass, wenn unsere Formel richtig ist, das analysirte Salz einen Ueberschuss an Säure enthält, was man leicht erklären kann aus der Art, wie das zur Darstellung des Silbersalzes verwendete Ammoniaksalz erhalten worden war.

2) Ein anderes Silbersalz, welches dargestellt wurde, indem man pektischsaures Ammoniak in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd schüttete, gab folgende Resultate:

0,529 gaben 0,182 Silber.

Daraus folgt:

Silberoxyd	36,95
pektische Säure	63,05
	<hr/> 100,00.

3) Pektischsaures Silberoxyd, erhalten, indem man salpetersaures Silberoxyd in Ammoniaksalz goss, welches im luft-leeren Raume bis zur Trockne verdampft worden war. Diese Lösung verhielt sich gegen das Reactionspapier neutral.

0,827 gaben 0,311 Silber. Daraus folgt:

Silberoxyd	40,388
pektische Säure	59,612
	<hr/> 100,000.

Diess führt zu dem Atomgewicht 2142.

0,782 desselben Salzes, welches 0,46616 pektische Säure enthielt nach der vorstehenden Analyse, gaben 0,197 Wasser und 0,742 Kohlensäure. Diess giebt für die Zusammensetzung der Säure;

Wasserstoff	4,695
Kohlenstoff	44,012
Sauerstoff	51,293
	<hr/>
	100,000.

4) Ein zweites eben so dargestelltes pektischsaures Silberoxyd gab folgende Zahlen:

0,940 gaben 0,359 Silber.	Daraus folgt:
Silberoxyd	41,017
pektische Säure	58,983
	<hr/>
	100,000.

0,965 desselben Salzes, welche 0,5692 Säure enthielten, gaben 0,238 Wasser und 0,895 Kohlensäure. Diess giebt für die Säure;

Wasserstoff	4,626
Kohlenstoff	43,655
Sauerstoff	51,719
	<hr/>
	100,000.

5) Ich versuchte endlich, ob man nicht ein neutrales Salz erhalten könnte, wenn man salpetersaures Silberoxyd in eine Auflösung von pektischsaurem Ammoniak mit Ammoniaküberschuss schüttete. Da das Silberoxyd in Ammoniak auflöslich ist, so hoffte ich, dass sich der Ueberschuss des Oxydes auflösen und nun neutrales pektischsaures Salz niederfallen würde, indem man salpetersaures Silberoxyd nach und nach hinzufügt, bilden sich Niederschläge, welche sich aber nach langer Zeit wieder auflösen; und wenn der Niederschlag beständig wird, so scheint er noch einen Ueberschuss an Säure zu besitzen, indem die Verwandtschaft des Ammoniaks zu dem Silberoxyd der der pektischen Säure das Gegengewicht hält. Folgendes sind die Analysen des auf diese Weise dargestellten Salzes; 0,61 des ersten Salzes gaben 0,2185 Silber. Diess giebt:

Silberoxyd	38,48
pektische Säure	61,52
	<hr/>
	100,00.

0,536 des zweiten Salzes gaben 0,183 Silber, Daraus folgt:

Silberoxyd	36,68
pektische Säure	63,32
	<hr/>
	100,00.

0,535 des letzten Salzes, 0,3387 Säure entsprechend, ga-

276 Regnault, Analyse der pektischen Säure.

ben 0,148 Wasser, 0,532 Kohlensäure, was für die Zusammensetzung der isolirten pektischen Säure giebt:

Wasserstoff	4,85
Kohlenstoff	43,44
Sauerstoff	51,71
	<hr/>
	100,00.

Alle diese Analysen führen, wie man sieht, auf die gleiche Zusammensetzung für die pektische Säure, aber die Sättigungscapacität bleibt unbestimmt. Die Menge der im Salze enthaltenen Basis variirt nach der Bereitungsweise des Salzes. Indessen bleiben die Abweichungen innerhalb ziemlich enger Grenzen, und ich glaube nicht, dass man ein anderes Atomgewicht aufstellen kann als das oben angegebene.

Die Analyse der übrigen pektischsauren Salze führt zu gleichen Resultaten.

Pektischsaures Bleioxyd.

Das pektischsaure Bleioxyd, welches ich analysirt habe, war durch Eingiessen einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd in eine Lösung von pektischsaurem Ammoniak bereitet, die noch schwach alkalisch reagirte, so dass der Niederschlag einen Ueberschuss an Basis enthalten konnte. Es fiel eine durchsichtige Gallerte nieder, die sich nach dem Waschen leicht auspressen liess.

0,995 gaben 0,485 Bleioxyd, woraus sich ergibt:

Bleioxyd	48,744
pektische Säure	51,256
	<hr/>
	100,000.

1) 0,800 desselben Salzes, entsprechend 0,41005 pektischer Säure, gaben 0,166 Wasser und 0,639 Kohlensäure.

2) 1,001, entsprechend 0,5131 pektischer Säure, gaben 0,200 Wasser und 0,806 Kohlensäure.

Die Zusammensetzung der freien pektischen Säure ergibt sich hiernach folgendermaassen:

	1.	2.
Wasserstoff	4,498	4,330
Kohlenstoff	43,089	43,436
Sauerstoff	52,413	52,234
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000.

Diess ist dieselbe Zusammensetzung, welche die Analyse des Silbersalzes gegeben hatte.

Pektischsaures Kupferoxyd.

Das pektischsaure Kupferoxyd, durch Eingiessen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in die Auflösung des pektischsauren Ammoniaks erhalten, bildet eine hellgrüne Gallerte, die, getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor, eine gelbe Masse darstellte. Dieses Salz gab mir ebenfalls keine constante Zusammensetzung. Ich versuchte, ob man nicht das neutrale Salz durch Zersetzung eines sehr ammoniakalischen Pektats mittelst schwefelsauren Kupferoxydes erhalten könne. Der Niederschlag löst sich lange Zeit auf, endlich bildet sich eine ziemlich tiefblaue Gallerte. Diese kann aber selbst nach langem Waschen nicht frei von Ammoniak erhalten werden. Sie ist offenbar ein Doppelsalz.

Freie pektische Säure.

Endlich analysirte ich die bei 140° getrocknete freie pektische Säure.

0,375 gaben 0,159 Wasser und 0,587 Kohlensäure. Dies beträgt:

Wasserstoff	4,71
Kohlenstoff	43,21
Sauerstoff	52,08
	<hr/>
	100,00.

LI.

Ueber die Zusammensetzung der pektischen Säure und des Pektins.

V o n

G. J. M U L D E R.

(Bulletin des sciences phys. et nat. en Néerlande 1838. 13.)

Payen, Braconnot und Vauquelin haben in einer grossen Menge von vegetabilischen Substanzen eine besondere Materie, das *Pektin*, erkannt, welche die Eigenschaft besitzt, beim Sieden dieser Substanzen mit Wasser Gallerte zu bilden. Nach Braconnot findet sich das Pektin in der Mehrzahl der Früchte und Rinden von Bäumen, während eine Modification