

### 34. Karl Freudenberg, Hansfriedel Gudjons und Gertraud Dumpert: Die Bestimmung freier und gebundener Hexuronsäure.

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide.

Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1941.)

Die Uronsäure-Bestimmung in kleineren Substanzmengen, insbesondere bei Pektinen, stößt auf Schwierigkeiten. So ergibt das Verfahren von W. Voß und I. Pfirschke<sup>1)</sup>, das mit monomeren Substanzen gute Ergebnisse liefert, bei Pektinen streuende Werte. Im folgenden wird eine Apparatur beschrieben, mit der auch bei diesen Stoffen gut reproduzierbare Werte zu erhalten sind.

Das Verfahren ist an die später von F. Ehrlich und F. Schubert<sup>2)</sup> verbesserte Arbeitsweise von B. Tollens<sup>3)</sup> sowie vor allem an das Verfahren von W. Voß und I. Pfirschke angelehnt.

Apparatives: Die Apparatur (Abbild. 1 u. 2) besteht aus einem mit Natronkalk beschickten Trockenturm zur Reinigung des Stickstoffs und dem Zersetzungsgefäß A, einem kleinen Schliffkolben von 20 ccm Gesamtinhalt. Zur Zersetzung wird eine 20-molare Chlorzinklösung benutzt, deren Herstellung von Voß und Pfirschke<sup>1)</sup> beschrieben ist.

Im Gegensatz zu den Angaben dieser Autoren darf jedoch kein Paraffin oder Paraffinöl verwendet werden. Das abgespaltene Kohlendioxyd wird von dem Stickstoffstrom mitgenommen und passiert einen mit Glasspitze versehenen Kühler und daran anschließend einen Mikrobblasenzähler (B), der mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, in der das Furfurol abgefangen wird. Daran schließt sich ein weiterer Mikrobblasenzähler (B<sub>1</sub>) an, in dem eine Natriumlactatlösung von etwa 60 % vorgelegt ist. Das Lactat soll dazu dienen, etwa übergehenden Chlorwasserstoff oder in B entstandenes Schwefeldioxyd festzuhalten. Darauf folgt zur Trocknung des Gasstroms ein Absorptionsrohr, das mit Magnesiumperchlorat beschickt ist. Das nächste Gefäß ist das Absorptionsgefäß (C) für das Kohlendioxyd. Es ist ein dünnwandiges Glasgefäß mit capillaren Zu- und Ableitungen, das mit Natronasbest (halb „feinkörnig“, halb „hirsekorn groß“ p. a. Merck) und Magnesiumperchlorat gefüllt ist. Zum Schluß folgt nochmals ein mit Magnesiumperchlorat beschicktes U-Rohr und ein weiterer Blasenähler mit konz. Schwefelsäure.

Bei der Herstellung der Apparatur ist darauf zu achten, daß an keiner Stelle tote Räume vorhanden sind und daß das Einleitungsrohr, durch das der Stickstoff in das Zersetzungsgefäß eintritt, zu einer Capillare ausgezogen ist (Abbild. 2), damit auch bei einem langsamen Stickstoffstrom die Strömungsgeschwindigkeit genügend groß ist, um eine Rückdiffusion von Kohlendioxyd in den vorgelegten Natronkalk zu verhindern. Ferner ist darauf zu achten, daß die äußeren Durchmesser der Glasrohre an den Verbindungsstellen gleich groß sind. Zur Verbindung wird starkwandiger Gummischlauch benutzt, der vorher 2 Stdn. im Vak. bei 100° in Paraffinöl gehalten wurde.

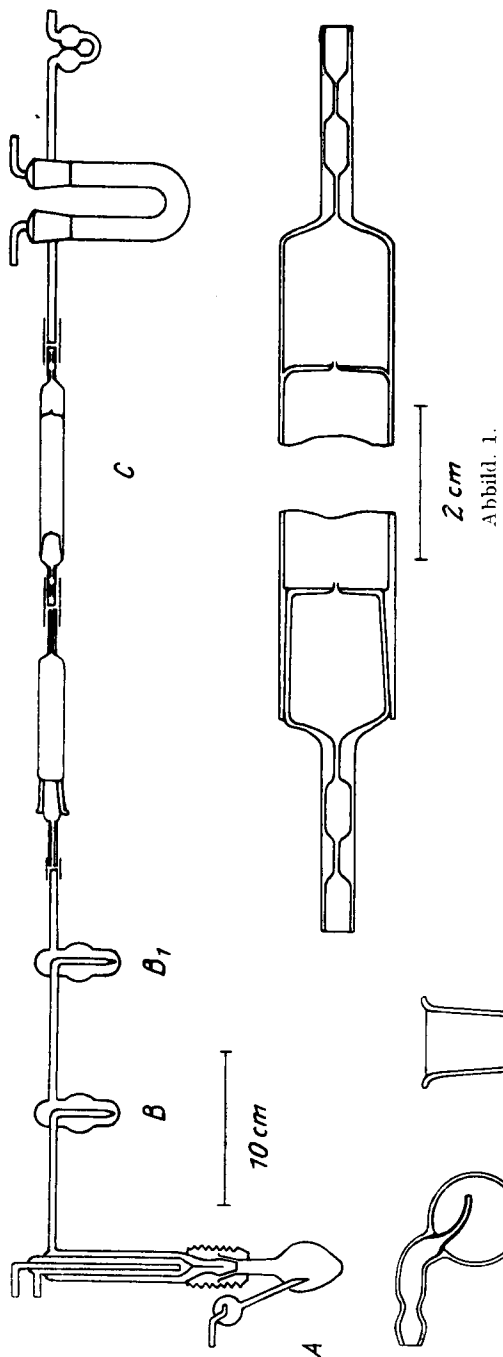
Ausführung der Analysen: Die Substanzen, die zur Analyse kommen, müssen 8 Stdn. über Phosphorpentoxyd bei 82° und 12 mm getrocknet werden. Es werden dann aus einem Wägeröhrchen mit Schliff so viel mg Substanz in das Zersetzungskölbchen eingewogen, daß 15—25 mg Kohlendioxyd entstehen.

Die Wägungen müssen zumindest auf einer Halbmikrowaage ausgeführt werden. Alle zur Wägung gelangenden Gefäße werden vorher sauber mit einem Lederlappen abgerieben und werden erst nach erreichter Gewichtsstabilität gewogen.

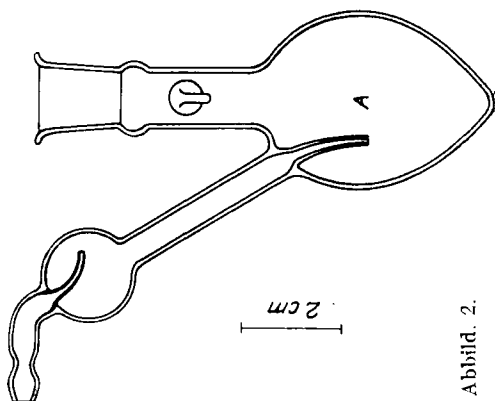
<sup>1)</sup> B. 70, 631 [1937].

<sup>2)</sup> B. 62, 1974, 2021 [1929].

<sup>3)</sup> A. Günther, G. de Chalmot u. B. Tollens, B. 25, 2589 [1892]; F. Mann u. B. Tollens, A. 290, 155 [1896]; K. H. Lefèvre u. B. Tollens, B. 40, 4513 [1907]; vergl. auch O. Wurz u. O. Swoboda, Uronsäure-Bestimmung in Zellstoffen. Papierfabrikant 38, 299 [1940].



Apparat zur Bestimmung von Hexuronsäure.



konstanz ausgewogen. Zu der eingewogenen Substanz wird so viel Chlorzinklösung gegeben, daß der Flüssigkeitsspiegel etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  mm unter der Einleitungscapillare für den Stickstoff steht. Zur Vermeidung von Siedeverzügen wird ein Platin-Tetraeder oder -Schnitzel zugegeben; dann wird das Kölbchen mit dem Kühler verbunden. Als Schmiermittel für den Schliff dient ein Tropfen Chlorzinklösung. Sodann wird nur mit den angehängten Blasenählern B und B<sub>1</sub> ein Stickstoffstrom von 2 Blasen/Sek. 20 Min. durchgeleitet. Nach dieser Zeit wird das Perchlorat-Rohr hinzugeschaltet. Der Stickstoffstrom wird auf 40 Blasen/Min. einreguliert und 5 Min. durchgeleitet. In dieser Zeit ist das Absorptionsgefäß genau ausgewogen und wird angehängt, ebenso das letzte U-Rohr und der letzte Blasenähler.

Zugleich wird der Inhalt des Kölbchens bei laufendem Rückflußkühler im Paraffinöl-Bad (160—165°) zu gelindem Sieden erhitzt. Die Zersetzungszeit beträgt bei Polyuroniden 3 Stdn., bei Galakturonsäure 5 Stdn. Während dieser Zeit streicht ein Strom von etwa 40 Blasen/Min. durch die Apparatur (gemessen am letzten Blasenähler). Nach beendeter Zersetzung wird der gleiche Stickstoffstrom noch 1 Stde. nachgeleitet und das Absorptionsgefäß zurückgewogen. Zwischen den einzelnen Analysen bleiben die Gefäße mit Stickstoff-Füllung stehen, während das Absorptionsgefäß mit Schutzkappen an beiden Enden verwahrt wird. Der Schliff des Wägeröhrchens wird mit einem erstarrenden Fett gedichtet, das aus Wachs und Kolophonium besteht und heiß aufgetragen werden muß. Es besteht dann nicht die Gefahr, daß der Schliffkonus beim Abwischen aus der Hülse gezogen wird. Alle anderen Schliffe sind mit Exsiccatoren-Fett gedichtet.

Als Testsubstanz wurde Galakturonsäure genommen<sup>4)</sup>. Das 2-mal nach F. Ehrlich<sup>5)</sup> aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Präparat wird durch Kochen mit Alkohol<sup>6)</sup> in die wasserfreie  $\beta$ -Form übergeführt und bei 110° und 0.2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Reinheit wurde durch Analyse, Drehung und Titration kontrolliert.

Die im folgenden angeführten Pektine sind Citrus- und Apfelpektine verschiedener Herstellung und verschiedenen Uronsäuregehalts.

#### Analysenwerte.

Substanz	Einwaage mg	CO <sub>2</sub> (gef.)		CO <sub>2</sub> (ber.) %
		mg	%	
3-d-Galakturonsäure .....	97.810	22.010	22.51	22.67
3-d-Galakturonsäure .....	83.895	18.600	22.17	22.67
3-d-Galakturonsäure .....	121.055	26.910	22.23	22.67
Apfelpektin Nr. 7 .....	71.925	9.605	13.36	
Apfelpektin Nr. 7 .....	79.110	10.625	13.44	
Apfelpektin Nr. 8 .....	198.225	34.270	17.29	
Apfelpektin Nr. 8 .....	60.725	10.450	17.21	
Citruspektin Nr. 23 .....	54.300	9.590	17.64	
Citruspektin Nr. 23 .....	79.550	14.130	17.77	
Citruspektin Z 1a .....	142.725	26.125	18.30	
Citruspektin Z 1a .....	172.100	31.780	18.46	

<sup>4)</sup> H. Ohle u. G. Berend, B. 58, 2585 [1925].

<sup>5)</sup> Abderhalden, Handb. d. biol. Arb.-Meth., Abt. I, Tl. 11 [1936], S. 1619/1620.

<sup>6)</sup> F. Ehrlich, ebenda, S. 1621.