

late, zu welchen wir gelangten, sind davon verschieden, was ohne Zweifel daher rührt, daß Ohme seinen Campher größtentheils zersetzte, als er ihn, um ihn zu reinigen, mit Wasser destillirte.

0,427 des Camphers, durch Filtration über Thierkohle entfärbt, gaben 0,973 Kohlensäure und 0,354 Wasser.

Woraus:

Kohlenstoff	63,00
Wasserstoff	9,19
Chlor ,	27,81
	<hr/>
	100,00.

Ein mit dem Citroncampher isomerer Körper hätte 33,5 pCt. Chlor geben müssen; man wird zugeben, daß dies in der That die Zusammensetzung des Bergamottölcamphers ist, wenn man erwägt, daß das zu seiner Bereitung dienende Oel immer etwas eines sauerstoffhaltigen Oeles enthält, und daß der Bergamottölcampher anderseits, ebenso wie der flüssige Campher des Citronöls, mit der größten Leichtigkeit einen Theil seines Wasser verlieren muß.

(Journ. de pharm. Aug. 1840. pag. 609.)

Untersuchungen über das Pectin und die Pectinsäure; von *E. Fremy*.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

In den letzteren Jahren hat man sich viel mit dem Studium der Modificationen beschäftigt, welche die organischen Körper unter dem Einfluß verschiedener Agentien

erleiden; es gingen daraus oft merkwürdige, sorgfältig untersuchte Körper hervor.

Wenn sich aber auch die Chemie mit neuen Thatsachen bereichert hat, wenn auch die Chemiker im Allgemeinen über das Verhalten organischer Substanzen gleicher Ansicht geworden sind, so muß man doch zugeben, daß der Theil der organischen Chemie, welcher zur Aufgabe hat, die Gruppierung der Molecüle, ihre eigentliche Lagerung zu erforschen, weit entfernt ist vorgeschritten zu seyn.

Jedermann erinnert sich indessen der über diesen Gegenstand publicirten so wichtigen Arbeiten; man kann sie aber noch nicht als schlagend betrachten, denn es ist bekannt, daß man, um die rationelle Formel einer organischen Verbindung auszumitteln, genöthigt ist, sie einer Reihe von Zersetzungen zu unterwerfen; die Beweglichkeit ihrer Elemente ist so groß, daß die erhaltenen Produkte oft mit den Umständen wechseln; es wird alsdann sehr schwierig die Reaction zu bestimmen, welche die rationelle Formel festsetzen soll.

Ich habe geglaubt, daß der Verfolg einer Untersuchung gewisser, in den Vegetabilien vor sich gehender Erscheinungen und der verschiedenen Modificationen, welche eine organische Substanz erleidet, bevor sie einen bestimmten Zustand erreicht, auf die wahre Constitution der dem Pflanzenreich angehörenden Körper vielleicht führen könne.

Wenn man bis jetzt in der Bestimmung der Anordnung der Molecüle einer organischen Materie, durch Anwendung analytischer Methoden, auf Schwierigkeiten gestossen ist, könnte man nicht, um leichter zu demselben Ziel zu kommen, in gewissen Fällen synthetische Mittel zu Hülfe nehmen, indem man zuerst die Veränderungen verfolgt, welche die Materialien während der Vegetation erleiden, und darauf versucht, die beobachteten Modificationen zu reproduciren?

Die von mir hier ausgesprochene Idee ist nicht neu; von ausgezeichneten Chemikern sind schon Arbeiten publicirt worden, welche das hellste Licht auf die Constitution gewisser organischer Verbindungen werfen. Ich könnte hier die Arbeiten von Robiquet, Boutron-Charlard, Pelouze, Liebig, Wöhler über die Farbstoffe, das Bittermandelöl, Senföl, den Gerbstoff u. s. w. citiren.

Die Annahme ist ganz naturgemäfs, dafs eine organische Substanz, bevor sie einen Zustand von ständigem Gleichgewicht erreicht, eine Reihe von Uebergangszuständen durchlaufen mufs, welche bis jetzt oft vernachlässigt wurden, während sie eine aufmerksame Untersuchung verdienen, da sie uns den von der Natur befolgten Gang kennen lehren; sie werden uns ohne Zweifel mit nützlichen Kenntnissen über die moleculare Constitution bestimmter Körper versehen.

Bevor ich zur Mittheilung der ersten Untersuchungen übergehe, welche ich über die, von mir als *Uebergangssubstanzen* (*substances de transition*) bezeichneten, Verbindungen angestellt habe, mufs ich auf die Schwierigkeiten hindeuten, welchen man bei der Untersuchung dieser Körper begegnet.

Wenn eine Materie bestimmt ist, während der Vegetation eine Reihe von Modificationen unter dem Einflusse sehr schwacher Kräfte zu erleiden, so kann sie nicht das Verhalten darbieten, wie Verbindungen von bestimmtem Charakter, die gewissermafsen, wie der Zucker oder die Weinsäure, der Organisation entzogen sind.

Es ist z. B. klar, dafs die Uebergangskörper keine regelmäfsigen Formen annehmen können, denn dieser Charakter findet sich nur bei beständigen, und ganz bestimmten Verbindungen; dies macht ihre Untersuchung zu einer oft schwierigen Aufgabe.

Ein Uebergangskörper verändert sich, zersetzt sich bisweilen so rasch, daß man kaum seine verschiedenen Modificationen wahrnehmen kann. Ich halte übrigens dafür, daß es bei einer solchen Untersuchung wichtiger ist, die Metamorphosen eines und desselben Körpers zu verfolgen, und zu bestimmen, unter welchen Einflüssen sie vor sich gehen, als sich zu bemühen, eine genaue und vollkommene Untersuchung von jeder Modification zu machen.

Was ich hier für die dem Pflanzenreich angehörenden Uebergangskörper anführe, läßt sich, wie ich glaube, unmittelbar auf thierische Substanzen anwenden.

Es liegt in der That wenig daran, das Atomgewicht des Fibrins und Albumins zu kennen und auszumitteln, da sie nicht stabil seyn können, weil sie dazu bestimmt sind, Modificationen zu erleiden, welche die Bestimmung des Atomgewichtes schwierig und ungenau machen müssen; ich lege dagegen großen Werth auf die Kenntniß der Natur und Ursachen der Metamorphosen, welche das Albumin und Fibrin in dem thierischen Organismus erleiden.

Diese Vorstellungen haben mir bei den Untersuchungen über die Uebergangskörper vegetabilischen Ursprungs als Führer gedient.

Unter allen Modificationen, welche die Pflanzenstoffe darbieten, ist vielleicht keine merkwürdiger und der Untersuchung würdiger, als die, welche die Früchte bei den verschiedenen Epochen ihrer Reife erleiden. Geschickte Chemiker haben diese Frage schon behandelt; aber die wichtigsten Punkte sind noch aufzuklären.

Dieses Problem ist, wie alle mit der vegetabilen Organisation zusammenhängenden, sehr verwickelt: es umfaßt Fragen aus der organischen Chemie und der Pflanzenphysio-

logie, welche noch nicht gehörig studirt worden sind; um zu einer genügenden Auflösung zu gelangen, ist es, wie ich glaube, unerlässlich, die verschiedenen Elemente, woraus es besteht, für sich zu untersuchen.

Aus diesem Grunde wahrscheinlich hat die Société de pharmacie in Paris als Preisfrage die vergleichende Untersuchung des Pectins und der Pectinsäure aufgegeben. Es müssen diese Körper in der That in der Vegetation eine wichtige Rolle spielen, denn sie sind in fast allen Früchten enthalten.

Es war ganz sachgemäfs, mit einer vollständigen Untersuchung dieser beiden Körper anzufangen, bevor man den Antheil, welchen sie an den Erscheinungen der Maturation nehmen, zu erklären sucht.

Pectin.

Bekanntlich enthalten gewisse Früchte, wie die Birnen, Aepfel, Johannisbeeren u. s. w. eine grofse Menge einer gummig-gallertartigen Materie, die von ihrem Entdecker Braconnot *Pectin* genannt wurde.

Braconnot hat zur Darstellung derselben ein sehr einfaches Verfahren angegeben, welches ich befolgt habe. Man kocht den Saft der Frucht, von Aepfeln z. B., einige Zeit auf, um eine stickstoffhaltige Materie, die man vegetabilisches Eiweifs genannt hat, gerinnen zu machen.

Wenn die Flüssigkeit beim Kochen nichts mehr abscheidet, so versetzt man sie mit Alkohol, welcher das Pectin niederschlägt; dieses reift aber beträchtliche Mengen von Zucker und Aepfelsäure mit nieder; das Pectin wird deshalb von Neuem in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt; nach mehrmaligen gleichen Behandlungen scheidet man alle fremdartigen, in den Früchten damit gemengten Materialien

ab; ich werde später anführen, woran man erkennt, ob es absolut rein ist.

Es besitzt alsdann folgende Eigenschaften: es ist weiß, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; letzterer schlägt es aus der wässerigen Auflösung in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte nieder; es ist geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, zersetzt sich beim Erhitzen ohne ein bestimmtes flüchtiges Produkt zu liefern, riecht aber dabei stark nach verbrennender Weinsäure; beim Verdampfen einer wässerigen Auflösung von Pectin zur Trockne, kann man es leicht in durchsichtigen Blättchen erhalten, und ich hätte es in diesem Zustande leicht der Analyse unterwerfen können, wenn nicht zu vermuthen gewesen wäre, daß die Resultate nicht genau würden, da es bekanntlich unmöglich ist, eine unkrystallisirbare Materie so rein zu erhalten, daß sie beim Verbrennen keine Asche hinterlasse; die Asche davon besteht nun aus mehr oder weniger beträchtlichen Quantitäten von Kalk oder Kalisalzen, die in der Verbrennungsröhre bald im ätzenden, bald im kohlensauren Zustande zurückbleiben, wodurch alsdann die Bestimmung mangelhaft wird. Ich habe gefunden, daß das Pectin sich leicht mit Bleioxyd verbindet und damit ein ganz rein zu erhaltendes Salz bildet, welches noch Pectin enthält, denn man kann es durch Schwefelwasserstoff oder besser durch Schwefelsäure wieder daraus abscheiden; wenn man dieses Salz verbrennt, so enthält der Rückstand nicht die geringste Spur von Kalk; dieses Bleisalz diente mir zur Ausmittlung der Zusammensetzung des Pectins.

I. 0,639 Pectinbleioxyd, worin 0,497 Säure, gaben 0,236 Wasser und 0,783 Kohlensäure.

II. 0,505 Pectinbleioxyd, worin 0,255 Säure, gaben 0,119 Wasser und 0,401 Kohlensäure.

Dies entspricht:

	berechnet.		At.		gefunden.	
					I.	II.
Kohlenstoff	43,20	—	12	—	43,5	43,5
Wasserstoff	5,02	—	34	—	5,2	5,1
Sauerstoff	51,78	—	22	—	51,3	51,4
	100,00	—		—	100,0	100,0.

Die zu diesen Analysen verwendeten Bleiverbindungen wurden durch Fällen einer Auflösung von Pectin mit neutralem essigsaurem Bleioxyd dargestellt; das in diesem Fall erhaltene Salz hat keine constante Zusammensetzung, indem der Oxydgehalt wechselnd ist; ich suchte die Umstände auszumitteln, welche auf die Sättigungscapacität des Pectins influiren konnten. Wenn man eine Auflösung von Pectin nach dem oben angegebenen Verfahren darstellt und sie unmittelbar mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag; läßt man die wässrige Pectinauflösung aber einige Tage stehen, so erlangt sie alsdann die Eigenschaft, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag zu bilden.

0,134 dieses Niederschlags gaben 0,021 Bleioxyd = 15,6 pCt. Man sieht, daß das Pectin in diesem Falle eine ganz geringe Sättigungscapacität besitzt.

Bei einem anderen Versuch wurde dieselbe wässrige Auflösung von Pectin, welche zur vorhergehenden Fällung gedient hatte, eine Stunde lang mit Wasser gekocht, und dann mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt.

0,411 dieses Niederschlags gaben 0,008 Bleioxyd = 16,5 pCt. Man ersieht hieraus, daß ein bloßes einstündiges Kochen dem Pectin die Eigenschaft ertheilt hatte, sich mit einer größeren Quantität von Bleioxyd zu verbinden. Um mich endlich zu überzeugen, ob das Pectin die Eigenschaft habe, bei seiner Berührung mit Wasser die Sättigungs-

capacität zu ändern, wurde dieselbe Pectinauflösung mehrere Tage stehen gelassen.

0,246 des dann durch essigsaures Bleioxyd gefällten Niederschlags gaben 0,056 Oxyd = 22,8 pCt. Es ist demnach nicht zu zweifeln, daß das Wasser eine merkliche Wirkung auf das Pectin ausübt. Es verändert seine Sättigungscapacität, die in diesem Falle immer zunimmt, bis sie zu einem bestimmten Punkt gelangt ist, wo nämlich das Pectin 24,6 pCt. Bleioxyd aufnehmen kann*).

Diese Thatsache ist ganz interessant: sie zeigt, wie sehr man sich hüten muß vor Resultaten, welche von Substanzen erhalten werden können, die vielleicht noch unter dem Einfluß der Organisation stehen, und von unkrystallisirbaren Körpern, die man in der Pflanzenchemie fast immer so vorfindet.

Um einige Gewißheit über die Sättigungscapacität des Pectins zu erlangen, wurde es längere Zeit mit destillirtem Wasser gekocht und dann mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. 0,344 des Niederschlags gaben 0,170 Bleioxyd = 49,0 pCt. Diefes ist genau die Zusammensetzung einer zweibasischen Verbindung, denn wenn man für das neutrale Pec-

*) Man weiß, daß eine schwache Säure oft die Eigenschaft hat, verschiedene Quantitäten von Base aufzunehmen und saure oder basische Salze zu bilden, je nach der Concentration der Flüssigkeiten oder der Art, wie man die Fällung vornimmt. Ich bin überzeugt, daß die Veränderungen, welche das Pectin in seiner Sättigungscapacität erleidet, nicht von Umständen dieser Art abhängen, denn ich habe immer solche Fehlerquellen zu vermeiden gesucht und gefunden, daß dieselbe Pectinauflösung immer dasselbe Bleisalz giebt, welchen Ueberschuß des Fällungsmittels man auch anwenden mochte. Wie ich gezeigt habe, giebt aber dagegen dieselbe Pectinauflösung, einige Tage sich selbst überlassen und genau in denselben Umstände wie vorher versetzt, einen an Oxyd reicheren Niederschlag wie vorher. Dieses analytische Resultat ist außerdem durch die Eigenschaft, welche das Pectin erlangt, dargethan, neutrales essigsaures Bleioxyd zu fällen, was es vorher nicht that.

tinbleioxyd die Formel $C_{41} H_{34} O_{22} + PbO$ annimmt, so giebt die Rechnung 21,6 pCt. Bleioxyd. Das zweibasische Pectinat hätte die Formel: $C_{41} H_{34} O_{22} + 2 PbO$, was 40,2 pCt. Bleioxyd enthalten müßte. Diefs ist genau die von mir erhaltene Zahl.

Die hier in Betreff der Sättigungscapacität des Pectins gegebenen Details könnten in der Folge von Wichtigkeit werden. Ich glaube, daß sie uns den Weg zur Bildung der vegetabilischen Säuren zeigen können.

Es ist wahrscheinlich, daß die Säuren, bei dem Akte der Vegetation, eine Reihe von intermediären Zuständen durchlaufen, in welchen die Sättigungscapacität wechselnd ist; die schon lange von mir unternommenen Versuche über die Bildung der Säuren in den Vegetabilien, berechtigen mich, diese Ansicht auszusprechen: ich werde in dieser Abhandlung einige Thatsachen anführen, welche sie, wie ich hoffe, bestätigen.

Der Einfluß des Wassers, welches diese Modificationen bedingt, ist sehr leicht zu verstehen, und die in neuerer Zeit an den organischen Säuren und der Phosphorsäure gemachten Beobachtungen geben davon Rechenschaft.

Man weiß gegenwärtig, daß das Wasser, welches eine Säure, im isolirten Zustande, zurückhält, genau der Quantität von Base entspricht, welche sie aufnehmen muß, um ein neutrales Salz zu bilden. Man weiß auch, daß man die Sättigungscapacität einer Säure verändern kann, wenn man ihr eine gewisse Menge des zu ihrer Constitution gehörigen Wassers entzieht, oder auch, wenn man ihr eine neue Quantität hinzufügt.

Das Pectin also, welches man mit Wasser gekocht, oder auch nur bei gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung gelassen hat, nimmt nach und nach Wasser auf, welches dann die immer zunehmende Sättigungscapacität bedingt.

Wenn es mir möglich gewesen wäre, das Pectin, welches während verschiedener Zeiten mit Wasser in Berührung war, zu isoliren, so ist nicht daran zu zweifeln, daß man darin verschiedene Quantitäten von Wasser gefunden hätte. Da aber ein solcher Versuch nicht ausführbar ist, so wollte ich nur angeben, in welcher Art die Modification vor sich gehe, indem ich zu meinen Versuchen dieselbe Materie in verschiedenen Zuständen der Modification und dasselbe Reagens anwendete, mich also in ganz vergleichbare Umstände versetzte.

Einige Chemiker haben die Vermuthung ausgesprochen, daß der in den Früchten enthaltene Zucker von der Einwirkung herrühren könne, welche die Säuren auf die gummi-gallertartige Materie, die nichts anderes als Pectin ist, ausüben müßten. Diese Erklärung ist ohne Zweifel sehr sinnsreich und gäbe, wenn sie richtig wäre, von verschiedenen bei der Fruchtreife beobachteten Thatsachen Rechen-schaft; auch mußte ich, bei der Untersuchung des Pectins, auszumitteln suchen, ob letzteres durch Säuren in Zucker umgewandelt wird.

Es war klar, daß wenn diese Transformation wirklich statt hat, sie nicht von derselben Art seyn konnte, wie die Umwandlung des Gummi's und Stärkmehls durch Säuren; denn das Pectin läßt sich, seiner Zusammensetzung nach, nicht als Kohle und Wasser betrachten. Stafs und Piria haben aber, in ihren Arbeiten über das Salicin und Phloridzin*), gezeigt, daß gewisse organische Substanzen, unter dem Einfluß von Säuren, mehrere verschiedene Produkte, zu welchen man auch den Traubenzucker rechnen muß, erzeugen können. Das Pectin gehörte vielleicht hierher.

Ich hielt demnach das Pectin stundenlang mit den Säu-

*) *Annal. d. Pharm.* Bd. XXX. S. 192 u. S. 191.

ren, welche sich in den Früchten vorfinden, und selbst mit Schwefelsäure im Kochen, ohne es aber in Zucker umwandeln zu können. Ich erhielt Modificationen, auf die ich weiter unten zurückkomme und welchen die Pectinsäure unter gleichen Umständen ebenfalls unterliegt.

Es ist hiernach nicht wahrscheinlich, daß das Pectin durch Säuren in Zucker umgewandelt wird. Man muß selbst zugestehen, daß man bis jetzt in der Chemie noch keine einzige genaue Angabe über die Bildung des Zuckers in den Vegetabilien hat.

Um darzuthun, daß zwischen der gallertartigen Materie der Früchte und dem Zucker, den sie enthalten, eine gewisse Beziehung vorhanden sey, hat man eine unwiderlegbare Thatsache angeführt, daß nämlich die gekochten Früchte merklich süßer sind, als die ungekochten, und daß die gallertartige Materie in dem Maaße verschwindet, als die zuckerartige sich erzeugt. Es ist mir kein zuverlässiger Versuch bekannt, welcher beweist, daß eine gekochte Frucht mehr Zucker enthält, als die nicht gekochte; der Geschmack scheint es anzuzeigen; ich weiß aber auch ganz gut, nach den Erfahrungen welche ich gemacht habe, daß die in einer Frucht enthaltene Menge von Pectin nach dem Kochen zunimmt; der Saft hat zwar nicht mehr die Eigenschaft, gallertartig zu gesehen, dies rührt aber keineswegs von einer Zerstörung der gummiartigen Materie her, wie man angenommen hat, wohl aber von dem vegetabilischen Eiweiße, welches, bei Gegenwart von Pectin, in Flüssigkeiten ein gallertartiges Erstarren hervorbringt, und das durch die Wärme endlich gerinnt. Wenn das Pectin gut gereinigt und von Eiweiß befreit wurde, so giebt es eine schleimige, sehr dicke Auflösung, die aber keine Gallerte bildet.

Eine etwas concentrirte Auflösung von Pectin verwandelt sich bei Behandlung mit Salpetersäure mit großer

Leichtigkeit in die Reihe von Säuren, welche nach und nach den Namen Aepfelsäure, Hydroxalsäure und Zuckersäure erhalten haben, und die nach Thaulow eine einzige Säure ausmachen, welche Salze mit 5 At. Basis bildet und in denen die Basis successiv durch äquivalente Quantitäten von Wasser ersetzt werden kann. Bei längerem Erhitzen von Pectin mit überschüssiger Salpetersäure, entstehen gewisse Quantitäten von Schleimsäure.

Ich komme nun zu der merkwürdigen Einwirkung der Basen auf das Pectin, wodurch, wie man weiß, ein eigenthümlicher Körper, die Pectinsäure, erzeugt wird.

Braconnot hat zuerst angegeben, daß das Pectin sich unter Einfluß von Basen in Pectinsäure umwandle. Eine so sonderbare Transformation mußte leicht zu erklären seyn. Schon Thenard und Dumas haben die Ansicht aufgestellt daß die Bildung der Pectinsäure auf einer isomeren Modification des Pectins beruhen könne; meine Versuche bestätigen diese Vermuthung vollkommen. Behandelt man eine Auflösung von ganz reinem Pectin mit überschüssigem Kalkwasser, so bildet sich, nach Braconnot, ein Niederschlag von in Wasser unlöslichem pectinsaurem Kalk; filtrirt man die Flüssigkeit und verdampft zur Trockne, so findet man, daß keine organische Materie aufgelöst blieb. Dieser Versuch zeigt schon, daß bei dem Uebergang des Pectins in Pectinsäure kein anderes Produkt entsteht.

Durch Abscheidung der Säure aus dem pectinsauren Kalk und Verbindung mit einer Base, die, wie Silberoxyd, ein wasserfreies Salz bildet, erhält man ein unlösliches Salz, das, auf dem gewöhnlichen Wege gereinigt, folgende Zusammensetzung hat:

0,337 pectinsaures Silberoxyd gaben 0,124 Silberoxyd
= 36,8 pCt.

0,403, worin 0,255 Säure, gaben 0,121 Wasser und 0,400 Kohlensäure.

Dies entspricht:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	43,3	— 12	— 43,20
Wasserstoff	5,2	— 34	— 5,02
Sauerstoff	51,5	— 22	— 51,78
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,00.

Man ersieht hieraus, daß die Pectinsäure genau dieselbe Zusammensetzung hat wie das Pectin, in ihren Verbindungen; die Analyse des pectinsauren Bleioxyds giebt dieselben Zahlen. Diese Resultate stimmen übrigens mit den von Regnault publicirten Analysen der Pectinsäure überein. Die Pectinsäure weicht, bei gleicher Zusammensetzung in der Bleiverbindung, von dem Pectin nur in der Sättigungscapacität ab.

Die Sättigungscapacität des Pectins wurde, wie oben angeführt, mittelst neutralem essigsauren Bleioxyd bestimmt; bei Versuchen, ob die Pectinsäure eine größere Quantität Bleioxyd aufnehme als das Pectin, fand ich, daß die erstere nur wenig stabil ist, denn sie erleidet bei Berührung mit Wasser eine Veränderung von derselben Art, wie das Pectin.

Mischt man die in Wasser leicht lösliche Pectinsäure mit viel destillirtem Wasser, so erhält man eine Auflösung, die beim Verdampfen wieder Pectinsäure liefert.

Ich übergoss Pectinsäure auf einem Filtrum mit kochendem Wasser und fing das Waschwasser in einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd auf; es entstand ein Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

0,265 gaben 0,081 Bleioxyd = 30,5 pCt.

0,501, worin 0,410 Säure, gaben 0,201 Wasser und 0,641 Kohlensäure.

Dies entspricht:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	43,2 —	12 —	43,20
Wasserstoff	5,4 —	34 —	5,02
Sauerstoff	51,4 —	22 —	51,78
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,00.

Die auf dem Filter gebliebene Säure wurde 2 Stunden mit Wasser gekocht; 0,304 des dann daraus erhaltenen Bleisalzes gaben 0,108 Oxyd = 35,0 pCt.

Bei einen ganzen Tag lang fortgesetztem Kochen gab die Flüssigkeit ein Bleisalz, was nachstehende Zusammensetzung hatte:

0,549 gaben 0,230 Oxyd = 41,9 pCt.

0,642, worin 0,373 Säure, gaben 0,174 Wasser und 0,579 Kohlensäure.

Dies giebt:

	gefunden.	At.	berechnet.
Kohlenstoff	42,9 —	12 —	43,20
Wasserstoff	5,1 —	34 —	5,02
Sauerstoff	52,0 —	22 —	51,78
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,00.

Diese verschiedenen Analysen zeigen nun vorerst, daß die Pectinsäure ein Bleisalz liefert, das mehr Oxyd enthält, als das auf gleiche Weise dargestellte Pectinbleioxyd, sie thun ferner dar, daß die Pectinsäure, indem sie von Seiten des Wassers eine merkliche Veränderung erleidet, keine ganz bestimmten Salze bilden kann; dies gieng schon aus den von Regnault erhaltenen verschiedenen Sättigungscapacitäten hervor, und wird noch augenscheinlicher, wenn man sieht, daß die Pectinsäure von überschüssigen Alkalien sehr leicht modificirt wird. Ich habe erwähnt, welche Umwandlung das Pectin durch Basen erleidet, man weiß aber, daß lösliche kohlensaure Salze sich gerade so verhalten und

es in Pectinsäure verwandeln, nicht so aber unlösliche kohlen-saure Salze. Kocht man kohlensauren Baryt oder Kalk mit einer Auflösung von Pectin, so werden sie zersetzt, indem sich das Pectin damit zu löslichen Verbindungen vereinigt, woraus die Base gefällt und das Pectin wieder dargestellt werden kann; es ist also dargethan, was man übrigens voraussehen konnte, daß das Pectin sich mit Basen verbindet, indem es sich wie eine gewöhnliche Säure verhält, und daß es nur durch einen Ueberschuß von Base in Pectinsäure umgewandelt wird.

Die Angabe, daß die Pectinsäure beim Erhitzen mit einem großen Ueberschuß von Salpetersäure zum großen Theil in reine Schleimsäure übergeht, ist richtig.

Um zu sehen, ob die Umwandlung des Pectins durch Alkalien in Pectinsäure sich nicht weiter erstrecke, löste ich Pectinsäure in etwas überschüssigem Kali und kochte die Auflösung, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, mehrere Stunden lang; nach einer gewissen, mit der Quantität der angewandten Materie wechselnden Dauer des Kochens fand ich, daß die Pectinsäure vollkommen verschwunden sey; die Flüssigkeit, die, vor dem Versuch, bei Behandlung mit einer Säure Pectinsäure fallen ließe, gab nachher nichts mehr; ich habe mich überzeugt, daß sich hierbei nicht die geringste Spur von Kleesäure bildet. Die Flüssigkeit wurde hierbei immer alkalisch und sehr verdünnt erhalten.

Das Salz wurde mit Essigsäure neutralisirt und mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt.

0,214 des Niederschlags gaben 0,100 Bleioxyd =
46,7 pCt.

0,414 des Salzes, worin 0,220 Säure, gaben 0,240
Wasser.

Dies entspricht:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	43,7	—	12	—	43,20
Wasserstoff	5,1	—	34	—	5,02
Sauerstoff	51,2	—	22	—	51,78
	<hr/>				<hr/>
	100,00				100,00.

Durch die Einwirkung des überschüssigen Alkali's wurde also eine neue von der Pectinsäure ganz verschiedene Säure erzeugt; letztere ist kaum auflöslich, während die andere zerfließlich ist, einen sehr sauren Geschmack besitzt, mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalk im Wasser leicht lösliche Salze bildet, die nicht zu krystallisiren scheinen. Ich schlage für diese neue Säure den Namen *Metapectinsäure* vor.

Das metapectinsäure Kali gab, einige Monate mit etwas überschüssigem Kali sich selbst überlassen, mit Essigsäure gesättigt und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, einen Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

0,149 gaben 0,334 Bleioxyd = 60,8 pCt.

Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wurde daraus eine starke Säure von den Eigenschaften der Metapectinsäure erhalten. Verdünnte Schwefel- und Salpetersäure verwandeln die Pectinsäure in Metapectinsäure. Ich kochte Pectinsäure zwei Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, bis Alles aufgelöst war, sättigte mit kohlensaurem Baryt und schied die Metapectinsäure von dem löslichen Barytsalz ab; der in salpetersaurem Bleioxyd durch diese Säure hervorgebrachte Niederschlag gab folgende Resultate:

0,323, worin 0,191 Säure, gaben 0,090 Wasser und 0,301 Kohlensäure. Diefs entspricht:

	gefunden.		At.		berechnet.
Kohlenstoff	43,5	—	12	—	43,20
Wasserstoff	5,2	—	34	—	5,02
Sauerstoff	51,3	—	22	—	51,87
	<hr/>				<hr/>
	100,0				100,00.

Die zur Analyse genommene Quantität Salz war etwas zu gering; wie man sieht, zeigt sie aber doch, daß die mit dem Bleioxyd verbundene Materie Metapectinsäure war.

Das Pectin wird durch Säuren ebenfalls in Metapectinsäure umgewandelt.

Reine Metapectinsäure ist in allen Verhältnissen im Wasser löslich, sie ist selbst zerfließlich; sie löst sich in Alkohol, besitzt einen entschieden sauren Geschmack und bildet mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalk lösliche Salze. Diese Salze krystallisiren nicht; die Metapectinsäure ist nicht flüchtig; man sieht, daß sie in einigen ihrer Eigenschaften der Aepfelsäure nahe steht. Ich habe selbst einige Zeit lang geglaubt, daß sie nichts anders, als Aepfelsäure sey, deren Verhalten durch fremde Materien theilweise verändert sey, eine genauere Untersuchung erlaubte mir aber nicht diese Ansicht beizubehalten.

Wenn man nun die Entstehung der Metapectinsäure in Erwägung zieht, die in Hinsicht ihrer Acidität den stärksten Pflanzensäuren nicht nachsteht, so sieht man, daß es das Pectin ist, welches, unter dem Einflusse langsam vorschreitender Reactionen, indem es eine Reihe von intermediären Zuständen durchläuft, die ich sorgfältig auszumitteln gesucht habe, eine wohl charakterisirte Säure gebildet hat. Man könnte zwar in der organischen Chemie noch andere Beispiele anführen, wo aus neutralen Körpern energische Säuren entstehen; es scheint mir aber, daß im Allgemeinen die Agentien, welche ihre Bildung bedingen, nicht den Character derjenigen besitzen, welche bei den Modificationen der Pflanzenwelt thätig sind; ich halte dafür, daß die von mir angeführten Veränderungen denen viel näher stehen, welche man in der Vegetation beobachtet.

Ich habe mich bis jetzt darauf beschränkt, die Sättigungscapacitäten der 2 verschiedenen Säuren, wovon die

Rede war, anzuführen, ohne gerade auf die Zahlen Rücksicht zu nehmen, zu welchen sie führen mußten; ich glaubte, daß es mir hierdurch leichter würde, zu zeigen, in welcher Art die Sättigungscapacitäten sich verändern, und welche Zahlen anzunehmen seyen, wenn man die Resultate in ihrer Gesamtheit übersieht. Berücksichtigt man die Sättigungscapacität und die Zusammensetzung der erwähnten Bleisalze, so könnte man vielleicht glauben, daß diese verschiedenen Salze aus der Verbindung einer und derselben Säure mit verschiedenen Quantitäten von Base hervorgingen, wodurch also saure Salze mit verschiedenem Säuregehalt entstünden. Diese Ansicht zerfällt aber sogleich, wenn man erwägt, daß die verschiedenen Salze, mit Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure zersetzt, Säuren von verschiedenen Eigenschaften liefern; die eine ist löslich in Wasser, gummiartig; die andere, die Pectinsäure, ist unlöslich; die dritte, die Metapectinsäure, ist leicht löslich und sehr sauer.

Wir wissen nun, daß eine und dieselbe Säure unter gewissen Einflüssen die Sättigungscapacität ändern und alsdann neue Eigenschaften annehmen kann. Die hier abgehandelten Säuren gehören ganz hierher.

Die Zusammensetzung des Pectins drücke ich durch die Formel $C_{12} H_{34} O_{22} + H_2 O$ aus. Dieses Pectin verliert, bei seiner Verbindung mit Basen, ein Atom Wasser, welches durch ein Atom Base ersetzt wird; das Pectinbleioxyd hätte alsdann die Formel $C_{12} H_{34} O_{22} + PbO$. Dieses Salz enthielte 24,6 pCt. Bleioxyd. Aus den angeführten Sättigungscapacitäten hat man gesehen, daß das Pectin, wenn es einen stabilen Zustand erreicht hat, d. h. längere Zeit mit Wasser in Berührung war, ein Bleisalz bildet, welches nahe zu die obige Zusammensetzung hat; es ist aber auch gezeigt worden, daß es, bevor es diesen Punct erreicht hat, Uebergangszustände durchläuft, welche in den Capaci-

täten der Bleisalze, die 15 bis 16 pCt. Bleioxyd enthalten, zu erkennen sind.

Ich habe ferner gezeigt, daß das Pectin durch Alkalien in Pectinsäure umgewandelt wird. Die Pectinsäure hat die Formel $C_{12} H_{34} O_{12} + 2H_2O$, und das pectinsaure Bleioxyd ist $C_{12} H_{34} O_{12} + 2 PbO$.

Nach der Formel müßte dieses Salz 39,6 pCt. Bleioxyd enthalten; diese Zahl steht der gefundenen sehr nahe. Bekanntlich sind die Schwierigkeiten bei Ausmittlung der Sättigungscapacität der Pectinsäure, ihrer Natur nach, sehr groß; die Salze, welche man durch Fällung von neutralem pectinsaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd erhält, haben nicht immer die theoretische Zusammensetzung; die Resultate nähern sich indessen hinreichend der angeführten Zahl, so, daß man keine andere Zusammensetzung annehmen kann.

Die Pectinsäure wäre hiernach eine zweibasische Säure, d. h. sie hat die Fähigkeit, neutrale Salze mit 2 At. Base zu bilden. Man weiß, daß Liebig in seiner Abhandlung über die organischen Säuren *) mehrere zweibasische Säuren gefunden hat; die Pectinsäure reiht sich denselben an.

Durch einen Ueberschuß von Kali wird die Pectinsäure in eine Reihe in Wasser löslicher Säuren umgewandelt; die angeführten Sättigungscapacitäten zeigen, daß die Pectinsäure, wenn sie bis zur Unauflöslichkeit modificirt wird, intermediäre Zustände durchläuft und endlich ein Salz liefert, das die Formel $C_{22} H_{34} O_{22} + 5 PbO$ hat. Dieses Salz sollte 62 pCt. Bleioxyd enthalten, was dem gefundenen nahe steht.

Thaulow hat in seiner Abhandlung über die Zucker-

*) *Annal.* Bd. XXVI. S. 113.

säure nachgewiesen, daß eine organische Säure mit 5 At. Basis ein neutrales Salz bilden kann.

Man begreift leicht, daß es mir ganz unmöglich war, die Sättigungscapacität der erwähnten Säuren mit Genauigkeit auszumitteln. Meine Absicht ist die, zu zeigen, daß es gewisse Uebergangssäuren giebt, die sich oft im Wasser und immer bei Gegenwart von überschüssiger Basis verändern, deren Atomgewicht also nur annähernd bestimmt werden kann *).

Die Zusammensetzung der erwähnten Reihe von Säuren wäre nun folgende:

*) Aus den verschiedenen Analysen ersieht man, daß das Pectin, die Pectinsäure und die Metapectinsäure 5,0 — 5,2 pCt. Wasserstoff enthielten; diese Quantität erhielt ich fast immer, bisweilen analysirte ich aber auch Salze, welche 4,4 pCt. Wasserstoff enthielten. So gaben:

0,975 metapectinsaures Bleioxyd, worin 0,273 Säure, 0,111 Wasser und 0,419 Kohlensäure.

Dies giebt:

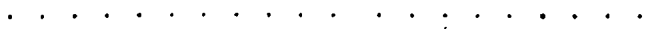
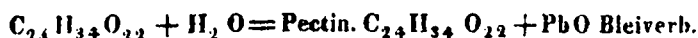
Kohleustoff	42,4
Wasserstoff	4,5
Sauerstoff	53,1
	<hr/>
	100,0.

Dieses Salz war durch Fällung von Metapectinsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt.

0,9455 Pectinbleioxyd, aus einer Pectinauflösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, worin 0,356 Säure, gaben 0,142 Wasser und 0,542 Kohlensäure. Dies entspricht:

Kohleustoff	43,4
Wasserstoff	4,4
Sauerstoff	52,0
	<hr/>
	100,0.

Regnault erhielt, bei seiner Untersuchung der Pectinsäure (Annal. Rd. XXVIII. S 280) gewöhnlich 4,4 pCt. Wasserstoff aus den pectinsauren Salzen. Dies entspräche der Formel $C_{24}H_{36}O_{22}$. Ich glaube nicht, daß die gefundenen verschiedenen Wasserstoffmengen von Fehlern in der Analyse herrühren.



Ich habe in dieser Uebersicht Raum für 2 Säuren gelassen, deren eine dreibasisch, die andere vierbasisch seyn müßte; die angeführten Sättigungscapacitäten zeigen, daß die Säuren existiren, es war mir bis jetzt aber unmöglich, zwischen diesen und der letzten Säure verschiedene Eigenschaften aufzufinden, welche eine Trennung möglich machten.

Die Umwandlung des Pectins in Pectinsäure und Metapectinsäure geht mit großer Leichtigkeit vor sich, wenn sie im Entstehungszustande vorhanden sind. So verwandelte sich öfters, beim Zusammenbringen von Pectin mit einem Ueberschuß von Kali, das gebildete pectinsäure Salz bei gewöhnlicher Temperatur in metapectinsäures um; denn die angesäuerte Flüssigkeit liefs keine Pectinsäure mehr fallen. Will man gewöhnliche Pectinsäure in Metapectinsäure verwandeln, so ist oft ein mehrstündiges Kochen erforderlich.

Wenn man unter dem Mikroscope oder mit der Loupe einen Durchschnitt einer grünen Frucht, einer Johannisbeere z. B., betrachtet, so erkennt man leicht, daß der fleischige Theil aus einer Menge kleiner, ziemlich dickwandiger Zellen besteht, die in gewisser Art eingekeilt und von einer äusseren grünen, ziemlich consistenten Materie zusammengehalten werden.

Beobachtet man die Frucht in dem Maasse als sie reift, so sieht man, daß die Disposition der Zellen sich von Tag zu Tag ändert. Zuerst waren ihre Wände dick, fast undurchsichtig, später werden sie sehr aufgebläht und durchsichtig und endlich zerreißen oft die alsdann sehr dünnen

Zellenwände oder dehnen sich weit genug aus, um die Flüssigkeit, welche sie einschließen, austreten zu lassen.

Diese stark saure Flüssigkeit kommt in Berührung mit der äußeren Materie und übt darauf eine ganz eigenthümliche Wirkung aus; nach und nach zersetzt sie sich unter Einfluß der Säure und verwandelt sich vielleicht in Zucker und in eine schleimige, in Wasser lösliche Materie, welche nichts anderes, als Pectin ist.

Das Pectin ist also in den Früchten nur in sehr geringer Menge vorhanden; es bildet sich nur zur Zeit der Reife; dieß ist eine oft von mir bestätigte Thatsache. Ich glaube aber, daß, bei Anwendung der Chemie auf die Pflanzenphysiologie, der Versuch so viel als möglich mit der Beobachtung Hand in Hand gehen müsse, d. h. wir müssen direct die Naturerscheinungen, welche man beobachtet hat, zu reproduciren suchen; ich versuchte nun, Pectin aus grünen Früchten, die nichts davon enthielten, zu erzeugen.

Es wurden grüne Johannisbeeren mehrere Stunden lang mit destillirtem Wasser zerrieben, mit der Vorsicht, das Wasser zu erneuern, bis es nicht mehr sauer wurde; ich erhielt so, nach einer gewissen Zeit, eine geschmacklose, nicht sauer reagirende Masse, die an kochendes Wasser nichts lösliches abgab.

Die Flüssigkeit wurde alsdann angesäuert, sey es mit Weinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure; nachdem sie eine gewisse Zeitlang im Sieden erhalten war, wurde sie sehr schleimig; es hatten sich sehr beträchtliche Quantitäten von Pectin gebildet. Dieses Verfahren scheint mir, zur Darstellung von vollkommen reinem Pectin, ganz anwendbar zu seyn.

Aus diesem Versuch geht nun hervor, daß das Pectin in den Früchten sich unter Einfluß der Säuren bildet, die in den Zellen eingeschlossen sind, und welche die Säure

erst zur Zeit der Reife heraustreten lassen. Betrachtet man mit einiger Aufmerksamkeit eine ganz reife Frucht, so sieht man, daß alle Zellen durchsichtig, ausgedehnt und durchdringlich sind.

Die Bildung von Pectin unter Einfluß von Säuren giebt auch von einer ganz bekannten Erscheinung Rechenschaft, die nur zu einem gewissen Zeitpunkt eintritt und die man das Umschlagen der Frucht nennt. Zu dieser Zeit sind die Zellen in der That durchsichtig und durchdringlich geworden, und die Säure, welche sie enthielten, wirkte auf die zwischenliegende Materie, um sie in Pectin umzuwandeln.

Die angeführten Thatsachen erklären auch auf genügende Art die Veränderung, welche eine Frucht erleidet, wenn man sie kocht. Es ist klar, daß die Wärme die Zellen der Frucht ansdehnt und endlich zerreißt; die Säure kann alsdann, durch ihre Wirkung auf die zwischenliegende Materie, Pectin erzeugen, das durch seinen süßen Geschmack die Acidität der Säure theilweise maskirt. Wahrscheinlich erzeugt sich in diesem Falle eine geringe Menge Zucker; ich werde indessen diesen für die Fruchtreife so wichtigen Gegenstand später abhandeln.

In den Früchten ist also eine markige Materie enthalten, die unlöslich in Wasser ist und durch Säuren sehr schnell in Pectin umgewandelt wird. Diese unlösliche Materie ist nicht Holzfaser, denn diese verhält sich nicht auf diese Art; kocht man den markigen Theil der Früchte mit einer verdünnten Säure, so erzeugt sich zuerst viel Pectin; seine Bildung hört aber bald auf, und man ist nicht im Stande, alles Fruchtmarm in lösliche Materie überzuführen.

Kocht man Fruchtmarm mit Wasser, so findet man in dem Wasser ein wenig Pectin; ich glaube aber, daß das Pectin sich hierbei nicht bildet, und daß das kochende Wasser nur dasjenige auflöst, welches, zwischen den Zellen zu-

rückgehalten, der mechanischen Einwirkung der Raspel entging.

Ich habe der in dem Fruchtmарke enthaltenen, durch Säuren in Pectin übergehenden Materie keinen Namen gegeben, da es mir unmöglich war, sie von der Holzfaser zu trennen, einem Körper, der ebenso unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und der nur in Auflösung geht, wenn er verändert ist. Es könnte sich wohl in der Folge ergeben, daß diese unlösliche Materie nichts anderes wäre, als mit einer gewissen Quantität Kalk verbundenes Pectin; denn hat man Pectin durch eine Säure erzeugt, so findet man viel Kalk in der Auflösung.

Ich gehe nun zu einer Thatsache über, die in gewisser Art die erwähnten Versuche bestätigt und die mir ganz interessant schien.

Ich habe öfters beobachtet, daß eine durchsichtige und flüssige Auflösung von Pectin freiwillig zu einer Gallerte gesteht. Diese Umwandlung geht gewöhnlich vor sich, wenn das Pectin nicht ganz rein war, wenn es eine gewisse Menge der thierischen Materie enthielt, die man in allen Früchten findet und die man Pflanzeneiweiß nennt. Ich vermuthete daß diese Modification von der Einwirkung der thierischen Materie auf das Pectin abhängt, und daß sie einige Analogie habe mit den von Liebig bei seinen Untersuchungen über die Wirkung des Emulsin's auf Amygdalin beobachteten.

Ich brachte eine durchsichtige und flüssige Auflösung von Pectin mit vegetabilischem Eiweiß in Berührung, das durch Alkohol aus dem Saft von Früchten oder Möhren abgeschieden war. Nach einigen Minuten, immer aber nach einigen Stunden, wurde die Masse schleimig und verwandelte sich bald in eine gallertartige, consistente Materie, die nach einiger Zeit viel dicker wurde; man konnte sie alsdann auf ein

Filter werfen und pressen, sie war unlöslich in Wasser aber löslich in Alkalien; es war Pectinsäure.

Diese Thatsache erklärt gewisse an Fruchtsäften beobachtete Erscheinungen; sie kann uns von der Bildung der Pflanzengallerte Rechenschaft geben.

Es ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich, daß durch die Umwandlung des Pectins in Pectinsäure unter Einfluß von in den Früchten vorhandenem Pflanzeneiweiß eine Gallerte entstanden ist.

Kocht man einen Fruchtsaft längere Zeit, so liefert er bekanntlich öfters keine Gallerte mehr, weil durch das zu lange Kochen die gallertbildende Materie coagulirt wurde. Es scheint indessen, daß das coagulirte Pflanzeneiweiß noch auf das Pectin einwirken und es in pectische Säure umwandeln kann, und daß es diese Eigenschaft erst durch längeres Kochen verliert.

Durch Erhitzen kann eine Gallerte ebenfalls verschwinden, weil man die eigenthümliche Disposition der Pectinsäure, die ihr die Eigenschaft ertheilt, eine große Menge Wasser zu binden, zerstört; kocht man zu lange, so kann die pectische Säure durch die Aepfelsäure der Früchte in lösliche Metapectinsäure umgewandelt worden seyn.

Wenn man sieht, wie das Pectin durch Pflanzeneiweiß in Pectinsäure umgewandelt wird, die schon saure Eigenschaften besitzt, so liegt die Vermuthung nahe, daß gewisse Pflanzensäuren unter ähnlichen Umständen entstehen könnten. Diese Frage wird in einer andern Abhandlung berührt werden.
