

| | |
|---------------------|--|
| Zeitschrift: | Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène |
| Herausgeber: | Bundesamt für Gesundheit |
| Band: | 5 (1914) |
| Heft: | 4 |
| Artikel: | Zur Kenntnis des Pektins |
| Autor: | Fellenberg, Th. von / Schaffer, F. |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-984208 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIEINE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

**TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE**

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT : Schweiz Fr. 8.— per Jahrg. — Ausland Fr. 10.— oder M. 8.—.
Suisse fr. 8.— par année. — Etranger fr. 10.— ou M. 8.—.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.50 (Ausland M. 1.50).
Prix des fascicules fr. 1.50 (étranger M. 1.50).

Jährlich 6—8 Hefte

6 à 8 fascicules par année

BAND V

1914

HEFT 4

Zur Kenntnis des Pektins.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.
Vorstand: Prof. Schaffer.)

Einleitung.

Nachdem kürzlich¹⁾ nachgewiesen wurde, dass der Methylalkohol der Trinkbranntweine als ein Zerfallsprodukt des Pektins angesehen werden muss, war es angezeigt, sich eingehender mit Pektin, diesem interessanten gallertbildenden Pflanzenstoff zu beschäftigen; war doch Aussicht vorhanden, durch Feststellung der Beziehung des Methylalkohols zum Pektin zur Kenntnis dieses letzteren Stoffes einiges beizutragen.

Im Folgenden soll vorerst ein Ueberblick über unsere bisherige Kenntnis des Pektins gegeben werden, ohne dass jedoch eine Berücksichtigung aller Arbeiten beabsichtigt ist.

Das Pektin oder die Pflanzengallerte wurde 1833 von *Braconnot*²⁾ in Fruchtsäften aufgefunden und als die gelatinierende Substanz der Fruchtgelees angesprochen. Es kommt auch in Baumrinden, ferner in Rüben und andern Wurzelgewächsen vor. Wohl die wichtigsten der ältern Untersuchungen über Pektin sind diejenigen von *Fremy*.

Nach *Fremy*³⁾ ist das Pektin in den unreifen Früchten hauptsächlich in unlöslicher Form als Pektose vorhanden. Dieser Körper ist noch niemals in reiner Form isoliert worden, da er durch kein Lösungsmittel von seinen Begleitkörpern, wie Cellulose und celluloseähnlichen Substanzen, getrennt

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1914, 5, 172.

²⁾ *Berzelius*, Jahresbericht 1833, 12, 205; 1834, 13, 315.

³⁾ *Journal de Pharmacie* 1840, 26, 368—393; *Annales de Chimie et de Physique* 24, 5.

werden kann. Durch Behandeln mit anorganischen oder organischen Säuren ausser Essigsäure in der Wärme geht Pektose in lösliches Pektin über; daneben gehen stets reichliche Mengen Calcium in Lösung. Deshalb vermutet *Fremy*, Pektose könnte eine Calciumverbindung des Pektins sein. *Mangin* glaubt jedoch, das Pektin sei in den Membranen mit Zellulose verbunden.

Fremy verfolgte die Pektinbildung auch mikroskopisch. In unreifen Früchten ist Pektin nur in geringer Menge vorhanden. Es bildet sich erst während der Reife. Unter dem Mikroskop zeigt eine unreife Johannisbeere folgendes Bild. Die Fleischpartie ist zusammengesetzt aus vielen kleinen Zellen mit ziemlich dicken Wänden, welche in eine äussere, grüne Substanz von ziemlicher Konsistenz eingebettet sind. Mit der Reife quellen die vorher opaken Zellen und werden durchsichtig. Die dünnen Wände platzen oft oder weiten sich so auf, dass der Zellsaft herausdringt. Dieser sehr saure Saft kommt mit der äussern Substanz in Berührung und verwandelt sie in eine schleimige, wasserlösliche Substanz, nämlich in Pektin und vielleicht in Zucker.

Fremy zerstieß unreife Johannisbeeren und laugte sie während mehrerer Stunden mit destilliertem Wasser aus, bis die saure Reaktion verschwunden war. Die Masse gab beim Kochen nichts an Wasser ab. Beim Ansäuern mit Weinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure wurde die Lösung dickflüssiger, Pektin ging in Lösung.

Auch beim Kochen der Früchte wird Pektin gebildet, indem der saure Zellsaft herausdringt und die Umwandlung bewirkt.

Nach *Bourquelot* und *Hérissey*¹⁾ wird Pektose auch durch ein Enzym, welches von *Aspergillus niger* abgesondert wird, in Pektin umgewandelt.

Folgen wir weiter den Untersuchungen *Fremy's*. Pektin bildet je nach seiner Gewinnungsart lockere, wolleartige weisse Flocken oder eine zähe, hornartige, etwas elastische Masse oder gelegentlich auch ein körniges Pulver. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Mit Wasser quillt es zu einer kleisterähnlichen Masse auf und gibt mit mehr Wasser eine opaleszierende kolloidale Lösung. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol je nach der Konzentration als Gallerte oder als Flocken gefällt. Säuren koagulieren die Lösung nicht, wohl aber fallen viele Schwermetallsalze sowie die Hydroxyde der alkalischen Erden Gallerten aus; Ammoniumsulfat und Magnesiumsulfat geben, nahezu zur Sättigung eingetragen, flockige Fällungen. Durch neutrales Bleiacetat wird frisch bereitetes Pektin nicht gefällt, wohl aber durch basisches Bleiacetat. Wird aber eine Pektinlösung einige Zeit gekocht, so erzeugt auch neutrales Bleiacetat eine Fällung; Pektin ist in das isomere Parapektin übergegangen. Wird Pektin oder Parapektin mit verdünnter Säure einige Zeit gekocht, so verwandelt es sich in Metapektin. Dieses weitere Isomere reagiert sauer und wird schon durch Bariumchlorid gefällt.

¹⁾ Journal de Pharmacie et de Chimie, 1899, 8, 145.

Diese drei isomeren Pektine unterscheiden sich durch den Bleigehalt ihrer Fällungen. Der Pektinbleiniederschlag enthält 10% Bleioxyd, derjenige von Parapektin 19% und derjenige von Metapektin 33%.

Pektin ist ausserordentlich empfindlich gegen kaustische Alkalien und Erdalkalien. Versetzt man eine Pektinlösung mit wenig überschüssiger Natronlauge und säuert nach einigen Minuten an, so fällt eine Gallerte aus. Pektin ist in Pektinsäure übergegangen. Ammoniak bewirkt diese Umwandlung nicht. (*Braconnat.*)

Durch ein Enzym, eine Koagulase, durch die in Mohrrüben und Runkelrüben in löslicher, in sauren Früchten in unlöslicher Form vorkommende Pektase wird Pektin ebenfalls in Pektinsäure übergeführt. Frischer Saft von Möhren wird mit Alkohol gefällt und die pektasehaltige Fällung in Wasser gelöst. Wird diese Lösung zu Pektinlösungen zugesetzt, so erfolgt oft schon nach Minuten, stets aber nach einigen Stunden Koagulation; die Lösung erstarrt, wenn sie konzentriert genug ist, zur Gallerte; ist sie verdünnt, so scheiden sich Flocken von Pektinsäure aus.

Pektin und Pektinsäure werden nach *Bourquelot* und *Hérissey* (l. c.) durch Diastase, nicht aber durch Ptyalin und Emulsin, hydrolysiert unter Bildung von reduzierenden Zuckern. Die genannten Autoren nehmen ein die Diastase begleitendes spezifisches Enzym an.

Nach *Fremy* ist Pektinsäure ein Isomeres des Pektins. Sie bildet in trockenem Zustande ein weisses Pulver, welches in Wasser aufquillt und sich in der Hitze ein wenig löst. Die Lösung reagiert schwach sauer. Sie wird durch Schwermetallsalze als Gallerte gefällt. Alkalien und Ammoniak lösen Pektinsäure mit Leichtigkeit. In saurem Wasser ist Pektinsäure bedeutend weniger löslich als in reinem Wasser.

Der Pektinsäurebildung soll die eines Zwischenproduktes, der ebenfalls mit Pektin isomeren Pektosinsäure vorangehen. Sie soll sowohl bei der Pektasewirkung als bei der Behandlung mit sehr wenig überschüssigem Alkali entstehen und die Bildung der Gallerte bewirken. Durch siedendes Wasser oder durch Ueberschuss an Alkalien soll sie in Pektinsäure übergehen.

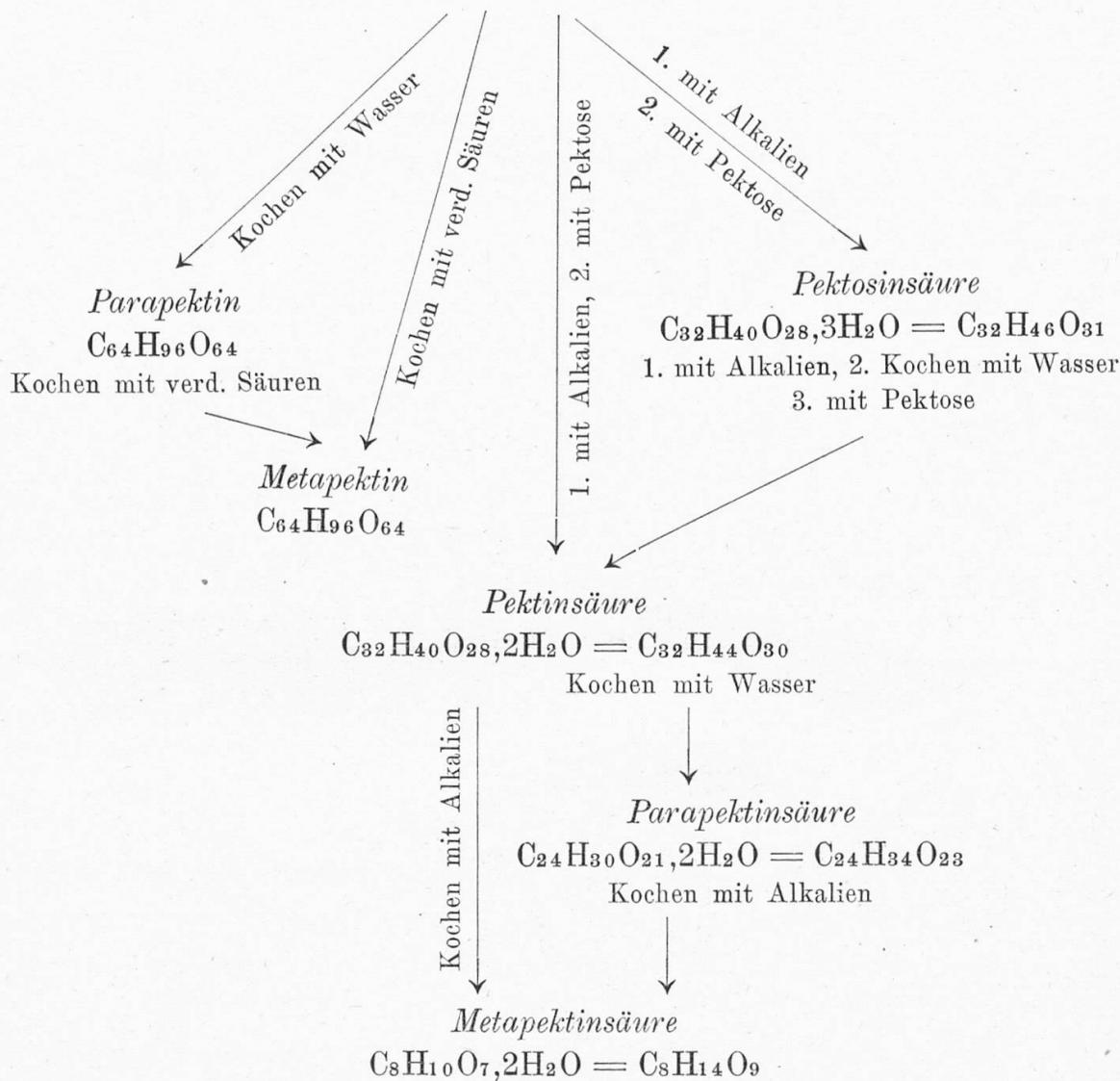
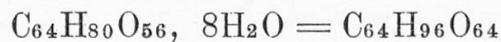
Wird Pektinsäure mit Wasser längere Zeit gekocht, so geht sie in eine löslichere Modifikation, die Parapektinsäure, über.

Wenn Pektinsäure mit sehr geringem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd einige Stunden erhitzt wird, geht sie in Metapektinsäure über. Dieselbe Wirkung erzielt man durch längeres Erhitzen mit starken Säuren. Die sehr saure Metapektinsäure ist sirupös. Durch Alkohol wird sie nicht gefällt. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich, das Bleisalz lässt sich mit Hilfe von Bleiacetat gewinnen.

Folgendes Schema gibt die von *Fremy* erhaltenen Pektinkörper und die meist aus der Analyse der Bleisalze abgeleiteten Formeln wieder, welche einen allmälichen Zerfall des Pektinmoleküls ohne Abspaltung irgend welcher Nebenprodukte vordemonstriert.

Pektose

1. Erwärmen mit Säuren
2. Durch *Aspergillus niger*

*Pektin*

Diese Formeln stimmen nicht überein mit den von andern Autoren aufgestellten.

*Mulder*¹⁾ nimmt für die Pektinsäure die Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ an; *Régnault*²⁾ schreibt für denselben Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$. *Fromberg*³⁾ schliesst sich der Ansicht *Mulders* an unter Verdopplung des Moleküls. *Berzelius*, der über die Arbeit *Fromberg's* referiert, hält folgende Formeln für wahrscheinlich: für Pektin $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{20}$, für Pektinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$, für Metapektinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$.

¹⁾ *Berzelius*, Jahresbericht 1839, 18, 282.

²⁾ Ebenda, 1840, 19, 410.

³⁾ Ebenda, 1845, 24, 371.

*Chodnew*¹⁾ stellt für Pektin die Formel C₂₈H₄₂O₂₄ auf. Er beschreibt eine rationelle Methode, um Pektinsäure aus Rübenschitzeln zu gewinnen, indem man gar nicht erst das Pektin isoliert, sondern direkt die Pektose in Pektinsäure überführt. Die fein zerriebenen Rübenschitzel werden mit Wasser vollständig ausgelaugt und mit sehr verdünnter Kalilauge gekocht. Im Filtrat befindet sich dann pektinsaures Kalium, aus welchem die Pektinsäure mit Mineralsäure als Gallerte abgeschieden wird.

Auch eine pektinige Säure will *Chodnew* aus Rübenschitzeln gewonnen haben. Die zerriebenen und gewaschenen Rübenschitzel werden mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht und die Lösung mit Alkohol gefällt. Nach der Darstellungsart und den Eigenschaften seines Produktes muss er aber Pektin selbst in Händen gehabt haben. Er erkannte es wohl nicht, weil es reiner war, als sein Pektin aus Früchten, welches noch 8,5 % Asche enthielt.

Nach dem Ausziehen mit verdünnter Salzsäure kochte *Chodnew* seine Rübenschitzel mit Kalilauge und erhielt wieder eine gelatinierende Substanz, die er Ueberpektinsäure nannte. Pektinsäure soll entstehen durch Wechselwirkung eines Moleküls pektiniger Säure mit einem Molekül Ueberpektinsäure. Unreife Früchte sollen nicht Pektin, sondern pektinige Säure, gebunden an Kalk, enthalten. Durch Reduktion würde daraus bei der Reife Pektin entstehen.

Schliesslich stellte *Fremy* (l. c.) seine Metapektinsäure auch aus Rübenschitzel her, indem er die gut ausgelaugten Schnitzel eine Stunde lang mit Kalkmilch kochte, wodurch die aus Pektose intermediär entstehende Pektinsäure gleich weiter in Metapektinsäure umgewandelt wurde.

Chodnew stellt folgende Formeln auf:

| | |
|------------------------------------|---|
| Pektinartiges Zellgewebe | C ₂₈ H ₄₄ O ₂₂ |
| Pektin | C ₂₈ H ₄₂ O ₂₄ |
| Pektinige Säure, wasserhaltig | C ₂₈ H ₄₂ O ₂₅ |
| Pektinsäure | C ₂₈ H ₄₀ O ₂₆ |
| Ueberpektinsäure | C ₂₈ H ₃₈ O ₂₇ |

Die genannten Autoren leiten ihre Formeln meist aus der Analyse der Blei-, Silber- und Bariumsalze und auch der unverbundenen, meist recht aschehaltigen Körper her. Die Unterschiede der Analysenzahlen röhren zum Teil vom Trocknen bei verschieden hohen Temperaturen, hauptsächlich aber wohl von der Schwierigkeit her, konstant zusammengesetzte Metallniederschläge zu erzeugen.

Die Metapektinsäure aus Rübenschitzel wurde von *Scheibler*²⁾ genauer untersucht. Er stellte fest, dass sie sich beim Erhitzen mit starken Säuren in einen Zucker und eine Säure spaltet, also als ein Glycosid zu betrachten ist. Er sieht daher die Pektinkörper als wahrscheinliche Muttersubstanzen

¹⁾ *Berzelius*, Jahresbericht, 1845, 24, 566.

²⁾ *Liebig* und *Kopp*, Jahresbericht, 1868, 779.

der Zucker an. Der Zucker aus Metapektinsäure, Pektinzucker oder Pektinose, erwies sich als identisch mit der Arabinose, welche *Scheibler* nachträglich aus arabischem Gummi gewann. Metapektinsäure sollte deshalb nichts anderes als Arabin sein; danach müsste auch die von *Fremy* aufgestellte Formel $C_8H_{14}O_9$ unrichtig sein. Später fand *Scheibler*, dass seine Metapektinsäure aus Rüben überhaupt kein Körper der Pektingruppe ist, sondern Arabin, welches sich in der unlöslichen Form der Metaarabinsäure in den Rüben vorfindet, also in derselben Form, wie bei Kirschgummi. Dadurch wird es nun wieder zweifelhaft, ob *Fremy's* Metapektinsäure aus Rüben mit seiner aus Pektinsäure hergestellten Metapektinsäure identisch ist.

*Reichhardt*¹⁾ sieht die Pektinkörper für gallertgebende Kohlehydrate an, die den Gummiarten zunächst zu stellen sind.

*Herzfeld*²⁾ stellte fest, dass die Pektinkörper bei der Hydrolyse Arabinose liefern und bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure. Dies letztere Ergebnis deutet auf das Vorkommen von Galaktosegruppen hin. Es scheint indessen bis heute noch nicht gelungen zu sein, aus den Produkten der Pektinhydrolyse Galaktose wirklich zu isolieren.

Parapektinsäure aus Rübenschitzeln gab 29,6 % Schleimsäure und 14 % Furfurol. Sie schien kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Arabinose und Galaktose liefernden Körpern zu sein, dessen Trennung nicht vollständig gelang. Das Verhältnis von Arabiose und Galaktose ist auch nicht immer dasselbe.

Ueber die Konstitution der Pektinstoffe äussert *Cross* folgende Ansicht: Die Pektine enthalten 40,8—43,5 % Kohlenstoff und 5,6—5,7 % Wasserstoff, mit Ausnahme des Johannisbeerpektins, welches kohlenstoff- und wasserstoffreicher ist.

Die Zusammensetzung der Körper der Oxycellulosereihe der natürlichen Gruppe liegt in denselben Grenzen. Dieselben Zahlen gibt auch die Lignocellulose. Wie die Lignocellulose reagiert Pektin leicht mit Chlor unter Bildung von Chinonchloriden, die durch Reduktion in Derivate des Pyrogallols übergehen. *Cross* hält Pektin für eine lösliche Lignocellulose, welche frei ist von den gewöhnlich in den Faserverbindungen dieser Klasse vorhandenen Nebenprodukten.

Tromp de Haas und *Tollens*³⁾ nahmen die Frage nach der Zusammensetzung des Pektins von neuem in Angriff. Die Pektinstoffe reagieren häufig säuerlich, während die Pflanzenschleime ganz neutrale Körper sind. Die letzteren sind Kohlehydrate, deren Zusammensetzung genau dem Verhältnis H : O = 1 : 8 entspricht. Für die Pektinkörper wird meistens ein anderes Verhältnis angegeben. Die genannten Autoren stellten aus dem Saft zahlreicher Früchte Pektin her und verbrannten es nach dem Trocknen im

¹⁾ *Liebig* und *Kopp*, Jahresbericht, 1877, 905.

²⁾ Ebenda, 1890, 2185: 1891, 2213.

³⁾ *Liebig's Annalen*, 1895, 286, 278.

Wasserdampftrockenschrank. Sie fanden Zahlen, welche um das Verhältnis 1 : 8 herumschwankten und bald etwas niedriger, bald etwas höher waren, in der Regel etwa 1 : 7,4—8,4. Dieselbe Frucht gab oft verschiedene Werte, je nachdem ihr Saft nur einmal mit Alkohol gefällt oder aber nochmals umgelöst worden war. Die Pektine stehen somit den Kohlehydraten mindestens sehr nahe.

*Tollens*¹⁾ nimmt einen kleinen Ueberschuss von Sauerstoff an, obgleich nach seinen Analysen nicht mit Sicherheit darauf geschlossen werden kann, da die analysierten Körper zu unrein waren. Der Sauerstoffüberschuss wird aber dadurch wahrscheinlich, dass die Pektinkörper meist deutlich sauer reagieren und Basen binden. Er nimmt darin eine oder mehrere zuweilen anhydrierte oder veresterte Carboxylgruppen an.

Die Carboxylgruppe befindet sich vermutlich an Stelle einer ätherifizierten CHO- oder CH₂OH-Gruppe der Kohlehydrate. Es würde sich also etwa eine Säure von der Art der Glyconsäure, vielleicht eine solche mit 5 Kohlenstoffatomen im Molekül befinden. Die Formel könnte man dann beispielsweise folgendermassen schreiben (C₅H₈O₄)₁₁, C₅H₈O₅; oder man kann auch C₅- und C₆-Gruppen zugleich darin annehmen.

Wie *O'Sullivan* in den Gummiarten eine Combination von Kohlehydraten mit Säuren annimmt, so *Tollens* für die Pektine. Die Arabinsäure hat nach *O'Sullivan* die Formel C₉₁H₁₄₂O₇₄ und liefert neben Glycosen die Geddinsäure C₂₃H₃₈O₂₂. In der Arabinsäure wäre das Verhältnis H : O = 1 : 8,33, in der Geddinsäure = 1 : 9,26. Das ursprüngliche Pektin ist neutral, weil die Säuregruppe darin als Lakton oder Ester vorhanden ist. Beim Behandeln mit Alkalien wird zuerst diese Anhydridbindung aufgehoben und das Pektin wird als pektinsaures Alkalosalz gelöst. Bei der Hydrolyse entstehen dann Hexosen, Pentosen und Säure.

Nach dieser Auffassung sind die Pektinstoffe den Pflanzenschleimen nahestehend; sie sind als Oxyplanzenschleime zu betrachten.

Wie weiter oben angegeben, befasste sich schon *Fremy* mit der Frage nach dem Sitz des Pektins in den Früchten. In neuerer Zeit wurde diese Frage von *Tschirch* und *Rosenberg*²⁾ in botanischem Sinne endgültig gelöst, nachdem *Tschirch* bereits in seinem anatomischen Atlas bei der Hollunderbeere das allmähliche Aufquellen der Membranen der Zellen vordemonstriert und den Vorgang mit dem Namen Pektinmetamorphose bezeichnet hatte.

Diese Metamorphose geht ausschliesslich oder vorwiegend in der Inter-cellularsubstanz vor sich. *Rosenberg* untersuchte auf Anregung *Tschirchs* eine Anzahl Früchte von den ersten Stadien bis zur Reife unter Zuhilfenahme mikrochemischer Reaktionen. Er fand u. a. in einigen basischen Farbstoffen wie Safranin, Methylenblau, Neutralviolet, sowie auch im Rutheniumrot (Rutheniumsesquichlorid) geeignete Reagentien, um Pektin zu färben, während

¹⁾ *Liebig's Annalen*, 1895, 286, 292.

²⁾ *E. Rosenberg*, Ueber die Pektinmetamorphose, Inauguraldissertation, Bern, 1908.

die übrigen Fruchtbestandteile ungefärbt blieben. Während die genannten Farbstoffe sich bei unreifen Früchten gut bewähren, versagen sie vom Eintritt der Reife an, mit der Bildung des «Früchtepektins». Hier empfehlen *Tschirch* und *Rosenberg* als Reagens konzentrierte Zuckerlösungen. Wie sie feststellten, lässt sich aus pektinhaltigen Früchten niemals Gelee herstellen, wenn nicht Zucker zugesetzt wird, es sei denn, dass die Früchte, wie etwa Trauben, bereits sehr viel Zucker enthalten. In dem Zucker sehen die genannten Autoren ein Lösungs- oder Quellungs- oder Koagulationsmittel für Pektin. Wenn die Präparate mit Zuckerlösung erhitzt werden, so werden die Pektine herausgelöst und an ihrer Stelle gewahrt man unter dem Mikroskop schwarze Partieen infolge von mehr oder weniger grossem Luftgehalt.

Es liess sich nachweisen, dass Pektin niemals im Innern der Zellen oder an den innern Zellenwandpartieen auftritt, sondern stets nach aussen. Die meisten Intercellularräume sind mit einer Pektinschicht ausgekleidet. Diese Schicht steht in kontinuierlichem Zusammenhang mit den Mittellamellen und fehlt den Intercellulararen der ersten Entwicklungsstadien.

Das geleegebende Pektin ist nicht schon ursprünglich angelegt, sondern entsteht aus dem anfänglich vorhandenen, den grössten Teil der Mittellamellen ausmachenden Calciumpektat beim Beginn der Reife und ist als Endprodukt der Pektinreihe zu betrachten.

Experimenteller Teil.

Wie uns der Ueberblick über die Literatur der Pektinkörper gezeigt hat, herrscht eine ziemliche Verwirrung in diesem Gebiete. Die älteren Autoren beschreiben eine ganze Reihe von verschiedenen Körpern, deren Existenz teilweise nicht ganz sichergestellt erscheint. Die neuern Arbeiten differenzieren weniger; sie sprechen oft nur schlechtweg von Pektin, obgleich sie darunter nicht nur jenen von *Braconnot* aus Fruchtsaft gewonnenen, wasserlöslichen Körper verstehen, sondern gelegentlich auch unlösliche Körper.

Die vorliegende Abhandlung wird sich eingehender mit den drei ersten Gliedern der Pektinreihe beschäftigen. Es sind dies

1. Pektose oder wie wir sie nach *Tschirch* (Handbuch der Pharmacognosie, S. 277) benennen wollen, Protopektin.
2. Pektin, unter welchen Begriff auch Parapektin fällt.
3. Pektinsäure.

Später hoffen wir noch über weitere Glieder, über Abbauprodukte der Pektinsäure, berichten zu können.

1. Protopektin.

Unter Protopektin ist der in unreifen und zum grossen Teil auch noch in reifen, nicht aber in überreifen, faulenden Früchten vorkommende, unlösliche Körper zu verstehen, welcher bei der Reife in Pektin übergeht. Durch Kochen mit Wasser, noch besser mit verdünnter Säure lässt sich diese Umwandlung künstlich herbeiführen. Nach *Bourquelot* und *Hérissey* wird sie

auch schon durch Kochen mit Alkohol bewirkt. Protopektin färbt sich nach *Tschirch* und *Rosenberg* mit basischen Farbstoffen an und bildet die Auskleidung der Interzellularräume und die Mittellamelle der Früchte. Ungenauerweise bezeichnet es *Rosenberg* in seiner Dissertation durchweg mit dem Namen Pektin.

Fremy hält es für möglich, dass Protopektin eine Verbindung von Pektin mit Calcium ist, also ein Calciumpektinat. Andere Autoren, wie *Payen*¹⁾ und *Mangin*, sprechen gar von Calciumpektat, also von pektinsaurem Calcium. Diese letztere Ansicht ist von vornehmerein unrichtig, da Pektinsäure ein Abbauprodukt des Pektins ist und nicht eine Vorstufe davon. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass Calciumpektat nicht auch in gewissen Pflanzenteilen abgelagert sein könne. Nur muss dieser Körper streng unterschieden werden von Protopektin.

Die Frage, ob Protopektin ein Calciumpektinat sei, wurde folgendermassen zu lösen gesucht.

2 kg Äpfel wurden mit einer Fleischhackmaschine zerkleinert und ausgepresst. Der 290 g schwere Presskuchen wurde gründlich ausgewaschen, mit viel Wasser ausgekocht, wiederholt mit viel Wasser aufgeschwemmt und ausgepresst. Nun wurde er eine halbe Stunde mit 1 kg 50%iger Zuckerslösung ausgekocht, um einen eventuellen wasserunlöslichen, zuckerlöslichen Pektinkörper zu entfernen. Nach längerem gründlichem Auswaschen trocknete man die Masse im Wasserdampftrockenschrank und mahlte sie fein. 42 g eines grauen, zähen, proptopektinhaltigen Pulvers wurden erhalten.

Eine Methoxylbestimmung nach *Zeisel* ergab folgende Zahlen.

0,6 g Substanz lieferten 0,0820 g AgJ, entsprechend 0,01116 g Methylalkohol. Da unser Produkt 10,73 % Wasser und 1,45 % Asche enthielt, ergaben sich auf aschenfreie Trockensubstanz 2,12 % Methylalkohol.

Wir wollen gleich vorwegnehmen, dass Apfelpektin 10,5 % Methylalkohol enthält. Daraus errechnet sich der Pektингehalt unseres Produktes in Form von Protopektin zu 20,2 % unter der Voraussetzung, dass nicht noch andere methoxylhaltige Körper, wie etwa Lignin, zugegen sind.

Es wurde nun versucht, aus unserm Apfelextraktionsrückstande durch verschiedene Reagentien Pektin herauszulösen und seine Menge mit dem zugleich in Lösung gehenden Calcium zu vergleichen.

Es wurden 10 g unseres Rückstandes mit 150 cm³ Wasser eine halbe Stunde lang gekocht und ausgepresst. In dem durch Zentrifugieren geklärten Filtrat wird nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure das Pektin durch Alkohol gefällt, durch Abpressen gesammelt und getrocknet. Im Filtrat der Pektinfällung sowie in der Asche des Pektins wurde das Calcium titrimetrisch bestimmt. Man erhielt 0,440 g Pektin und 0,010 g Calcium oder auf 100 Teile Pektin 2,3 Teile Calcium.

¹⁾ Compt. rend. 1856, 43, 769.

Nun wurde der mit Wasser ausgekochte Aepfelsrückstand mit Wasser mehrmals ausgeknetet, um die letzten Reste des gelösten Pektins möglichst herauszuwaschen, und mit 2 %iger Essigsäure übergossen. Nach kurzem Stehen wurde ausgepresst, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Filtrat samt den Waschwässern nach dem Einengen im Vacuum Pektin und Calcium bestimmt.

Man erhielt 0,004 g Pektin und 0,080 g Calcium oder auf 100 Teile Pektin 2000 Teile Calcium.

Nun wurde unser Rückstand mit 150 cm³ kalter 1 %iger Salzsäure übergossen und kurz darauf ausgepresst. Es gingen in Lösung 0,069 g Pektin und 0,012 g Calcium, oder auf 100 Teile Pektin 17,3 Teile Calcium.

Darauf wurde der Rückstand mit derselben Menge Salzsäure wie vorhin kurz auf nahezu Siedetemperatur angewärmt und durchgepresst. Man erhielt 0,0141 g Pektin und 0,005 g Calcium oder auf 100 Teile Pektin 3,6 Teile Calcium.

Wie wir sehen, ist die Hauptmenge des Calciums in in kalter Essigsäure löslicher Form vorhanden. Essigsäure zersetzt aber Protopektin nicht; folglich steht diese Hauptmenge des Calciums mit dem Pektin in keiner Beziehung, sondern ist als irgend ein wasserunlösliches Calciumsalz zugegen.

Nach der Essigsäurebehandlung wirkte die kalte Salzsäure in ähnlicher Weise fort und setzte ebenfalls aus einem Calciumsalz das Metall in Lösung. Die Versuche mit Wasser und mit heißer Salzsäure lassen jedoch die Möglichkeit zu, dass doch wenigstens die 2,3 bzw. 3,6 % Calcium, welche hier gewonnen wurden, an Pektin gebunden sein könnten.

Bei der kolloidalen Beschaffenheit des Protopektins ist es auch leicht möglich, dass ein Teil des durch die Essigsäure gelösten Calciums durch Absorption zurückgehalten wurde und erst allmählig bei der Behandlung mit Salzsäure in Lösung ging.

Die Frage wurde nun noch auf eine andere Weise in Angriff genommen. Wenn Protopektin ein Calciumsalz ist, so muss es mit Säuren gewissermassen titrierbar sein. Beim Erhitzen mit Säuren muss mit fortschreitender Pektinbildung Calcium durch die Säure gebunden werden. Da dabei ein neutraler Körper, Pektin, entsteht, muss die titrierbare Säure abnehmen. Es wurden einige dahinzielende Versuche unternommen.

2 g unseres protopektinhaltigen Aepfelsrückstandes wurden mit Wasser während einer Stunde digeriert, um vollständiges Aufquellen zu erzielen, darauf ausgepresst und mit 20 cm³ $\frac{1}{10}$ Weinsäure 30 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und darauf zurücktitriert. Es wurde genau die zugesetzte Säuremenge wieder gefunden. Das Filtrat wurde mit Alkohol gefällt und ergab 0,035 g Pektin.

Nun enthalten 0,035 g Pektin 0,0037 g Methylalkohol. Unter der Voraussetzung, dass auf eine Methoxylgruppe eine Valenz kommt, lässt sich ein Säureverbrauch von 1,15 cm³ $\frac{1}{10}$ berechnen, während in Wirklichkeit nicht die geringste Abnahme konstatierbar ist.

Eine weitere Portion Aepfelsrückstand wurde in analoger Weise mit $20 \text{ cm}^3 \frac{N}{10}$ Salzsäure 30 Minuten erhitzt. Der Säureverbrauch war wiederum gleich Null; es wurden sogar $0,1 \text{ cm}^3$ Säure mehr zurücktitriert, als angewandt worden waren, indem offenbar eine geringe Absorption der Natronlauge durch das Zellgewebe eintrat. Man erhielt 0,11 g Pektin, wodurch sich ein Säureverbrauch von $3,44 \text{ cm}^3$ berechnen lässt unter der oben angegebenen Voraussetzung.

Es ergibt sich hieraus die Wahrscheinlichkeit, dass das Pektin im Protopektin nicht an Calcium, überhaupt nicht an ein Metall gebunden ist. Säure wird bei der Abspaltung des Pektins nicht verbraucht. Wir haben es vielleicht mit einem hydrolytischen Prozess zu tun. Das Pektin ist möglicherweise als Anhydrid vorhanden oder es ist an irgend einen andern Körper gebunden. Wie es bei den hydrolytischen Vorgängen der Fall zu sein pflegt, erfolgt beim Erhitzen mit Wasser, noch besser mit Säure, Spaltung der Verbindung unter Bildung des löslichen Pektins.

Man könnte an die Existenz eines Glycosids denken. Schon *Fremy* spricht die Möglichkeit aus, dass beim Uebergang des Protopektins in Pektin Zucker gebildet wird.

Um auch diesen Punkt zu prüfen, wurde bei den oben erwähnten Versuchen über die Abspaltung von Pektin und Calcium in der Lösung auch jeweilen der Zucker bestimmt. Durch Erhitzen des Aepfelsrückstandes mit Wasser wurde kein reduzierender Zucker gebildet. Ebensowenig lieferten die kalten Auszüge mit Essigsäure und mit Salzsäure Zucker. Nur bei der Behandlung mit heißer Salzsäure erhielt man 0,048 g, berechnet als Invertzucker.

Unsere Frage lässt sich also in dem Sinne beantworten, dass bei der Bildung von Pektin aus Protopektin kein reduzierender Zucker abgespalten wird. Dass im Auszug mit heißer 1%iger Salzsäure Zucker gefunden wurde, zeigt uns, dass unter diesen Versuchsbedingungen bereits etwas Pektin hydrolysiert wird.

2. Pektin.

Unter Pektin verstehen wir in Uebereinstimmung mit der Mehrzahl der Autoren auf diesem Gebiete den im Saft der Früchte vorkommenden, in Wasser kolloidal löslichen, durch Alkohol fällbaren Körper, welcher bei der Reife oder durch chemische Eingriffe aus dem Protopektin entsteht und unter gewissen Bedingungen zur Bildung von Fruchtgelees führt.

Zur Gewinnung des Pektins wählten wir verschiedene in der Literatur angegebene Methoden. Zuerst verfuhren wir ähnlich wie *Braconnat* und *Fremy*, indem wir den möglichst klar filtrierten Fruchtsaft mit dem doppelten Volumen Alkohol fällten. Das Pektin fällt als gallertartige Masse aus und kann durch Filtration durch Leinwand, Auspressen und Trocknen als hornartige oder faserige, mehr oder weniger intensiv gefärbte Masse erhalten werden. Zur weiteren Reinigung des sehr mineralstoffreichen Rohproduktes

lässt man es wieder in Wasser auf, filtriert es nochmals, setzt etwas Salzsäure zu und fällt wieder mit Alkohol.

Diese ursprüngliche Methode ist aus drei Gründen nicht zu empfehlen. Erstens ist die klare Filtration der Fruchtsäfte in vielen Fällen äusserst schwierig, besonders bei gewissen Früchten, wie Johannisbeeren. Man läuft Gefahr, dass sich das Pektin verändert, bis die oft Tage lang dauernde Filtration beendigt ist. Zweitens gelingt es kaum, das Pektin rein zu erhalten. Neben andern Verunreinigungen haften ihm Farbstoffe, bezw. gefärbte Stoffe an, welche nachträglich nicht mehr zu entfernen sind. Drittens gewinnt man auf diese Weise nur das im Saft in freier Form vorhandene Pektin, nicht aber die in der Regel weit grössere Menge des im Protopektin vorgebildeten.

Eine andere Darstellungsweise, welche auch nicht zu reinem Pektin führte, hingegen interessante Resultate bezüglich der Geleebildung lieferte, ist die Dialyse von Fruchtgelees. Man dialysiert und fällt den filtrierten Dialysatorrückstand mit Alkohol. Auch hier wird mit dem Pektin viel Farbstoff, bezw. die aus den Gerbstoffen während der Geleebereitung durch Luftoxydation entstandenen Phlobaphene mitgerissen. Natürlich kann die Dialyse in Kombination mit andern Reinigungsmethoden, etwa zur Entfernung von Säuren und Salzen, äusserst wertvolle Dienste leisten. Pektin selbst diffundiert nur sehr wenig durch Membrane.

Das beste bis jetzt bekannte Verfahren der Pektindarstellung aus Früchten ist ohne Zweifel dasjenige von *Bourquelot* und *Hérissey*, welches darin besteht, dass man alle alkohollöslichen Bestandteile mit Alkohol extrahiert, wobei gleichzeitig Protopektin in reichlicher Menge in Pektin umgewandelt wird. Dann wird mit Wasser unter Druck erhitzt und die filtrierte Lösung mit Alkohol gefällt.

Die bisher bekannten Bausteine des Pektins sind Arabinose und Galaktose, letztere Zuckerart allerdings mit der Einschränkung, dass sie offenbar noch niemals aus Pektinhydrolysierungsmischungen isoliert worden ist. Auf ihre Gegenwart wird nur indirekt geschlossen, da Pektin bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure bildet.

Als neuer Pektinbaustein kommt nun noch der Methylalkohol dazu. Bei allen unsrern aus den verschiedensten Früchten gewonnenen Pektinen liess sich in grosser Menge Methylalkohol nachweisen, wie kürzlich¹⁾ ausgeführt wurde. Dieser Alkohol ist so lose gebunden, dass er bei der Behandlung mit Alkalien selbst in der Kälte innert einigen Minuten quantitativ abgespalten wird; dabei nimmt das Pektin den Charakter einer Säure an, es geht in Pektinsäure über.

Durch Säuren hingegen wird die Methoxylgruppe nicht so leicht abgespalten. Dazu muss schon einige Zeit mit mehrprozentiger Säure erhitzt werden.

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1914, 5, 172.

Schliesslich können wir noch auf die Existenz eines weitern Pektinbestandteiles schliessen, auf eine Methylpentose. Bei der Pentosebestimmung nach *Tollens*¹⁾ erhält man einen Phloroglucidniederschlag, welcher in Alkohol teilweise mit brauner Farbe löslich ist. Der gelöste Anteil darf nach allen Analogien als Methylfurfurophloroglucid angesehen werden. Die Natur der Methylpentose ist gegenwärtig noch nicht bekannt.

Nach der Ansicht von *Tollens* (l. c.) sind im Pektinmolekül anhydrierte oder veresterte Carboxylgruppen vorhanden, wobei die Carboxylgruppe sich an Stelle einer ätherifizierten CHO- oder CH₂OH-Gruppe der Kohlehydrate befindet. Durch die Auffindung des Methylalkohols wird die Hypothese von *Tollens* bezüglich der veresterten Carboxylgruppen bestätigt. Die Abspaltung des Methylalkohols durch Natronlauge und gleichzeitige Bildung einer Säure müssen wir als die Verseifung eines Esters ansprechen. Wir fassen Pektin als einen Methylester der Pektinsäure auf. Damit fallen auch die ältern Ansichten von *Fremy* und Andern dahin, welche Pektin, Pektinsäure und Metapektinsäure als Isomere oder Polymere ansprechen.

Um nun zu prüfen, ob wirklich nur Methylalkohol und nicht etwa noch andere Alkohole verestert im Pektin zugegen sind, wurde das Methoxyl nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt, erstens nach der gewöhnlichen *Zeisel'schen* und zweitens nach der kolorimetrischen Methode nach *Denigès*. Die *Zeisel'sche* Bestimmung beruht bekanntlich darauf, dass der Methylalkohol in sein Jodid übergeführt, dieses durch alkoholische Silbernitratlösung zersetzt, das ausgeschiedene AgJ—AgNO₃ durch Wasser gespalten und das AgJ gewogen wird. In analoger Weise reagieren alle Alkohole, welche flüchtige Jodide bilden, und werden als Methylalkohol mitbestimmt. Bei Anwesenheit fremder Alkohole müsste demnach die Bestimmung zu hoch ausfallen.

Anders verhält es sich beim kolorimetrischen Verfahren nach *Denigès*²⁾. Hier werden die Alkohole zu Aldehyden oxydiert und in ganz bestimmter Weise mit Fuchsin-schwefliger Säure zusammengebracht. Der Formaldehyd setzt Fuchsin in Freiheit, während von den andern Alkoholen nur Amyl- und Isobutylalkohol minimale Färbungen erzeugen. Eine Uebereinstimmung des *Zeisel'schen* mit dem *Denigès'schen* Verfahren würde also dafür sprechen, dass nur Methylalkohol vorliegt.

Johannisbeerpektin wurde durch Fällen des filtrierten Saftes und Umlösen des Koagulums gewonnen. Der Körper war nicht ganz rein, für diese Zwecke aber rein genug. Er gab 2,9% Asche und lieferte nach *Zeisel* 9,3% *Methylalkohol*, auf aschenfreie Trockensubstanz berechnet.

Nun wurde die kolorimetrische Prüfung vorgenommen. Als Vergleichslösung wurde eine Lösung reinsten getrockneten Methylalkohols, Marke «Kahlbaum», verwendet, welche 9,3% Methylalkohol des Pektins entsprach.

¹⁾ *Abderhalden*, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethodon, Bd. II, S. 130.

²⁾ Siehe diese Mitteilungen, 1914, 5, 172.

Eine völlige Gleichheit der Färbungen zeigte die Uebereinstimmung der beiden Methoden. Somit kann neben Methylalkohol kein anderer Alkohol verestert im Pektin zugegen sein.

Eine *Pentosenbestimmung* des Johannisbeerpektins ergab folgendes:

0,2721 g aschenfreie Substanz lieferten 0,0965 g Furfurolphloroglucid.

Demnach sind **46,65 % Arabinose** vorhanden, bezogen auf aschenfreie Trockensubstanz.

Im folgenden seien die weitern Resultate der chemischen Untersuchung von Pektinen einiger Pflanzen mitgeteilt. Wir werden alle Zahlen, sowohl die verwendeten Substanzenmengen, wie die Ergebnisse der Analysen, auf aschenfreie Trockensubstanz berechnet angeben.

Pektin aus Quitten. 1,4 kg Quitten wurden vom Kernhaus befreit und mit 500 cm³ Wasser 1 Stunde im Autoklav auf 125° erhitzt. Der Saft wurde ausgepresst, durch Papier filtriert und mit Alkohol gefällt. Man erhielt so 5,5 g Rohpektin. Es wurde in Wasser gelöst, filtriert, das Filtrat mit 0,6 cm³ konzentrierter HCl versetzt, mit Alkohol gefällt und ausgepresst. Nun wurde der Niederschlag wieder gelöst, die Lösung durch Kieselguhr filtriert, zwei Tage lang gegen destilliertes Wasser dialysiert und mit Alkohol gefällt, wozu recht viel Alkohol notwendig war. Die Ausbeute hatte sich bei diesen Reinigungsversuchen auf 3,2 g vermindert. Man trocknete im Glycerintrockenschrank bis zu konstantem Gewicht. Dazu waren 10 Stunden erforderlich. Das so gewonnene Pektin kann noch nicht als ganz rein betrachtet werden. Vor allem ist es nicht weiss, sondern grau gefärbt.

Die *Aschenbestimmung* ergab **1,6 %**.

Die *Methoxylbestimmung* nach Zeisel gab folgende Zahlen:

0,1978 g Substanz = 0,1480 g AgJ = **10,25 % Methylalkohol**

0,1978 » » = 0,1482 » » = **10,27 % »**

Die *Pentosenbestimmung* ergab folgendes:

0,2952 g Substanz = 0,1050 g Furfurolphloroglucid = **41,16 % Arabinose**

0,2052 » » = 0,1092 » » = **42,68 % »**

Hier wurde wie auch beim Johannisbeerpektin und Aepfelpektin das gesamte Phloroglucid als Furfurolphloroglucid in Rechnung gezogen. Bei den Analysen des Orangenpektins haben wir es aber mit Alkohol ausgezogen und den löslichen Teil als Methylfurfurolphloroglucid, bzw. als Methylpentose in Rechnung gezogen.

Pektin aus Aepfeln. Man arbeitete mit einigen Abänderungen nach dem oben skizzierten Verfahren von Bourquelot und Hérissey¹⁾, welches von Bridel²⁾ noch weiter ausgebildet wurde. Der grosse Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass man durch Auslaugen der Früchte mit Alkohol von vornehmlich gewisse Substanzen entfernt, welche dem auf die gewöhnliche Weise ge-

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim., 1898, 7, 473.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim., 1907, 26, 536.

wonnenen Pektin leicht anhaften können, vor allem Farbstoffe, Säuren und wohl noch andere Körper. Dem einmal isolierten Pektin lassen sich diese Verunreinigungen viel schwerer entziehen. Ein weiterer grosser Vorteil besteht darin, dass man hier Lösungen bekommt, welche besser zu filtrieren sind, als die auf die gewöhnliche Weise erhaltenen.

2 kg Äpfel wurden vom Kernhaus befreit und 6—8 Mal mit 2—3 Liter Alkohol während 20 Minuten am Rückflusskühler ausgekocht und jedesmal gut ausgepresst. Man erhielt schliesslich 200 g noch alkoholfeuchtes Material. Es wurde 1 Stunde lang mit 1500 cm³ Wasser im Autoklav auf 110° erhitzt und lose durch ein Tuch gepresst, so dass ca. 3/5 der Lösung erhalten wurden. Der Rückstand wurde auf Pektinsäure verarbeitet. Das Filtrat wurde weiter filtriert, bis es in der Durchsicht klar war, und mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, dem per Liter 7 cm³ konzentrierte Salzsäure zugesetzt worden waren. Man presste die Gallerte durch ein Tuch, knetete sie mit Alkohol aus, bis die saure Reaktion verschwunden war, kochte sie mit Alkohol aus, wusch mit Aether nach und trocknete. Man erhielt auf diese Weise 5,3 g Pektin in leichten, weissen, wolleartigen Flocken.

Beim Verbrennen hinterblieben 0,25% einer eisenhaltigen Asche. Es scheint dies der niedrigste Aschengehalt zu sein, der bisher bei Pektin gefunden wurde.

Die Elementaranalyse wurde bei diesem Pektin auch ausgeführt.

0,1800 g Substanz gaben 0,2870 g CO₂ und 0,0944 g H₂O
= 43,49% C und 5,88% H.

0,1794 » » gaben 0,2878 g CO₂ = 43,66% C.

0,1660 » » gaben 0,2598 g CO₂ und 0,0857 g H₂O
= (42,68% C) und 5,78% H.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2992 g Substanz geben 0,2314 g AgJ = 10,54% Methylalkohol

0,2539 » » » 0,1970 » » = 10,54% »

0,2315 » » » 0,1800 » » = 10,59% »

Die Pentosenbestimmung ergab

0,2419 g Furfurolphloroglucid = 15,73% Arabinose.

Pektin aus Steckrüben. Man ging ähnlich vor, wie bei der Darstellung des Äpfelpektins und erhielt auch ein Produkt von ähnlichen Eigenschaften. In der Löslichkeit zeigte sich jedoch ein kleiner Unterschied. Das Pektin aus Rüben war etwas leichter löslich und die Lösung dünnflüssiger. Da das Material hauptsächlich anderen Zwecken dienen musste, fiel hier die Pentosebestimmung weg.

Beim Verbrennen hinterblieben 0,8% Asche.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2484 g Substanz lieferten 0,1625 g AgJ = 8,9% Methylalkohol.

Pektin aus Orangen. 2,3 kg Orangen wurden in gleicher Weise wie die Äpfel mit Alkohol extrahiert und im Autoklav mit Wasser erhitzt. Die Masse wurde abgepresst, die Lösung durch Kieselguhr klar filtriert und mit Alkohol in bekannter Weise gefällt. Man erhielt auf diese Weise 17 g eines weißen, faserigen Pektins, welches wir mit Nr. 1 bezeichnen wollen.

Der Pressrückstand nach dem Ausziehen im Autoklaven wurde nun noch mehrmals mit heißem Wasser angeteigt und ausgepresst. Die Lösung gab nach dem Filtrieren durch Kieselguhr und Fällen mit Alkohol noch 12,5 g eines ebenfalls weißen und dem Aussehen nach reinen Pektins, welches wir mit Nr. 2 bezeichnen.

Es fragte sich nun, ob diese äußerlich sehr ähnlichen Körper chemisch identisch seien.

Die Analyse des *Pektins 1* ergab folgende Zahlen:

Der *Aschengehalt* betrug 0,2 %.

Die *Methoxylbestimmung* ergab:

0,2495 g Substanz lieferten 0,2095 g AgJ = 11,44 % *Methylalkohol*.
0,2134 » » » 0,1851 » » = 11,76 % »

Die *Pentosenbestimmung* gab:

0,2749 g Substanz lieferten 0,1048 g Phloroglucid.

Davon mit Alkohol extrahierbar 0,0060 g Methylfurfuroolphloroglucid.

Somit sind vorhanden 0,1126 g Arabinose oder 41,0 % *Arabinose*
und 0,0185 g Methylpentose oder 6,7 % *Methylpentose*.

Da die Natur der Methylpentose unbekannt ist, wurde bei der Berechnung der Mittelwert zwischen Fukose und Rhamnose verwendet.

Es wurde nun noch eine *Bestimmung des Galaktoserestes* versucht, indem man je 0,5 g Milchzucker und Pektin in möglichst genau gleicher Weise in Schleimsäure überführte, diese über das Ammoniumsalz reinigte und wog. Beide Schleimsäureproben schmolzen bei 215° (unkorr.) und zersetzen sich bei 218°, waren somit rein.

0,5 g Milchzucker = 0,25 g Galaktose gaben 0,1484 g Schleimsäure

0,5 » Pektin 1 » 0,1626 » »

Unter der Annahme, dass die Galaktose des Pektins in gleicher Ausbeute Schleimsäure gebildet hat, wie die Galaktose des Milchzuckers, lässt sich ein *Galaktosegehalt* des Pektins von 54,8 % berechnen.

Die Analyse des *Pektins II* ergab:

Der *Aschengehalt* betrug 1,4 %.

Die *Methoxylbestimmung* ergab:

0,2067 g Substanz lieferten 0,1125 g AgJ = 7,41 %.

0,1978 g » » 0,1090 g » = 7,51 %.

Die *Pentosenbestimmung* ergab folgendes:

0,2722 g Substanz gaben 0,0906 g Phloroglucid.

Davon mit Alkohol, extrahierbar 0,0090 g Methylfurfuroolphloroglucid. Somit sind vorhanden 0,0958 g Arabinose oder 35,2 % *Arabinose* und 0,0244 g Methylpentose oder 8,9 % *Methylpentose*.

Es lassen sich also deutliche Unterschiede zwischen Pektin I und II feststellen. Pektin II enthält bedeutend weniger Methoxyl, weniger Arabinose und mehr Methylpentose, als Pektin I. Dass es sich nicht etwa um ein Pektin handelt, bei welchem ein Teil des Methylalkohols abgespalten ist, also um eine Mischung von Pektin und Pektinsäure, lässt sich leicht beweisen. Reaktionen der Pektinsäure, wie Bildung eines flockigen Niederschlages beim Erhitzen mit Calciumcarbonat, Fällung durch basische Farbstoffe in Form von voluminösen Flocken, traten nicht im geringsten ein, obgleich sie bei künstlichen Mischungen von Pektin und Pektinsäure zu konstatieren waren. Fehling'sche Lösung wurde durch Pektin II so wenig reduziert, wie durch durch Pektin I.

Das Pektin II muss entweder mit irgend einem Körper verunreinigt sein, welcher seine Eigenschaften nicht merklich ändert, oder es muss ein von I verschiedenes Pektin vorliegen. In beiden Fällen kann man die Frage aufwerfen, ob überhaupt unser Pektin I ein einheitlicher Körper ist. Es wurde untersucht, ob es sich vielleicht durch Umlösen in weitere zwei Componenten trennen lasse. 6 g davon wurden in 300 cm³ Wasser gelöst und mit so viel Alkohol versetzt, dass gerade eine Fällung entstand. Wegen der Reinheit des Pektins, bezw. wegen der Abwesenheit von Elektrolyten musste mit dem Filtrieren einige Stunden gewartet werden, bis sich der Niederschlag genügend zusammengeballt hatte. Man erhielt 4,2 g Pektin (= 70% der angewandten Menge), welches wir mit Ia bezeichnen wollen. Aus dem Filtrat liessen sich durch weiteren Alkoholzusatz noch 0,4 g (= 7%) eines Pektins Ib niederschlagen. Der Verlust betrug 23%.

Die Analyse von *Pektin Ia* ergab:

Die *Methoxylbestimmung* lieferte folgende Zahlen:

0,2030 g Substanz gaben 0,1688 g AgJ = **11,33%** *Methylalkohol*.

Die *Pentosebestimmung* ergab:

0,3432 g Substanz lieferten 0,1202 g Phloroglucid.

Davon mit Alkohol extrahierbar 0,0126 g Methylfurfurolphloroglucid.

Daraus ergeben sich 0,1353 g Arabinose oder **39,4%** *Arabinose*, und 0,0318 Methylpentose oder **9,2%** *Methylpentose*.

Die Analyse von *Pektin Ib* ergab folgendes:

Die *Methoxylbestimmung* gab:

0,1507 g Substanz gaben 0,1140 g AgJ = **10,31%** *Methylalkohol*.

Die *Pentosenbestimmung* ergab:

0,2237 g Substanz gaben 0,0848 g Phloroglucid.

Davon mit Alkohol extrahierbar 0,0085 g Methylfurfurolphloroglucid.

Daraus ergibt sich 0,0900 g Arabinose oder **40,2%** *Arabinose*, oder 0,00234 g Methylpentose oder **10,4%** *Methylpentose*.

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, unterscheidet sich das Pektin Ia von Ib nicht deutlich durch den Methoxylgehalt, wohl aber durch einen etwas niedrigeren Pentosen- und einen etwas höheren Methylpentosengehalt,

obgleich hier die Fehlergrenze der Methode mit zur Verschärfung des Unterschiedes beitragen könnte. Jedenfalls scheint es nach unserm Versuche, dass man nahezu am Ende der Reinigung angelangt ist. Dies lässt auch einen günstigen Rückschluss auf die Reinheit der andern nach der Methode von *Bourquelot* und *Hérissey* gewonnenen Pektine ziehen. Allerdings lässt sich ein Einwand nicht beseitigen. Es ist nicht völlig ausgeschlossen, dass in unserm Pektin I, bezw. Ia eine Mischung von mehreren Pektinen vorliegt, die sich so ähnlich in allen ihren Eigenschaften, so auch in der Löslichkeit, sind, dass bei den Reinigungsversuchen durch fraktionierte Fällung stets dieselbe oder nahezu dieselbe Mischung in den verschiedenen Fraktionen wieder auftritt.

Eine wirkliche Einheitlichkeit des Pektins verschiedener Pflanzen glauben wir nicht annehmen zu dürfen. Erstens spricht dagegen die Beobachtung, dass gewisse Unterschiede sowohl in physikalischer, wie in chemischer Beziehung auftreten. So gibt beispielweise Pektin aus Steckrüben etwas weniger dickflüssige Lösungen, als dasjenige aus Früchten: auch ist die daraus hergestellte Pektinsäure ziemlich leichter löslich. Auch die theoretische Ueberlegung lässt eine grössere Anzahl Pektine erwarten. Denken wir an die unendliche Anzahl von Proteinen, welche die moderne Wissenschaft annimmt. Nach *Abderhalden* enthält nicht nur jedes Tier und jede Pflanze ihr spezifisches Eiweis, sondern sogar jedes einzelne Organ.

Tschirch nimmt an, dass sich die chemischen Reaktionen in der Pflanze nicht nur in dem Innern der Zellen abspielen, sondern auch in der Membran. Ein wichtiger Membranbestandteil der Früchte, Stengel, Knollen ist nun das Pektin. Es kann nun wohl sein, dass dieser in seinen physikalischen Eigenschaften dem Eiweis recht ähnliche Körper befähigt ist, am Aufbau und Abbau mitzuwirken. Je den speziellen Bedürfnissen angepasst könnten dann die Pektine der verschiedenen Pflanzen verschieden zusammengesetzt sein, ja, es können wohl auch verschiedene Pektine in derselben Pflanze vorkommen.

Die Existenzmöglichkeit sehr vieler Pektine geht ohne weiteres aus der bisher bekannten Zusammensetzung hervor. Im Pektin sind enthalten Pentosen, Methylpentosen, schleimsäurebildende Gruppen, Carboxylgruppen, Methoxylgruppen. Diese verschiedenen Bausteine können in verschiedener Anzahl und in verschiedener Gruppierung vorhanden sein. Daraus ergeben sich beliebig viele Variationsmöglichkeiten.

Es ist nicht gerade wahrscheinlich, dass ausser den genannten noch weitere Bausteine des Pektins in nennenswerter Menge vorhanden sind, wie aus folgender Berechnung hervorgeht. Wir addieren die nach der Analyse des Orangenpektins I gefundenen Einzelbestandteile in Form ihrer Anhydride und erhalten folgendes:

| | | | | |
|--------|---------------|---|---------|----------------|
| 41,0 % | Arabinose | = | 36,1 % | Araban |
| 6,7 % | Methylpentose | = | 6,0 % | Methylpentosan |
| 54,8 % | Galaktose | = | 49,3 % | Galaktan |
| 11,5 % | Methylalkohol | = | 11,5 % | Methylalkohol |
| | | | 102,7 % | |

Den Methylalkohol haben wir absichtlich als solchen und nicht als Methylen angeführt. Durch diese Berechnung wird nahezu kompensiert, dass wir die Gewichtsvermehrung, welche die Einführung eines Carboxyls in ein Zuckermolekül verursachte, nicht in Rechnung ziehen.

Unsere Rechnung ergibt einen Ueberschuss. Am ehesten wurde bei der Galaktosebestimmung zu viel gefunden. Galaktose wurde bisher aus Pektin noch nicht isoliert. Es ist wahrscheinlich, dass sie überhaupt nicht als solche darin vorhanden ist, sondern in Form einer entsprechenden Säure, indem entweder die CHO- oder die CH₂O-Gruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt ist, ähnlich wie es *Tollens* annimmt. Dies würde dann auch erklären, dass die Ausbeute an Schleimsäure besser ausfällt, als bei Milchzucker, indem schon das Zwischenglied zwischen Galaktose und Schleimsäure vorhanden wäre. Somit müsste unsere Berechnung, welche sich auf die Schleimsäureausbeute des Milchzuckers stützt, zu viel ergeben. Abbauversuche des Pektins werden diese Frage vielleicht einst lösen.

Eine Schwierigkeit besteht nun noch darin, dass der Methylalkohol, folglich auch das Carboxyl in grösserer Menge da ist, als der Galaktose entspricht. Die 54,8% Galaktose, als Säure aufgefasst, entsprechen 9,7% Methylalkohol, während wir in Wirklichkeit ungefähr 2% mehr gefunden haben. Noch grösser ist natürlich der Ueberschuss, wenn die Galaktose zu hoch gefunden wurde. Es müssen also wohl noch weitere Säuregruppen vorhanden sein.

Im Folgenden soll auf die physikalischen Eigenschaften des Pektins näher eingetreten werden.

Pektin ist ein reversibles Kolloid. Beim Uebergiessen mit Wasser quillt es darin auf, es bilden sich kleisterartige Knollen und schliesslich tritt, am besten in der Wärme, vollständige Lösung ein. Man erhält eine opalescierende, in der Durchsicht klare, in der Aufsicht trübe Lösung, welche im Ultramikroskop zahlreiche, in lebhafter Bewegung befindliche Teilchen von verschiedenen, meist kleinen Dimensionen erkennen lässt. Wird die Lösung mit Alkohol versetzt, so wird das Pektin in der Regel ausgefällt, und zwar aus konzentrierten Lösungen als Gallerte, aus verdünnten als flockige Masse. Bei äusserst reinem Pektin kann die Koagulation auch ausbleiben. Bei der ultramikroskopischen Betrachtung der Gallerte sieht man Schlieren und Fetzen, die aus lauter zusammenhängenden Submikronen bestehen. Die Brawn'sche Bewegung hat aufgehört.

Ausser Alkohol wirken noch einige Metallsalze koagulierend auf Pektin unter Bildung von Gallerten. Die aus Steckrüben, Äpfeln und Quitten gewonnenen Pektine wurden in dieser Hinsicht genauer untersucht. Alle drei Körper werden gefällt durch CuSO₄, PbNO₃, basisches und neutrales Blei-acetat. Rüben- und Quittenpektin wurden ferner gefällt durch FeCl₃, während eine frisch bereitete Lösung von Äpfelpektin beim Versetzen mit diesem Reagens klar blieb. Als der Versuch aber mit der einige Stunden gestandenen Lösung wiederholt wurde, trat auch hier Koagulation ein. Zinnchlorür erzeugte

bei Verwendung frischer Lösungen nur mit Rübenpektin eine Fällung. Die einige Stunden gestandene Quittenpektinlösung gab aber mit demselben Salz ebenfalls einen schönen Niederschlag.

Ganz analoge Beobachtungen verzeichnete *Fremy* bei seinen Fällungen mit Bleiacetat (siehe oben). *Fremy* nahm eine allmähliche chemische Umwandlung des Pektins in isomere Modifikationen an. Heute scheint es nahe liegender, eine Änderung nicht in der chemischen, sondern nur in der physikalischen Struktur anzunehmen. Möglicherweise verändert sich das Pektin beim Stehen in wässriger Lösung so, dass seine kleinsten Teilchen, die Amikronen, bzw. Submikronen anwachsen. Wenn eine gewisse Grösse erreicht ist, tritt Koagulation mit Metallsalzen ein, die vorher nicht wirksam waren.

Neutrales Bleiacetat wurde auch unter den Metallsalzen genannt, die Koagulation bewirken. Dies gilt wohl für frische Lösungen von mehrere Monate altem Pektin, nicht aber in allen Fällen für frisch aus den Früchten gewonnenes Pektin. Das frisch gewonnene Pektin wird oft nicht durch neutrales, sondern erst durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen. Früher unterschied man direkt zwischen Pektin, welches durch Bleizucker nicht gefällt wird und dem isomeren Parapektin, bei welchem Koagulation eintritt. Aus dem soeben erörterten Grunde möchte ich von dieser Differenzierung absehen. Kleine Unterschiede in physikalischer Beziehung nötigen noch nicht in allen Fällen zu einer Unterscheidung im chemischen Sinne.

Pektin wird nicht koaguliert durch folgende Metallsalze: AgNO_3 , HgCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , FeSO_4 , CdCl_2 , ZnSO_4 , MnCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 ; ebenfalls nicht durch die Salze der Alkalien. Die Koagulationen mit den oben genannten Metallsalzen sind reversibel; bei geringem Säurezusatz lösen sie sich auf. Aber auch Ammoniak kann die Lösung herbeiführen. Wird zu der durch CuSO_4 erzeugten Fällung etwas Ammoniak zugesetzt, so löst sie sich, indem das Kupfer das bekannte blaue komplexe Salz bildet. Wird zu der Fällung, die mit FeCl_3 entsteht, Ammoniak zugefügt, so sollte man erwarten, dass der Niederschlag nicht nur bestehen bleibe, sondern dass auch das überschüssige Eisen als Hydroxyd gefällt werde. Dies ist aber nur der Fall, wenn viel überschüssiges Eisenchlorid zugesetzt worden ist. Bei geringem Ueberschuss tritt glatte Lösung ein. Das entstehende Eisenhydroxyd bleibt in kolloidaler Lösung, indem das Pektin als Schutzkolloid wirkt. Beim Ammoniakalischmachen des Bleinitratkoagulums treten andere Erscheinungen auf. Es bildet sich schwer lösliches basisches Bleinitrat. Dieser an und für sich kristalloide Körper hat in unserm Falle gelatinöse Beschaffenheit und hält das Pektin zurück.

Nach der ältern Auffassung sind die Niederschläge von Pektin mit Metallsalzen Salze des Pektins, sogenannte Pektinate. Man gab sich Mühe, diese Niederschläge zu analysieren, erhielt aber recht wechselnde Resultate. Bei der vollständig neutralen Reaktion des Pektins und bei der leichten Reversibilität dieser Koagulationen ist diese Auffassung unhaltbar. Man dürfte wohl eher eine Elektrolytkoagulation annehmen. Ganz analog den

Elektrolytkoagulationen kolloidaler Körper bleibt eine Pektinlösung bei vorsichtigem Zusatz sehr geringer Mengen von Metallsalz klar. Erst wenn ein gewisser Grenzwert, der Schwellenwert *Bodländers*, überschritten ist, tritt Koagulation der ganzen Masse ein.

Noch eine weitere Erklärung könnte in Betracht gezogen werden. Die koagulierenden Salze sind alles Salze schwacher Basen. Sie sind als solche teilweise hydrolysiert und enthalten somit etwas freie Säure und freies Metallhydroxyd. Man könnte sich nun denken, dass vielleicht das freie Hydroxyd mit dem Pektin eine Adsorptionsverbindung eingeht, so dass gegenseitige Ausfällung eintritt. Wie lose diese Verbindung ist, geht daraus hervor, dass sie durch jedes Agens, welches das Metallhydroxyd angreift, wie Säuren und Ammoniak, gespalten wird. Ganz befriedigt dieser Erklärungsversuch allerdings auch nicht, denn er lässt die Frage unbeantwortet, weshalb andere Salze schwacher Basen, wie Aluminumsulfat, welches doch auch stark hydrolysiert ist, kein Pektin koagulieren. Nicht einmal durch frisch gefälltes und gründlich ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd wird Pektin aufgenommen.

Pektin wird nicht gefällt durch Gerbsäure, noch durch Eiweiss, noch durch saure oder basische Farbstoffe.

Anders als gegenüber Metallsalzen verhält sich Pektin gegenüber den Hydroxyden der alkalischen Erden. Wird eine Pektinlösung mit Kalk- oder Barytwasser versetzt, so entsteht eine Gallerte, die äusserlich genau aussieht, wie die mit Metallsalzen enthaltenen Fällungen. Fügt man nun aber etwas Mineralsäure hinzu, so löst sich die Gallerte nicht, sondern sie wandelt sich in einen andern ebenfalls gallertigen Niederschlag um. Das Pektin ist durch die Hydroxyljonen in Pektinsäure übergeführt worden; pektinsaures Calcium bzw. Barium ist ausgefallen. Durch Säuren entsteht daraus Pektinsäure.

Pektin ist, wie bereits ausgeführt, ein Methylester der Pektinsäure. Durch Verseifung entsteht daraus Pektinsäure. Die Verseifung geht äusserst leicht vor sich. Bereits in der Kälte wird der Methylalkohol durch etwas überschüssige Natronlauge innert wenigen Minuten quantitativ abgespalten. In der Hitze geht die Abspaltung mit einer Spur mehr als der theoretischen Menge momentan vor sich. Folgende Versuche zeigen dies:

Eine 0,5%ige Lösung von Quittenpektin wurde verwendet. Der Methylalkoholgehalt dieses Pektins wurde nach *Zeisel* zu 10,05% gefunden. Eine in Bezug auf den Methylalkoholgehalt normale Pektinlösung, entsprechend 32 g Methylalkohol im Liter, enthält demnach $\frac{100 \cdot 32}{10,05} = 318,4$ g Pektin im Liter. Somit entspricht 1 g Pektin $\frac{1000}{318} = 3,14 \text{ cm}^3$ n-NaOH.

Von unserer 0,5%igen Pektinlösung verbrauchen je 5 cm^3 theoretisch 0,0785 cm^3 n-Natronlauge.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass je 5 cm^3 der Pektinlösung mit der gewünschten Menge Natronlauge eine bestimmte Zeit lang in Reaktion gebracht wurden. Dann wurde mit n-Salzsäure eben angesäuert, mit 5 cm^3 Wasser verdünnt und destilliert. Die ersten 4 cm^3 , die übergingen,

enthielten den gesamten in Freiheit gesetzten Methyalkohol. Er wurde nach Denigès¹⁾ nachgewiesen. Mit den nächsten 4 cm³ wurde die Reaktion zur Kontrolle ebenfalls ausgeführt, aber stets mit negativem Erfolge. Der Destillationsrückstand enthielt eventuell noch unverändertes Pektin. Er wurde mit 5 cm³ Wasser und 1 cm³ n-Natronlauge versetzt und destilliert. Mit dem Destillat wurde die Reaktion vorgenommen. Auftreten der Rotfärbung zeigte an, dass durch die ursprüngliche Verseifung nicht aller Methylalkohol abgespalten worden war.

Folgende Versuche wurden unternommen:

1. 5 cm³ Pektinlösung werden mit Hilfe einer in Hundertstel cm³ eingeteilten Pipette mit 0,08 cm³ n-Natronlauge (theoretisch 0,0785) einmal aufgekocht. Die Lösung reagiert schwach alkalisch. Der Methylalkohol ist quantitativ abgespalten worden. Nur das erste Destillat gibt eine, und zwar eine recht kräftige Reaktion, der Rückstand erweist sich als frei von Methoxyl.

2. 5 cm³ Pektinlösung werden mit 0,16 cm³ n-Natronlauge (der doppelten theoretischen Menge) versetzt und 1 Minute stehen gelassen. Alsdann wird neutralisiert und die Reaktion vorgenommen. Es zeigte sich, dass ziemlich genau die Hälfte des Pektins verseift worden ist.

3. Die Pektinlösung wird mit derselben Menge Natronlauge 2 Minuten stehen gelassen. 85—90% des Pektins sind verseift worden, 10—15% sind unverändert geblieben.

4. Die Pektinlösung wird mit derselben Menge Natronlauge 5 Minuten stehen gelassen. Diesmal ist die Verseifung eine vollständige.

5. 5 cm³ Pektinlösung werden mit 0,31 cm³ n-Natronlauge (der 4-fachen theoretischen Menge) versetzt und 2 Minuten einwirken gelassen. Auch hier ist der Methylalkohol vollständig abgespalten worden.

In 0,5%igen Lösungen lässt sich Pektin somit quantitativ in Pektinsäure überführen durch Aufkochen mit wenig mehr als der theoretischen Menge Natronlauge, durch 5 Minuten lange Einwirkung der doppelten oder durch 2 Minuten lange Einwirkung der 4-fachen theoretischen Menge Natronlauge.

Es ist in der Literatur öfters beschrieben worden, dass Pektin durch ein Enzym, die Pektase, welche in Früchten hauptsächlich in unlöslicher, in Rüben in löslicher Form vorliege, koaguliert, also in Pektinsäure übergeführt werde.

Es wurden nun einige Versuche unternommen, um festzustellen, dass auch diese Koagulation, wie die durch Natronlauge und nachherigen Säurezusatz bewirkte nichts anderes ist, als eine Methylalkoholabspaltung.

Steckrübensaft wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag ausgespresst und bei 37° getrocknet. Eine kleine Menge dieser rohen Pektase (pektasehaltiges Pektin) wurde zu einem aufgekochten Birnensaft zugesetzt. Am nächsten Tage war Koagulation eingetreten und im Destillat liess sich durch eine

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1914, 5, 172.

starke Reaktion nach Denigès Methylalkohol nachweisen. In einem nicht erhitzten Teile des Saftes ohne Pektasezusatz war dasselbe eingetreten, wenn schon in schwächerem Grade, während der erhitzte, aber nicht mit Pektase versetzte Saft auch nach mehrtägigem Stehen keine Spur von Methylalkohol enthielt. Der Versuch hatte somit den Erwartungen vollständig entsprochen.

Einige Äpfel wurden mit Paraffin überzogen und mehrere Tage bei 35° aufbewahrt. Dabei wurden sie im Innern braun. Man presste nun den Saft aus und destillierte ihn. Auch hier war Methylalkohol entstanden.

Einige Äpfel wurden in toluolhaltigem Wasser bei 35° einige Tage aufbewahrt, bis sie braun gefärbt waren. Sowohl das Wasser, wie das Innere der Äpfel enthielt Methylalkohol.

Es zeigte sich überhaupt, dass Obst, welches sich in beginnender oder fortgeschritten Fäulnis befindet, welches morsch (berndeutsch: teig) ist, stets Methylalkohol enthält.

Einige durch die ganze Masse faule Äpfel wurden ausgepresst. Der geklärte Saft war methylalkoholhaltig und gab beim Versetzen mit Alkohol eine ziemlich starke Fällung von Pektin. Pektinsäure hingegen enthielt er nicht, was daraus hervorging, dass er beim Versetzen mit etwas Salzsäure klar blieb. Der Pressrückstand hingegen enthielt viel Pektinsäure. Beim Erwärmen mit Ammoniak wurde sie herausgelöst und nach dem Filtrieren mit Salzsäure als Gallerte gefällt. Um nun zu prüfen, ob noch Protopektin zugegen sei, wurde der Pressrückstand mit Wasser erschöpft und mit Natronlauge erwärmt. Es ging keine weitere Pektinsäure mehr in Lösung, das Filtrat gab mit Säure keine Fällung mehr. Folglich ist auch kein Protopektin mehr in den faulen Äpfeln vorhanden, denn wie erinnerlich, wird dieser Körper durch Natronlauge mit Leichtigkeit in Pektinsäure übergeführt, Ammoniak hingegen greift ihn nicht an.

Während also frisches Obst hauptsächlich Protopektin, daneben etwas Pektin und gar keine Pektinsäure, also auch keinen Methylalkohol enthält, so ist im faulen Obst das Protopektin vollständig verschwunden; Pektin ist noch vorhanden, Pektinsäure und Methylalkohol sind in reichlicher Menge entstanden.

3. Pektinsäure.

Zur Darstellung der Pektinsäure empfiehlt sich die Verwendung einer grösseren Menge Natronlauge als zur Bildung eben notwendig wäre. Je 100 cm³ 0,5—1% iger Lösungen von Pektin werden mit 5 cm³ 10% iger Natronlauge 2 Minuten stehen gelassen. Dann säuert man mit Salzsäure an, filtriert die ausgeschiedene Gallerte durch ein Tuch, presst so gut wie möglich aus, wäscht mehrmals mit Alkohol aus, bis die saure Reaktion verschwunden ist. Nun wird mit Aether gewaschen und getrocknet.

Es wurden auch Versuche gemacht, die Pektinsäure direkt aus den Früchten herzustellen, indem man die bei der Gewinnung des Äpfelpektins (siehe oben) mit Alkohol extrahierten und mit Wasser im Autoklaven er-

hitzten Aepfel nach dem Abpressen mit Natronlauge behandelte. Dadurch geht nicht nur das Pektin, sondern auch das noch vorhandene Protopektin in Pektinsäure über. Man presste aus, filtrerte und fällte das Filtrat mit Säure, wobei die Pektinsäure als Gallerte ausfiel. Diese vereinfachte Darstellungsweise gibt aber kein reines Pektin. Es lässt sich nur mit Schwierigkeit durch Lösen in viel heissem Wasser und Fällen mit Säure und Alkohol reinigen.

Pektinsäure ist eine recht schwache Säure, aber doch immerhin im Stande, Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben.

Der Uebergang von Pektin in Pektinsäure wurde folgendermassen quantitativ zu verfolgen versucht.

Etwas Pektin wurde in Wasser gelöst, mit einer bestimmten Menge Natronlauge versetzt und nach kurzer Zeit genau mit der austitrierten Menge Salzsäure neutralisiert, eingedampft und im Glyzerintrockenschrank bei 103° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Daneben wurde eine der verwendeten Menge entsprechende Menge Natronlauge und Salzsäure ebenfalls eingedampft und getrocknet. Die Differenz des Pektinsäuretrockenrückstandes vom Salzrückstand gab die Pektinsäuremenge an, welche aus dem Pektin entstanden war.

0,2484 g Pektin aus Aepfeln gaben 0,3354 g Rückstand

Der Kochsalzrückstand betrug . . 0,0990 g

Somit sind entstanden 0,2364 g Pektinsäure = 95,17 %

Die Gewichtsverminderung beträgt demnach 4,83 %

Wir setzen voraus, dass bei der Reaktion nichts anderes vor sich gegangen ist, als eine Verseifung des Methylesters, also der Uebergang der Gruppe COOCH_3 in die Gruppe COOH . Dabei ist eine Verminderung um die Methylengruppe CH_2 erfolgt. Wie gross diese Verminderung theoretisch sein muss, können wir aus der Methoxylbestimmung berechnen.

Unser Aepfelpektin ergab 10,54 % Methylalkohol. Dies entspricht 4,61 % CH_2 , was mit den durch Gewichtsverminderung gefundenen 4,83 % gut übereinstimmt.

Dieser Versuch zeigt uns, dass sich die Pektinsäure vom Pektin nur durch einen Mindergehalt von CH_2 unterscheidet. Ferner bestätigt er auf eine neue Weise, dass kein anderer Alkohol ausser Methylalkohol im Pektin vorhanden ist; denn jeder andere Alkohol müsste eine andere Gewichtsabnahme erzeugen.

Es wurden nun einige Titrationen der Pektinsäuren ausgeführt, um zu prüfen, ob auch hier Uebereinstimmung mit der Theorie herrsche. Leider mussten die Versuche, um Material zu sparen, mit nur kleinen Mengen ausgeführt werden. Man titrierte eine Lösung bezw. Aufschwemmung der Säuren in Wasser unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge.

Aepfelpektinsäure ergab dabei folgendes:

0,1 g verbraucht $4,3 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Dieses Pektin enthält 10,5 % CH_3OH , entsprechend 4,61 % CH_2 .

100 Teile Pektin entsprechen somit $100 - 4,6 = 95,4$ Teile Pektinsäure.

95,4 Pektinsäure entsprechen $4,61 \text{ CH}_2$ oder $\frac{4,61}{14} \text{ H} = 0,33 \text{ H}$.

Somit entsprechen 100 Pektinsäure = 0,35 H.

Nach unserer Titration verbrauchen aber 100 g Pektinsäure 430 cm^3 n-NaOH, entsprechend 0,43 g H. Es wurde somit ein Mehrbetrag von 0,08 g H auf 100 g Pektinsäure gefunden.

Orangenpektinsäure ergab folgendes:

0,25 g verbrauchen $11,5 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH.

Dieses Pektin enthält 11,7% Methylalkohol, entsprechend 5,52% CH_2 .

100 Pektin entsprechen somit $100 - 5,52 = 94,48$ Pektinsäure.

94,48 Pektinsäure entsprechen $5,52 \text{ CH}_2$ oder $\frac{5,52}{14} = 0,394 \text{ H}$.

Somit entsprechen 100 Pektinsäure = 0,42 H.

Nach unserer Titration verbrauchen aber 0,25 g Pektinsäure = $11,5 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH, oder 100 g Pektinsäure = 460 cm^3 n-NaOH, entsprechend 0,46 g H. Auch hier wurde also ein gewisser Mehrbetrag gefunden und zwar 0,04 g H zu viel.

Die Differenz bei dem Äpfelpektin mag teilweise dadurch bedingt sein, dass ein gewisses Uebertitrieren bei der Titration auf Rot ja nicht zu umgehen ist und sich dieses bei der geringen Substanzmenge schon bemerkbar machte. Beim Orangenpektin ist dieser Einwand jedoch nicht stichhaltig, da die Differenz hier $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH beträgt. Es wird also unzweifelhaft bei der Titration von Pektinsäure ein gewisser Ueberschuss an Säure gefunden gegenüber der aus dem Methylalkohol berechneten Menge. Dieser Ueberschuss lässt sich am zwanglosesten so erklären, dass bei der Berührung mit Natronlauge eine Laktonbindung gelöst und die freiwerdende Carboxylgruppe an Natrium gebunden wird. Beim Ansäuern wird wieder der Laktonring gebildet, was daraus hervorgeht, dass der Versuch der Ueberführung des Pektins in Pektinsäure das erwartete Resultat lieferte.

Natriumpektat. Nach der Titration von 0,25 g Orangenpektinsäure des vorigen Versuches wurde die Lösung eingedampft, bei 103° getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,2876 g Natriumsalz oder aus 100 Teilen Pektinsäure 115,04% Natriumpektat.

Daraus ergibt sich, dass das Salz auf jedes Molekül Natrium $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser aufgenommen hat, wie folgende Rechnung zeigt.

100 g Pektinsäure enthalten 0,46 g titrierbaren Wasserstoff. An Stelle davon sind getreten $(23 + \frac{18}{2}) \cdot 0,46 = 14,72 \text{ g}$.

Die Gewichtsvermehrung beträgt somit $14,72 - 0,46 = 14,26$, was mit den gefundenen 15,02 genügend übereinstimmt.

Bariumpektat. Durch Fällen von Pektinsäurelösung aus Steckrüben mit Bariumhydroxyd sowie von Ammoniumpektat mit Bariumchlorid wurden Koagulationen erzielt mit einem Bariumgehalt von 22,5—23%. Wir können auch hier berechnen, wie viel Barium die Theorie verlangt.

Pektin aus Steckrüben enthält 8,9% Methylalkohol = 3,89% CH_2 .

Somit entsprechen $100 - 3,89 = 96,1$ Pektinsäure $3,89 \text{ CH}_2$, oder 100
 $100 \text{ Pektinsäure} = 4,05 \text{ CH}_2 = 0,29 \text{ H} = 39,8 \text{ Ba.}$

100 Pektinsäure bilden demnach $100 - 0,29 + 39,8 = 139,5$ Barium-pektat mit $39,8 \text{ Ba.}$ Folglich ist der Bariumgehalt $= \frac{100 \cdot 39,8}{139,5} = 28,5\%$.

Die gefundene Menge ist um einige Prozente niedriger, als die berechnete. Die Gründe dazu werden weiter unten erörtert werden.

Kupferpektat. Die Fällung von Pektinsäure mit Kupfersulfat ergab 9,78 % Cu. Hier verlangt die Rechnung 8,42 %. Die Erhöhung des Kupfergehaltes mag durch die Bildung eines basischen Kupfersalzes bewirkt worden sein.

Die Pektinsäure ist in reinem Zustande ein weisses Pulver. Sie wird in der Literatur bald als löslich, bald als unlöslich bezeichnet. In reinem Zustande ist sie ziemlich löslich. Es bereitet z. B. keinerlei Schwierigkeiten, durch Aufkochen von Pektinsäure aus Steckrüben mit Wasser 1 % ige Lösungen zu erhalten. Schwieriger löslich sind die Pektinsäuren aus Aepfel und Orangen. Die Löslichkeit wird sehr beeinflusst durch schon geringe Mengen von Verunreinigungen, besonders von Elektrolyten.

Die Lösungen der Pektinsäure opalescieren bedeutend weniger als diejenigen des Pektins; sie sind klar. Die Pektinsäure ist in kolloidaler Lösung vorhanden, wie die Betrachtung unter dem Ultramikroskop zeigt. Man beobachtet Submikronen von verschiedener Grösse, teils in lebhafter Bewegung. Es scheint aber, dass ein grosser Teil der Pektinsäure als Amikronen und ein weiterer Teil als Jonen vorhanden ist. Wenn die Lösung z. B. durch Salzsäure koaguliert wird, so bilden sich grössere, zusammenhängende Fetzen, welche aus lauter noch sichtbaren Submikronen bestehen, die aber ihre Beweglichkeit eingebüsst haben. Diese Fetzen machen in ihrer Masse das vielfache der vorher sichtbaren Submikronen aus und sind wohl durch Auswachsen von Amikronen entstanden. Dass Jonen zugegen sind, geht daraus hervor, dass Pektinsäure deutlich sauer reagiert; auch der Geschmack ist ganz schwach sauer.

Pektinsäure ist recht elektrolytempfindlich. Sie wird durch geringe Mengen von Elektrolyten koaguliert und zwar je nachdem als Gallerte oder Flocken.

Der Fällungswert einiger Elektrolyte gegenüber 0,5 % igen Lösungen der Pektinsäure aus Steckrüben ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Die Zahlen beanspruchen keine sehr grosse Genauigkeit, da der Koagulationspunkt ziemlich schwierig zu erkennen war und da die Titrationen aus Mangel an Material nur je einmal ausgeführt wurden. Die Elektrolytlösungen wurden unter Umschwenken zugesetzt, bis eine deutliche Koagulation sichtbar war.

| Elektrolyt | Fällungswert (Millimol im Liter) |
|-------------------|----------------------------------|
| HCl | 34,4 |
| NaCl | 214,3 |
| MgCl ₂ | 16,6 |
| AlCl ₃ | 0,41 |

Nach der Wertigkeitsregel wirken einwertige Kationen auf negative Hydrosole weniger fällend, als zweiwertige und diese wieder weniger, als dreiwertige. Wir finden diese Regel für die Pektinsäure voll und ganz bestätigt. Die Unterschiede in der Fällbarkeit sind von derselben Grössenordnung, wie sie von *Freundlich*¹⁾ und Anderen für kolloide Sulfide gefunden worden sind.

Pektinsäure wird durch die meisten Metallsalze gefällt. Es wurden Koagulationen erzielt durch NaCl, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, MgCl₂, AlCl₂, FeSO₄, FeCl₃, CuSO₄, CO(NO₃)₂, NiSO₄, CdCl₂, ZnSO₄, SnCl₂, MnCl₂, AgNO₃, PbNO₃, u. a. m. Nicht gefällt wird sie durch HgCl₂.

Ferner wird Pektinsäure, wie es bei seinem Charakter als negatives Hydrosol zu erwarten ist, durch Eiweiss, nicht aber durch Gerbsäure koaguliert. Auch eine Reihe von Farbstoffen wurde zur Prüfung herangezogen. Durch alle basischen Farbstoffe, wie Fuchsin, Kristallviolett, Methylenblau, Bismarckbraun, Safranin, wird Pektinsäure im Gegensatz zu Pektin in Form von intensiv gefärbten Flocken gefällt. Auch hier muss wie bei den Elektrolytkoagulationen ein Schwellenwert erreicht werden, bis die Fällung eintritt. Saure Farbstoffe, wie Eosin, Pikrinsäure, Azolithmin, Curcumin, geben keinen Niederschlag; auch nicht Congo und Indigocarmine.

Wir können bei der Pektinsäurefällung oft unterscheiden zwischen der beschriebenen Elektrolytkoagulation und der Fällung von pektinsauren Salzen, von sog. Pektaten. Die Pektate der Alkalien sind leicht löslich. Man erhält sie durch Lösen der Pektinsäure in Alkalien oder wie oben angegeben durch Verseifung von Pektin mit Alkalien. Die übrigen Pektate lassen sich gewinnen durch Fällen der Alkalipektate mit Metallsalzen, die Pektate der alkalischen Erden auch durch Fällen von Pektinsäure mit den Hydroxyden.

Folgende Versuche zeigen die Unterschiede der Elektrolytfällung und der Salzbildung an Hand der Bariumniederschläge. Drei verschiedene Pektinsäurekoagulationen wurden vorgenommen, von denen die erste und zweite als Salzbildungen, die dritte als Elektrolytkoagulation anzusprechen sind.

1. 0,1 g Pektinsäure, gelöst in 40 cm³ Wasser, wurde mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit verdünntem Barytwasser im Ueberschuss gefällt. Jeder Tropfen erzeugte gleich eine kleine Gallerte. Man hatte also nicht dasselbe Verhalten wie bei den Elektrolytkoagulationen, wo zuerst ein bestimmter Schwellenwert erreicht werden muss, bis die Koagulation eintritt. Die Gallerte wurde durch Leinwand filtriert, gut ausgepresst und mit ausgekochtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Bariumreaktion mehr gab. Darauf wurde im Wasserbadtrockenschrank getrocknet. Die Bariumbestimmung ergab folgende Zahlen: 0,0954 g Substanz lieferten 0,0316 g BaCO₃. Der Bariumgehalt beträgt somit 23,0 %.

¹⁾ Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, 1912, S. 54.

2. 40 cm^3 0,5 %ige Pektinsäurelösung wurden mit kohlensäurefreiem, sehr verdünntem Ammoniak unter Zusatz von Phenolphthalein sorgfältig neutralisiert und mit überschüssiger Bariumchloridlösung versetzt. Auch hier erzeugte jeder Tropfen sogleich eine Gallerte. Die Verarbeitung geschah genau wie oben.

0,1053 g Substanz ergaben 0,0342 g BaCO_3 . Somit beträgt der Bariumgehalt **22,5 %**.

3. Dieselbe Menge Pektinsäurelösung wurde, ohne sie zu neutralisieren, mit überschüssiger Bariumchloridlösung versetzt. Der Niederschlag hatte nicht dasselbe Aussehen, wie bei 1. und 2.; er war nicht so durchscheinend gallertig, sondern mehr weisslich und etwas weniger zusammenhängend. Nach dem Trocknen zeigten 1. und 2. faserige Struktur, 3. hingegen war hart und hornartig. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0889 g Substanz lieferten 0,0173 g BaCO_3 . Der Bariumgehalt beträgt **12,6 %**.

Wie man sieht, gaben die beiden ersten Versuche so ziemlich dasselbe Resultat. Ob eine Lösung von Pektinsäure mit Bariumhydroxyd oder eine Lösung von pektinsaurem Ammon mit Bariumchlorid gefällt wird, in beiden Fällen entsteht derselbe Niederschlag, welchen wir seiner Entstehung nach als ein Salz ansprechen müssen. Wie weiter oben gezeigt wurde, verlangt allerdings pektinsaures Barium aus Steckrüben einen Bariumgehalt von 28,5 %. Die gefundenen Werte von 23 und 22,5 liegen immerhin in derselben Grössenordnung. Genau zusammengesetzte Salze lassen sich nicht erwarten bei der Fällung von kolloidalen Stoffen. Da in der Regel bei Kolloiden die Koagulation schneller verläuft als die chemische Reaktion,¹⁾ so ist anzunehmen, dass auch hier ein Teil der Pektinsäure bereits koaguliert war, bevor die Salzbildung erfolgte, dass daher gewisse Partien der Säure mechanisch eingeschlossen und von der Wirkung der Bariumionen verschont wurden.

Wird die Pektinsäure ohne vorherige Neutralisation mit Bariumchlorid gefällt, so entsteht ein Koagulum mit nur ungefähr halb so viel Barium, welches wir als Elektrolytfällung bezeichnen müssen.

Beim Versetzen einer Pektinlösung mit Kupfersulfat wurde eine Fällung erhalten, welche 4,45 % Kupfer enthielt; Pektinsäure gab eine solche mit 9,78 %. Hier wurde nun erwartet, dass das Koagulat seiner Entstehung nach nicht der Zusammensetzung eines Kupferpektates entspräche. Und doch ist dies im grossen und ganzen der Fall; Kupferpektat muss theoretisch 8,42 % Cu enthalten (siehe oben). Die gefundene Menge ist allerdings um mehr als 1 % grösser, als die berechnete, was mit der Bildung von basischem Kupfersalz im Zusammenhang stehen mag.

Diese Beispiele zeigen uns, wie kompliziert die Zusammensetzung der Pektinfällungen ist, wie offenbar öfters chemische und physikalische Vorgänge sich zugleich abspielen und sich gegenseitig beeinflussen. Deshalb

¹⁾ Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 53.

ist es auch äusserst gewagt, an Hand der Analyse solcher Niederschläge Formeln für Pektin und Pektinsäure aufzustellen, wie es von den ältern Autoren geübt wurde. Zu verwundern ist dabei nicht, dass diese Formeln sich so sehr widersprechen.

Die Bildung von Fruchtgelee.

*Fremy*¹⁾ fasste die Geleebildung so auf, dass Pektin beim Kochen der Früchte in Pektinsäure übergehe und dass diese die Geleebildung bewirke. Er kam jedenfalls zu dieser Ansicht durch die Beobachtung, dass gelegentlich Fruchtsäfte spontan gelatinieren infolge der Ueberführung ihres Pektins in Pektinsäure durch das Enzym Pektase. Diese Gerinnung von Fruchtsäften hat aber mit der Herstellung von Fruchtgelees nichts zu tun. Aus Pektinlösung lässt sich weder durch Kochen mit Zuckerlösung allein, noch unter Zusatz von Säuren oder Salzen ein Gelee gewinnen. Man erhält stets eine syrupöse Flüssigkeit mit gallertartigen Partien darin; der Zusammenhang der Masse fehlt aber ganz, da die Pektinsäure sich in den genannten Medien nicht löst. In Fruchtgelees lässt sich auch keine Pektinsäure nachweisen.

Tschirch sieht das Gelee als eine feste Lösung von Pektin in Zuckerlösung oder als eine Verbindung von Pektin mit Zucker an. Ohne Zucker entsteht demnach kein Gelee.

Um die Bildung von Gelee zu studieren, wurden zuerst einige Gelees dialysiert. Wird diese Operation z. B. mit Johannisbeergelee vorgenommen, so treten folgende Erscheinungen auf. Dass Gelee zieht rasch Wasser an, die Flüssigkeit im Dialysator steigt um das mehrfache und im Verlaufe von vielleicht 15 Stunden löst sich das Gelee auf. Man erhält aber keine klare Lösung, sondern es haben sich Flocken eines zelluloseähnlichen Körpers ausgeschieden, welche sich durch Zentrifugieren oder Filtrieren abtrennen lassen. Das klare Filtrat gibt bei weiterm Dialysieren nochmals Flocken, ein Zeichen, dass sie während des Dialysierens entstehen und nicht etwa im Fruchtgelee vorgebildet sind. Diese Flocken lösen sich beim Erhitzen mit Zuckerlösung teilweise auf, beim Abkühlen der Lösung tritt Geleebildung ein. Es wurde nun vermutet, dass dieser wasserunlösliche, in Zuckerlösung lösliche Körper das eigentliche geleebildende Pektin sei. Diese Vermutung bestätigte sich aber nicht; denn erstens gab das letzte, von Flocken befreite Filtrat des Dialysenrückstandes beim Eindampfen und Aufkochen mit Zucker ebenfalls ein Gelee, zweitens fehlt der flockige Körper aus Johannisbeeren in den Gelees anderer Früchte und schliesslich unterscheidet sich dieser Körper vom Pektin dadurch, dass er keine Methoxylgruppen enthält. Er kann also auch nicht etwa Protopektin sein, wie man vermuten könnte. *Tromp de Haas* und *Tollens*²⁾ haben diesen Körper analysiert und gefunden,

¹⁾ L. c.

²⁾ Ann. Chem. 1895, 286, 278.

dass er ein Kohlehydrat mit 54,4 % Kohlenstoff und 5,05 % Wasserstoff ist, also bedeutend mehr Kohlenstoff enthält, als Pektin und Cellulose.

Wird Quittengelee in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt das Pektin aus. Das Filtrat gibt beim Eindampfen kein Gelee mehr, sondern eine syrupöse Lösung. Fügt man aber das ausgefällte Pektin zum Syrup hinzu, so entsteht ein Gelee. Genau dasselbe tritt ein, wenn man reines Pektin zum Quittensyrup zufügt. Die Masse fliesst nicht mehr; wird ein Glasstab hineingedrückt und wieder herausgezogen, so zieht er keinen Faden nach sich, sondern die klumpige Masse bricht kurz ab.

Wird aber reines Pektin mit Zuckerlösung erhitzt, so entsteht keine Gallerte. Trotz häufigen Versuchen mit den Pektinen verschiedener Früchte unter Varierung der Mengenverhältnisse gelang es niemals, eine solche zu gewinnen; stets wurden nur Syrupe erhalten, die beim Stürzen des Reagensglases flossen. Die Geleebildung muss also noch von andern Bedingungen abhängen, als nur von der Gegenwart von Pektin und Zucker. Es müssen daran noch andere, im Fruchtsaft vorhandene Körper beteiligt sein. Bei der Geleebildung handelt es sich um eine Koagulation; man konnte daher erwarten, mit denjenigen Mineralsalzen, welche die wässrige Pektinlösung koagulieren, in der Zuckerlösung auch Gelees zu erhalten. Dies ist aber nicht der Fall. Wird beispielsweise zu einer pektinhaltigen Zuckerlösung etwas Eisenchlorid gegeben, so werden Flocken des Pektin-Eisencoagulum ausgeschieden; ein Gelee entsteht aber nicht. Der Schaum, welcher beim Einkochen der Fruchtgelees entsteht, mag vorzugsweise aus solchen Adsorptionsverbindungen bestehen.

Bessere Resultate erhielt man mit gewissen organischen Salzen z. B. Malaten. In wässriger Lösung koagulieren sie Pektin nicht. Die Alkalosalze sind auch in Gegenwart von Zucker wirkungslos; mit Calcium-, Magnesium- und Aluminiumsalzen erhält man jedoch bei Anwesenheit von Zucker meistens Gelees. Sie sind aber schwieriger zu erhalten und nicht so steif, wie die aus pektinfreiem Fruchtsaft durch Zusatz von Pektin erhaltenen. Zur Bildung von Gelee ist somit ausser Pektin und Zucker noch die Anwesenheit von gewissen Salzen erforderlich. Möglicherweise wirken noch andere Bestandteile des Fruchtsaftes dabei günstig.

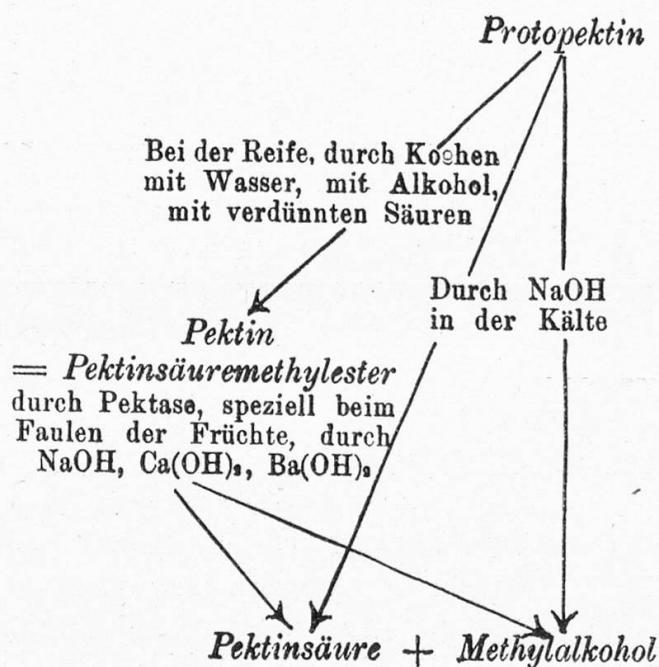
Neben Pektin kommt dann in gewissen Früchten (Johannisbeeren) jener genannte in Wasser unlösliche, in Zuckerlösung lösliche Körper für die Geleebildung in Betracht.

Als ein der Geleebildung ähnlicher, aber nicht damit zu verwechselnder Vorgang ist die spontane Gerinnerung von Fruchtsäften zu betrachten.

In der folgenden Tabelle und Formel sind die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung kurz zusammengefasst.

| | Vor- kommen | Zusammen- setzung | Löslichkeit | Verhalten gegen | | | | | | Geleebildung |
|---|--|---|---|--|---|---|----------------------------------|----------------------------------|---|---|
| | | | | Ammoniak | Natron- lauge | Weitere Elektrolyte | Gerb- stoff | Ei- weiss | Farbstoffe | |
| Proto- pektin | In unreifen Früchten; in Knollen- gewächsen | Enthält die Bestandteile des Pektins | Unlöslich in Wasser; kein Lösungs- mittel ist bekannt | Keine Ein- wirkung | Wird schon in der Kälte mit Leichtigkeit in Pektinsäure übergeführt | — | — | — | Wird durch ba- sische Farbstoffe, nicht aber durch saure angefärbt | Gibt beim Kochen mit Zuckerlösung und pektinfreiem Fruchtsaft kein Gelee |
| Pektin (= Pektin- säure- methyl- ester) | In reifen Früchten | Schleimsäure- bildende Gruppen, Arabinose, Methyl- pentose, veresterte Carboxyl- gruppen, Methyl- alkohol | Kolloidal löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. | Keine Ein- wirkung | Wird schon in der Kälte mit Leich- tigkeit in Pektin- säure über- geführt | Nicht elektrolytempfindlich; Wird koaguliert durch: CuSO ₄ , PbNO ₃ , basisches Bleiacetat; durch neutrales Bleacetat, FeCl ₃ und SnCl ₂ werden die Lösungen oft erst nach längerem Stehen koaguliert. Wird nicht koaguliert durch: NaCl, CaCl ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂ , MgCl ₂ , AlCl ₃ , FeSO ₄ , Co(NO ₃) ₂ , NiSO ₄ , CdCl ₂ , ZnSO ₄ , MnCl ₂ , AgNO ₃ , HgCl ₂ . Wird koaguliert und zugleich in pektin- säure Salze übergeführt durch Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ . | Wird nicht koagu- liert | Wird nicht koagu- liert | Wird weder durch ba- sische, noch durch saure Farbstoffe koaguliert | Gibt beim Kochen mit Zuckerlösung und pektinfreiem Fruchtsaft, weniger gut mit Zucker und orga- nischen Kalk- salzen, Gelee |
| Pektin- säure | In über- reifen und faulen Früchten | Schleimsäure- bildende Gruppen, Arabinose, Methylpentose, Carboxylgruppe, Kein Methyl- alkohol | Ziemlich schwierig kolloidal löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. | Leicht löslich als Ammo- niumsalz | Leicht löslich als Natron- salz | Sehr elektrolytempfindlich; Wird koaguliert durch: Mineralsäuren, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , NaCl, CaCl ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂ , MgCl ₂ , AlCl ₃ , FeSO ₄ , FeCl ₃ , CuSO ₄ , Co(NO ₃) ₂ , NiSO ₄ , CdCl ₂ , ZnSO ₄ , SnCl ₂ , MnCl ₂ , AgNO ₃ , PbNO ₃ u. a. m. Wird nicht koaguliert durch HgCl ₂ . | Wird nicht koagu- liert | Wird koagu- liert | Wird durch ba- sische Farbstoffe, nicht aber durch saure koa- guliert | Gibt beim Kochen mit Zucker- lösung und pektinfreiem Fruchtsaft kein Gelee. Bewirkt die spontane Gerin- nung von Fruchtsäften durch Entstehung aus Pektin durch das Enzym Pektase |

Der Uebergang von Protopektin in Pektin und weiter in Pektinsäure wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Später hoffen wir über weitere Abbauprodukte des Pektins eingehender berichten zu können.

Zur Kenntnis des Tragants.

Von Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.

Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Wie kürzlich¹⁾ mitgeteilt wurde, enthält Traganth Methoxylgruppen. Nachdem sich herausgestellt hatte (siehe vorhergehende Arbeit), dass Pektin als ein Methylester der Pektinsäure aufgefasst werden muss, konnte man auch für den Traganth ein ähnliches Verhältnis zu einem seiner Derivate vermuten. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist dies auch der Fall.

Um vorerst zu prüfen, ob die Methoxylgruppen dem löslichen oder dem unlöslichen Bestandteil des Traganth zukommen, wurden einige Gramm Traganth über Nacht mit Wasser aufquellen gelassen, am nächsten Tage abgepresst, die Lösung sorgfältig durch Papier filtriert und anderseits der Rückstand gründlich ausgewaschen. Filtrat und Rückstand wurden getrennt auf Methoxyl untersucht. Es zeigte sich, dass nur der unlösliche Teil Methoxyl enthält, nicht aber das lösliche Gummi. Wir werden den unlöslichen Teil des Tragants im Folgenden im Uebereinstimmung mit manchen Autoren Bassorin nennen.

¹⁾ Diese Mitteilungen 1914, 5, 176.