

K stanoveniu karboxylových skupín pektínu metódou zrážania nerozpustných pektanov a pektínanov medi

R. KOHN, V. TIBENSKÝ

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Sledovali sa podmienky pre stanovenie obsahu voľných a celkových karboxylových skupín pektínu metódou zrážania nerozpustných pektanov a pektínanov medi podľa V. Tibenského, J. Rosíka a V. Zitku. Objasnil sa vplyv pH na zrážanie týchto mednatých solí z hľadiska kapacity roztokov ako regulátorov pH a z hľadiska ich obsahu iónov HCO_3^- , ktoré sa vytvorili karbonatizáciou alkalického roztoku priebehu deesterifikácie pektínu účinkom atmosferického CO_2 . Výsledky merania pri optimálnych hodnotách pH sa porovnali s výsledkom stanovenia karboxylových skupín acidimetrickou metódou.

V predchádzajúcej práci sa V Tibenský, J. Rosík a V Zitko [1] zapodievali novým spôsobom stanovenia stupňa esterifikácie pektínu metódou zrážania nerozpustných pektanov a pektínanov medi. Metóda má oproti doteraz používaným postupom tú prednosť, že je jednoduchá, nevyžaduje predchádzajúce dôkladné čistenie pektínu a jeho premenu na kyslý pektín a dáva spoľahlivé výsledky i v prípade, keď pektín obsahuje acetylové skupiny.

G. Wunsch [2] vo svojej štúdií o pektínanoch ťažkých kovov zistil, že obsah Cu(II) v pektínanoch je ca o 7—8 % nižší, než by zodpovedalo ekvivalencii karboxylových skupín. M. Kaláb [3] vypracoval kolorimetrickú metódu na stanovenie obsahu medi v príslušnom pektane. Pektín v roztoku deesterifikoval účinkom líhu, ktorého nadbytok potom neutralizoval kyselinou octovou na fenolovú červeň; pektan mednatý zrážal prísadou 1 % roztoku síranu mednatého. Pokiaľ sa dodržalo pH 4,8 (toto pH však nezodpovedá hodnote pH pri neutralizácii na fenolovú červeň), získala sa reprodukovateľná lineárna závislosť absorbancie amoniakálneho roztoku mednatej soli kyseliny pektínovej od jej koncentrácie. Pri znížení pH na 3,1 boli výsledky podstatne nižšie, a to až o 35 %. Pri aplikácii metódy [1] sme pri stanovení celkového obsahu karboxylových skupín pektínu (na rozdiel od stanovenia voľných karboxylových skupín) dostali výsledky nižšie o 3—6 %, než boli hodnoty acidimetrického stanovenia.

Z uvedeného vyplýva, že presné stanovenie voľných a celkových karboxylových skupín v prípade pektínu si vyžiadalo podrobnejšie preštudovať vplyv pH východiskového roztoku pektínu na presnosť analýzy, ako aj podrobnejšie porovnať výsledky dosiahnuté touto metódou s acidimetrickým stanovením karboxylových skupín.

Experimentálna časť

Pektínové preparáty

Použili sa obchodné preparáty pektínu, ktoré sa čistili premývaním 60 % etanolom okysleným kyselinou solnou, neutrálnym 60 % etanolom, 96 % etanolom, éterom a sušili sa pri 60 °C. Argentometrickou titráciou [4] sme sa presvedčili, že roztoky týchto pektínových preparátov neobsahujú ani stopy HCl. Pri niektorých vzorkách sme pektín esterifikovali účinkom metanolickej 2 N-H₂SO₄ po dobu 10—14 dní pri teplote ca +3 °C [5]. Ďalšie podrobnosti týkajúce sa čistenia a úpravy pektínových preparátov, stanovenia ich molekulovej váhy viskozimetricky atď. sú uvedené v predchádzajúcej práci [4].

V tab. 1 je charakteristika pektínových preparátov. Obsah polyuronidu udáva obsah kyseliny polyurónovej, resp. jej metylesteru v percentách sušiny. V dôsledku čistenia preparáty neobsahujú viazané acetylové skupiny. *E* je stupeň esterifikácie pektínu v percentách.

Tabuľka 1
Charakteristika pektínových preparátov

Vzorka	Obsah polyuronidu %	<i>E</i> %	Sulfátový popol %	Molekulová váha $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
A. kyselina pektínová z jablčného pektínu	83,8	0,0	0,63	46
B. repný pektín (<i>Tripektín</i>)	83,7	25,8	0,64	50
C. repný pektín esterifikovaný	80,7	72,5	0,13	51
D. jablčný pektín	72,1	47,7	0,63	71
E. citrusový pektín	87,7	57,6	0,54	95
F. vzorka E po esterifikácii	—	80,1	—	—

Analytické metódy

Pracovalo sa obvykle s roztokmi pektínu o koncentrácii 0,01 valu celkových skupín —COOH v jednom litri. Roztoky sa pred analýzou odstreďovali pri 6000 g. Voľné karboxylové skupiny sa stanovili potenciometrickou titráciou roztokom 0,1 N-NaOH neobsahujúcim uhlíčitany. Pri stanovení celkového obsahu karboxylových skupín sa pektín deesterifikoval nadbytkom roztoku 0,1 N-NaOH po dobu dvoch hodín pri laboratórnej teplote. Alkalický roztok pektínu sa počas deesterifikácie chránil vrstvou toluénu pred účinkom atmosferického kyslíčnika uhlíčitého. Po skončení deesterifikácie sa do roztoku pridala 0,1 N-HCl v nadbytku, ktorý sa potom stanovil potenciometrickou titráciou roztokom 0,1 N-NaOH (podrobnosti pozri v [6]). Indikačnou elektródou bola antimónová elektróda, porovnávacou elektródou nasýtená kalomelová elektróda. Použil sa potenciometer Multoscop V.

Pri stanovení voľných a celkových karboxylových skupín pektínu metódou zrážania

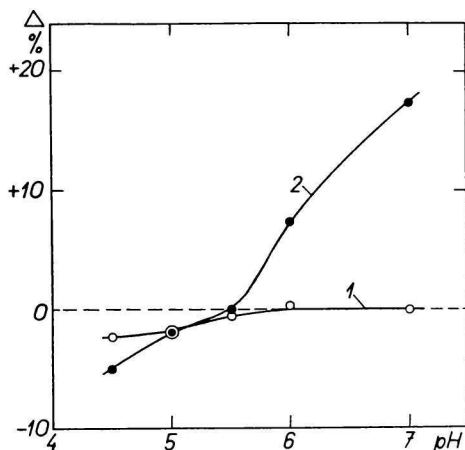
nerozpustných pektanov a pektínanov medi sa postupovalo ako v predchádzajúcej práci [1]. pH roztokov pri stanovení voľných karboxylových skupín sa upravovalo prísadou NaOH do roztoku kyslého pektínu. Deesterifikácia sa pri všetkých vzorkách pektínu vykonala v prostredí 0,16 N-NaOH po dobu 2 hodín pri laboratórnej teplote. Nadbytok líhu sa neutralizoval a pH roztoku sa upravilo prísadou zriedenej kyseliny octovej, v jednom pokusnom rade aj prísadou 0,1 N-HCl. Vzhľadom na nasledujúcu izoláciu zrazeniny pektanu a pektínanu medi nebol alkalický roztok chránený vrstvou toluénu pred účinkom atmosférického CO_2 . Pektan a pektínan medi sa zrážali prísadou 0,5 N- CuSO_4 tak, že výsledný roztok bol ca 0,05 N. Meď viazaná v pektane a pektínane medi sa stanovila chelatometriky po odfiltrovaní zrazeniny, po jej premytí a rozpustení v zriedenom amoniaku (podrobnosti pozri v [1]).

Obsah karbonátu v roztoku NaOH sa stanovil priamou potenciometrickou titráciou roztokom 0,1 N-HCl za chladenia skúmaného roztoku ľadom.

pH sa meralo sklenenou elektródou a kompenzačným potenciometrom Radiometer. Použité chemikálie boli čistoty p. a. s výnimkou octanu sodného.

Výsledky a diskusia

Pri vzorkách pektínu rozličného pôvodu so stupňom esterifikácie v rozmedzí 0—80 % sme stanovili voľné a celkové karboxylové skupiny súčasne metódou titračnou a metódou nerozpustných pektanov a pektínanov medi. Pri tejto metóde sme vyšetrili vplyv pH východiskového roztoku pektínu (pH 4,5—7,0) na presnosť stanovenia. Výsledky (R) vyjadrujeme v percentách obsahu karboxylových skupín stanovených acidimetrickou metódou, ktorým pripisujeme hodnotu 100 %. Na obr. 1 je znázornený typický priebeh závislosti chýb stanovenia od pH roztoku pred zrážaním pektanu a pektínanu medi prísadou roztoku CuSO_4 . Stanovenie voľných a celkových karboxylových skupín prebieha v závislosti od pH podstatne odlišne.



Obr. 1. Vplyv pH na stanovenie voľných a celkových karboxylových skupín pektínu.

Na osi úsečiek: pH roztoku pred prísadou CuSO_4 , na osi poradnic: chyba stanovenia v porovnaní s hodnotami acidimetrickej metódy.

1. stanovenie voľných karboxylových skupín; 2. stanovenie celkových karboxylových skupín.

Stanovenie voľných karboxylových skupín pektínu

V rozmedzí pH 6—7 dostávame výsledky prakticky totožné s hodnotami stanovenými acidimetrickou metódou (tab. 2; tab. 3, stĺpec 5 a 6). (Výsledky v tab. 2 a 3 sú priemerné hodnoty troch analýz.) Výsledky stanovenia voľných

Tabuľka 2
Stanovenie voľných karboxylových skupín pektínu

Vzorka	E %	Metóda	—COOH mval/l	R %
A	0,0	NaOH	22,05 ± 0,03	100,5 ± 0,4
		CuSO ₄	22,15 ± 0,08	
B	25,8	NaOH	9,34 ± 0,00	100,2 ± 0,2
		CuSO ₄	9,36 ± 0,02	
D	47,7	NaOH	4,86 ± 0,03	100,0 ± 0,6
		CuSO ₄	4,86 ± 0,03	
C		NaOH	8,42 ± 0,04	101,9 ± 1,0
		CuSO ₄	8,58 ± 0,08	
F	80,1	NaOH	2,34 ± 0,01	98,3 ± 0,4
		CuSO ₄	2,30 ± 0,01	

Tabuľka 3
Vplyv pH na stanovenie karboxylových skupín pektínu

I	2	3	4	5	6	7	8
Vzor- ka	E %	Me- tóda	pH	Voľné —COOH mval/l	R %	Celkové —COOH mval/l	R %
A	0,0	NaOH CuSO ₄	—	13,12 ± 0,02	101,0 ± 0,2 100,2 ± 0,3 99,2 ± 0,5 98,6 ± 0,5	13,12 ± 0,02	131 ± 5 101,4 ± 0,2 100,5 ± 0,1 99,3 ± 0,1
			6,0	13,25 ± 0,03		17,20 ± 0,6	
			5,5	13,15 ± 0,04		13,30 ± 0,03	
			5,0	13,02 ± 0,07		13,19 ± 0,01	
			4,5	12,94 ± 0,07		13,03 ± 0,02	
B	25,8	NaOH CuSO ₄	—	7,94 ± 0,01	98,9 ± 0,6 97,9 ± 0,6 97,5 ± 0,6 96,6 ± 0,6	10,54 ± 0,03	103,5 ± 0,7 99,9 ± 1,0 98,4 ± 0,2 96,3 ± 0,1
			6,0	7,85 ± 0,05		10,91 ± 0,07	
			5,5	7,77 ± 0,05		10,53 ± 0,10	
			5,0	7,74 ± 0,05		10,37 ± 0,02	
			4,5	7,67 ± 0,05		10,15 ± 0,01	
D	47,7	NaOH CuSO ₄	—	5,06 ± 0,03	100,2 ± 0,4 99,4 ± 0,2 98,2 ± 0,4 97,8 ± 0,2	9,77 ± 0,03	107,5 ± 2,5 100,0 ± 0,2 98,2 ± 0,3 95,0 ± 0,1
			6,0	5,07 ± 0,02		10,50 ± 0,24	
			5,5	5,03 ± 0,01		9,77 ± 0,02	
			5,0	4,97 ± 0,02		9,59 ± 0,03	
			4,5	4,95 ± 0,01		9,28 ± 0,01	
F	80,0	NaOH CuSO ₄	—	2,34 ± 0,010	97,0 ± 0,2 97,0 ± 0,3 97,9 ± 0,2 98,3 ± 0,5	11,79 ± 0,09	115,0 ± 1,9 98,9 ± 0,1 97,3 ± 0,1 95,0 ± 0,2
			6,0	2,27 ± 0,005		13,56 ± 0,22	
			5,5	2,27 ± 0,007		11,66 ± 0,01	
			5,0	2,29 ± 0,005		11,47 ± 0,01	
			4,5	2,30 ± 0,012		11,20 ± 0,02	

karboxylových skupín pri pH 7,0 (tab. 2) ukazujú chybu do 0,5 % pre roztoky pektínu so stupňom esterifikácie 0; 25,8 a 47,7 %. Iba pri vyššom stupni esterifikácie $E = 72,5$ %, resp. 80,1 % je chyba merania väčšia, a to $\pm 1,8$ %, čo je spôsobené relatívne malým počtom karboxylových skupín na makromolekule pektínu.

Kyslý pektín neutralizovaný na pH 7 má len veľmi malú tlmivú kapacitu, ako vyplýva z priebehu potenciometrických kriviek titrácie kyslého pektínu roztokom NaOH (pozri napríklad [4]). Nadbytok síranu mednatého v roztoku po vyzrážaní nerozpustných pektanov a pektínanov medi upravuje pH výsledného roztoku na hodnotu 4,5—4,6. Pri pH východiskového roztoku 5,5 a nižšom je po zrážaní síranom mednatým pH výsledného roztoku ešte nižšie, čo vedie k potlačeniu disociácie karboxylových skupín pektínu. V dôsledku toho dostávame výsledky analýzy už o 2—3 % nižšie v porovnaní s acidimetrickou metódou.

Stanovenie celkového obsahu karboxylových skupín pektínu

Výsledky uvedené na obr. 1 a v tab. 3, stĺpec 7 a 8 ukazujú, že pri stanovení celkových karboxylových skupín pektínu dostaneme správne výsledky len vtedy, ak pH východiskového roztoku upravíme na hodnotu 5,5. Pri vyššom pH dostávame abnormálne vysoké výsledky, čo by bolo možné pričítať zrážaniu hydroxidu mednatého. Pri pH 5,0, resp. 4,5 je priemerná chyba stanovenia $-1,4$ %, resp. $-3,6$ %. Táto závislosť chýb pri stanovení celkových karboxylových skupín od pH je zásadne odlišná od stanovenia voľných karboxylových skupín; vysvetlenie je nasledujúce:

Deesterifikácia pektínu prebiehala v prostredí 0,16 N-NaOH. Po skončení deesterifikácie sa nadbytok líhu neutralizoval kyselinou octovou, takže výsledný roztok obsahoval okrem pektanu sodného ca 0,15 valu CH_3COONa v jednom litri. Octan sodný tu pôsobí po úprave pH ako regulátor pH a prísadou CuSO_4 do roztoku pektínu o pH 7, resp. 6 neklesne pH natoľko, žeby sa zabránilo vylučovaniu $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Možno teda očakávať, že ak na neutralizáciu líhu potrebného na deesterifikáciu pektínu použijeme namiesto kyseliny octovej kyselinu solnú, nebude mať výsledný roztok vlastnosti regulátora pH a dostaneme presné výsledky aj pre pH 6 a 7, rovnako ako pri stanovení voľných karboxylových skupín.

Sledovali sme preto stanovenie karboxylových skupín pektínu v prostredí 0,16 N-NaCl, resp. 0,16 N- CH_3COONa pri rôznom pH. Pre zjednodušenie pokusu sme tu stanovili voľné karboxylové skupiny namiesto celkových a prostredie sme upravovali priamou prísadou NaCl, resp. CH_3COONa namiesto neutralizácie nadbytku NaOH kyselinou solnou, resp. kyselinou octovou. Výsledky meraní so vzorkou pektínu D sú zhrnuté v tab. 4.

Tabuľka 4

Vplyv solí na stanovenie karboxylových skupín pektínu pri rôznom pH

Metóda	Prostredie	pH		Voľné —COOH mval/l	R %
		a	b		
NaOH	—	—	—	5,27 ± 0,03	
CuSO ₄	NaCl (0,16 N)	7,0	4,5	5,41 ± 0,03	102,7 ± 0,6
		6,0	4,35	5,37 ± 0,01	101,9 ± 0,2
		5,5	4,35	5,34 ± 0,01	101,3 ± 0,2
		5,0	4,3	5,35 ± 0,01	101,5 ± 0,2
CuSO ₄	CH ₃ COONa (0,16 N)	7,0	5,0	7,65 ± 0,19	145 ± 4
		6,0	4,9	6,45 ± 0,03	122,4 ± 0,6
		5,5	4,8	5,31 ± 0,06	100,8 ± 1,1
		5,0	4,5	5,34 ± 0,03	101,3 ± 0,6

a) pH pred prísadou CuSO₄, b) pH po prísade CuSO₄.

V roztoku NaCl analýza prakticky nezávisí od pH východiskového roztoku (výsledky sú vyššie len o ca 2 % než teoretické hodnoty). Naproti tomu v roztoku octanu sodného dostávame správne hodnoty znovu pri pH východiskového roztoku 5,5, resp. 5,0. Pri pH 6,0 a 7,0 sú výsledky meraní značne vyššie, čo možno pričítať vylučovaniu Cu(OH)₂ v dôsledku vyššieho pH výsledného roztoku.

Vplyv iónov HCO₃⁻ na stanovenie karboxylových skupín pektínu

Pri stanovení celkových karboxylových skupín pektínu sme na neutralizáciu nadbytku lúhu a na úpravu pH použili namiesto kyseliny octovej kyselinu solnú; pri pH východiskového roztoku 7,0 a 6,0 sme však opäť dostali abnormálne vysoké výsledky (tab. 5, stĺpec 3 a 4). Proti očakávaniu sa vyššie uvede- ný predpoklad, potvrdený výsledkami v tab. 3, nesplnil a abnormálne vý- sledky pri pH 7 a 6 nie je preto možné vysvetliť iba vylučovaním Cu(OH)₂ v dôsledku vyššieho pH výsledného roztoku.

Roztok pektínu obsahujúci nadbytok NaOH sa nechal pri deesterifikácii stáť počas 2 hodín v laboratórnej atmosfére bez osobitnej ochrany proti atmosferickému kyslíčniku uhličitému. (Ochranná vrstva toluénu sa nedala použiť, pretože pri ďalšom postupe sa zrazenina nerozpustných pektanov medi oddeľuje filtráciou; v inertnej atmosfére, napríklad v dusíku sa nepraco- valo.) Alkalický roztok pektínu absorbuje CO₂ z ovzdušia, v roztoku sa vytvára alkalický uhličitán, ktorý potom pri neutralizácii a po úprave pH prejde na

Tabuľka 5

Vplyv iónov HCO_3^- na stanovenie karboxylových skupín pektínu pri rôznom pH

1	2	3	4	5	6	7
Me- tóda	pH	Celkové —COOH mval/l	R %	Cu(II) mval/l	Voľné —COOH mval/l	R %
NaOH	—	6,99 ± 0,04		—	3,38 ± 0,01	
CuSO ₄	7,0	11,48 ± 0,06	164 ± 1	—	—	
	6,0	7,84 ± 0,23	112 ± 3	značné množstvo zrazeniny	14,7 ± 0,1	435 ± 3
	5,5	6,91 ± 0,01	98,9 ± 0,1	12,7	3,78 ± 0,03	111,8 ± 0,9
	5,0	6,84 ± 0,01	97,9 ± 0,1	3,1	3,53 ± 0,02	104,4 ± 0,6
	4,5	—		0,0	3,36 ± 0,04	99,4 ± 1,2

3, 4 deesterifikácia pektínu (vzorka *D*) s 0,16 N-NaOH, nadbytok líhu neutralizovaný kyselinou soľnou;

5 roztok 0,2 N-NaHCO₃ v destilovanej vode;

6, 7 zrážanie pektínu prísadou CuSO₄ v roztoku 0,2 N-NaHCO₃.

hydrouhličitan a kyselinu uhličitú. Z prvej disociačnej konštanty kyseliny uhličitej $pK_1 = 6,37$ pri 25 °C [7] vyplýva, že pri pH 7,0; 6,0; 5,5; 5,0 a 4,5 sa z pôvodnej koncentrácie hydrouhličitanu nachádza zhruba 80; 29; 11,5; 4,5 a 1,5 % vo forme iónov HCO_3^- . V dôsledku toho sa potom v roztoku pektínu vylučuje aj zásaditý uhličitan mednatý a výsledky stanovenia sú vyššie.

Ako sme sa presvedčili, roztok 0,16 N-NaOH obsahoval po dvoch až troch hodinách stáť v laboratórnej atmosfére už ca 3—5 % uhličitanu, počítané v percentách na obsah ekvivalentov NaOH v roztoku. V orientačných pokusoch sme preto sledovali vylučovanie zásaditého uhličitanu mednatého z roztokov 0,2 N-NaHCO₃ pri rôznom pH jednak v destilovanej vode, jednak v roztoku pektínu (vzorka *D*). Prísada CuSO₄ bola rovnaká ako pri stanovení karboxylových skupín pektínu. Výsledky sú zhrnuté v tab. 5, stĺpec 5, 6, 7. Pri takej vysokej koncentrácii, ako je roztok 0,2 N-NaHCO₃, dochádza v destilovanej vode k vylučovaniu zásaditého uhličitanu mednatého ešte pri pH 5,0. Prítomnosť pektínu tomuto deju čiastočne zabraňuje, ale aj tak dostaneme správny výsledok stanovenia karboxylových skupín iba pri pH 4,5. Pri stanovení celkového obsahu karboxylových skupín pektínu, opísaného v tab. 3, je obsah iónov HCO_3^- v roztoku mnohonásobne menší než pri orientačných pokusoch zhrnutých v tab. 5; postačí preto pH roztoku upraviť na hodnotu 5,5, aby sme dostali správne výsledky. Merania ukázali, že neutralizácia nadbytku líhu po deesterifikácii pektínu kyselinou soľnou neprináša nijakú výhodu, pretože pri pH 6,0 a 7,0 dostávame takisto vyššie výsledky v dôsledku zrážania zásaditého uhličitanu mednatého.

Záver

Z výsledkov vyplýva, že pre stanovenie voľných karboxylových skupín pektínu metódou zrážania nerozpustných pektanov a pektínanov medzi treba roztok upraviť prísadou NaOH na pH 7,0. Pri stanovení celkového obsahu karboxylových skupín treba nadbytok líhu po deesterifikácii neutralizovať kyselinou octovou na pH 5,3—5,5. Tieto optimálne hodnoty pH platia iba vtedy, ak na zrážanie nerozpustných pektanov a pektínanov medzi použijeme roztok síranu meďnatého. (Orientačné merania ukázali, že pri použití roztoku octanu meďnatého platia celkom odlišné podmienky, ktoré by bolo treba osobitne stanoviť.) Z porovnania výsledkov acidimetrického stanovenia karboxylových skupín pektínu a výsledkov tejto metódy pri optimálnom pH vyplýva, že voľné karboxylové skupiny pektínu môžeme pri koncentrácii $2 \cdot 10^{-2}$ až $2 \cdot 10^{-3}$ valu $-\text{COOH}/\text{l}$ stanoviť so smerodajnou odchýlkou jednotlivých meraní $\pm 1,3 \%$; pri stanovení celkových karboxylových skupín pri koncentrácii ca $1 \cdot 10^{-2}$ valu $-\text{COOH}/\text{l}$ so smerodajnou odchýlkou jednotlivých meraní $\pm 1,0 \%$. Pri aplikácii oboch analytických metód sa dosiahla veľmi dobrá zhoda.

Na experimentálnej časti spolupracovali M. Bystran a A. Fekete.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПЕКТИНА МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ ПЕКТАТОВ И ПЕКТИНАТОВ МЕДИ

Р Коц, В. Тибенски

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

В работе были найдены условия для точного определения количества свободных и общего количества карбоксильных групп пектина методом осаждения нерастворимых пектатов и пектинатов меди, разработанным В. Тибенским, Й. Росиком и В. Зитко. Измерения проводились для образцов пектина различного происхождения, со степенью этерификации от 0 % до 80 %. Оптимальное значение *pH* исходных растворов пектина перед осаждением примесью CuSO_4 равно: для определения свободных карбоксильных групп 7,0; для определения общего содержания карбоксильных групп находится в интервале 5,3—5,5. Обсуждалось влияние *pH* на осаждение нерастворимых пектатов и пектинатов меди, во-первых, с точки зрения емкости растворов в качестве буферных и, во-вторых, с точки зрения содержания в них ионов HCO_3^- , которые образовались поглощением атмосферной CO_2 в основной гидроокиси во время деэтерификации пектина и последующим изменением *pH*. При повышенном *pH* (7,0 и 6,0) получаем при определении общего содержания карбоксильных групп сильно завышенные результаты, так как в растворе уже осаждается основной карбонат меди, или же гидроокись меди.

Результаты измерения сравнивались с результатами ацидометрического метода. При определении свободных карбоксильных групп пектина в растворах с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ экв. $-\text{COOH}/\text{l}$ полученное среднеквадратическое отклонение отдельных измерений, по сравнению с результатами титрационного определения, равно $\pm 1,3 \%$ и при определении общего содержания карбоксильных групп в раство-

рах с концентрацией около $1 \cdot 10^{-2}$ экв. —COOH/l равно $\pm 1,0$ %. При сохранении оптимальных значений pH исходных растворов пектина получается очень хорошее совпадение результатов, полученных обоими методами.

Preložila T. Dillingarová

ZUR BESTIMMUNG DER CARBOXYLGRUPPEN DES PEKTINS DURCH DIE METHODE DER FÄLLUNG UNLÖSLICHER PEKTATE UND PEKTINATE DES KUPFERS

R. Kohn, V. Tibenský

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden die Bedingungen für die genaue Bestimmung des Gehalts an freien und an Gesamtcarboxylgruppen des Pektins durch die Methode der Fällung unlöslicher Pektate und Pektinate des Kupfers nach V. Tibenský, J. Rosík und V. Zitko untersucht. Die Messungen wurden bei Pektinproben verschiedenen Ursprungs von einem Veresterungsgrad im Bereich von 0—80 % durchgeführt. Das optimale pH der Ausgangslösungen des Pektins vor dessen Fällung durch einen Zusatz von CuSO_4 beträgt für die Bestimmung der freien Carboxylgruppen 7,0; für die Bestimmung des Gesamtgehalts an Carboxylgruppen liegt das pH im Bereich von 5,3—5,5. Es wird über den Einfluß des pH auf die Fällung unlöslicher Pektate und Pektinate des Kupfers vom Gesichtspunkt der Kapazität der Lösungen als pH-Regulatoren, und vom Blickpunkt deren Gehalts an HCO_3^- -Ionen diskutiert, die sich durch Absorption des atmosphärischen CO_2 im Alkalihydroxid während der Desesterifizierung des Pektins und durch die folgende Einstellung des pH bildeten. Bei einem höheren pH (7,0—6,0) erhält man bei der Bestimmung der Gesamtcarboxylgruppen abnormal hohe Ergebnisse, da in der Lösung bereits basisches Kupfer(II)-carbonat bzw. Kupferhydroxid ausfällt.

Die Ergebnisse der Messung wurden mit den Ergebnissen der acidometrischen Methode verglichen. Bei der Bestimmung der freien Carboxylgruppen des Pektins von einer Konzentration der Lösungen $2 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. —COOH/l beträgt der mittlere Fehler der einzelnen Messungen gegenüber den Ergebnissen der Titrationsbestimmungen $\pm 1,3$ %; für die Bestimmung des Gesamtgehalts an Carboxylgruppen von einer Konzentration der Lösungen ca. $1 \cdot 10^{-2}$ Äquiv. —COOH/l $\pm 1,0$ %. Bei Einhaltung der optimalen Werte des pH der Ausgangslösungen des Pektins wurde also eine sehr gute Übereinstimmung der nach den beiden Methoden ermittelten Werte erzielt.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Tibenský V., Rosík J., Zitko V., *Nahrung* **7**, 321 (1963).
2. Wunsch G., *Makromol. Chem.* **8**, 124 (1952).
3. Kaláb M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 960 (1960).
4. Kohn R., Tibenský V., Furda I., *Chem. zvesti* (v tlači).
5. Heri W., Neukom H., Deuel H., *Helv. Chim. Acta* **44**, 1939 (1961).
6. Kertesz Z. I., *The Pectic Substances*, 223. Interscience Publishers, New York 1951.
7. Shedlovsky T., McInnes D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1705 (1935); Conway B. E., *Electrochemical Data*, 183. Elsevier, Amsterdam 1952.

Do redakcie došlo 25. 9. 1964