

Azotation, ganz genau so, wie diese Ionen sich bei den Loeb'schen Versuchen verhalten. Auch in der physikalischen Aktivitätstheorie werden Ionen in erster Linie nur durch ihre Valenz gekennzeichnet.

Die sog. „Valenzregel“ Loeb's, die, richtig formuliert, lautet: Bei stark sauren hydrophilen Solen wird die Neutralsalzwirkung dominierend von der Wertigkeit des Anions, bei stark basischen von der Wertigkeit des Kations bestimmt, entspricht also den Grundforderungen, die man stellen muß, wenn man die physikalische Aktivitätstheorie überhaupt auf diese Systeme anwenden will. Je ausgesprochener Sinn und Größe der Ladung sind, um so eher wird man einfache Beziehungen zur Aktivitätstheorie erwarten können. Vorliegende Versuche zeigen aber, daß schon bei sehr geringfügiger Ladung und im Falle eines 1—1-wertigen Salzes kolloidchemische Wirkung und Aktivitätskoeffizient die denkbar einfachste quantitative Beziehung zueinander aufweisen können, nämlich einfache Proportionalität, und zwar gerade unter denselben Bedingungen, bei denen auch bei hydrophoben Solen die AK.-Sätze am genauesten stimmen: bei großer Sol- und kleiner Elektrolyt-Konzentration.

Nach diesem Resultat — dessen Erweiterung selbstverständlich dringend erwünscht ist — erscheint die Wirkung von Neutralsalzen auf Viskosität, osmotischen Druck, Quellung, Membranpotential, Leitfähigkeit usw. geladener hydrophiler Sole ähnlich stark bestimmt zu sein von den Eigenschaften des elektrolythaltigen Dispersionsmittels wie die Stabilität geladener hydrophober Sole. Die Annahme, daß die Änderung dieser kolloidchemischen Eigenschaften durch Neutralsalze infolge von Änderungen der Zusammensetzung der Mizellen bzw. des Dissoziationsgleichgewichtes der Säuren- oder Basen-Verbindungen des Kolloids herbeigeführt wird,

hat auch unter Berücksichtigung des Donnan-Gleichgewichtes bisher noch nicht eine Erklärung für die beobachtete eigentümliche Konzentrationsfunktion ermöglicht. Man findet nicht einmal bei J. Loeb etwas zur Erklärung dieser gemeinsamen S-Form der logarithmischen Konzentrationsfunktionen. Auch hier erscheint es jetzt fruchtbarer, den Blickpunkt von den Mizellen wieder etwas abzulenken auf die Eigenschaften des Mediums, falls man den Wunsch hat, die Erscheinungen zunächst einmal quantitativ zu beherrschen, ehe man sie zu erklären unternimmt.

#### Zusammenfassung.

1. Der in einer früheren Arbeit gezogene Schluß, daß für die Neutralsalzwirkung auf die Eigenschaften geladener (spez. stark saurer und basischer) hydrophiler Sole der Aktivitätskoeffizient des dominierenden Ions ähnlich maßgebend ist wie bei lyophilen Solen, wird an Hand viskosimetrischer Messungen bei Gelatinesolen nachgeprüft und bestätigt.

2. Bei konzentrierteren Gelatinesolen (1,4 Proz.), in annähernd isoelektrischem Zustand, im Gebiete kleinerer Salzkonzentrationen und bei Viskosimetrie unter höheren Drucken ergibt sich bei KCl einfache Proportionalität zwischen spezifischer Viskosität und Aktivitätskoeffizient. Es gilt:  $\eta_{\text{rel}} - 1 = k \cdot f^-$ , und zwar bei den hier beschriebenen Versuchen innerhalb einer Fehlergrenze von ca. 3 Proz.

\* \* \*

Der jüngere Verfasser dankt dem Deutschen Akademischen Austausch-Dienst für die Gewährung eines Stipendiums. Beide Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel.

## Pektin als Schutzkolloid.

Von E. Sauer und K. Sanzenbacher. (Eingegangen am 22. Januar 1937.)

(Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

### 1. Zusammensetzung des Pektins.

Pektin ist ein Kolloid von ausgeprägt hydrophilem Charakter; seit neuerer Zeit wird es technisch auch aus einheimischen Rohstoffen in größerem Umfang gewonnen und ist daher als Ausgangsmaterial für Untersuchungen und sonstige Verwendungszwecke leicht zugänglich. Es erschien daher naheliegend, auch seine Eigen-

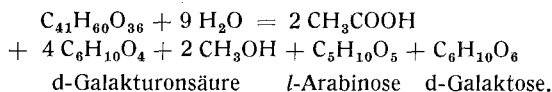
schaften als Schutzkolloid einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Pektin wird chemisch zu einer Gruppe von Kohlehydraten von hochmolekularem Bau gezählt, die in der Pflanzenwelt außerordentlich verbreitet sind. Neben Zellulose, als dessen ständigen Begleiter man es findet, ist es ein Bestandteil des Zellgerüsts und Stützsubstanz des

frischen Nährgewebes und kommt daher in allen Teilen der Pflanzen, sowohl in Blättern und Früchten als auch in Stengeln und Wurzeln vor. Es bewirkt die Gallertbildung der Fruchtsäfte.

Entdeckt wurde Pektin im Jahre 1824 von Braconnot<sup>1)</sup> in Topinamburknollen, wobei dieser Forscher auch bald seine besondere Eigenschaft, mit Zucker Gele zu bilden, feststellte. Die Aufklärung über den Bau des Pektinmoleküls erbrachten die Arbeiten von Fellenberg<sup>2)</sup>, F. Ehrlich und Mitarbeitern<sup>3)</sup>, die ergaben, daß selbst Pektin sehr verschiedener Herkunft einen ziemlich einheitlichen Bau besitzt und daher die gemeinsame Bezeichnung „Pektin“ gerechtfertigt erscheint.

Nach diesen Arbeiten ist Pektin das Kalzium-Magnesium-Salz der Pektinsäure, der die Formel  $C_{41}H_{60}O_{36}$  zugeschrieben wird, einer Kohlehydratsäure von hochmolekularem Charakter, womit auch die Fähigkeit der Gelbildung in engem Zusammenhang steht und sich der Säurecharakter der Spaltprodukte erklärt. Hauptbestandteil des Pektinmoleküls ist eine Tetragalakturonsäure von der Formel  $C_{20}H_{28}O_{16} \cdot (COOH)_4$ , eine vierbasische Säure, in der vier Moleküle d-Galakturonsäure in Form eines Ringes glukosidartig miteinander verknüpft sind, wobei die Aldehydgruppe in saccharidartiger Bindung mit einer Hydroxylgruppe sich befindet. Durch vorsichtige Säurespaltung erhielt F. Ehrlich diese Verbindung, die infolge der Erhaltung des ursprünglichen Strukturbaus auch die Haupteigenschaft des Pektins, nämlich die Gelbildung, noch besaß, welche bei weiterem Abbau, d. h. durch Aufspaltung des Ringes vollständig verschwindet. Bei weitergeführtem Abbau wurde die d-Galakturonsäure isoliert, sowie d-Galaktose, l-Arabinose, Essigsäure und Methylalkohol. Durch vollständige Hydrolyse zerfällt demnach die Pektinsäure nach folgender Gleichung:



Die Pektinsäure ist demnach als eine Dimethoxydiacetyl - arabino - galakto - tetragalakturonsäure aufzufassen.

<sup>1)</sup> Braconnot, Ann. Chim. 28, 173; 30, 96.

<sup>2)</sup> Fellenberg, Biochem. Z. 85, 45, 118 (1918).

<sup>3)</sup> F. Ehrlich, Chemiker-Ztg. 41, 197 (1917); Dtsch. Zuckerind. 49, 1046 (1924); Chem. Zbl. 1924, II, 2797; Angew. Chem. 1927, 1305; Biochem. Z. 168, 263; 169, 13 (1926); 203, 343 (1928); Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1974 (1929); Biochem. Z. 212, 162 (1929).

Das in den Pflanzen vorkommende Pektin läßt sich aber nicht in seinem ursprünglichen Zustand isolieren, befindet sich wohl auch mindestens teilweise in einem durch die Einwirkung von Fermenten mehr oder weniger abgebauten Zustand, so daß man hinsichtlich des Vorkommens je nach Löslichkeit folgende Pektinfraktionen unterscheidet<sup>4)</sup>:

1. In den Pflanzensäften gelöstes Pektin, besonders in Säften von Beerenfrüchten, das mit Zucker stark zur Gelbildung neigt. Es besteht aus verschiedenen Abbauprodukten, die aus dem ursprünglichen Pektin durch Fermentwirkung hervorgegangen sind.

2. In heißem Wasser leicht lösliches Pektin. Es wird aus dem vom Saft befreiten Fruchtfleisch oder aus abgepreßten oder mit Alkohol ausgekochten Pflanzenteilen durch kurzes Kochen mit Wasser oder längeres Erwärmen auf 80 bis 90° C extrahiert. Es handelt sich hier um teilweise abgebautes, stark gelierendes Pektin von wechselnder Zusammensetzung.

3. Eigentliches wandständiges Pektin der Mittellamelle. Es findet sich nach Entfernung aller anderen löslichen Bestandteile in einer in kaltem Wasser vollständig unlöslichen Form als Gerüst- und Stützsubstanz. Dieses eigentliche Pektin ist in seiner ursprünglichen Form aus den Pflanzen nicht zu isolieren. Es besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung des Arabans mit pektinsäuren Salzen und geht durch kochendes Wasser allmählich, schneller unter Druck in Lösung.

4. Interzellulär wandständige Pektin-Ligninverbindungen. Sie sind in Wasser unlöslich und gehen durch kochendes Wasser, am besten unter Druck, in wasserlösliche Verbindungen von der Art des Hydratopektins über, die etwa zur Hälfte mit Alkohol fällbar sind. Offenbar liegen hier partielle Umwandlungsprodukte des Pektins in Lignin vor, die sich bei dem Verholungsprozeß in den Pflanzen bilden und noch den Zusammenhang der Ursprungs- und Endsubstanz erkennen lassen<sup>5)</sup>.

## 2. Gewinnung und Verwendung des Pektins.

Als Ausgangsmaterial dienen im Ausland Citrusfrüchte; das Pektin wird als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Zitronen auf Zitronensäure gewonnen, in Deutschland aus den Preßrückständen der Obstweinfabrikation. Diese

<sup>4)</sup> Ullmann, Enz. techn. Chem. 8, 310.

<sup>5)</sup> F. Ehrlich, Angew. Chem. 1927, 1312.

Trester werden wiederholt durch Erhitzen mit Wasser, nötigenfalls unter Druck in Autoklaven ausgezogen. Die dabei in der Obstmasse bereits vorhandenen Säuren, z. B. Zitronen- und Apfelsäure, wirken dabei beschleunigend, indem sie die Abspaltung des Pektins von unlöslich machenden Komponenten erleichtern. Häufig werden außerdem dem Extraktionswasser noch Säuren in geringer Menge, meistens Zitronen- oder Weinsäure, zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird zunächst mit Kieselgur oder Kohle geklärt und dann bis zu einem gewissen Gehalt an Trockensubstanz im Vakuum eingedampft, teilweise wird es auch zu einem trockenen Pulver verarbeitet.

Anwendung findet Pektin bis jetzt fast nur als Gelierungsmittel in der Konservenindustrie. Versuche, es auch anderweitig zu verwenden, z. B. als Appreturmittel, Zusatz zu Seifen und

Cremes, sowie in der pharmazeutischen Industrie scheiterten bis jetzt an den zu hohen Preisen gegenüber den seither zu diesen Zwecken verwendeten Stoffen.

### 3. Analyse des Pektins.

Für die späteren Versuche gelangten drei verschiedene Präparate zur Anwendung, von denen das erste ein Apfelpektin (A), die beiden andern Citruspektine (C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>) waren. Alle drei lagen in feinpulverisierter Form vor. Das Apfelpektin zeigte gelbliche, die Citruspektine rein weiße Farbe.

Die analytischen Daten sind in Tabelle I angegeben. Sämtliche Produkte enthielten verhältnismäßig bedeutende Mengen organischer Säuren, wie aus dem p<sub>H</sub>-Wert und dem Alkaliverbrauch ersichtlich ist.

Tabelle I.

	I. Pektin A	II. Pektin C <sub>1</sub>	III. Pektin C <sub>2</sub>
Wassergehalt . . . . .	8,15 Proz.	10,31 Proz.	10,81 Proz.
Aschegehalt . . . . .	5,02 Proz.	1,79 Proz.	5,44 Proz.
p <sub>H</sub> -Wert der Lösung (1 Proz.) . . . . .	3,8	3,2	3,2
Verbrauch n/10 NaOH je 1 g . . . . .	3,6 ccm	8,9 ccm	8,8 ccm
Qual. Zusammensetzung der Asche	Kationen: K, Na, Mg, Ca, Fe Anionen: Cl, SO <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> (Spuren Cu)		

### 4. Alterung von Pektinlösungen.

Für den Gebrauchswert eines Schutzkolloids ist es von besonderer Bedeutung, daß es in gelöstem Zustand seine Eigenschaften über einen möglichst langen Zeitraum unverändert beibehält. Alterungserscheinungen werden hervorgerufen durch freiwillig erfolgende Änderungen im Kolloid selbst, also Vergrößerung der Teilchen, Ausflockung, Änderungen im chemischen Aufbau.

Eine der wertvollsten Methoden, um in empfindlicher Weise Änderungen im Kolloidzustand zu verfolgen, ist die Viskositätsmessung. Ausgeführt wurden derartige Messungen in Ostwald-Viskosimetern, deren Kapillaren eine lichte Weite von 1 mm besaßen und jeweils mit 25 ccm der zu messenden Flüssigkeit beschickt wurden.

Gegenüber Pilzkulturen erwiesen sich Pektinlösungen als recht empfindlich. Schon wenige Tage nach der Herstellung der Lösungen breiteten sich solche an der Oberfläche aus, die Lösung allmählich zunehmend trübend und dabei das gelöste Pektin, wie sich später aus den Viskositätsmessungen ergab, teilweise aufzehrten.

Es galt also die Alterungsvorgänge getrennt von den Einflüssen durch Bakterieneinwirkung zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden Parallelversuche mit und ohne Zusatz eines Konservierungsmittels durchgeführt. Als letzteres diente das Produkt „Raschit“ (1,3,6-Para-Chlor-Metakesol); ein Zusatz von 0,1 Proz. bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösungen genügte, um diese für die ganze Dauer der Alterungsversuche keimfrei zu erhalten.

Von allen drei Präparaten wurden 1proz. Lösungen bereitet, wobei nach bestimmten Zeitabständen Proben entnommen und die Viskosität jeweils bei 30° C gemessen wurde (Tabelle II, Fig. 1). Da es sich um Vergleichsmessungen handelte, sind in den folgenden Tabellen die Durchlaufzeiten in Sekunden, nicht die absolute Viskosität selbst angegeben.

Alle Systeme ergaben mit und ohne Konservierungsmittel ein ziemlich einheitliches Bild. Waren die Sole nicht gegen Bakterien geschützt, so zeigten sich, wie schon oben erwähnt, nach wenigen Tagen, von der Oberfläche ausgehend, in der Lösung schnell um sich greifende Pilz-

Tabelle II. Alterung nicht dialysierter Pektinlösungen.

Alter Tage	Durchlaufzeit ohne Konservierungsmittel			Durchlaufzeit mit 0,1 Proz. Raschit		
	Pektin A 1,0 Proz. sec	Pektin C <sub>1</sub> 1,0 Proz. sec	Pektin C <sub>2</sub> 0,5 Proz. sec	Pektin A 1,0 Proz. sec	Pektin C <sub>1</sub> 1,0 Proz. sec	Pektin C <sub>2</sub> 0,5 Proz. sec
1	47,6	143,8	27,4	49,4	141,0	28,2
2	48,2	146,6	27,4	50,4	139,0	27,8
3	47,8	141,8	27,2	49,8	138,0	27,6
5	47,2	138,4	27,2	49,6	138,2	27,4
6	47,2	134,2	26,6	49,4	137,8	27,4
12	45,8	124,6	26,4	49,0	136,4	27,4
15	44,8	117,0	26,2	49,0	135,4	27,2
20	43,8	112,2	25,6	48,6	135,6	26,6
25	43,2	106,2	25,2	48,4	134,6	26,2
30	43,0	100,4	24,2	48,4	133,4	26,2

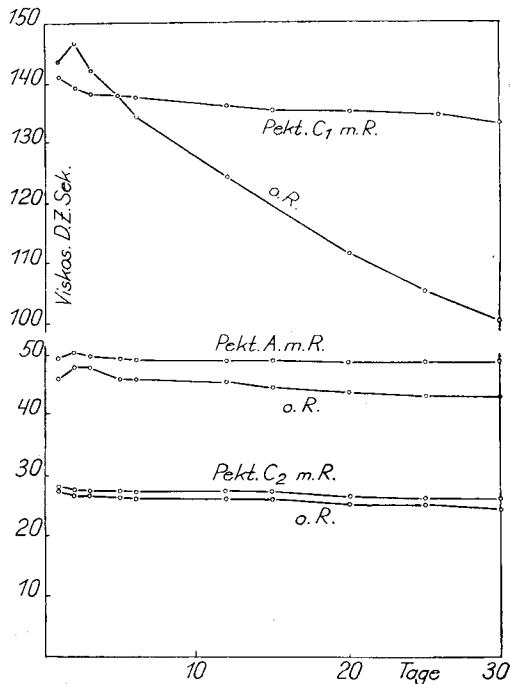


Fig. 1

kulturen, die in der Folge eine rasche Konzentrationsabnahme an hochwertiger und hochviskoser Substanz verursachten. Als weitere Folge kam hinzu eine zunehmende Trübung, die zuletzt keine zuverlässigen Viskositätsmessungen

mehr zuließ. Indessen ergab sich auch bei den geschützten Systemen mit zunehmendem Alter eine Abnahme der Viskosität, jedoch in geringem Umfang, der von der Bildung eines Bodenkörpers begleitet war. Dies läßt nicht notwendig auf einen chemischen Abbau schließen, vielmehr treten bei hydrophilen Kolloiden erfahrungsgemäß Flockungserscheinungen auf, wenn sich die Wirkung als Schutzkolloid verringert.

Pektin C<sub>1</sub> erwies sich auf Grund der Viskosität als sehr hochwertiges Präparat, das jedenfalls unter besonders schonender Behandlung des Ausgangsmaterials gewonnen worden war.

b) Alterung dialysierter Pektinlösungen. Zwei- bzw. einprozentige Lösungen der Pektinpräparate wurden in einem rotierenden Dialysator während drei Tagen der Dialyse unterworfen, wobei starke Verdünnung eintrat. Anfänglich wurde 0,1 Proz. Raschit der Lösung zugesetzt, nach beendeter Dialyse ist das Konservierungsmittel in der Hauptmenge verschwunden. Die Viskositätsänderung wurde während 30 Tagen verfolgt. Die Präparate zeigten folgende Daten.

Die Viskositätsabnahme bei der Alterung dieser Sole war geringer im Vergleich zu den undialysierten und ungeschützten Lösungen der vorhergehenden Versuche. Dies dürfte auf den verminderten Gehalt an Säure, die zersetzend auf diese empfindliche Substanz wirkt, und auf die die Entwicklung von Keimen hemmende

Tabelle III.

	A	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Gehalt der Lösung an Trockensubstanz anfangs . . . . .	2,0 Proz.	1,0 Proz.	2,0 Proz.
Trockensubstanz nach der Dialyse . . . . .	0,64 Proz.	0,34 Proz.	0,31 Proz.
Aschegehalt der Trockensubstanz . . . . .	2,20 Proz.	0,84 Proz.	2,53 Proz.
Säuregehalt (Verbrauch an n/10 NaOH) je 1 g . . . . .	0,94 ccm	7,65 ccm	6,80 ccm
Viskosität der dialysierten Lösung anfangs . . . . .	48,8 sec	46,2 sec	26,4 sec
Viskosität nach 30 Tagen . . . . .	45,0 sec	43,6 sec	23,0 sec

Wirkung der noch in Lösung vorhandenen Spuren des Konservierungsmittels zurückzuführen sein.

Auffallend war, daß alle Systeme trotz des bei der Dialyse erlittenen erheblichen Verlustes an Trockensubstanz gegenüber den entsprechen-

den nicht dialysierten Lösungen eine nur geringe Verminderung ihrer Viskosität aufwiesen. Bei der Dialyse wurden offenkundig außer Elektrolyten hauptsächlich Abbauprodukte von geringer Eigenviskosität entfernt.

Tabelle IV.

Einfluß der Wärmebehandlung auf nicht dialysiertes Pektin A und C<sub>1</sub> in je 1proz. Lösung.

Präparat	Zeit Stdn.	Durchlaufzeit im Ostwald-Viskosimeter bei:						
		40° sec	50° sec	60° sec	70° sec	80° sec	90° sec	98° sec
Pektin A	0	49,4	49,4	49,4	49,6	49,6	49,2	49,6
	1	49,8	49,2	49,2	47,8	44,2	38,0	32,8
	2	50,4	49,4	48,4	46,2	40,4	32,4	27,2
	4	50,6	49,2	47,4	44,0	36,2	26,4	22,2
	6	50,4	49,2	46,0	42,2	32,8	23,4	19,2
	8	—	49,0	44,8	39,8	29,8	21,0	17,2
Pektin C <sub>1</sub>	0	144,8	145,6	143,2	145,4	144,8	142,4	142,4
	1	145,6	143,6	142,2	138,2	127,6	123,2	123,2
	2	146,0	142,8	137,4	132,0	106,8	76,4	76,4
	4	147,2	141,8	135,6	122,2	85,6	55,4	55,4
	6	147,4	140,6	131,6	115,2	72,8	38,2	38,2
	8	148,8	139,6	127,6	109,8	64,2	29,0	29,0

### 5. Wärmeeinwirkung auf Pektinlösungen.

Hydrophile Kolloide zeigen vielfach große Empfindlichkeit gegen Wärmebehandlung, wobei es sich teils um eine Desaggregation der Teilchen teils auch um chemischen Abbau handelt. Der Wärmeeinfluß in Abhängigkeit von der Zeit wurde für die drei obigen Pektinpräparate in dialysiertem und nicht dialysiertem Zustand an Hand ihrer Viskositätsänderung verfolgt. Die Dauer der Wärmebehandlung betrug anfänglich 8 Stunden, später bei den dialysierten Lösungen 4 Stunden. Als Beispiele seien nur die Zahlenreihen für nicht dialysiertes A- und C<sub>1</sub>-Pektin wiedergegeben (siehe Tabelle IV und Fig. 2).

Pektin ist nach obigen Versuchen gegen Wärmeeinfluß, insbesondere wenn derselbe von längerer Dauer ist, ungemein empfindlich. Es wird, wie durch nachherige Neutralisation der der Wärmeeinwirkung unterworfenen Lösungen festgestellt wurde, zu Verbindungen saurer Natur abgebaut. Bei 40, 50 und 60° C machte sich bei Pektin A, ob dialysiert oder nicht, kein oder jedenfalls nur in sehr geringem Umfang ein Abbau bemerkbar. Teilweise zeigten die Lösungen sogar unter dem Einfluß dieser Temperaturen eine leichte Zunahme der Viskosität. Bei höheren Temperaturen als 60° C, stärker noch von 70° C an, nahm die Unbeständigkeit rasch zu, wobei sich wiederum die dialysierten Lösungen von den nichtdialysierten nur wenig

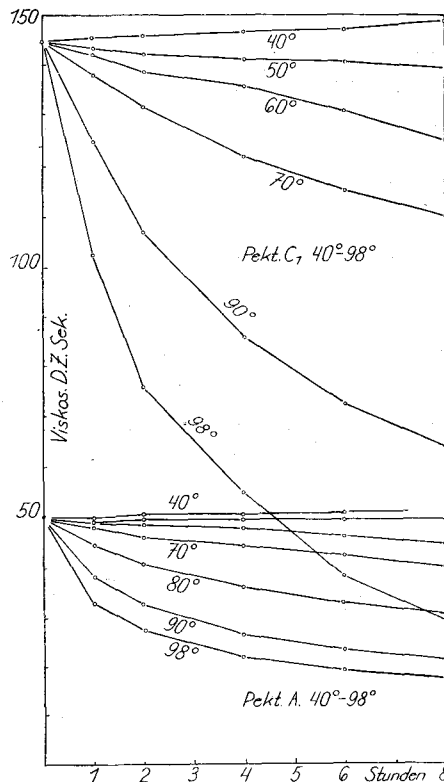


Fig. 2

unterschieden. Ein gleiches Bild bot das Verhalten von Pektin C<sub>1</sub>, das sich als besonders

empfindlich erwies und bei höherer Temperatur einem außerordentlich starken Abfall der Viskosität unterlag. Man kann annehmen, daß die Änderungen, welche die Lösungen bei der Wärmebehandlung bis zu etwa 60° erleiden, als eine verstärkte und rascher verlaufende Alterung anzusprechen sind. Bei höherer Temperatur überwiegt sicher der chemische Abbau. Die Vermutung, daß eine anfänglich vorhandene Säurekonzentration letzteren begünstigt und dieser somit durch Entfernung der Säuren durch Dia-

lyse gehemmt werden könnte, hat sich nicht bestätigt. Bei höheren Temperaturen tritt zweifellos der Einfluß von Säuren gegenüber dem der Wärmewirkung selbst zurück.

#### 6. Einfluß von Elektrolyten.

Die Einwirkung von Elektrolyten auf hydrophile Kolloide ist schon vielfach untersucht worden, aus diesem Grunde wurden nur einige orientierende Versuche hauptsächlich mit Basen und Säuren ausgeführt.

Tabelle V. Einfluß von Natriumchlorid und Kalziumchlorid auf Pektinlösungen.

Präparat	2 Proz. Lösung ccm	Zusatz		Durchlaufzeit sec	Zusatz		Durchlaufzeit sec
		ccm			ccm		
Pektin A	25	25	H <sub>2</sub> O	50,4	25	H <sub>2</sub> O	50,4
	25	25	n/10 NaCl	50,2	25	n/10 CaCl <sub>2</sub>	50,4
	25	25	n/2 NaCl	50,4	25	n/2 CaCl <sub>2</sub>	50,4
	25	25	n NaCl	50,2	25	n CaCl <sub>2</sub>	50,4
Pektin C <sub>1</sub>	25	25	H <sub>2</sub> O	140,6	25	H <sub>2</sub> O	140,6
	25	25	n/10 NaCl	139,2	25	n/10 CaCl <sub>2</sub>	140,6
	25	25	n/2 NaCl	140,2	25	n/2 CaCl <sub>2</sub>	140,6
	25	25	n NaCl	139,2	25	n CaCl <sub>2</sub>	140,6

a) Neutralsalze. Zusätze von Natriumchlorid und Kalziumchlorid zu den Pektinlösungen, auch in erheblich höherer Konzentration als in Tabelle V angegeben, brachten keinerlei Wirkung hervor. Kupfer- und Bleisalze verursachten dagegen gallertartige Niederschläge.

Ein ganz verschiedenes Bild zeigten Pektinlösungen, die vor Zugabe der Salze mit Natriumhydroxyd versetzt worden waren. Hier erzeugten Erdalkalisalze, ebenso die meisten zwei- und dreiwertigen Metallsalze, in gleicher Weise Säuren, gelartige Niederschläge. Die Erklärung für dieses Verhalten ist, daß Natriumhydroxyd, auch in sehr geringer Konzentration, wesentliche Veränderungen im Bau des Pektinmoleküls bewirkt, indem es die vorhandenen methoxylierten Gruppen verseift und nun Salze der Pektinsäure bzw. diese selbst auf Zusatz geeigneter Salze und Säuren ausfallen.

b) Alkalien. Sehr viel tiefergreifend ist der Einfluß von verdünnten Alkalien und Ammoniak. Der erste Zusatz des Alkali wurde so bemessen, daß zunächst Neutralisation der sauren Pektinlösungen erfolgte; die Lösungen wurden vorher soweit verdünnt, daß sie nach Zusatz des Alkalis jeweils 1 Proz. Pektin enthielten.

Die Versuche lassen die große Empfindlichkeit des Pektins gegen Alkali erkennen; der schon erwähnte Abbau der Methoxygruppen er-

Tabelle VI. Einfluß von Natriumhydroxyd auf Pektinlösungen.

Präparat	Zusatz 10n NaOH ccm	Durchlaufzeit nach		
		15 Min. sec	30 Min. sec	60 Min. sec
Pektin A 1 Proz.	1,8	49,2	48,6	48,6
	(neutral)			
	2,8	43,0	41,2	40,2
	5,8	28,2	27,6	26,2
	9,8	25,0	24,0	24,0
Pektin C <sub>1</sub> 1 Proz.	13,8	20,4	19,2	18,8
	0	141,4	—	—
	4,5	125,2	125,0	124,2
	(neutral)			
	5,5	109,4	102,8	94,4
	8,5	68,6	68,0	66,0
	12,5	43,8	43,4	43,4
	16,5	38,0	37,2	37,0

folgt sehr rasch, die Viskosität zeigt dementsprechend einen starken Abfall.

Der starke Einfluß des Alkalis auf Pektin geht besonders aus den Kurven der Fig. 4 hervor. Bei diesen Versuchen unterscheidet sich der Alkaligehalt jeweils nur um 0,1 ccm n/10 NaOH je 100 ccm Lösung:

Versuche:

- 1: 1% Pekt. A + 3,5 ccm n/10 NaOH: schwach sauer
- 2: 1% Pekt. A + 3,6 ccm n/10 NaOH: neutral
- 3: 1% Pekt. A + 3,7 ccm n/10 NaOH: schwach alk.
- 4: 1% Pekt. A + 3,8 ccm n/10 NaOH: schwach alk.

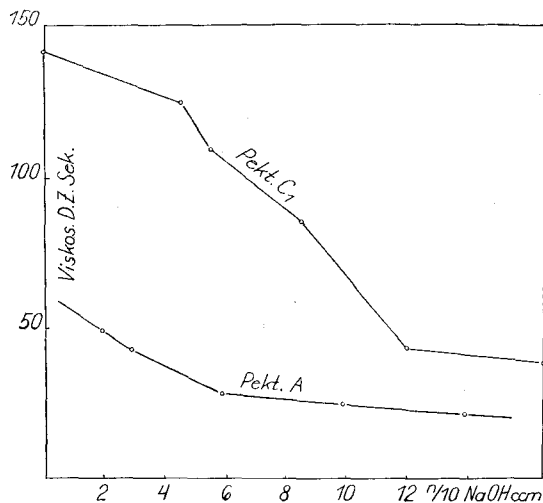


Fig. 3

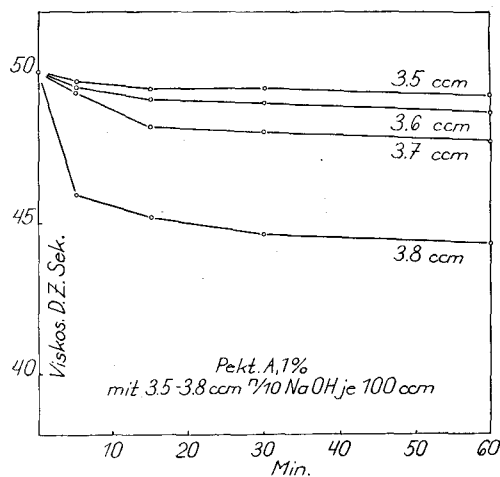


Fig. 4

Tabelle VII und Fig. 5 zeigen das Verhalten von Pektinlösungen mit Ammoniakzusatz.

Tabelle VII.  
Einfluß von Ammoniak auf Pektinlösungen.

Zusatz NH <sub>3</sub> 5 Proz. ccm	Durchlaufzeit nach 15 Minuten:		
	Pektin A 1 Proz. sec	Pektin C <sub>1</sub> 1 Proz. sec	Pektin C <sub>2</sub> 0,5 Proz. sec
0	48,4	143,4	27,4
1	37,2	98,2	24,2
2	32,4	80,8	23,0
6	28,6	60,6	20,0
10	25,0	52,6	20,0

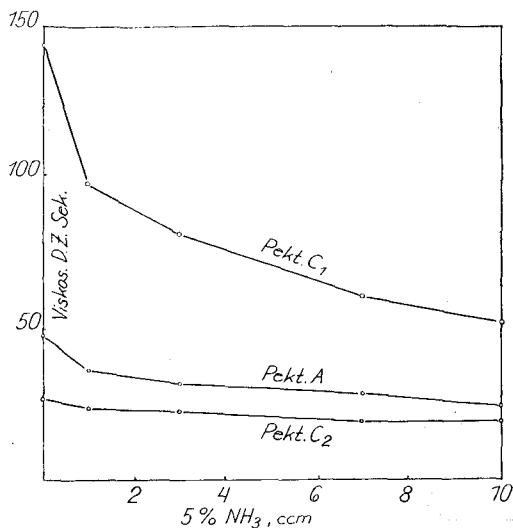


Fig. 5

c) Säuren. Der Zusatz von Säuren ruft meist einen Rückgang der Viskosität hervor, der bei steigender Säuremenge zunimmt. Die Abnahme der Viskosität erreicht nie den Umfang, welcher durch entsprechende Mengen Alkali hervorgerufen wird. Offenkundig handelt es sich nur um eine Änderung physikalischer Eigenschaften der Kolloidlösungen.

### 7. Herstellung kolloider Metalle mit Pektin als Schutzkolloid.

a) Kupfer. Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen läßt sich durch Reduktion von Kupfersalzen ein sehr feinteiliges, klar rotes Kupfersol herstellen. Immer ist dabei die Anwesenheit von Schutzkolloiden erforderlich; die Beständigkeit, Teilchengröße und Reduktionsgeschwindigkeit ist weitgehend von der Natur des Schutzkolloids abhängig. Das Verhalten einzelner Schutzkolloide bei Herstellung kolloiden

Kupfers kann als Maßstab für den Wert der betreffenden Kolloide dienen.

Für die folgenden Versuche wurde ammoniakalische Kupferlösung und als Reduktionsmittel Hydrazinhydrat in starker Verdünnung benützt. Zu einer abgemessenen Menge von 1proz. Kupfersulfatlösung wurde ein bestimmtes Quantum 5proz. Ammoniak, weiterhin Pektinlösung zugefügt und mit Wasser soweit verdünnt, daß sich nach Zusatz des Hydrazins jeweils ein konstantes Volumen der Flüssigkeit ergab. Nach Zusatz des Hydrazins entfärbt sich die blaue Lösung, sie wurde bis zur beendeten Reduktion auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nachstehend ist als Beispiel eine Versuchsreihe angeführt.

Tabelle VIII. Kolloides Kupfer mit Pektinlösung.

Nr.	CuSO <sub>4</sub> 1 Proz. ccm	NH <sub>3</sub> 5 Proz. ccm	Pektin 0,5 Proz. ccm	H <sub>2</sub> O ccm	Hydr. 1:300 ccm	Redukt.- Zeit Min.	Verhalten der Farbe
I. 1.	1	1	2	35	1	40	gelb, trüb
2.	1	1	2	34	2	12	dunkelrot, trüb
3.	1	1	2	33	3	110	dunkelrot, klar
4.	1	1	2	32	4	8	dunkelrot, klar
5.	1	1	2	31	5	8	dunkelrot, klar
II. 6.	1	1	1	36	1	25	dunkelgrün, trüb
7.	1	1	1	35	2	10	dunkelrot, trüb
8.	1	1	1	34	3	10	dunkelrot, klar
9.	1	1	1	33	4	9	dunkelrot, klar
10.	1	1	1	32	5	8	dunkelrot, klar
III. 11.	1	1	1	35	2	45	gelbgrün, trüb
12.	1	1	1	34	3	40	gelbgrün, stark getrübt
13.	1	1	1	33	4	20	gelbgrün, klar
14.	1	1	1	32	5	10	grün, dann hochrot klar
15.	1	1	1	31	6	10	grün, dann hochrot klar

Pektin erweist sich als sehr brauchbares Schutzkolloid für schwierig darstellbare Metallsole. Größere Mengen Schutzkolloid erhöhen die Reduktionsdauer; ein Überschuß von Hydrazinhydrat beschleunigt die Reaktion, führt jedoch zu trüben, also weniger feinteiligen Solen. Starke Verdünnung des Reduktionsmittels ergibt besonders klare, hochrote Kupfersole. Die Reaktion durchläuft hier deutlich erkennbar mehrere Stufen. Die Pektine C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> zeitigten ähnliche Ergebnisse, die Wirksamkeit als Schutzkolloid ist hier geringer als bei Pektin A.

Von besonderer Bedeutung ist der Einfluß der Abbauprodukte des Pektins auf die Schutzwirkung des letzteren, da die technisch gewonnenen Produkte auf Grund des Herstellungsverfahrens niemals frei von solchen sind. Durch Erhitzen von Lösungen von A-Pektin auf dem siedenden Wasserbad wurden verschiedene Grade des Abbaus erzeugt und diese Lösungen zur Herstellung von Kupfersolen benutzt; als Maßstab des Abbaus ist die Auslaufszeit im Ostwald-Viskosimeter angegeben.

Tabelle IX. Kolloides Kupfer mit abgebautem Pektin.

Pektin (Vorbehand- lung)	Nr.	CuSO <sub>4</sub> 1 Proz. ccm	NH <sub>3</sub> 5 Proz. ccm	Pekt. 0,5% ccm	H <sub>2</sub> O ccm	Hydr. 1:3000 ccm	Red.- Zeit Min.	Verhalten und Farbe
1 Stunde erwärmt D.-Z.: 20''	1	1	1	1	32	5	17	nach 15' dunkelgrün, 17' rot trüb
	2	1	1	1	31	6	11	„ 11' grün, dann sofort hochrot klar
	3	1	1	1	30	7	12	„ 12' hochrot klar
2 Stunden erwärmt D.-Z.: 18''	4	1	1	1	32	5	12	„ 9' bläulichgrün, 12' rot trüb
	5	1	1	1	31	6	9	„ 8' grün, 9' hochrot klar
	6	1	1	1	30	7	8	„ 8' hochrot klar
4 Stunden erwärmt D.-Z.: 15,8''	7	1	1	1	32	5	11	„ 9' rötlich, 11' rot trüb
	8	1	1	1	31	6	9	„ 7' rötlich, 9' hochrot klar
	9	1	1	1	30	7	7	„ 7' rötlich, dann schnell hochrot klar

Die Versuche ergaben, daß selbst weitgehend abgebautes Pektin noch stabile klare rote Kupfersole lieferte, wobei die Reduktionszeiten teilweise wesentlich herabgesetzt wurden.

b) Silbersole. Um ein möglichst vollständiges Bild von den Eigenschaften eines Schutzkolloids zu erhalten, ist es vor allem auch

notwendig, über die zeitliche Beständigkeit der geschützten Sole Aufschluß zu gewinnen. An Stelle des leicht oxydierbaren Kupfers wurden für diesen Zweck noch geschützte Silbersole hergestellt.

Man bediente sich dabei des folgenden Verfahrens. Zu einem abgemessenen Quantum einer



0,1proz. Silbernitratlösung wurden wechselnde Mengen einer 1proz. Pektinlösung (A) zugesetzt, mit Wasser verdünnt und eine zur Reduktion ausreichende Menge von Hydrazinhydrat 1:1000 zugefügt; die Reduktion vollzieht sich in der Kälte. Die Sole wurden sofort der Dialyse unterworfen.

Bei längerer Aufbewahrung erwiesen sich die so gewonnenen Silberlösungen zum Teil als recht unbeständig, schon bei der Dialyse trat starke Aufhellung der Lösung unter Bildung von Niederschlägen ein. Es ist notwendig, in stark verdünnten Lösungen zu arbeiten. Ein Reaktionsgemisch

Silbernitrat 1:1000	20 ccm
A-Pektin 1:100	40 ccm
Wasser	130 ccm
Hydrazinhydrat 1:1000	10 ccm

führte zu Silberlösungen, die in der Durchsicht dunkelbraune, in der Aufsicht grüne Farbe zeigten und während einer Beobachtungszeit von 3 Monaten unverändert blieben. Derartige Sole lassen sich im Vakuum bei Zimmertemperatur leicht bis auf  $\frac{1}{20}$  ihres Volumens einengen, ohne daß ihre Beständigkeit verloren geht. Der Zusatz eines Konservierungsmittels ist hier überflüssig, da das kolloide Silber bekanntlich stark bakterizide Wirkung besitzt.

Zusammenfassung.

1. Verschiedene Präparate von Apfel- und Citrus-Pektin wurden auf ihre Eignung als

Schutzkolloide untersucht. Die käuflichen Pektinpräparate zeigten saure Reaktion und negative Ladung.

2. Durch Alterung erlitten Pektinlösungen nur geringe Änderung der Viskosität, wenn sie durch Konservierungsmittel gegen bakterielle Einflüsse geschützt waren.

3. Längere Einwirkung von Wärme hatte bei mittleren Temperaturen geringen Einfluß, oberhalb von ca. 60° setzte jedoch ein schneller Rückgang der Viskosität ein, der auf chemischem Abbau beruht.

4. Gegenüber den meisten Neutralsalzen verhielten sich Pektinlösungen völlig indifferent, einige Schwermetallsalze erzeugten gallertartige Niederschläge.

Alkalien riefen einen starken Abfall der Viskosität hervor, der auf chemische Veränderung zurückzuführen ist. Säuren bewirkten nur einen mäßigen Rückgang der Viskosität.

5. Mit Pektin als Schutzkolloid ließen sich klare, hochrote Kupfersole von hohem Dispersitätsgrad erzeugen. Durch längere Wärmebehandlung erlitten die Pektinpräparate keine Einbuße ihrer schützenden Wirkung; ein gewisser Grad des Abbaus scheint sich sogar günstig auszuwirken.

Mit Apfelpektin bei genügender Verdünnung des Reaktionsgemischs hergestellte Silbersole waren mehrere Monate lang beständig.

## Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen. I.<sup>1)</sup>

Das Gummiarabikum-Sol.

Von Wolfgang Pauli und Lussi Palmrich.

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

(Eingegangen am 20. Februar 1937.)

In einer früheren Untersuchung hatten Pauli und E. Ripper<sup>2)</sup> das elektrochemische Verhalten von hochgereinigten azidoiden Gummiarabikum- und Gummi-Traganth-Solen näher geprüft und einige bemerkenswerte Eigentüm-

<sup>1)</sup> Die Versuche der drei ersten Mitteilungen liegen nun drei Jahre zurück und bildeten den Gegenstand einer Doktorarbeit (L. P.). Nachträglich erschienene Arbeiten, die zum Teil einschlägige Beobachtungen bringen, wurden in der Darstellung tunlichst berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Wo. Pauli und E. Ripper, Kolloid-Z. 62, 162 (1933).

lichkeiten derselben festgestellt. Unter anderem fand sich eine erhebliche Differenz der gemessenen Leitfähigkeit und der aus der potentiometrischen H<sup>+</sup>-Aktivität abgeleiteten, die im Sinne eines beträchtlichen Zurückbleibens des gefundenen  $\kappa$  gegenüber dem aus  $a_{\text{H}}$  berechneten gelegen war. Ferner wurde hier zum ersten Male an einem azidoiden Sol eine charakteristische starke Krümmung der  $\kappa$ ,  $t$ -Kurven bei steigender Temperatur mit Maximumbildung zwischen 60—80°C gefunden, die auf Abkühlung reversibel waren und bei Neutralisation des Sols einer streng linearen