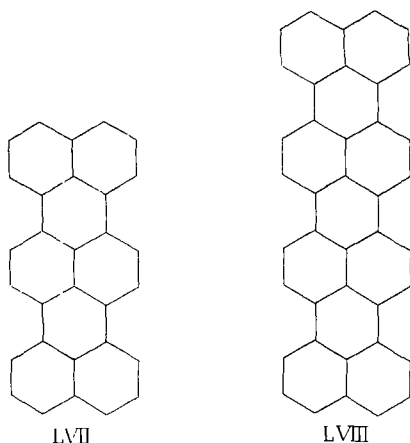


meln besonders deutlich gemacht wird. Diese Verwandtschaft nimmt mit größer werdender Ausdehnung des Pyreno-pyren-Systems zu.



Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung von Zuckern und verwandten Stoffen an Glasfaserpapier

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME und Dipl.-Ing. G. HAHN

Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle der T.H. Darmstadt

Reduzierende Zucker, Uronsäuren und ähnliche Verbindungen können einfach und schnell auf dem zur Chromatographie verwendeten Glasfaserpapier mit Dichromat (Naßverbrennung) quantitativ titrimetrisch bestimmt werden.

Zur Systematik

Für die Untersuchung der Kohlehydrate in pflanzlichen Rohstoffen vermag die Papierchromatographie vorzügliche Dienste zu leisten. Die jedoch damit verbundenen mannigfaltigen Schwierigkeiten führten schließlich zu einer Vielzahl von Methoden, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen:

„In situ“-Methoden, d. h. Auswertung der Chromatogramstreifen selbst und

Entfernung der getrennten Komponenten vom Trägermaterial mit nachfolgender Bestimmung in Lösung.

Die ersteren Methoden arbeiten im allgemeinen rascher und einfacher; zudem entfällt bei ihnen der schwierige Schritt der quantitativen Elution, was sie z. B. für Betriebsanalysen geeigneter erscheinen läßt. Auch im Institut für Cellulosechemie der T.H. Darmstadt wurde aus grundsätzlichen Erwägungen die erstgenannte Methode vorgezogen^{1,2)}. Diese Verfahren erfordern jedoch infolge der Anschaffung und Unterhaltung teurer Auswertegeräte, ebenso wie die kolorimetrischen Verfahren der zweiten Gruppe, einen gewissen finanziellen Aufwand.

Die Entwicklung der Glasfaserchromatographie durch Jayme und Knolle³⁾ eröffnete nun den Weg zur Ausarbeitung einer Methode, die bei rascher und einfacher Ausführbarkeit zusätzlich zur normalen chromatographischen Ausrüstung nur solche Geräte benötigt, die in einem chemischen Laboratorium ohnehin vorhanden sind.

Das zu beschreibende Verfahren beruht auf der Titration der an Glasfaserpapier chromatographisch getrenn-

Die Pyreno-pyrene stehen auch den sog. „Rylenen“ nahe. Die Reihe der Rylen entsteht durch peri-Verknüpfung von Naphthalin-Molekülen. Das erste seit langem bekannte Glied ist das Perylen. Die nächsthöheren Glieder sind erst kürzlich nach vielen vergeblichen Versuchen synthetisiert worden: das Terrylen (LVII)⁵³⁾ und das Quater-rylen (LVIII)^{53, 54)}.

Wie ersichtlich leitet sich das Pyreno-pyren LV in der gleichen Weise vom Terrylen (LVII) ab wie 1.12-Benzoperylen vom Perylen. In beiden Fällen beobachtet man beim Übergang vom Rylen zum Benzorylen eine hypsochrome Verschiebung der UV-Absorptionsbanden.

Die vorliegende Arbeit entstand aus zahlreichen Diskussionen mit Dr. E. Clar, Universität Glasgow, dem ich auch für viele wertvolle Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts zu danken habe.

Eingegangen am 9. November 1959 [A 31]

⁵³⁾ E. Clar, W. Kelly u. R. M. Laird, *Mh. Chem.* 87, 391 [1956]; E. Buchta, H. Vates u. H. Knopp, *Chem. Ber.* 91, 228 [1958].

⁵⁴⁾ E. Clar u. J. C. Speakman, *J. chem. Soc. [London]* 1958, 2492.

ten Komponenten mit geeigneten Reagenzien auf dem Glasfaserpapier selbst, d. h. ohne vorausgegangene Elution. Es wurde ursprünglich zur Bestimmung der Uronsäuren in Hydrolysaten deutscher Hölzer ausgearbeitet⁴⁾ und läßt sich sinngemäß auf Zucker und verwandte Substanzen übertragen.

Ähnlich dem Verfahren bei der Chromatographie an Cellulosepapier wird hier das Substanzgemisch an nach den Angaben von Jayme und Knolle vorbereiteten Glasfaserpapierstreifen durch ein geeignetes Fließmittel getrennt. Durch Farbentwicklung eines Vergleichschromatogramms werden die Flecken der zu bestimmenden Komponenten lokalisiert und diese, zusammen mit einem „leeren“ Stück Glasfaserpapier, aus dem Chromatogramm herausgetrennt.

Titration der gesuchten Komponente

Die so erhaltenen Glasfaserpapierstücke, welche die gesuchte Substanz enthalten, können nun grundsätzlich jeder zur Erfassung der betreffenden Substanz geeigneten Bestimmungsmethode direkt unterworfen werden; für Zucker etwa der ceriometrischen Titration^{5,6)}, der Perjodat-Oxydation⁷⁻⁹⁾, oder der Bestimmung mit Somogyis Re-

¹⁾ G. Jayme u. K. H. Tiedtke, *Das Papier* 10, 190 [1956].

²⁾ G. Jayme, H. Knolle, H. Ch. Krehbiel u. U. Ziemer, *EUCEPA-Symposium Darmstadt* 1958.

³⁾ G. Jayme u. H. Knolle, *Angew. Chem.* 68, 243 [1956].

⁴⁾ Auszug aus der Diplomarbeit G. Hahn im Institut für Cellulosechemie an der T.H. Darmstadt, unter Leitung von Prof. Dr. G. Jayme. Veröffentlichung der Meßergebnisse in der Zeitschrift „Holzforschung“, im Druck.

⁵⁾ A. Forist u. I. Speck jr., *Analytic. Chem.* 27, 1166 [1955].

⁶⁾ G. F. Smith u. F. R. Duke, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* 13, 558 [1941]; 15, 120 [1943].

⁷⁾ E. L. Hirst, L. Hough u. I. K. N. Jones, *J. chem. Soc. [London]* 1949, 1659.

⁸⁾ R. H. Quick, *Analytic. Chem.* 29, 1439 [1957].

⁹⁾ F. Weygand u. H. Hofmann, *Chem. Ber.* 83, 405 [1950].

agens¹⁰⁾. Letztere wurde von uns mit gutem Erfolg für Parallelbestimmungen herangezogen. Am sichersten erscheint jedoch die Methode der NaVerbrennung mit Dichromat, die bei der Analyse der β , γ -Cellulose, des Holzgummis und der in der Tauchlauge der Viskoseindustrie gelösten Celluloseanteile weit verbreitet ist¹¹⁻¹⁴⁾.

Kleinert und Wincor¹⁵⁾ veröffentlichten hierüber eine kritische Untersuchung, die letztlich zur Anwendung dieser Methode anregte. Ant'Wuorinen und Halonen berichteten kürzlich¹⁶⁾ über ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Zuckern an Cellulosepapier mit anschließender Elution und Bestimmung der Komponenten durch Oxydation. Hier erwies sich die Verwendung einer potentiometrischen Endpunktsanzeige bei der Rücktitration des überschüssigen Oxydationsmittels offenbar als unerlässlich.

Nach der deutschen Standardmethode zur Holzgummizahlbestimmung¹⁴⁾, die für das von uns gewählte Verfahren abgewandelt wurde, wird der Dichromat-Überschuß nach Kaliumjodid-Zusatz mit Thiosulfat gegen Stärke zurücktitriert. Bei peinlich genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften gibt dieses Verfahren ohne apparativen Aufwand sehr gut reproduzierbare Werte; die Abweichungen der Parallelbestimmungen sind kleiner als $\pm 5\%$.

Prüfung des Verfahrens

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse mehrerer Test-Titrationen. Alle Bestimmungen wurden mit der an Glucose geeigneten Oxydationslösung vorgenommen.

Substanz		aufgetragen μg				wiedergefunden μg				Mittel	Fehler
		1	Δ	2	Δ	3	Δ	4	Δ		
Glucuronsäure ..	480	470	-10	505	+25	475	-5	490	+10	485	$\pm 5\%$
	650	640	-10	655	+5	670	+20	650	-	654	$\pm 3\%$
Galakturonsäure	360	345	-15	370	+10	370	+10	350	-10	359	$\pm 5\%$
	350	345	-5	360	+10	365	+15	350	-	355	$\pm 5\%$
Glucose	400	410	+10	405	+5	390	-10	415	+15	405	$\pm 4\%$
	1100	1060	-40	1135	+35	1110	+10	1070	-30	1095	$\pm 4\%$
Mannose	510	495	-15	520	+10	515	+5	525	+15	515	$\pm 3\%$
	370	350	-20	365	-5	380	+10	365	-5	365	$\pm 6\%$
Xylose	830	810	-20	805	-25	840	+10	830	-	821	$\pm 3\%$
	320	340	+20	315	-5	325	+5	320	-	325	$\pm 6\%$
Arabinose	700	705	+5	680	-20	670	-30	710	+10	691	$\pm 5\%$
	840	805	-35	865	+25	860	+20	860	+20	850	$\pm 5\%$
Cellobiose	300	290	-10	285	-15	310	+10	295	-5	295	$\pm 5\%$

Tabelle 1. Ergebnisse von Test-Titrationen

Experimenteller Teil

Das Substanzgemisch wurde sinngemäß nach den Angaben von Jayme und Knolle³⁾ chromatographisch getrennt. Glasfaserpapier zur Chromatographie (Schleicher & Schüll) wird in 18 cm breite und etwa 50 cm lange Streifen geteilt und ca. 15 min in Chromschwefelsäure eingelegt; in fließendem Wasser wird bis zur Säurefreiheit gewaschen und mit destilliertem Wasser 2-mal gespült. So gereinigte Blätter sind mechanisch sehr empfindlich und müssen vor organischem Staub sorgfältig geschützt (nicht also z. B. in Papier-tüten) aufbewahrt werden. Das Puffergemisch, womit die Papiere vor Gebrauch imprägniert werden, wird vorteilhaft nach Konzentration und p_H dem untersuchten Substrat

und dem verwendeten Lösungsmittel angepaßt. Für Zucker empfehlen Jayme und Knolle 0,1 molare Lösungen von Phosphorsäure und Dinatriumhydrogenphosphat gemischt zu $p_H = 5,0$. Für Uronsäuren erwies sich ein Phosphat-Puffer vom $p_H = 7,5$ als geeignet¹⁷⁾. Nach dem Imprägnieren werden die Blätter vorsichtig an der Luft getrocknet und anschließend darauf nach Bild Nr. 1 Startpunkte markiert. In bekannter Weise wird mit Mikropipetten (z. B. Blutsenkungs-röhrchen) eine geeignete Menge gleichmäßig auf alle Startpunkte aufgetragen, das Chromatogramm mit einem pas-

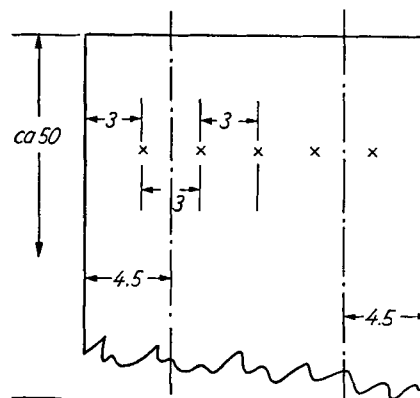


Abb. 1. Markierung der Startpunkte im Abstand von 3 cm voneinander und vom Papierrand. Die beiden 4,5 cm breiten Randstreifen dienen nach der Entwicklung zur Lokalisation der Komponenten

senden Lösungsmittel entwickelt und anschließend gut getrocknet. Für Zucker empfiehlt sich das Lösungsmittel Butanol:Aceton:Wasser (40:50:10); für Uronsäuren die Mischung Butanol:Acetamid:Wasser:Essigsäure (150 g:25 g:25 g:1 g), welche durch geringe Variation des Butanol-Gehaltes den unterschiedlichen Saugeigenschaften verschiedener Glasfaserpapier-Lieferungen angepaßt werden kann. Beim

Trocknen der Chromatogramme ist darauf zu achten, daß durch gute Luftzirkulation die letzten Reste der organischen Lösungsmittelanteile entfernt werden. Vom Chromatogramm werden nun auf einer sehr sauberen Unterlage die beiden äußeren, ca. 4,5 cm breiten Streifen abgetrennt und mit Anilinchlorid darauf die Flecken der Komponenten sichtbar gemacht.

Durch Anlegen der Seitenstreifen an den Mittelteil des Chromatogramms findet man leicht den Ort der interessierenden Komponente. Dort wird, wie in Bild 2 gezeigt, ein Stück Glasfaserpapier mit der Präpariernadel aus dem Chromatogramm getrennt. Ebenso wird ein Stück Glasfaserpapier, worauf sich keine Substanz befindet, das jedoch vom Lösungsmittel durchflossen worden war, zur Bestimmung des Blindwertes dem Chromatogramm entnommen.

Vorteilhafterweise trägt man soviel Ausgangssubstrat auf, daß je Flecken etwa 0,5 mg der zu titrierenden Substanz vorliegen.

Verwendete Lösungen:

a) Saure Dichromat-Lösung; 0,05 n bzw. 0,01 n an Kaliumdichromat (2,45 bzw. 0,49 g/l) und 70 gew.-proz. an Schwefelsäure. Wird diese Lösung nach dem Ansetzen 30 min auf 70 bis 80 °C ge-

¹⁷⁾ Organische Pufferkomponenten stören bei der quantitativen Bestimmung und scheiden daher naturgemäß aus.

¹⁰⁾ A. E. Flood, E. L. Hirst u. I. K. N. Jones, Nature [London] 160, 86 [1947]; vgl. M. I. Somogyi, J. biol. Chemistry 195, 19 [1952].

¹¹⁾ H. Doering, Das Papier 3, 37 [1949].

¹²⁾ H. Jentgen: Laborbuch für die Kunstseide- und Ersatzfaserindustrie, Halle, 1923.

¹³⁾ K. E. Ohlsson, Svensk. Papperstidn. 55, 347 [1952]; vgl. die schwedische Standardmethode CCA 6 z. Best. der Holzgummizahl.

¹⁴⁾ R. Sieber: Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papier-Ind., 2. Aufl., Springer-Verlag 1951, S. 482 ff.

¹⁵⁾ T. N. Kleinert u. W. Wincor, Techn. Assoc. Pulp Paper Ind. (Tappi) 36, 507 [1953].

¹⁶⁾ O. Ant'Wuorinen u. A. Halonen, Paperi ja Puu 39, 481 [1958].

halten, so bleibt der Titer bei Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln 3 Tage konstant. 1 ml entspricht theoretisch 0,338 (0,068) mg Cellulose, 0,375 (0,075) mg Glucose (Hexose) und 0,485 (0,097) mg Uronsäure. Der Umsatz des Oxydationsschrittes ist nicht absolut quantitativ, er entspricht vielmehr einer Ausbeute

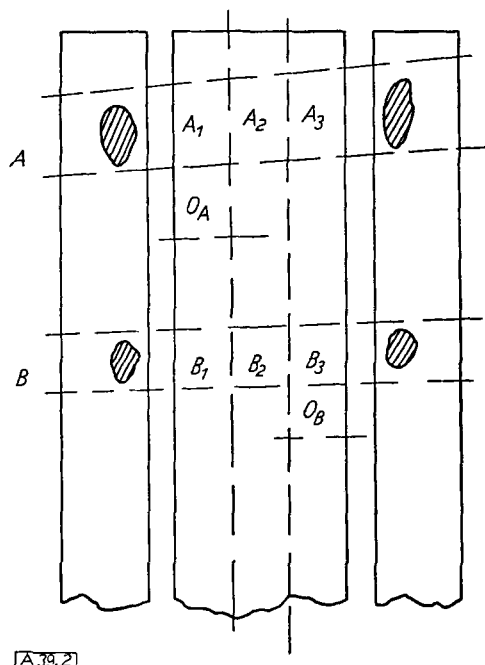


Abb. 2. A_1 , A_2 und A_3 sind die zur Bestimmung der Substanz A herauszutrennenden Glasfaserpapierstücke; O_A das zugehörige, gleichgroße Stück für den Blindwert. Entspr. auch B_1 , B_2 , B_3 und O_B

von 97 bis 98 %. Die Verhältnisse sind aber bei Beachtung der Vorschrift konstant und für Hexosen, Pentosen und Uronsäuren gleich. Wird daher, wie nachstehend beschrieben, die Dichromat-Lösung an Glucose geeicht, stört der unvollständige Umsatz nicht.

b) Kaliumjodid-Lösung, 5,0-proz., jod-frei (prüfen!).

c) Natriumthiosulfat-Lösung, 0,01 n, gegen die Dichromat-Lösung einzustellen. Wird vorteilhaft durch Weiterverdünnen von Titrisol (Merck) hergestellt.

Durchführung der Bestimmung:

In einem kleinen Erlenmeyer-Kolben werden die Glasfaserpapierstückchen mit einer ausreichenden Menge (2- bis 3-facher Überschuß) Dichromat-Lösung aus einer Mikrobürette bedeckt und mit einem Uhrglas verschlossen 60 min im Wasserbad auf 95 °C erhitzt. Gleichzeitig mit den zuckerhaltigen wird auch ein leeres d. h. zuckerfreies Stückchen des gleichen Chromatogramms diesen Bedingungen unterworfen. Die Kolben werden gemeinsam abgekühlt und ihr Inhalt quantitativ mit je 50 ml dest. Wasser in je einen Titrationsbecher übergespült, 5 ml Kaliumjodid-Lösung zugesetzt und der Dichromat-Überschuß nach genau 2 min mit der Thiosulfat-Lösung gegen Stärke zurücktitriert. Jedes Chromatogramm liefert 3 Einzelbestimmungen, die sofort um den Blindwert für das zuckerfreie Glasfaserpapier korrigiert werden.

Die Herstellung von Zuckervorratslösungen zu Eichzwecken hat sich nicht bewährt. Zu jeder Eichung wird eine frische 2-proz. Lösung von Glucose oder Glucuronsäure hergestellt und hiervon 30 bzw. 50 mm³ auf ein Glasfaserpapierstückchen aufgetragen. Dieses wird wie ein Chromatogramm getrocknet und behandelt; aus dem Dichromat-Verbrauch ermittelt man den Titer der Dichromat-Lösung. Verwendet man zur Eichung der Lösungen die gleichen Pipetten wie zum Auftragen der zu untersuchenden Substrate, so können geringfügige Abweichungen der Pipetten vom absoluten Inhalt eliminiert werden, und es reichen hierfür z. B. die wohlfeilen Blutsenkungsrohre aus.

Wird die beschriebene Methode zur Bestimmung der Zuckeranteile in einem Hydrolysat verwendet, so muß vor Rückschlüssen auf die Zusammensetzung des hydrolysierten Naturstoffes die Ausbeute des angewandten Hydrolyseverfahrens bestimmt und in Form von Korrekturfaktoren berücksichtigt werden¹⁸⁾.

Zusammenfassung

Ausgehend von der qualitativen Glasfaserpapierchromatographie von Jayme und Knolle wird ein Verfahren beschrieben, reduzierende Zucker, Uronsäuren und ähnliche Substanzen rasch, einfach und ohne besonderen apparativen Aufwand mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 5\%$ durch Titration mit Dichromat quantitativ zu bestimmen. Dabei wird die im imprägnierten Glasfaserpapier nach der Trennung befindliche Substanz ohne Elution direkt mit dem Glasfaserpapier oxydiert.

Eingegangen am 21. März 1960

[A 39]

¹⁸⁾ Vgl. G. Jayme u. G. Hahn, Holzforschung (im Druck).

Zuschriften

Polymerisations- und Isomerisierungsaktivität von Alkyl-aluminiumhalogeniden

Von Dr. Hj. SINN, Dipl.-Chem. H. WINTER
und Dipl.-Chem. W. von TIRPITZ

Institut für Chemische Technologie der TH München

Die Polymerisations- und Isomerisierungsaktivität von Alkyl-aluminiumhalogeniden ist an die Anwesenheit von protonenaktiven Verbindungen, wie HCl oder Wasser, gebunden.

Am System Cyclohexan-Methylcyclopentan zeigen $AlCl_3$ (um die Wasserfreiheit sicherzustellen mit 2 % $C_2H_5AlCl_2$), $C_2H_5AlCl_2$ und $(C_2H_5)_2AlCl$ keine Friedel-Crafts-Aktivität. Am System Heptan-Isoheptan ergab sich beim Übergang von Aluminiumchlorid zu Äthyl-aluminiumdichlorid zwar ein starkes Absinken der Isomerisierungsaktivität, eine Restaktivität blieb jedoch. (Die Aktivität der Ätherate oder der ätherischen Lösungen ist geringer als die der freien Verbindung.)

Die Polymerisationsaktivität zeigt bei Verwendung von normal gereinigtem, über $LiAlH_4$ destilliertem Styrol ein Aktivitätsmaximum bei $AlCl_3$. Kinetische Untersuchungen am System Styrol- $C_2H_5AlCl_2$ bei -78 °C (Monomeres: Katalysator = 2000–100000), ergaben sehr rasche Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit mit der Zeit und Proportionalität zwischen Katalysatorkonzentration und maximalem Umsatz. Ähnliches fanden wir beim Butadien.

Die Vermutung, es seien auch in Gegenwart von Aluminium-Alkyl-Bindungen Cokatalysatoren anwesend, wurde geprüft: Nach

zusätzlicher Reinigung der Monomeren mit Aluminiumtriäthyl bzw. $KAlCl_4$ (katalytisch nicht aktiv) werden Vinylisobutyläther, Styrol, Butadien, Isopren und Dimethylbutadien durch Alkyl-aluminiumhalogenide allein nicht polymerisiert. Erst Zusatz von Chlorwasserstoff oder Feuchtigkeit gibt heftige Polymerisation. Die Polymerisation tritt auch ein, wenn in die AlR_3 enthaltenden Lösungen HCl eingeleitet wird. Höchst gereinigt wurde nun auch am System Heptan-Isoheptan keine Isomerisierungsaktivität mehr gefunden.

Gleiches gilt für bestimmte Mischkatalysatorsysteme wie $TiCl_4 + AlR_3$ oder $[Co(NO)_2Cl]_2 + AlCl_3$ in bezug auf die vorgenannten Monomeren (nicht jedoch für Äthylen usw.).

Zur Befreiung von protonenaktiven Cokatalysatoren wurden die Monomeren mit Aluminiumtrialkyl gewaschen oder auf eine Mischung von Aluminiumtrialkyl und Kaliumchlorid aufkondensiert, unter Rühren mit einem Magnetrührer einige Zeit dort belassen und im Hochvakuum in das Reaktionsgefäß auf den Katalysator aufkondensiert. Nach dem Auftauen ergaben sich homogene, leicht bewegliche Systeme, die nicht polymerisierten (bzw. Isomerisierungen erlitten).

Die Lösungen wurden gas-chromatographisch analysiert.

Wir danken Prof. Dr. F. Patat herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit.

Eingegangen am 7. Juni 1960 [Z 929]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.