

## 57. F. A. Henglein und G. Schneider: Über die Veresterung von Pektinstoffen.

[Aus d. Institut für Chem. Technik d. Techn. Hochschule, Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 6. Dezember 1935.)

Auf Grund der Untersuchungen von F. Ehrlich und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> sind als Bausteine des großen Pektin-Moleküls die Tetragalakturonsäure, *l*-Arabinose, *d*-Galaktose, Methylalkohol und Essigsäure zu betrachten. Wie das Gesamt-molekül Pektin aussieht, ist noch völlig unbekannt und bis jetzt nicht feststellbar, weil die Pektinstoffe nur stets mehr oder minder abgebaut aus dem Zellgewebe isoliert werden können. Ferner sind sie keine einheitlichen Körper, sondern dieser Name stellt lediglich einen Sammelbegriff für eine ganze Gruppe physikalisch ähnlicher Stoffe dar. Trotzdem kann man 3 Komponenten des Moleküls stets unterscheiden: 1. Als Hauptbestandteil eine aus 4 Mol. der *d*-Galakturonsäure aufgebaute Komplexverbindung, auf die der Säure-Charakter des Pektins und seiner Abbauprodukte zurückzu führen ist. 2. Die Arabin-Komponente, eine unbekannte, aus Arabinose aufgebaute Gruppe, die bis 20% der Pektinstoffe ausmacht und in 70-proz. Alkohol löslich ist. 3. Die Methoxyl-gruppen, deren Menge ein Maß für die Gelierfähigkeit der Pektinstoffe darstellt.

Ehrlich nimmt als Gerüst der Pektinstoffe eine Tetragalakturonsäure an und unterscheidet zwischen 3 Säuren a, b und c, von denen er der a-Säure eine Ringform, der b- und c-Säure eine offene Form zuschreibt (Fig. 1).

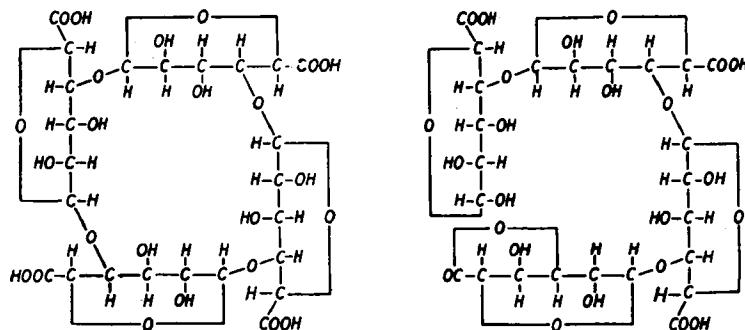


Fig. 1.

Tetragalakturonsäure a.

Tetragalakturonsäure b.

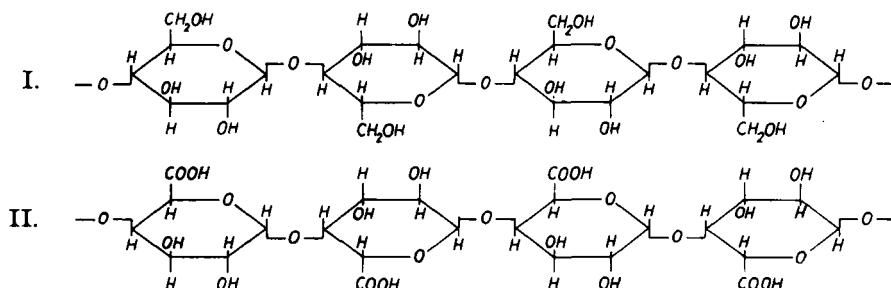
Mark und Meyer<sup>2)</sup> haben jedoch auf Grund röntgenographischer Untersuchungen für Pektin lange, gestreckte Moleküle angenommen, was noch eingehender von L. Corbeau<sup>3)</sup> bewiesen wurde. Betrachtet man die Tetra-

<sup>1)</sup> F. Ehrlich u. Schubert, B. 62, 1974 [1929]; Biochem. Ztschr. 169, 13 [1926]; F. Ehrlich u. v. Sommerfeld, Biochem. Ztschr. 168, 263 [1926]; F. Ehrlich, Ztschr. angew. Chem. 40, 1305 [1927], 44, 463 [1931]; Chem.-Ztg. 85, 661 [1911].

<sup>2)</sup> Mark u. Meyer, „Der Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe“, Leipzig 1930, S. 216.

<sup>3)</sup> van Iterson (L. Corbeau u. W. Burgers), Chem. Weekbl. 1933, 2, C. 1934 I, 312.

galakturonsäure in dieser gestreckten Molekülform, so erkannt man eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit der Cellulose, was noch deutlicher bei der folgenden Schreibweise zum Ausdruck kommt (Fig. 2).



Abgesehen von der Vertauschung einer H-OH-Gruppe in der Platzstellung ist lediglich je Einheit die endständige  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe durch die  $\text{COOH}$ -Gruppe ersetzt (Galakturonsäure-Glucose). Die formale Ähnlichkeit zwischen Cellulose und Pektinsäure ist also unverkennbar, wenn man von der Auffassung der Ring-Säure nach Ehrlich abweicht. Für die Kenntnis der Konstitution der Pektinstoffe ist aber die Frage von grundlegender Bedeutung, ob sich die auf Grund von Röntgen-Aufnahmen konstatierte Analogie in dem Molekülbau der Cellulose und der Pektinsäure in den chemischen Eigenschaften dieser Stoffe wiederspiegelt. Soweit bisher die chemischen Eigenschaften der Pektinstoffe bekannt waren, mußte diese Frage durchaus verneint werden. Denn die Pektinstoffe sind wasserlösliche, quellbare Stoffe, die scheinbar nach der bisherigen Auffassung in keiner Weise mit der gerüstbildenden Cellulose in ihren Eigenschaften verglichen werden können.

Diese allgemein übliche Anschauung ist jedoch deshalb irrig, weil der Vergleich von falschen Voraussetzungen ausgeht. Zunächst darf man überhaupt nicht Pektin mit Cellulose vergleichen, sondern lediglich die Pektinsäure, da nur dieses Produkt durch eine Formel wiedergegeben werden kann. Da jedoch die Pektinsäure Ehrlichs noch etwa 9% Methoxyl-gruppen enthält, so muß diese mit einer methylierten Cellulose, also mit Methyl-cellulose, verglichen werden: Beides sind wasser-lösliche, leicht quellende Stoffe, die durch organische Lösungsmittel, wie Aceton, aus wäßriger Lösung gelartig gefällt werden.

Diese Analogien können durch die Ehrlichschen Arbeiten nicht erklärt werden, weil der gelinde Säure-Abbau Ehrlichs lediglich zur Isolierung und Identifizierung von Spaltprodukten führte. Ein Bild von dem Gesamtbau der Pektinstoffe konnte er nicht geben. Wertvolle Ergebnisse zeitigten in dieser Richtung die oben erwähnten Röntgen-Untersuchungen von Corbeau und Mark mit Meyer; einen weiteren Weg sehen wir in der systematischen Erforschung der bisher nur wenig bekannten chemischen Eigenschaften der Pektinstoffe.

### Die Veresterung der Pektinstoffe.

In der Literatur ist nur eine Arbeit bekannt, die sich ausführlich mit einer Veresterung der Pektinstoffe befaßt hat: Binston und Nanji<sup>4)</sup>. Die Forscher verwendeten zur Herstellung der Methylester die sog. Ca- und Ag-Salze der Pektinsäure, die man durch Verseifen von Pektin-Lösungen mit Natronlauge und Ausfällen durch die betr. Salz-Jonen erhält. Es sind dies dieselben Salze, die in der praktischen Pektin-Industrie zur Bestimmung der Pektinsäure, z. B. bei der Ca-Pektat-Methode von Haynes dienen. Die Forscher sind der Auffassung, daß sie definierte Salze der Pektinsäure vor sich haben, und wollen durch die Überführung dieser Salze mittels Jodmethyls in die Methylester wieder ein dem ursprünglichen Pektin analoges Produkt erhalten haben. Sie glauben hiermit den Beweis erbracht zu haben, daß der Übergang von Pektin zu Pektinsäure lediglich auf einer Abspaltung von Methylalkohol beruht.

Dazu ist zu bemerken: Diese gewöhnliche, sog. Pektinsäure, nicht Pektinsäure nach der Ehrlichschen Nomenklatur, sowie die sog. Salze Ca-Pektat und Ag-Pektat, die durch eine mehr oder minder lange Verseifung mit Natronlauge gewonnen werden, sind nach unseren eingehenden Versuchen völlig undefinierbare Spaltprodukte. Der Beweis der amerikanischen Forscher ist also deshalb hinfällig, weil sie von diesen Spaltprodukten niemals mehr zu dem großen, kompliziert gebauten Pektin-Molekül gelangen können. Die Wasser-Iöslichkeit der gewonnenen Produkte beruht auf der Methylierung, das Entstehen einer Gallerte beim Kochen mit Säure und Zucker auf der Verseifung der nämlichen Methylgruppen. Die Arbeit der Amerikaner ist aber deshalb sehr zu begrüßen, weil hier zum ersten Mal eine systematische Untersuchung der Veresterung der COOH-Gruppe der Pektinstoffe erfolgt ist. Vorliegende Arbeit befaßt sich nicht mit der Veresterung der COOH-Gruppe, sondern der der zahlreichen OH-Gruppen, die in Analogie zur Cellulose nach den oben beschriebenen Gedankengängen ebenfalls nitriert, acetyliert und veräthert werden können. Es wurde zuerst die Nitrierung ausführlich untersucht; die übrigen Ester und Äther sind zur Zeit noch Gegenstand weiterer Arbeiten.

### Die Nitrierung von Pektinstoffen.

a) Die Nitrierung von reiner Pektinsäure: Um bei dem komplizierten und nur teilweise bekannten Bau der Pektinstoffe Verwechslungen und Fehlschlüsse zu vermeiden, werden die Untersuchungen zunächst an gut definierten Produkten ausgeführt. Dazu eignet sich allein die Pektinsäure nach Ehrlich, weil sie wenigstens einigermaßen reproduzierbar und definiert ist, soweit man sich auf die Literatur verlassen kann. Als Ausgangsmaterial dienten Obst-Trester, sowie die ausgelaugten Trockenschnitzel der Zucker-Fabriken. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser wurde nach der Ehrlichschen Methode eine klare, konz. Wasser-Lösung von Pektin hergestellt. Diese wurde mit Alkohol gefällt, mit 70-proz. Alkohol vom Araban befreit, schließlich nochmals gelöst, wieder auf dieselbe Art gefällt usw., bis schließlich die gewonnene Pektinsäure nur noch 0.5% Asche enthielt<sup>4)</sup>. Diese Pektinsäure wurde mit Salpetersäure ( $d = 1.510$ — $1.525$ ) 3 Stdn. nitriert.

<sup>4)</sup> Binston u. Nanji, Biochem. Journ. 26, 2090 [1932].

Die Pektinsäure geht dabei in Lösung und fällt beim Eingießen der Nitriermischung in Wasser als voluminöse Flocken aus. Dieses weiße Nitrierungsprodukt ist ein Ester der Pektinsäure mit der Salpetersäure, denn beim Reduzieren mit naszierendem Wasserstoff tritt Verseifung zu den Komponenten ein. Die anfallende „Pektinsäure“ ist demethoxyliert und wasser-unlöslich und gleicht der durch Laugen-Verseifung aus Pektin hergestellten Pektinsäure. Ferner läßt sich der Stickstoffgehalt quantitativ im Lungeschen Nitrometer als NO messen, was nur bei C-O-N-Bindung möglich ist. Berechnet man den Stickstoffgehalt bei Annahme von einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe je Galakturonsäure in Analogie zur Nitro-cellulose, so erhält man N = 5.8%, bei Annahme von 2  $\text{NO}_2$ -Gruppen je Einheit N = 9.8%.

Da die nitrierte Pektinsäure in diesem Falle 9.5% Stickstoff enthielt, haben wir also nahezu eine Dinitro-pektinsäure (Fig. 3). Wie man aus

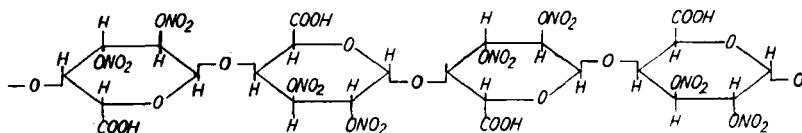


Fig. 3.

dieser Formel ersieht, kann die Pektinsäure je Einheit nur 2  $\text{NO}_2$ -Gruppen (N = 9.8%) aufnehmen, im Gegensatz zur Cellulose, die bei Maximal-nitrierung 3  $\text{NO}_2$ -Gruppen trägt.

Wichtig ist, daß das weiße, voluminöse Ester-Produkt der reinen Pektinsäure in allen seinen Eigenschaften weitgehend der Nitro-cellulose gleicht. Es ist wasser-löslich, löst sich leicht in Aceton, schwer in Amylacetat, Butylacetat usw., zu mehr oder minder farblosen und viscosen Lösungen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels Filme von 3—4 kg/mm Reißfestigkeit ergeben. Selbstverständlich brennt es wie Schießbaumwolle ab. Infolge seiner COOH-Gruppe ist es jedoch zum Unterschied von Nitro-cellulose in starkem Alkali leicht löslich.

Durch die Eigenschaften dieses Pektinsäure-esters ist die vorerst nur röntgenographisch ermittelte Analogie zwischen Cellulose und Pektinsäure chemisch erhärtet, die ja auch beim Vergleich der Methyl-cellulose mit der Pektinsäure in gewissem Sinne zum Ausdruck kommt. In diesem Zusammenhang interessiert besonders die Molekülgröße der nitrierten Pektinsäure, doch soll diese erst in einem späteren Kapitel untersucht werden, nachdem es gelungen ist, das Ester-Produkt der Pektinsäure auch aus Roh-pektin herzustellen.

b) Die Nitrierung von Hydrato-pektin: Als Hydrato-pektin bezeichnet Ehrlich die zu leimartigen Folien eingetrockneten Pektin-Lösungen, die also außer der Pektin-Lösung noch die völlig undefinierte Araban-Komponente enthalten und in der Literatur allgemein als „Pektin“ bezeichnet werden. Auch hier wurde von Obst-Trestern bzw. Rüben-Schnitzeln ausgegangen. Durch die Nitrierung dieses Hydrato-pektins konnte, abgesehen von der Reinheit, das völlig gleiche Ester-Produkt erhalten werden, wie aus reiner Pektinsäure. Die Pektinstoffe gehen also, wie die Pektinsäure bei der Nitrierung in Lösung und fallen beim Eingießen der Nitriersäure in Wasser als weiße,

voluminöse Ester aus. Es ist also möglich, die wasser-löslichen Pektinstoffe, die durch organische Lösungsmittel gefällt werden durch Nitrierung wasser-unlöslich zu machen und andererseits ihnen eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu geben. Aus den Aceton-Lösungen lassen sich film- und faden-artige Produkte, wie bei der Nitro-cellulose herstellen.

Die nitrierten Pektinstoffe werden am besten wohl in Analogie zur Nitro-cellulose mit dem Namen „Nitro-pektin“ bezeichnet, obwohl es sich hier, wie bei der Nitro-cellulose um Ester, nicht um eigentliche Nitrokörper handelt. Selbstverständlich ist das Nitro-pektin kein definiertes, einheitliches Produkt, sondern Nitro-pektin ist wie Nitro-cellulose ein Sammelname für verschiedene, je nach der Nitrierungsart mehr oder minder abgebauten und veresterten Produkte.

**Der Nitrierungs-Verlauf bei Hydrato-pektin:** Bei den ersten Versuchs-Reihen waren die Produkte der Nitrierung so sehr abgebaut, daß sie völlig wasser-löslich waren. Erst als das Verhältnis der Mischsäure zugunsten der Salpetersäure verschoben wurde, gelang es, von 25% Schwefelsäure abwärts, Ester-Produkte zu erhalten. Es zeigt sich also, daß die Schwefelsäure am stärksten abbauend wirkt. Ferner muß die Mischsäure konzentriert gehalten werden, weil wie aus den folgenden Tabellen und Kurven hervorgeht, ein Wasser-Gehalt der Mischsäure bei Pektin noch schädlicher wirkt, als bei der Cellulose. Ein weiterer maßgebender Faktor ist die Temperatur, bei der die Nitrierung ausgeführt wird, ferner die Nitrierungs-Dauer. Was aber die Untersuchung der Nitrierungs-Vorgänge besonders schwierig gestaltete, war der Einfluß scheinbar unwesentlicher Faktoren. So ist die Wirkungsweise zweier gleich konzentrierter Salpetersäuren völlig verschieden, wenn die eine mehr salpetrige Säure enthält. Es wurde beobachtet, daß diese nitroen Gase bei den Pektinstoffen den Abbau hemmen. In den folgenden Tabellen und Kurven soll versucht werden, von den komplizierten Vorgängen bei der Nitrierung der Pektinstoffe ein anschauliches Bild zu geben.

1) Nitrierung von Pektin mit Mischsäure verschiedener Zusammensetzung.  
Nitrierung bei 20°.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	HNO <sub>3</sub> % <i>d = 1.510</i>	Dauer der Nitrierung in Std.	N-Gehalt der Ester- produkte %	Bemerkungen
75	25	1	—	völlig abgebaut, wasser-löslich
50	50	1	—	völlig abgebaut, wasser-löslich
25	75	1	5.8	wasser-unlöslich, aceton-unlöslich
20	80	1	6.5	wasser-unlöslich, aceton-unlöslich
10	90	1	7.5	aceton-löslich
5	95	1	8.5	aceton-löslich
—	100	1	9.3	aceton-löslich

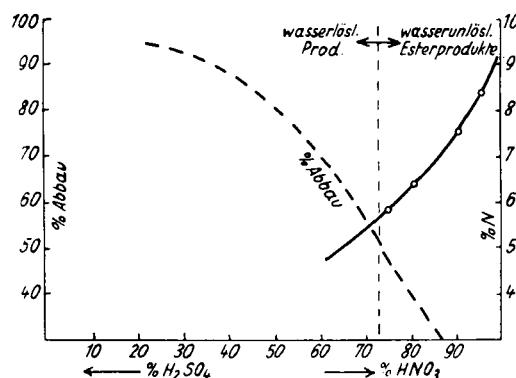


Fig. 4.

2) Nitrierung bei verschiedenen Temperaturen. Nitrierungsmittel  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.510$ ).

Dauer der Nitrierung in Stdn.	0°	20°
	% N der Ester	% N der Ester
1	9.5	9.4
2	9.5	9.3
4	9.4	9.1
8	9.35	9.1
12	9.3	9.0
24	9.2	8.5

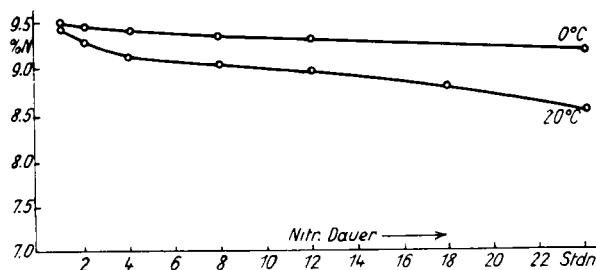


Fig. 5.

## 3) Nitrierung mit Salpetersäure versch'dener Konzentration.

Nitrierung bei 20°.

$\text{HNO}_3$ %	$d$	Dauer der Nitrierung in Stdn.	N-Gehalt der Ester- Produkte %	Bemerkungen
66	1.40	1	—	abgebaut
80	1.45	1	7.0	aceton-löslich
90	1.49	1	8.7	aceton-löslich
95	1.51	1	9.4	aceton-löslich

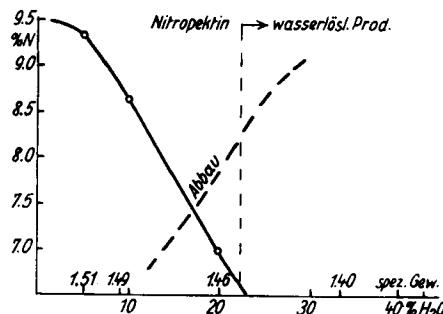


Fig. 6.

4) Nitrierung mit Salpetersäure verschiedenem  $\text{NO}_3$ -Gehaltes.Säure A:  $\text{HNO}_3$  chem. rein,  $d = 1.510$ , hell. $\text{NO}_3$ -Gehalt = 0.15 %  $\text{NO}_3$ , 96.3 %  $\text{HNO}_3$ .Säure B:  $\text{HNO}_3$  chem. rein,  $d = 1.525$ , braun. $\text{NO}_3$ -Gehalt = 18.4 %  $\text{NO}_3$ , 78.0 %  $\text{HNO}_3$ .

## Nitrierung bei 20°.

Dauer der Nitrierung in Stdn.	N-Gehalt des mit Säure A nitrierten Hydrato-pektins	N-Gehalt des mit Säure B nitrierten Hydrato-pektins
1	9.4	8.5
2	9.2	8.7
4	8.7	9.2
8	8.3	9.3
10	8.1	9.4
14	7.7	9.4
18	7.4	9.2
24	7.0	8.9

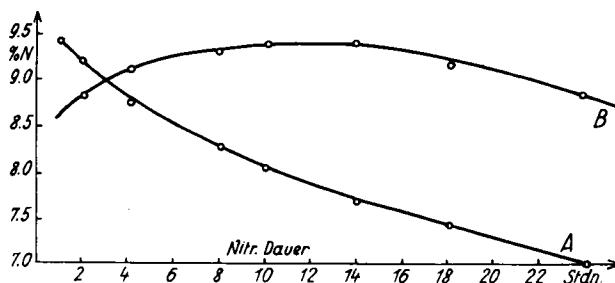


Fig. 7.

Zum Vergleich der Nitrierung von Hydrato-pektin mit der Nitrierung von Cellulose, dient folgende Gegenüberstellung:

$d$ der $\text{HNO}_3$	Säure %	% N-Gehalt Cellulose	% N-Gehalt Pektin
1.502	95	12.6	9.4
1.49	89.6	11.4	8.7
1.47	84.4	8.8	7.8
1.45	80	6.8	7.0

Vergleicht man die Nitrierung der Cellulose mit der von Hydrato-pektin, so erkennt man, daß im wesentlichen der Nitrierungsverlauf derselbe ist. Auch bei Cellulose bewirkt reine Salpetersäure von einem bestimmten Wasser-Gehalt an nur noch eine Hydrolyse. Ebenso haben die Mischsäuren, wenn ihr Wasser-Gehalt eine gewisse Grenze überschreitet, eine überwiegend hydrolytische Wirkung. Allerdings ist das Hydrato-pektin wie auch die reine Pektinsäure gegen größere Schwefelsäure-Mengen empfindlich, weil diese stark abbauend wirkt. Bei größeren Schwefelsäure-Konzentrationen scheinen sich außerdem wasser-lösliche Sulfonsäuren zu bilden, die bei Hydrato-pektin leichter als bei Cellulose entstehen. Wasser-unlösliche Ester-Produkte der Salpetersäure erhält man, wie die Tabellen und Kurven zeigen, erst wenn die Mischsäure weniger als 25% Schwefelsäure enthält. Bei einem N-Gehalt von mehr als 7% werden die Ester-Produkte in organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, löslich.

Vergleicht man ferner die Nitrierung von Pektin mit der von Stärke, so ist insofern eine Analogie vorhanden, als die Stärke sich ebenso wie das Pektin und im Gegensatz zu Cellulose bei der Nitrierung in der  $\text{HNO}_3$  löst. Die Nitro-stärke fällt jedoch in Wasser als pulverförmiges Produkt aus, während das Nitro-pektin als voluminoses, faseriges bzw. hautbildendes Produkt anfällt. Die Nitro-stärke-Filme sind außerdem zunächst stark klebrig und dann völlig brüchig.

#### Die direkte Gewinnung von Nitro-pektin aus pektinhaltigen Abfall-materialien.

Wegen der Verwendungs-Möglichkeiten des Nitro-pektins wurde versucht, dieses auf eine möglichst billige und technisch ausführbare Weise zu erhalten. Solange man von Obst-Trestern bzw. Orangen-Schalen als Rohmaterial ausgeht, ist es vielleicht am besten, durch Auskochen mit Wasser, evtl. unter Druck, zunächst das Pektin zu isolieren und dann dieses in Nitro-pektin überzuführen. Da aber hauptsächlich Rüben-Pektin, z. B. in den Trockenschnitzeln der Zucker-Fabriken und Pektin aus anderen pflanzlichen Abfallmaterial uns zur Verfügung steht, so erhebt sich die Frage, wie man das Pektin aus diesen Abfällen wirtschaftlich gewinnen kann. Denn das Auskochen der Rüben-Schnitzel mit Wasser — sowohl der frischen als auch der getrockneten, wie Ehrlich<sup>5)</sup> vorschlägt —, ist wegen der Beständigkeit des genuinen, in der Zellwand befindlichen Pektins der Zucker-Rübe nach unseren Versuchen nicht ausführbar. Es wurde gefunden, daß es möglich ist, die Pektinstoffe in Form ihrer Salpetersäure-ester, also als Nitro-pektin, direkt zu gewinnen. Denn beim Nitrieren pektin-haltiger Abfallstoffe löst sich das Nitro-pektin in der Nitriersäure und kann dann, vom Rückstand der Zell-membranen abgetrennt, ausgefällt werden. Man nitriert zweckmäßig mehrmals in derselben Nitriersäure, bis diese mit Nitro-pektin gesättigt ist, wobei man die Konzentration durch Einleiten von  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen aufrechterhält. Dieses Verfahren wird nur für solche pektin-haltigen Abfallstoffe in Betracht kommen, die wie die Trockenschnitzel, etwa 30% isolierbares Pektin enthalten. Der wirkliche Pektin-Gehalt ist noch größer, weil durch die üblichen Methoden davon lediglich ein Teil gewonnen wird. 100 g ausgelaugte Trocken-

<sup>5)</sup> F. Ehrlich, Chem.-Ztg. 41, 197 [1917].

schnitzel der Zucker-Fabrik Waghäusel geben beim Nitrieren mit  $\text{HNO}_3$ , ( $d = 1,52$ , Temperatur 20°)

bei 24 Stdn.: 36 g Nitro-pektin, 26 g Rückstand,  
bei 96 Stdn.: 44 g Nitro-pektin, 11 g Rückstand.

Leitet man bei der Nitrierung Salpetersäure-Dämpfe in die Säure ein zur Aufrechterhaltung der Konzentration, so genügt ein geringer Überschuß. Andernfalls muß man etwa den 10-fachen Überschuß an Säure wählen. Der Rückstand besteht aus Rüben-Schnitzeln, die, abgesehen von der starken Quellung, in der Form völlig erhalten bleiben. Wegen der starken Quellung ließ das Mikroskop keine definierten Einzelheiten mehr erkennen. Doch ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der Rückstand hauptsächlich aus nitrierter Cellulose der Zellmembranen besteht. Bei starker Nitrierung quillt der Rückstand in Aceton und läßt sich teilweise auch lösen.

Für die direkte Nitrierung pektin-haltiger Materialien gilt im Prinzip das Gleiche, was schon bei der Nitrierung des isolierten Pektins gesagt wurde. Nur ist der große Unterschied der, daß die direkte Nitrierung von unversehrtem Pektin ausgeht, während das isolierte Pektin doch schon stark abgebaut ist und infolgedessen bei der Nitrierung ein minderwertiges Produkt ergibt. Zusammenfassend kann man sagen, daß, abgesehen vom Wasser-Gehalt, die  $\text{NO}_2$ -Menge der Salpetersäure sich bei der Nitrierung am stärksten auswirkt.

Wie beim Hydrato-pektin, zeigt sich auch hier, daß bei zu langer Nitrierung der N-Gehalt abnimmt. Diese Erscheinung ist, wie aus Viscositäts-Messungen hervorgeht, offenbar auf die Molekülgöße zurückzuführen, da mit der Dauer der Veresterung ein langsamer Abbau weiterschreitet. Es wäre deshalb von höchstem Interesse, die Molekülgöße des Nitro-pektins in Abhängigkeit von der Nitrierung zu messen; aber leider ist es nicht ohne weiteres möglich, das Molekulargewicht des Nitro-pektins direkt zu bestimmen. Denn die Siedepunkts-Erhöhungen bzw. Gefrierpunkts-Erniedrigungen in Aceton geben 1. einen zu kleinen Effekt, 2. das völlig getrocknete Nitro-pektin löst sich wegen Alterungs-Erscheinungen nicht mehr vollständig in Aceton, 3. das durch Alkohol und Äther usw. vom Wasser befreite Nitro-pektin löst sich zwar klar, enthält aber unbestimmbare Mengen Lösungsmittel, die das Resultat verfälschen. Für die osmotischen Messungen gilt ebenfalls das unter 2. und 3. Gesagte; außerdem stören hier noch mehr die von der Gallerte absorbierten Ionen. Die Rastsche Campher-Methode ist nicht anwendbar, weil das Nitro-pektin sich in geschmolzenem Campher zersetzt. Es bleibt also nur die Staudingersche Viscositäts-Methode bzw. die Svedbergsche Zentrifugal-Methode. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Cellulose und ihren Estern.

#### Viscositäts-Messungen an Nitro-pektin-Lösungen.

Um einen tieferen Einblick in die Vorgänge bei der Nitrierung der Pektinstoffe zu erhalten, vor allem, um ein Maß für den Grad des Abbaus zu gewinnen, wurde die Viscosität von Nitro-pektin-Lösungen in Abhängigkeit von der Nitrierungsart, Zeit, Temperatur gemessen. Die Messungen wurden zunächst an 5-proz. Lösungen ausgeführt. Einige Resultate wurden ferner mit gleichartigen Nitro-cellulose-Lösungen verglichen, um damit Anhaltspunkte für die mit viel verdünnteren Lösungen auszuführenden Viscositäts-Messungen für die Molekulargewichts-Bestimmung zu haben.

Man darf das Nitro-pektin nicht völlig an der Luft trocknen, weil hierbei, wie bei allen kolloidalen Stoffen, Veränderungen auftreten, die sich in einer Löslichkeits-Abnahme in Aceton auswirken. Für Viscositäts-Messungen muß jede nachträgliche Veränderung vermieden werden, weshalb das Nitro-pektin noch wasser-feucht gelöst wurde. Der Prozentgehalt der Lösung wurde nachträglich durch Ermittlung der Trockenmasse bestimmt.

### Viscositäten von Lösungen des Nitro-pektins in Aceton in Abhängigkeit von der Nitrierungs-Dauer und -Temperatur.

#### Direkte Nitrierung von Rübenpektin aus Rübenschitzeln.

Dauer der Nitrierung in Std.	bei 0° nitriert		bei 20° nitriert	
	(% N)	Viscosität ° Centi.	(% N)	Viscosität ° Centi.
1	9.3	10.3	9.0	14.4
2	9.1	20.5	8.7	15.5
6	8.8	27.0	8.5	12.0
10	8.6	20.5	8.4	10.0
17	8.5	15.5	8.3	7.2
24	8.5	8.7	8.2	5.1
48	8.3	5.1	7.8	4.0

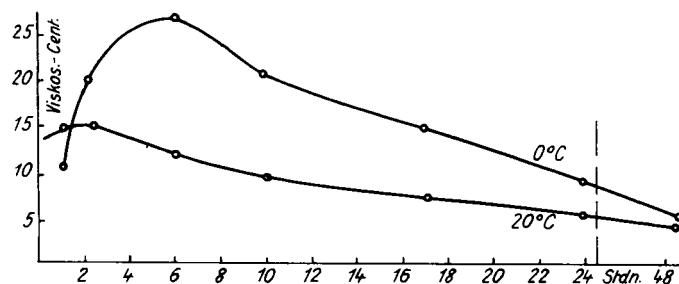


Fig. 8.

Man sieht aus den Kurven, daß die Viscosität mit der Dauer der Nitrierung abnimmt, weil ein fortschreitender Abbau der Veresterung parallel geht.

#### Viscosität von Nitro-pektin-Lösungen. (Nitrierung von Hydrato-pektin)

Dauer der Nitrierung in Std.	bei 0° nitriert		bei 20° nitriert	
	(% N)	Viscosität ° Centi.	(% N)	Viscosität ° Centi.
1	2.6	2.6	2.2	2.2
2	2.8	2.8	2.3	2.3
4	2.5	2.5	2.1	2.1
8	2.4	2.4	2.0	2.0
24	2.0	2.0	1.8	1.8

Vergleich der Viscositäten von Nitropektin-Lösungen A) durch Nitrierung von isoliertem Trester-Pektin gewonnen, B) durch direkte Nitrierung von Rüben-Schnitzeln hergestellt.

Die letzten Kurven zeigen deutlich, wie stark das isolierte Pektin durch das Kochen mit Wasser abgebaut ist, da die Viscosität der Nitro-pektin-Lösung um ein Vielfaches geringer ist, als bei direkter Nitrierung.

Als letzte Tabelle und Kurve in dieser Reihe wird mittels der Viscosität der Einfluß des  $\text{NO}_2$ -Gehaltes der Salpetersäure auf die Ester-Produkte untersucht. Man erkennt deutlich, daß ein solcher den Abbau der Produkte hemmt und somit zu einer guten Veresterung unbedingt erforderlich ist.

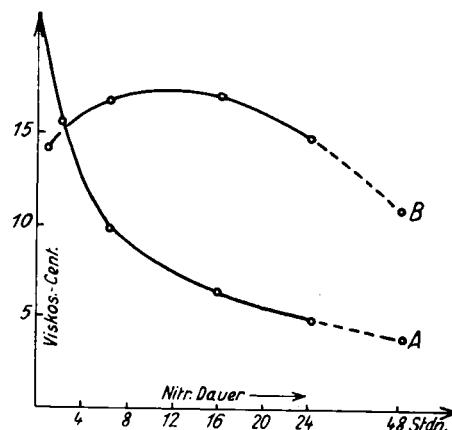


Fig. 9.

## Nitrierung bei 20°.

Dauer der Nitrierung in Std.	Viscosität ° Centi. mit Säure von 0.15 % $\text{NO}_2$ -Gehalt nitriert	Viscosität ° Centi. mit Säure von 18.4 % $\text{NO}_2$ -Gehalt nitriert
1	20.5	14.4
2	16.0	15.2
6	9.5	17.1
24	5.0	15.6
48	4.0	11.2

Wie aus den Viscositäts-Messungen an Nitro-pektin-Lösungen hervorgeht, ist das Nitro-pektin, wie wir es gewöhnlich herstellten, etwa mit dem mittelviscosen Nitro-cellulose-Sorten E 600 bis E 900 an Viscosität vergleichbar. Es besteht jedoch keine prinzipielle Schwierigkeit, durch längeres Nitrieren, d. h. durch Weitertreiben des Abbaues, niedrigviscose Lösungen herzustellen, die dann wie die Nitro-cellulose geringerer Viscosität einen größeren Füllkörper-Gehalt gestatten. Weiter sind hier auch ähnliche Methoden

brauchbar, wie sie bei der Nitro-cellulose zur Erniedrigung der Viscosität der Lösung angewandt werden. Behandelt man Nitro-pektin nach dem Ausfällen mit Wasserdampf unter Druck, so erhält man größere Löslichkeit, ferner eine geringere Viscosität.

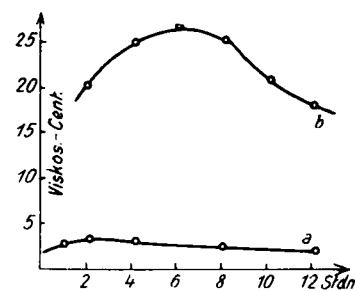


Fig. 10.

### Die Film-Bildung des Nitro-pektins.

Um die Eigenschaften des Nitro-pektins in Abhängigkeit von der Nitrierungs-Art, -Zeit, -Temperatur, der Trocknung usw. studieren zu können, wurde die Film-Bildung, die Reißfestigkeit der Filme, als Test gewählt. Die Film-Bildung wird also unabhängig von einer Verwendung des Nitro-pektins zu Filmen und Folien untersucht, da bei der Film-Bildung sich die Eingriffe in die Moleküle am ehesten zeigen; denn die Reißfestigkeit der Filme ist völlig von der Herstellung und Behandlung abhängig, so daß hiermit auch ein Maß für andere Verwendungs-Zwecke des Nitro-pektins gegeben ist. Als Weichmacher kommen im großen und ganzen dieselben Stoffe in Frage, wie für die Cellulose-Derivate. Es sind die Weichmachungsmittel besonders geeignet, die sich sowohl mit Aceton mischen als auch das Nitro-pektin lösen. Solche sind die Weichmachungsmittel W 9 und W 90 der I.-G., Trikresylphosphat usw.

Um eine möglichst wahrheitsgetreue Wiedergabe der Eigenschaften des Nitro-pektins hinsichtlich seiner Film-Bildung zu geben, werden die Ergebnisse einiger Reißfestigkeits-Prüfungen (Trockenfestigkeit) tabellarisch wiedergegeben.

Weichmachungsmittel	Dicke 1/100 mm	Breite mm	abgelesene Reißfestigkeit g	kg/qmm
<b>W 9 + Glycerin</b>				
1 % .....	0.75	10	440	6.0
2 % .....	1	10	490	5.0
2.5 % .....	1	15	520	3.5
2.5 % .....	1.5	15	700	3.1
2.5 % .....	1	15	700	4.7
4 % .....	1	15	460	3.0
5 % .....	1	15	420	2.8
<b>Tributylphosphat + Glycerin</b>				
2.5 % .....	1	15	680	4.0
<b>Harz + W 9</b>				
1 1/2 + 1/2 % .....	1.5	10	680	4.5
1 1/2 + 1/2 % .....	1.5	10	600	4.0
4 + 4 % .....	3.5	10	1440	4.2
4 + 4 % .....	2.0	10	1020	5.0
15 + 5 % .....	1	10	280	2.8
15 + 5 % .....	2.5	15	620	1.6
4 + 4 % .....	1.5	10	700	4.8
2 + 4 % .....	1	15	720	4.8
2 + 4 % .....	2	15	1220	4.0

### Naßfestigkeiten von Nitro-pektin-Filmen im Vergleich zur Trockenfestigkeit.

Weichmacher	Trockenfestigkeit in kg/qmm	Naßfestigkeit in kg/qmm
2 % .....	4.3	3.2
2.5 % .....	4.5	3.5
5 % .....	6.2	3.8
5 % .....	5.0	3.5
5 % Harz + 2.5 % Weichmacher .....	2.5	1.5

Aus diesen Messungen geht hervor, daß bei normalen Filmen eine Reißfestigkeits-Abnahme beim Einlegen in Wasser von 20° um etwa 25% auftritt. Von verd. Säuren werden Nitro-pektin-Filme nicht angegriffen, auch gegen stärkere Säuren sind sie ziemlich widerstandsfähig. Von Laugen jedoch wird das Nitro-pektin infolge seiner COOH-Gruppen zum starken Quellen und schließlich zum Lösen gebracht.

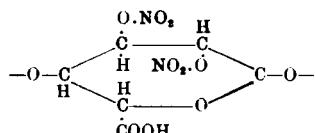
Die Untersuchung der Eigenschaften des Nitro-pektins hat zu solchen Resultaten geführt, daß der Gedanke naheliegt, das Nitro-pektin in ähnlicher Weise wie die Nitro-cellulose technisch zu verwerten. Die in Betracht kommenden Verwendungs-Zwecke haben wir eingehend geprüft, möchten jedoch an dieser Stelle nicht näher darauf eingehen.

### Das Molekulargewicht des Nitro-pektins.

Für die Bestimmung des Molekulargewichts des Nitro-pektins kommen, wie bereits ausgeführt, nur solche Methoden in Betracht, die bei hochmolekularen Naturstoffen, wie Cellulose, angewandt werden. Es wurde hier die Staudingersche Viscositäts-Methode gewählt. Sie kann nur angewandt werden, wenn 1. gestreckte, faden-förmige Moleküle vorliegen und 2. im Gebiet verdünnter Lösungen gearbeitet wird, so daß die Moleküle sich gegenseitig nicht stören. Jeder Stoff mit Faden-Molekülen hat in verd. Lösungen einen bestimmten konstanten  $\eta_{spes.}/c$ -Wert, der für ihn charakteristisch ist und wesentlich von der Molekül-Länge abhängt. Er ändert sich nur wenig mit der Art des Lösungsmittels. Für die Anwendung dieser Methode auf das Nitro-pektin muß zunächst kurz diskutiert werden, inwieweit diese Bedingungen erfüllt sind.

**Die Molekül-Form des Nitro-pektins.** Da das Nitro-pektin lediglich einen Ester der Pektinstoffe darstellt und für diese bereits stäbchenförmige Moleküle angenommen worden sind (s. oben), so ist auch hierfür die gestreckte Form wahrscheinlich gemacht. Zum Beweise, daß auch bei Nitro-pektin gestreckte, faden-förmige Moleküle vorliegen, wurden Filme, die in schnellem Fluß erstarrt waren, auf Reißfestigkeit untersucht und dabei eine beträchtlich größere Reißfestigkeit (bis 1 kg/qmm Unterschied), in der Längsrichtung als in der Querrichtung gefunden. Ferner wurden kunstseiden-ähnliche Fäden aus Nitro-pektin röntgenographisch untersucht. Die Fäden waren durch Ausdüsen einer Aceton-Lösung von Nitro-pektin in einem warmen Schacht hergestellt worden. Die Röntgen-Untersuchung ergab, daß tatsächlich eine schwache Krystallit-Orientierung in der Faden-Richtung vorhanden war, die wohl noch verstärkt werden könnte, wenn man für eine Streckung des Fadens Sorge tragen würde. Aus allen diesen Argumenten ist man zweifelsohne berechtigt, anzunehmen, daß beim Nitro-pektin Moleküle mit gestreckter, faden-förmiger Gestalt vorliegen.

**Die Grundmolarität:** Bei den Viscositäts-Messungen für die Molekulargewichts-Berechnung ist eine nitrierte Pektinsäure mit 9.5% N zugrundegelegt. Als Grundmolekül wurde eine nahezu Dinitro-galakturonsäure angenommen, gemäß einem N-Gehalt von 9.5% ( $M = 280$ ):



Grundmolekül der nitrierten Pektinsäure, gemäß einem N-Gehalt von 9.5 %. Mol. angenommen zu 280.

**Die  $K_m$ -Konstante:** Da die  $K_m$ -Konstante des Nitro-pektins experimentell nicht ohne weiteres bestimmt werden kann, muß sie analog der  $K_m$ -Konstante der Nitro-cellulose berechnet werden. Diese hat Staudinger aus vergleichenden Viscositäts-Messungen an Paraffinen und Hexylderivaten errechnet. Wie bei der Nitro-cellulose, so liegen auch beim Nitro-pektin 5 Ketten-Atome und 1 Sechs-Ring vor. Die COOH-Gruppe, durch die sich die Pektinsäure vorwiegend von der Cellulose unterscheidet, liegt außerhalb der Kette und spielt für die Ketten-Länge daher keine Rolle. Die Längen der beiden Ketten sind demnach ungefähr gleich. Allerdings müßte der Einfluß der stark polaren COOH-Gruppe durch irgend ein additives oder negatives Inkrement berücksichtigt werden. Für diese erste Abschätzung des Molekulargewichtes von Nitro-pektin mag jedoch diese Korrektur unberücksichtigt bleiben, da keine Anhaltspunkte für den Zahlenwert der Korrektur bekannt sind. Nach diesen Gesichtspunkten errechnet sich die  $K_m$ -Konstante des Nitro-pektins bei Annahme eines Grundmoleküls von 280 zu  $10.7 \times 10^{-4}$ .

Der Molekulargewichts-Berechnung sei folgende Meß-Reihe zugrundegelegt:

Reine Pektinsäure, 3 Stdn. bei  $0^\circ$  nitriert, N = 9.5 %.

Der Faktor  $\eta_{\text{spez.}}/c$  ist in Lösungen unterhalb 1 % konstant.

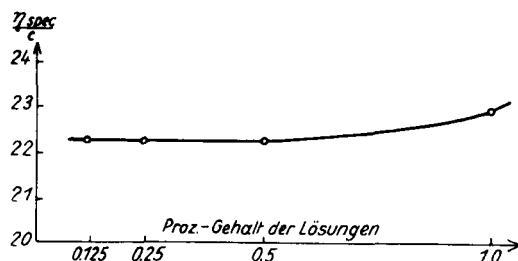


Fig. 11.

$$\begin{aligned}
 1 \% \quad \eta_{\text{spez.}}/c \quad \frac{0.830}{0.036} &= 23 \\
 0.5 \% \quad \eta_{\text{spez.}}/c \quad \frac{0.404}{0.018} &= 22.3 \\
 0.25 \% \quad \eta_{\text{spez.}}/c \quad \frac{0.201}{0.009} &= 22.2 \\
 0.125 \% \quad \eta_{\text{spez.}}/c \quad \frac{0.100}{0.0045} &= 22.2
 \end{aligned}$$

Die Meßgenauigkeit der im Höppler-Viscosimeter bei  $20.0^\circ$  ausgeführten Viscositäts-Messungen betrug  $\pm 0.2 \text{ sec} = \pm 0.2 \eta_{\text{rel.}}$

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht für das aus reiner Pektinsäure hergestellte Nitro-pektin zu

$$M = \frac{22.2}{10.7 \times 10^{-4}} = 22700.$$

Nitro-pektin, das aus reiner, isolierter Pektinsäure gewonnen wurde, besitzt demnach ein Molekulargewicht von rund 20000. Nitro-pektin, das durch direkte Nitrierung von Rüben-Schnitzeln gewonnen wurde, besitzt, je nach der Behandlung, ein Molekulargewicht zwischen 25000 und 50000. Diese errechneten Molekulargewichte stimmen mit der rein qualitativen Beobachtung überein, daß das Nitro-pektin mit den Collodium-Sorten E 600—E 900 bezüglich der Viscosität der Lösungen vergleichbar ist ( $E\ 950 = 53\ 000$ ). Die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen des Nitro-pektins auf Grund der Staudingerschen Viscositäts-Methode decken sich also einwandfrei mit den Beobachtungen, die wir an den vielen Nitro-pektin-Lösungen beim Studium der Film- und Lack-Bildung anstellten; sie stehen jedoch in starkem Widerspruch mit einigen theoretischen Erwägungen:

1. Die Molekulargewichts-Untersuchung an Nitro-pektin, das aus reinster Pektinsäure nach Ehrlich hergestellt war, ergab mittels der Staudingerschen Viscositäts-Methode ein Molekulargewicht von der Größenordnung 20000. Nun hat jedoch Ehrlich das Molekulargewicht der Pektinsäure zu 1300 kryoskopisch bestimmt. Da bei der Nitrierung höchstens ein Abbau und keine Molekül-Vergrößerung erfolgen kann, so liegt hier ein offensichtlicher Widerspruch vor.

2. Die Tetragalakturonsäure ist nach Ehrlich das Gerüst der Pektinsäure, da bei der Verseifung dieser mit verd. Säuren lediglich die Methoxylgruppen, sowie die Arabinose und Galaktose abgesprengt werden, und die Tetragalakturonsäure als Gerippe zurückbleibt. Infolgedessen müßte die Nitrierung der Pektinsäure dasselbe Ester-Produkt ergeben wie die Nitrierung der Tetragalakturonsäure, da bei der Nitrierung ebenfalls eine Abspaltung dieser Gruppen erfolgt. Dies trifft nicht zu. Das Ester-Produkt der Pektinsäure ist völlig verschieden von dem mehlartigen, wasser-löslichen Nitrierungsprodukt der Tetragalakturonsäure.

Um diese Widersprüche aufzuklären, wurde zunächst versucht, nach der Ehrlichschen Vorschrift das strittige Molekulargewicht der Pektinsäure zu bestimmen, das Ehrlich zu 1300 annimmt. Dieser Versuch ist jedoch mehrmals gescheitert. Ehrlich hat das Molekulargewicht der Pektinsäure durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Wasser bestimmt, wobei er also die durch Fällung mit Alkohol gewonnene, schließlich mit Äther getrocknete Pektinsäure in Wasser lösen mußte. Bei den hier mehrmals wiederholten Versuchen mußte die Feststellung gemacht werden, daß die genau nach den Vorschriften von Ehrlich hergestellte Pektinsäure sich nicht mehr in der ursprünglichen Form in Wasser löst, sondern daß höchstens hochkolloidale Lösungen entstehen. In solchen ist es aber völlig ausgeschlossen, das Molekulargewicht mit der kryoskopischen Methode zu bestimmen. Aus diesem Grunde müssen die Molekulargewichts-Bestimmungen der Pektinsäure von Ehrlich abgelehnt werden. Es wurde nun versucht, durch die Viscositäts-Methode nach Staudinger wenigstens die Größenordnung anzugeben. Dabei wurde nicht von völlig getrockneter Pektinsäure ausgegangen, sondern diese noch äther-feucht in Wasser gelöst und der Prozentgehalt der Lösung nachträglich bestimmt. Aber auch hier wurde die Lösung stark kolloidal, und es ist fraglich, ob deshalb diese Viscositäts-Messungen einer Molekulargewichts-Berechnung zugrundegelegt werden können.

Wenn auch aus diesen Messungen nicht das Molekulargewicht der Pektinsäure ermittelt werden konnte, so geht doch daraus hervor, daß dieses in derselben Größenordnung liegt wie das Molekulargewicht der nitrierten Pektinsäure. Ferner konnte man erkennen, daß die Pektinsäure nach Ehrlich, hinsichtlich der Molekülgröße kein einheitlich definiertes Produkt darstellt, sondern je nach der Herkunft und Behandlungsart verschiedene Molekül-Länge aufweist.

Nur so ist zu verstehen, warum die Pektinsäure ein gutes Ester-Produkt liefert, während die Tetragalakturonsäure ein völlig verschiedenes, mehlartiges, wasser-lösliches Produkt ergibt. Bei der vielständigen Verseifung der Pektinsäure mit verd. Säuren zu Tetragalakturonsäure ist eine weitgehende Spaltung der langen Pektinsäure-Moleküle in kleinere stabile Bruchstücke: „die Tetragalakturonsäure“ erfolgt.

Danach wäre also das Verhältnis Pektinsäure — Tetragalakturonsäure zu vergleichen mit Cellulose — Hydro-cellulose. Hierfür spricht auch noch folgende Überlegung: Die Tetragalakturonsäure wird nach Ehrlich durch 8-stdg. Erhitzen aus Pektinsäure mittels 2-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade hergestellt. Diese Hydrolyse würde auch völlig genügen, um Cellulose in ausgesprochene Hydro-cellulose umzuwandeln. Schon daraus geht also hervor, daß der Eingriff in das Pektinsäure-Molekül viel tiefer sein muß, als Ehrlich angenommen hat.

Es soll an dieser Stelle nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß die großen stäbchen-förmigen Moleküle auch durch Assoziationen kleinerer Moleküle zu stabilen Molekül-Komplexen entstanden sein können. Doch sprechen dagegen viele Beobachtungen bei der Veresterung, Film-Untersuchung usw. Zur Entscheidung hierüber werden weitere Untersuchungen ausgeführt.

#### Zusammenfassung.

Durch vorliegende Arbeit ist die röntgenographisch erkannte Analogie zwischen dem Bauprinzip des Pektin-Moleküls und des Cellulose-Moleküls dadurch chemisch bewiesen worden, daß die Pektinstoffe ebenso wie die Cellulose mit Salpetersäure verestert werden konnten, wobei Ester-Produkte entstanden, deren Eigenschaften denen der Nitro-cellulose in jeder Hinsicht entsprechen. Es wurde die Herstellung des Nitro-pektins genauer untersucht und seine Gewinnung direkt aus pektin-haltigen Abfall-Materialien gefunden. Aus den Nitro-pektin-Lösungen wurden Folien hergestellt und deren Reißfestigkeit untersucht. Nitro-pektin-Fäden zeigen bei der Debye-Scherer-Aufnahme schwache Krystallit-Orientierung. Aus den Molekulargewichts-Untersuchungen, sowie aus den Veresterungen geht hervor, daß in den Pektinstoffen ebenfalls lang gestreckte, große Moleküle vorliegen.