

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen  
Hochschule Karlsruhe

## Über Nitrierung und Denitrierung von Pektinstoffen

Von **Hans Bock**, **Josef Simmerl** und **Max Josten**

(Eingegangen am 12. Februar 1941)

### A. Nitrierung der Pektinstoffe

Die Pektinstoffe, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet sind und dort wichtige Funktionen zu erfüllen haben, gehören ihrem chemischen Aufbau nach in das Gebiet der hochmolekularen Naturstoffe. Durch die Arbeiten von F. A. Henglein und Mitarbeitern<sup>1)</sup> konnte in den letzten Jahren gezeigt werden, daß das Pektin polymerhomologe Reihen methylierter Galakturonsäureketten darstellt<sup>2)</sup>, die sich in physikalischer Mischung mit den sie stets in den Pflanzen begleitenden Pentosanen und Hexosanen befinden<sup>3)</sup>.

Es ist bekannt, daß durch die Einwirkung von hochkonzentrierter Salpetersäure auf Pektinstoffe oder pektinhaltige Pflanzenmaterialien eine Veresterung der OH-Gruppen der Polygalakturonsäure stattfindet<sup>1)</sup>. Das dabei entstehende Pektinnitrat, in Analogie zu Nitrocellulose Nitropektin genannt, ist charakterisiert durch sein Molekulargewicht, durch den Stickstoffgehalt und den Methoxygehalt, deren Werte nicht nur von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, sondern auch weitgehend von den Nitrierungsbedingungen abhängig sind. Die Veresterung von Pektinstoffen mit Salpetersäure ist von einer Reihe von Versuchsfaktoren, wie Nitrierungsdauer und Nitrierungstemperatur, von der Konzentration der reagierenden Stoffe (spez. Gewicht der Salpetersäure), ferner von der Korngröße des Trockenpektins und der intensiven Durchmischung von Pektin und Säure durch Rühren beeinflusst. Alle diese

Bedingungen sind mitverantwortlich für den Veresterungsgrad sowie für die Spaltung der Galakturonsäureketten während der Reaktion.

### 1. Nitrierung von Trockenpektin

#### a) Der Einfluß der Nitrierungstemperatur

Nitrierungsdauer: 1 Stunde; spez. Gew. der  $\text{HNO}_3$ :  $s = 1,51$ ; Verhältnis  $\text{HNO}_3$  zu Pektin = 100 ccm : 1 g; Pektinart: Apfeltrockenpektin.

Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\eta_{\text{sp}}/c_{\text{gm}}$	% N	Ausbeute an Nitropektin
10	60,8	10,6	sehr gut
20	58,4	10,6	" "
30	52,1	10,3	gut "
50	37,0	9,2	mäßig
80	31,9	7,2	schlecht

Zwischen 10—20 $^{\circ}$  verläuft die Nitrierung am schonendsten, während bei einer Nitrierungstemperatur über 20 $^{\circ}$  bei sonst konstanten Nitrierungsbedingungen sowohl der Stickstoffgehalt als auch die Molekülgröße und Ausbeute an Nitropektin sinkt. Mit dem Stickstoffgehalt parallel vermindert sich auch die Löslichkeit von Nitropektin in Aceton. Die Abnahme der Ausbeute an wasserunlöslichem Nitropektin bei steigender Nitrierungstemperatur ist ein Zeichen dafür, daß das Nitropektin bei höheren Nitrierungstemperaturen zum Teil so stark abgebaut wird, daß die entstehenden Spaltstücke wasserlöslich werden.

#### b) Einfluß der Nitrierungsdauer

Nitrierungstemperatur: 20 $^{\circ}$ ; spez. Gew. der  $\text{HNO}_3$ :  $s = 1,51$ ; Verhältnis Pektin : Salpetersäure = 1 g : 100 ccm.

Dauer der Nitrierung in Stdn.	$\eta_{\text{sp}}/c_{\text{gm}}$	% N	Löslichkeit in Aceton
$\frac{1}{2}$	49,9	9,4	gut
$\frac{3}{4}$	53,4	9,8	sehr gut
1	55,7	10,1	" "
$1\frac{1}{2}$	55,4	10,1	" "
3	50,7	9,6	gut
6	48,0	9,0	mäßig
9	47,7	9,0	"
12	47,2	8,9	"

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, daß die beste Nitrierungsdauer von Trockenpektin bei sonst konstanten Be-

dingungen unter möglicher Schonung 1 Stunde beträgt. Nitrierzeiten, welche unterhalb 1 Stunde liegen, bewirken eine zu niedrige Ausbeute an völlig nitriertem Pektin. Eine längere Nitrierungsdauer als 1 Stunde bewirkt einen Abbau des Nitropektins und zugleich auch eine Abnahme des Stickstoffgehaltes und damit eine Abnahme der Acetonlöslichkeit und der Ausbeute an wasserunlöslichem Nitropektin.

c) *Nitrierung von Pektin mit Salpetersäure von verschiedenem spez. Gewicht*

Nitrierungsdauer: 1 Stunde; Nitrierungstemperatur: 20° C; Verhältnis Pektin : Salpetersäure = 1 g : 100 ccm; Pektinart: Citruspektin.

Spez. Gew. von HNO <sub>3</sub>	$\eta_{sp}/c_{gm}$	% N	Löslichkeit in Aceton
über 1,52	77,6	10,0	sehr gut
1,51	74,6	9,1	gut
1,49	55,3	8,9	mäßig
1,46	41,2	7,3	sehr schlecht
1,40	28,0	—	„ „

Henglein und Schneider<sup>1)</sup> haben gefunden, daß der Stickstoffgehalt des Nitropektins mit fallendem spezifischen Gewicht der Salpetersäure abnimmt. Wie die Versuchsergebnisse obiger Tabelle zeigen, sinkt mit dem Stickstoffgehalt auch das Molekulargewicht sowie die Löslichkeit des veresterten Produktes in Aceton. Parallel damit ist auch eine Abnahme der Ausbeute an Nitropektin festzustellen. Diese Abhängigkeit des Abbaugrades bei der Nitrierung von dem spez. Gewicht und damit dem N-Gehalt der zur Nitrierung des Pektins verwendeten Salpetersäure hat nicht nur Interesse für eine technische Herstellung von Nitropektin, sondern auch für die analytische Bestimmung der Pektinstoffe<sup>4)</sup>. Wie bekannt<sup>5)</sup>, ist die Festigkeit eines Pektingelees bei sonst gleichen Bedingungen von dessen Molekülgröße abhängig. Die Güte des Gelees in Beziehung auf seine gelierende Wirkung kann daher durch Bestimmung seines Molekulargewichtes, gemessen über das Nitropektin<sup>6)</sup>, ermittelt werden. Es geht aus der obigen Tabelle hervor, daß natürlich nur solche Molekulargewichtsbestimmungen restlos miteinander verglichen werden können, bei denen die Nitrierung der Pektine mit derselben Säure, und zwar mit einer möglichst hochprozentigen Säure, ausgeführt werden.

d) *Löslichkeit von Nitropektin in Salpetersäure*

Bei der Nitrierung löst sich das Pektin bzw. Nitropektin größtenteils in der Salpetersäure auf. Der in Salpetersäure ungelöste, aber ebenfalls nitrierte und in Aceton lösliche Rückstand weist ein höheres Molekulargewicht auf als der gelöste Anteil; z. B. hatte von einem Nitropektin, dessen Durchschnittsmolekulargewicht zu 55 000 festgestellt wurde, der in Salpetersäure vollkommen gelöste Teil ein Molekulargewicht von 44 000, der in der Salpetersäure ungelöste Anteil ein solches von 88 000. Die Löslichkeit selbst ist nach unseren Beobachtungen noch von den übrigen Nitrierungsbedingungen abhängig.

Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Herstellung von Nitropektin durch direkte Nitrierung pektinhaltiger Pflanzenmaterialien, da hierbei nur die in Salpetersäure gelösten Teile des Nitropektins, also die Nitropektine von geringerem Molekulargewicht, durch Abtrennen der Nitropektin-Salpetersäurelösung von den übrigen darin unlöslichen, mehr oder weniger mitnitrierten Pflanzenteilen gewonnen werden. Die höchsten bisher erhaltenen Molekulargewichte für die einzelnen Pektine (Obstpektine, Rübenpektine, Flachspektine) wurden durch direkte Nitrierung der betreffenden Pflanzenmaterialien erhalten, ohne vorherige Isolierung des Pektins, da diese immer einen Abbau zur Folge hat<sup>7)</sup>. Weil jedoch bei der unmittelbaren Nitrierung von Pflanzenteilen gerade die größten Pektinmoleküle nicht als Nitropektin in Lösung gehen, ist anzunehmen, daß in der Pflanze Pektine von bedeutend höherem Molekulargewicht vorhanden sind, als bisher ermittelt wurde.

## 2. Direkte Nitrierung von Pektinsaft

In der bis jetzt vorliegenden Pektinliteratur wird die Herstellung von Nitropektin durch Veresterung von Pektinstoffen entweder durch Behandlung von trockenem Pektin mit konz. Salpetersäure oder durch direkte Nitrierung von pektinhaltigem Material, wie Rübenschnitzel, Apfeltrester usw. vorgenommen. Es zeigte sich jedoch, daß auch eine direkte Nitrierung von Pektinsäften unter gewissen Bedingungen möglich ist. Bei der Nitrierung von Trockenpektin löst sich das Pektin bzw. Nitropektin in der konz. Salpetersäure nicht vollständig auf. Eine weitgehend homogene Nitrierung wird durch

direkte Nitrierung wäßriger Pektinlösungen erreicht. Durch die Mischung des Pektinsaftes mit der konz. Salpetersäure steigt die anfängliche Nitrierungstemperatur infolge der zusätzlich auftretenden Verdünnungswärme der Salpetersäure mit Pektinsaft je nach der Pektinsaftkonzentration und dem Nitrierverhältnis von Pektinsaft zu Salpetersäure. Neben dieser Temperaturerhöhung bedingt der Wassergehalt des Pektinsaftes eine entsprechende Verdünnung der Salpetersäure und damit eine gesteigerte Hydrolysenwirkung der Salpetersäure. Auffallend dabei ist vor allem, daß diese Hydrolysenwirkung der Salpetersäure bei weitem nicht so stark in Erscheinung tritt, wie dies auf Grund der Untersuchungsergebnisse der Nitrierung von Trockenpektin mit Salpetersäure von verschiedenem spezifischen Gewicht zu erwarten wäre. Die Herstellung eines Nitropektins aus Pektinsaft ist ebenso wie die Nitrierung von Trockenpektin von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig.

a) *Abhängigkeit des Molekulargewichtes bei der Nitrierung von Pektinsaft von der Zeitdauer der Nitrierung*

10 %-iger Apfelpektinsaft wurde bei 20° im Volumverhältnis von Pektinsaft zu Säure = 1 : 10 bei verschiedenen Zeiten nitriert

Nitrierungsdauer (Minuten)	$\eta_{sp}/c_{gm}$	% N	Löslichkeit
15	25,3	9,0	mäßig
30	30,9	9,2	"
45	38,0	9,5	gut
60	41,2	9,9	sehr gut
90	37,8	10,2	" "

b) *Einfluß der Konzentration wäßriger Pektinlösungen auf die Nitrierung*

Nitriert wurde je 1 Stunde bei 20°. Nitrierverhältnis Säure zu Pektinsaft = 10 : 1 (V. E.).

Konzentration der Pektinlösung in Gew. %	$\eta_{sp}/c_{gm}$	% N	Löslichkeit in Aceton
< 5	—	—	(wasserlöslich)
5	23,1	—	gut löslich
7,5	28,7	9,6	" "
8,5	32,4	9,73	" "
10	37,0	9,8	" "
12,5	37,4	9,75	" "
15,0	37,6	9,85	" "

## c) Nitrierung bei verschiedenem Verhältnis Pektinsaft : Säure

Nitrierungsdauer 1 Stunde; Nitrierungstemperatur 20°

Pektinsaft : HNO <sub>3</sub> (V. E.)	$\eta_{sp}/c_{gm}$	Ausbeute an Nitropektin, bezogen auf den Trockengehalt des Pektinsaftes
1 : 2,5	37,9	sehr schlecht
1 : 5	42,7	gut
1 : 7,5	44,6	„
1 : 10	44,2	„
1 : 12,5	44,3	„

## d) Direkte Nitrierung von Pektinsaft mit Mischsäure

Pektinart: Apfelpektinsaft. Zusammensetzung der Mischsäure: 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 80% HNO<sub>3</sub>. Nitrierverhältnis Mischsäure : Pektinsaft = 10 : 1 (V. E.). HNO<sub>3</sub> : s = 1,51; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : s = 1,84.

Nitrierungsdauer	$\eta_{sp}/c_{gm}$	% N
2	40	9,4
5	35,8	10,0
30	28,7	10,2
60	24,9	10,5

Vergleicht man die Nitrierung von Trockenpektin mit der Nitrierung wäßriger Pektinlösungen, so ergibt sich übereinstimmend, daß zur Erzielung eines hohen Veresterungsgrades unter möglichster Schonung der Molekulargröße eine Nitrierungsdauer von 1 Stunde am günstigsten ist. Ein Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure bewirkt bei der Nitrierung von Pektinlösungen eine Beschleunigung der Reaktion. Da der Wassergehalt der Pektinlösung eine Verdünnung der Salpetersäure und damit einen Abbau des Nitropektins zur Folge hat, ist das Molekulargewicht des Nitropektins von der Konzentration der Pektinlösung und von der Menge der Salpetersäure abhängig, die zur Nitrierung einer bestimmten Menge Pektinlösung verwendet wird. Doch halten sich die Unterschiede im Abbau bei Konzentrationen der Pektinlösung über 10% und bei Anwendung eines großen Überschusses an Salpetersäure in kleinen Grenzen.

Wie bei anderen hochmolekularen Stoffen, ist auch bei den Nitropektinen eine Reihe von Eigenschaften, wie z. B. die Fähigkeit, Fäden und Filme zu bilden, sowie die Löslichkeit der veresterten Produkte in Aceton, vom Molekulargewicht bzw. dem Veresterungsgrad des unter bestimmten Bedingungen her-

gestellten Nitropektins abhängig. Auch die Zusammensetzung des polymerhomologen Gemisches ist für eine Reihe von Eigenschaften von Bedeutung. Es ist daher, wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, bei der Herstellung von Nitropektin, selbst wenn eine weitgehend einheitliche Zusammensetzung des Ausgangsprodukts angenommen wird, nötig, die Nitrierung immer unter ganz bestimmten Bedingungen vorzunehmen, um ein Nitropektin zu erhalten, welches die für einen bestimmten Verwendungszweck stets gleichbleibenden, reproduzierbaren Eigenschaften aufweist. Dies wird erschwert durch die Tatsache, daß die zur Herstellung von Nitropektin als Ausgangsmaterial geeigneten Pektine in bezug auf Molekülgröße, Methoxylgehalt, sowie nach Menge und Art der Begleitstoffe (Pentosane und Hexosane) stark voneinander abweichen. Diese Unterschiede sind einmal bedingt durch die Herkunft des Ausgangsmaterials (Art der Pflanzen und Reife der Früchte), andererseits durch dessen Behandlung für die Pektingewinnung und die Gewinnungsmethoden des Pektins selbst.

### B. Denitrierung von Nitropektin

Die Pektinstoffe sind aus einer Reihe von Verbindungen, die teilweise in genetischem Zusammenhang miteinander stehen, zusammengesetzt. Diese Stoffe weisen ein weitgehend ähnliches Verhalten hinsichtlich der Löslichkeit auf, so daß die Polygalakturonsäure, die den wertgebenden Bestandteil der Pektinstoffe darstellt<sup>3)</sup>, nur schwer durch Umfällen von den Begleitstoffen (Arabinose und Galaktose) abzutrennen ist. Eine weit bessere Möglichkeit zur Abtrennung der Polygalakturonsäure von Araban besteht in der Überführung des Pektins in Nitropektin. Dieses Nitropektin ist durch die Nitrierung schon weitgehend von den angeführten Begleitstoffen befreit und läßt sich, wie aus den Konstitutionsbestimmungen hervorgeht<sup>3)</sup>, durch Umfällen vollständig reinigen. Da reine wasserlösliche Polygalakturonsäure in mancher Hinsicht von großem Interesse ist, ist durch die Nitrierung und eine anschließende Denitrierung der Pektinstoffe ein Weg gegeben, dieselbe herzustellen.

Als bestes Denitrierungsmittel erwies sich nach unseren Versuchen Ammoniumsulfid. Diese Denitrierung mit Ammoniumsulfid, bzw. mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff,

wurde näher untersucht. Da eine Reihe von Eigenschaften der Polygalakturonsäure weitgehend von ihrer Molekülgröße abhängig sind, muß die Denitrierung nach einem Verfahren durchgeführt werden, das die Molekülgröße möglichst unverändert läßt, d. h. die Denitrierung muß unter möglichst schonenden Bedingungen bei möglichst kurzer Reaktionszeit vorgenommen werden.

Bei allen chemischen Reaktionen spielt die Oberfläche und die Durchdringungsfähigkeit der reagierenden Substanzen eine große Rolle. Im besondern Maße ist dies bei den hochmolekularen Stoffen der Fall, wenn sie in heterogenen Systemen (fest-flüssig) vorliegen. Bei diesen Reaktionen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Diffusion der mit den hochmolekularen Stoffen reagierenden Lösung in das Innere des Gefüges ab. Dementsprechend kann die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt werden, indem man die Stoffe in möglichst feiner Verteilung zur Reaktion bringt und gleichzeitig in fortwährender Bewegung hält, um eine Konzentrationsabnahme der reagierenden Flüssigkeit an den Phasengrenzen zu verhindern.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte kommen für die Denitrierung mit Ammoniumsulfid folgende Möglichkeiten in Frage:

#### 1. Einwirkung von Ammoniumsulfid auf in Aceton gelöstes Nitropektin

Nitropektin mit einem Stickstoffgehalt von 8—10% ist in Aceton löslich und liegt daher in größtmöglicher Verteilung vor. Es ist jedoch unmöglich, das Nitropektin in Lösung vollständig zu denitrieren, da durch Zugabe von wäßriger Ammoniumsulfidlösung zunächst die höchstmolekularen Anteile aus dem entstehenden Aceton-Wassergemisch ausgefällt werden und danach sofort durch die augenblicklich einsetzende denitrierende Wirkung von Ammonsulfid der Rest des in Lösung befindlichen Nitropektins — da der Stickstoffgehalt schon unter 8% sinkt — ausflockt. Auf diese Art wurden Denitrierungsprodukte mit 1—2% Stickstoff erhalten.



## 2. Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitropektin in wäßriger Aufschlämmung

### a) *Denitrierung von getrocknetem, fein zerkleinertem Nitropektin*

Da Nitropektin mit einem geringen Stickstoffgehalt (unter 2%) mit Wasser quellbar und schließlich löslich ist, tritt bei der Denitrierung in wäßriger Aufschlämmung durch Auflösen des beinahe oder vollständig denitrierten Anteils eine stetige Erneuerung der Oberfläche ein. Bei der Einwirkung von Ammoniumsulfid auf eine Aufschlämmung von getrocknetem, fein zerkleinertem Nitropektin löst sich dieses allmählich in Wasser auf, ein Zeichen dafür, daß die  $\text{NO}_2$ -Gruppen zum größten Teil abgespalten sein müssen und daß wasserlösliches Pektin entsteht. Es läßt sich durch gleichzeitiges Rühren der Aufschlämmung ein Pektin erhalten, das nur noch 0,2% Stickstoff enthält.

### b) *Denitrierung von frisch gefälltem, wasserfeuchtem Nitropektin*

Bei der Herstellung von Nitropektin fällt die in Salpetersäure gelöste, nitrierte Polygalakturonsäure durch Eingießen in Wasser in flockiger, voluminöser Form (Einschluß von viel Flüssigkeit) aus. Bei der Trocknung dieses wasserfeuchten, ausgewaschenen Materials tritt ähnlich wie bei anderen Kolloiden eine Verklebung der Fibrillen ein, so daß die Diffusion und damit das Eindringen der reagierenden Ionen behindert wird und nur langsam vor sich geht. Bringt man jedoch das Nitropektin in frisch ausgefälltem, wasserfeuchtem Zustand ohne vorherige Trocknung zur Reaktion, so ist eine viel bessere Durchdringung der reagierenden Flüssigkeit gewährleistet. Die Denitrierung dieses wasserfeuchten Nitropekts führte gegenüber der Denitrierung des getrockneten Materials zu besseren Ergebnissen (0,08—0,09% Stickstoff). Durch intensives Bewegen der Flüssigkeit (Schütteln oder Rühren) wird die Reaktion in günstigem Sinne beeinflusst.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, die nach diesen Gesichtspunkten ausgeführt wurden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das beste Verfahren zur Denitrierung von Nitropektin das Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Aufschlämmung von frisch gefälltem,

wasserfeuchtem Material in wäßriger Lösung von Ammoniumsulfid darstellt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff geschieht dabei bis zur Sättigung der ammoniakalischen Lösung. Sobald das Nitropektin, das sich mit der ammoniakalischen Lösung in einem geschlossenen Gefäß befindet, bis zu dem unter den sonstigen herrschenden Bedingungen möglichen Stickstoffgehalt denitriert ist, verlangsamt sich der Gasstrom und hört schließlich gänzlich auf.

Ausgangsmaterial: nitriertes Pektin mit einem Stickstoffgehalt von 9—10%, in Aceton gelöst, trocken oder wasserfeucht (frisch gefällt) unter starkem Rühren mit verd. Ammoniumsulfidlösung und  $H_2S$  zur Reaktion gebracht.

Nitropektin	Denitrierungszeit	N-Gehalt des denitrierten Produktes
Gelöst in Aceton . . .	3 Stdn.	2—3%
Getrocknet u. in Wasser aufgeschlämmt . . .	3 Stdn.	0,2%
Frisch gefällt in Wasser aufgeschlämmt . . .	3 Stdn.	0,09%

### 3. Einfluß von Temperatur und Konzentration der Sulfidlösung

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, hängt die Vollständigkeit der Denitrierung von dem Verteilungsgrad des Nitropektins in der Flüssigkeit ab. Zur Herstellung einer Polygalakturonsäure durch Denitrierung von Nitropektin unter möglichster Erhaltung der Molekülgröße sind jedoch noch andere Bedingungen zu beachten. Die Einwirkung von Säure und Lauge auf Nitropektin sowie auch auf Pektin ist mit einem Abbau der großen Moleküle verbunden. Dieser Abbau hängt ab von der Einwirkungsdauer, der Konzentration der betreffenden Säure und Lauge und von der Temperatur. Aus diesem Grunde müssen einerseits solche Reaktionsbedingungen gewählt werden, welche die Denitrierung in einer möglichst kurzen Zeit gestatten (feiner Verteilungsgrad des Nitropektins), andererseits muß die Konzentration und Temperatur der ammoniakalischen Lösung in gewissen Grenzen gehalten werden.

Zur Ermittlung dieser Bedingungen wurde frisch gefälltes, gewaschenes Nitropektin aus Citruspektin (Molekulargewicht 129 000) und

Apfelpektin (Molekulargewicht 69000) im Verhältnis von 1 g in 200 ccm Wasser (mit 3 bzw. 8%  $\text{NH}_3$ -Gehalt) unter Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen im geschlossenen Gefäß bis zum Aufhören des Gasstromes behandelt.

Nitropektinart	Apfelnitropektin		Citrusnitropektin	
Denitrierungstemperatur . .	20°	26°	15°	20°
Konzentration der $\text{NH}_3$ -Lösung	8%	8%	3%	3%
Denitrierung beendet nach . .	30 Min.	15 Min.	2 $\frac{1}{2}$ Stdn.	2 Stdn.
Molekulargewicht des denitrierten Produktes . . . .	14200	5000	99300	99000
% N nach der Denitrierung .	0,2	—	0,14	0,08

Aus der Tabelle läßt sich erkennen, daß bei höheren Temperaturen der Abbau viel stärker ist als bei niederen. Dies ist der Fall bei Temperaturen über 20°; unter 20° tritt der Unterschied im Abbau auch bei langer Dauer der Einwirkung nicht mehr stark in Erscheinung. Ähnliche Ergebnisse brachten auch die Untersuchungen über den Temperatureinfluß bei der Nitrierung von Pektin. Sowohl die Nitrierung als auch die Denitrierung wird am besten bei einer Temperatur zwischen 5 und 15° ausgeführt. Die Konzentration der ammoniakalischen Lösung muß gering gehalten werden. Bei einer Konzentration von 8% Ammoniak werden die Moleküle sehr stark abgebaut; auch bei einer Konzentration von 3%  $\text{NH}_3$  tritt noch ein Abbau, allerdings wesentlich geringer, in Erscheinung. Eine Erhöhung der Temperatur und der Konzentration der Ammoniumsulfidlösung bewirken eine Verkürzung der Reaktionszeit. Diesem Vorteil steht jedoch der Molekülabbau gegenüber.

Daraus ergibt sich für die Denitrierung zweckmäßig die Anwendung von verdünnter Ammonsulfidlösung und unter geringem Überdruck eingeleitetem Schwefelwasserstoff bei Temperaturen zwischen 5 und 15°.

### Experimentelle Durchführung der Denitrierung und Reinigung der Polygalakturonsäure

Apparatur: Kippscher Apparat zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff; Gaswaschflasche; als Reaktionsgefäß ein Dreihals-Rundkolben; die 3 Gummistopfen sind einfach durchbohrt und schließen das Gaseinleitungsrohr, den Jenaer Rührer

mit Glasführung sowie den Tropftrichter luftdicht an das Reaktionsgefäß; der Reaktionskolben befindet sich in einem Kühlbad (5—15°).

Denitrierung: Die viel Wasser enthaltende, frisch gefällte und ausgewaschene Aufschlammung von Nitropektin wird mit etwa der 100-fachen Menge Wasser im Kolben verrührt. Zu dieser Aufschlammung gibt man durch den Tropftrichter  $\frac{1}{10}$  des Volumens konzentrierte (bei 15° gesättigte) Ammoniumsulfidlösung und schickt kurze Zeit einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff durch die Apparatur zur Vertreibung der Luft. Nun wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen, die Verbindung zum Kipp bleibt offen. Es ist darauf zu achten, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes von Anfang an nicht zu groß ist. Die Denitrierung ist beendet, sobald der Gasstrom zum Stillstand gekommen ist. Die wäßrige Lösung enthält das denitrierte Produkt in gelöster Form, das überschüssige Ammoniumsulfid und Schwefelwasserstoff, sowie den bei der Denitrierung durch Oxydation aus Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid entstandenen freien Schwefel, der in fein verteilter, zum Teil kolloidaler Form vorliegt und sich nur schwer abtrennen läßt.

Die Aufarbeitung: Zum Ausfällen des denitrierten Produktes gießt man die filtrierte Lösung (denitriertes Nitropektin, Schwefel sowie Ammoniumsulfid enthaltend) in die gleiche Raummenge Aceton ein. Man läßt die Fällung etwa 15 Minuten stehen, rührt ganz wenig um, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen, und trennt den Niederschlag — mit Hilfe eines Filtertuches — von dem Gemisch aus Aceton und wäßriger Ammoniumsulfidlösung. Die ausgepreßte Gallerte wird mit wenig Wasser verrührt, so daß ein Sirup entsteht, und darauf zur Entfernung des freien Schwefels mit der halben Raummenge konzentrierter farbloser Ammoniumsulfidlösung versetzt und wenige Minuten verrührt. Es wird wieder mit dem gleichen Volumen Aceton gefällt (unter guter Kühlung), im Filtertuch ausgedrückt und in wenig Wasser gelöst. Durch Absaugen im Vakuum und weiteres Umfällen wird das Präparat auf die gewünschte Reinheit gebracht. Die Polygalakturonsäure, die infolge der Behandlung mit Ammoniak als Ammoniumsalz vorliegt, kann durch Ansäuern in wäßriger

Lösung mit verdünnten Säuren und anschließendes Fällen mit Aceton isoliert werden.

Herrn Prof. Dr. F. A. Henglein möchten wir an dieser Stelle unsern herzlichen Dank für die fördernde Unterstützung der Arbeit aussprechen.

### Literatur

1. F. A. Henglein u. G. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 309 (1936).
2. G. Schneider u. U. Eritsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2537 (1936); **70**, 1611 (1937).
3. G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1611 (1937).
4. G. Schneider u. H. Bock, Zeitschr. f. Angew. Chem. **51**, 95 (1938).
5. G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1353 (1938).
6. K. Täufel u. H. Bock, Vorratspflege und Lebensmittelforschung Bd. III, S. 107 (1940).
7. H. Bock u. R. Einsele, J. prakt. Chem. [2] **155**, 225 (1940).