

Die Azetatmethode liefert bei einmaliger Ausführung sowohl für die Trennung des Eisens von Mangan als auch von Nickel, Kobalt und Zink richtige Werte, wobei man jedoch die Verhältnisse von der Fällung mit Ammoniumazetat nur mutatis mutandis auf die mit Natriumazetat übertragen darf. Bei der im Allgemeinen wohl häufigeren Anwendung des letzteren Salzes ist die Arbeitsweise am einfachsten folgende: Die Metallechloridlösung wird, unter Zusatz von etwa 0,35 g Kaliumchlorid auf 0,1 g Eisen, in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade eingedampft, darauf der Rückstand oberflächlich zerrieben, noch einige Minuten erhitzt und dann in 10—20 cc Wasser gelöst. Man braucht mit dem Verjagen der freien Säure nicht übermäßig behutsam zu verfahren; es soll sogar eine geringe Menge zurückbleiben, zur Bildung freier Essigsäure, wofür man dann letztere als solche nicht zusetzt. Hierauf gibt man zur konzentrierten Ferrilösung die anderthalbfache bis doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Natriumazetates zu. Letzteres hatte man in Wasser gelöst und die Lösung, wenn nötig, schwach mit Essigsäure angesäuert. Nun verdünnt man, bei 0,2 g Eisen auf 400—500 cc, erhitzt unter Umrühren allmählich auf 60—70°, bei welcher Temperatur sich der Niederschlag abscheidet, lässt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag auf's Filter und wäscht mit heissem Wasser aus.

Freiberg, September 1905.

## Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.<sup>1)</sup>

Von

**Adolf Jolles.**

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

In einer grossen Anzahl von Vegetabilien sind Pentose liefernde Substanzen enthalten, deren Bestimmung in Textilstoffen, zum Beispiel Jute, besonders aber bei Futtermitteln, wie Rübenschnitteln, Stroh etc., von Wichtigkeit ist. Es sind daher bereits mehrfach Methoden zur Pentosen-Bestimmung ausgearbeitet worden, die alle darauf beruhen, dass die Pentosen durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergehen, dessen Menge nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden kann. Die übrigen in den Faserstoffen vorhandenen Kohlenhydrate liefern höchstens Spuren Furfurol. Die quantitative Bestimmung des

<sup>1)</sup> Der Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt.

Furfurols geschieht durch Fällen mit Phenylhydrazin und Wägen des ausgefallenen Hydrazons<sup>1)</sup>, oder besser durch Fällung mit Phlorogluzin<sup>2)</sup> Besonders letztere Methode ist von Tollens und seinen Schülern genau ausgearbeitet<sup>3)</sup> und allgemein angenommen worden. Immerhin sind bei der Berechnung der Resultate Korrekturen für die Löslichkeit des Kondensationsproduktes anzubringen, und das Trocknen und Wägen des Niederschlages ist etwas umständlich. Es ist daher erklärlich, dass auch eine Anzahl von titrimetrischen Methoden vorgeschlagen wurde, so die Titration mittels Phenylhydrazins [Indikator: Anilinzetat<sup>4)</sup> oder Fehling'sche Lösung<sup>5)</sup>] oder Anwendung eines Überschusses an Phenylhydrazin<sup>6)</sup> und gasvolumetrische Bestimmung desselben. Infolge der Unbeständigkeit der Phenylhydrazinlösungen und anderweitiger Nachteile haben diese Bestimmungsverfahren keine ausgedehnte Anwendung gefunden.

Die von Neuberger<sup>7)</sup> vorgeschlagene Methode zur Isolierung der Arabinose sei hier bloß erwähnt, da sich die vorliegende Arbeit mit der Bestimmung der Gesamt-Pentosen beschäftigt.

Nachdem sich in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten mit der Ausnützung der Pentosen im Organismus<sup>8)</sup> und deren Nährwert beschäftigt hat, und ich für eine Untersuchung des Pentosengehaltes in Stoffwechselprodukten eine grössere Anzahl von Pentosenbestimmungen durchzuführen hatte, habe ich eine titrimetrische Pentosenbestimmung ausgearbeitet.

Es gelang dies durch eine zweckentsprechende Modifikation der Methode zur Aldehydbestimmung von Ripper<sup>9)</sup>. Nach diesem Verfahren wird die Aldehydlösung mit einem Überschuss an titriertem

1) Mann, Krüger und Tollens, Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 33; diese Zeitschrift **40**, 554.

2) Counciler, Chemiker-Zeitung **18**, 966; Welbel und Zeisel, Wr. Akad. Ber. 1895, S. 104, 335; diese Zeitschrift **40**, 552.

3) Tollens, Kröber und Rimbach, Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 477; vgl. auch diese Zeitschrift **42**, 798.

4) A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1891, S. 3575; diese Zeitschrift **40**, 549, 550.

5) Stone, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1891, S. 3019; diese Zeitschrift **40**, 550.

6) Grégoire und Carpiane, Bull. Assoc. 1898, S. 143.

7) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **35**, 31; diese Zeitschrift **42**, 798.

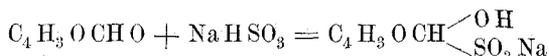
8) Z. B. Rudno Rudzinski, Zeitschrift f. physiol. Chemie **40**, 317.

9) Monatshefte f. Chemie **21**, (1879).

Natriumbisulfit versetzt, je ein Molekül Aldehyd verbindet sich mit einem Molekül Bisulfit, und der Überschuss wird mit Jodlösung zurücktitriert. Bei den Versuchen, dieses Verfahren auf Furfurol anzuwenden, ergab sich, dass die Abwesenheit von Säure und von grösseren Salzmengen erforderlich ist, so dass die Tollens'sche Vorschrift zur Destillation mit Salzsäure wesentlich abgeändert werden musste.

#### Titration mit reinem Furfurol.

Abgewogene Mengen von mehrfach destilliertem Furfurol vom richtigen Siedepunkte wurden mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von der so hergestellten Furfurollösung wurden bestimmte Quantitäten entnommen, mit 10 bis 20 *cc* der Bisulfitlösung versetzt, mit zirka 50 *cc* destilliertem Wasser verdünnt,  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen und mit Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Es verbraucht somit ein Molekül Aldehyd ein Molekül Bisulfit. Zur Titration benötigt man folgende Lösungen:

- I. Eine Bisulfitlösung, annähernd  $\frac{1}{5}$ - oder  $\frac{1}{10}$ -normal, das heisst die Lösung soll im Liter zirka 12 oder 6 *g*  $\text{KHSO}_3$  enthalten.
- II. Eine Jodlösung,  $\frac{n}{10}$  oder  $\frac{n}{20}$ .
- III. Eine Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren,  $\frac{n}{10}$  oder  $\frac{n}{20}$ <sup>1)</sup>.
- IV. Eine Stärkelösung.

Beispiel: 0,8932 *g* reines Furfurol (Siedepunkt 160°) wurden unter Zusatz von 50 *cc* reinstem Alkohol mit destilliertem Wasser auf 250 *cc* aufgefüllt. 10 *cc* der Lösung = 0,03572 *g* Furfurol wurden mit 20 *cc* der Bisulfitlösung = 1,028 *cc* Normal-Bisulfitlösung versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen waren zum Zurücktitrieren 5,64 *cc* Jodlösung = 0,282 *cc* Normallösung erforderlich. Selbstverständlich ist der Thiosulfatverbrauch in Abzug zu bringen. Die 10 *cc* Furfurollösung entsprechen somit 0,746 *cc* Normal-Jodlösung. Da 1 Molekül Furfurol 2 Molekülen Jod entspricht, so entsprechen die 10 *cc* Furfurollösung:

<sup>1</sup> Die Thiosulfatlösung ist nur notwendig, wenn man über den Endpunkt hinaus Jod zugefügt hat.

$$0,746 \times \frac{M}{2} \quad (M = \text{Molekulargewicht des Furfurols}) = \frac{0,746 \times 96,04}{2}$$

$$= 0,746 \times 48,02 \text{ mg} = 35,82 \text{ mg},$$

Tatsächlich enthalten 10 cc Furfurolösung 35,72 mg. Die Differenz beträgt somit in Prozenten 0,27 %.

Ich lasse weitere Resultate tabellarisch folgen:

No.	Angewendet Furfurol in mg	Bisulfit, unger. auf Normallösung cc	Jod, unger. auf Normallösung cc	Furfurol, ge- funden in mg	Furfurol, ge- funden in %
1	35,72	1,028	0,280	35,91	100,53
2	29,83	0,9925	0,3711	29,84	100,03
3	42,16	1,0755	0,2005	42,01	99,66
4	40,71	1,0755	0,2281	40,69	99,92
5	51,70	1,6132	0,5374	51,65	99,90
6	60,22	1,6132	0,3551	60,41	100,31
7	71,12	1,6205	0,1455	70,84	99,62
8	73,23	1,6205	0,1032	72,86	99,4

Aus obigen Resultaten geht hervor, dass die Bestimmung des Furfurols nach dieser Methode mit befriedigender Genauigkeit ausgeführt werden kann. Es war nunmehr zu untersuchen, ob sich diese Methode auch jenen Verhältnissen anpassen lässt, wie sie bei der Pentosenbestimmung vorliegen. Da hierbei die Pentose mit Salzsäure destilliert wird, und grosse Mengen von Salzsäure in's Destillat übergehen, war zu prüfen, wie die Titration in Gegenwart von Säure auszuführen sei.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass in saurer Lösung die Reaktion nicht quantitativ verläuft. Es war also notwendig, die Säure vor der Titration unter Kühlung zu neutralisieren. In neutraler Lösung ergeben sich gute Resultate; es zeigte sich dann weiterhin, dass ein sehr geringer Säureüberschuss, nämlich 3 Tropfen  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure, ohne Einfluss auf das Resultat ist. Hieraus ergab sich zunächst, dass vor der Titration die salzsäurehaltigen Destillate annähernd vollständig neutralisiert werden müssen. Es war also zu untersuchen, ob die hierbei entstehenden Salze auf die Reaktion des Furfurols mit dem Bisulfit von Einfluss seien; es zeigte sich, dass die grossen Salzmengen, wie sie durch Neutralisation eines nach der Tollens'schen Methode erhaltenen Destillates resultieren, bei der Titration bedeutende Fehler hervorrufen, und es ergab sich somit die Notwendigkeit, die

Salzmengen möglichst zu reduzieren. Dies konnte nur dadurch geschehen, dass bei der Destillation möglichst wenig Salzsäure übergetrieben wurde. Nach einer grossen Reihe von Versuchen ist es gelungen, ein diesen Anforderungen entsprechendes Verfahren zur Überführung der Pentosen in Furfurol auszuarbeiten. Das Verfahren besteht darin, das Furfurol nicht mit Salzsäure überzutreiben, sondern zur Überführung der Pentose in Furfurol eine ausreichende Menge Salzsäure zu verwenden und das Übertreiben des Furfurols durch Einleiten von Wasserdampf zu bewerkstelligen. Da bei dieser Art der Destillation die Salzsäure nur wenig konzentriert wird, und auch nicht so viel nachgefüllt wird, dass im weiteren Verlaufe der Destillation eine hoch konzentrierte Säure entsteht, bleiben die übergehenden Säuremengen relativ gering, so dass sie die Titration nicht beeinträchtigen. Die genauen Konzentrationsangaben, sowie die Art der Destillation sind aus dem nachfolgend beschriebenen Beispiel ersichtlich. Bei dieser Art der Destillation zeigte es sich, dass Anilinazetat nicht die nötige Empfindlichkeit besitzt, indem in den meisten Fällen, nachdem die Anilinazetatprobe vollkommen negativ ausgefallen war, bei der darauf folgenden Destillation mit Bial'schem Reagens<sup>1)</sup> noch positive Befunde zu verzeichnen waren. Da infolge der geringeren Salzsäuredestillation die Furfurolabspaltung langsamer verläuft, zumal gegen Schluss sehr verdünnte Furfurolösungen übergehen, darf man bei den erheblichen Flüssigkeitsmengen auch auf diese letzten Spuren nicht verzichten und muss deswegen den empfindlichsten Indikator wählen.

#### Beschreibung des Verfahrens.

0,2 bis 1 g Pentose oder die entsprechende Menge Substanz werden in einem Rundkolben (I) von zirka 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Liter Inhalt mit 200 cc Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,06) versetzt. In einem zweiten Rundkolben (II) von derselben Grösse werden zirka 900 cc destilliertes Wasser zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden durch ein Glasrohr bis zum Boden des Kolbens I geleitet; durch die zweite Bohrung des Gummistopfens von I führt ein gebogenes Glasrohr zu einem absteigenden Liebig'schen Kühler. Als Vorlage dienen vorteilhaft geeichte Messkolben von 1000 cc aufwärts. Mit dieser Vorrichtung kann man das durch Zersetzung der Pentosen entstehende Furfurol mit Wasserdämpfen voll-

<sup>1)</sup> 1 g Orzin wird in 500 cc konzentrierter Salzsäure gelöst; hierzu werden 20 bis 30 Tropfen 10-prozentige Eisenchloridlösung gesetzt.

ständig übertreiben. Die Destillation ist so zu leiten, dass während der Zeit, in der aus Kolben II 7—800 cc Wasser übergetrieben werden, das Volumen in Kolben I nicht unter zirka 100 cc sinkt. Durch Regulierung der Brenner ist dieses Destillationstempo leicht einzuhalten. Man lässt hierauf abkühlen, fügt zu Kolben I 50 cc Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,06) und zu Kolben II ungefähr 800 cc destilliertes Wasser und beginnt von neuem auf dieselbe Weise zu destillieren. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis 1 cc des Destillates mit zirka 4 cc Bial'schem Reagens beim Kochen keine Spur einer Reaktion zeigt<sup>1)</sup>.

Erfahrungsgemäss ist die Destillation bei den angegebenen Quantitäten bei 2000 bis 3000 cc Destillat beendet. Verfügt man über kein so grosses Maßgefäss, so wird das Destillat vermittels kleiner Messkolben in ein grösseres, ungraduiertes Gefäss umgefüllt, die letzten Mengen Destillat inklusive Spülflüssigkeit auf halbe oder ganze Liter aufgefüllt, zum Übrigen hinzugefügt und gut durchgemischt, damit man mittels einer Messpipette einen aliquoten Teil entnehmen kann. Die Auffüllung der Messgefässe muss bei 15<sup>0</sup> C. geschehen. Die gemessenen Mengen (100 cc) des Destillates werden unter Kühlung im Becherglase mit 20-prozentiger Natronlauge und Methylorange als Indikator neutralisiert, zirka 2 Tropfen überschüssige Lauge hinzugefügt, hierauf mit  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure bis zur eintretenden Rotfärbung titriert. Nach einigen Minuten tritt Umschlag in Gelb ein; es werden abermals zwei Tropfen  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure hinzugesetzt und einige Minuten stehen gelassen, es tritt wieder Umschlag in Gelb ein. Dieser Vorgang wiederholt sich 4—5 mal, bis die Färbung bestehen bleibt. Man verdünnt mit zirka 200 cc destilliertem Wasser, lässt hierauf die gemessene Menge Bisulfitlösung (meistens 20 cc) zufließen, und titriert nach zweistündiger<sup>2)</sup> Einwirkung das überschüssige Bisulfit mit Jodlösung zurück. Bei jeder Bestimmung ist der Titer der angewendeten Bisulfitlösung mit derselben Jodlösung festzustellen, mit der die Rücktitration erfolgt. Sowohl die Titration, als die Titerstellung erfolgt in Stöpselflaschen, wobei auch bei der Titerstellung die Bisulfitlösung verdünnt und zwei

1) In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, die Probe mit einem blinden Versuch zu vergleichen.

2) Bei Einwirkung von Bisulfit auf wässrig-alkoholische Furfurol-Lösungen genügt eine Reaktionszeit von  $\frac{1}{2}$  Stunde. Bei Gegenwart von Salzen ist die Dauer der Reaktion mit 1 $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden anzunehmen.

Stunden stehen gelassen wird, um der Veränderlichkeit des Bisulfit Rechnung zu tragen. Die Büretten sollen in  $\frac{1}{20}$  cc geteilt sein. Die Ablesung geschieht vorteilhaft mittels Schwimmers und Lupe.

### Berechnung:

Da ein Molekül Pentose ein Molekül Furfurol liefert, somit einem Molekül Bisulfit oder zwei Molekülen Jod entspricht, so ist die verwendete Bisulfitmenge auf Kubikzentimeter Normallösung umzurechnen. Je 1 cc Normal-Bisulfit entspricht 75,05 mg Pentose<sup>1)</sup>. Bei der Berechnung ist natürlich zu berücksichtigen, dass man die Titration in einem aliquoten Teile des Destillates durchgeführt hat.

### Beispiel:

Angewendet: 0,7269 g Arabinose

I. Kolben: Substanz + 200 cc Salzsäure.

II. Kolben: 900 cc destilliertes Wasser. 900 cc abdestilliert, Reaktion mit Bial'schem Reagens positiv.

Inhalt des Kolbens I: zirka 100 cc.

« « « II: « 100 «

In den Kolben I werden ungefähr 50 cc Salzsäure nachgefüllt, in den Kolben II werden zirka 800 cc destilliertes Wasser nachgefüllt. Es wurden abdestilliert etwa 850 cc. Rückstand im Kolben I und II ungefähr je 100 cc.

Probe mit Bial'schem Reagens positiv:

Kolben I: 50 cc Salzsäure nachgefüllt,

« II: zirka 800 cc destilliertes Wasser nachgefüllt.

Nach je 100 cc Destillat wurden Bial-Reaktionen gemacht; sobald 400 cc abdestilliert waren, fiel die Bial'sche Probe negativ aus, es wurden noch 100 cc abdestilliert, die Destillate vereinigt und bei 15° C. auf 2500 cc aufgefüllt. Zur Titration wurden 100 cc verwendet, welche zur Neutralisation zirka 6 cc 20-prozentige Natronlauge erforderten. 20 cc Bisulfit entsprachen 22,91 cc  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung. Zu den 100 cc Destillat wurden 20 cc Bisulfit hinzugefügt, nach zweistündigem Stehen waren zur Rücktitration 15,18 cc  $\frac{n}{20}$ -Jodlösung erforderlich<sup>2)</sup>. 100 cc

1) Dem halben Molekulargewicht der Pentose.

2) Es wurden in der Regel 2 Bestimmungen gemacht und aus diesen das Mittel gezogen.

Destillat entsprechen also  $7,73 \text{ cc } \frac{n}{20}\text{-Jodlösung} = 0,3865 \text{ cc Normal-Jodlösung}$ ;  $2500 \text{ cc}$  somit  $= 9,6625 \text{ cc Normal-Jodlösung}$ .

Pentose  $= 9,6625 \times 75,05 = 725,2 \text{ mg} = 0,7252 \text{ g}$  Pentose.

Angewendet  $0,7269 \text{ g}$  Pentose, somit Fehler in Prozenten:  $-0,2\%$ .

Nach dieser Methode wurden eine grosse Anzahl Bestimmungen ausgeführt, von denen einige angeführt seien.

No.	Angewendete Arabinose <i>g</i>	Gebund. Normal- Bilsulfit in <i>cc</i>	Gefunden Arabinose <i>g</i>	Differenz in <i>o</i> / <sub>o</sub>
1	0,8225	10,86	0,8152	-0,9
2	0,7716	10,24	0,7685	-0,4
3	0,8067	10,61	0,7964	-1,3
4	0,4014	5,325	0,3997	-0,4
5	0,3931	5,207	0,3908	-0,6
6	0,4386	5,86	0,4399	+0,3
7	0,2329	3,09	0,2320	-0,4
8	0,2592	3,48	0,2612	+0,8

Zur Ausführung der Methode, insbesondere im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren sind folgende Bemerkungen zu machen.

Die Titration des Furfurols gelingt nur, wenn die Lösung neutral oder ganz schwach sauer ist, sonst werden ungenaue Resultate erhalten. Unter den angegebenen Bedingungen darf höchstens ein Überfluss von 3 Tropfen  $\frac{n}{2}$ -Salzsäure vorhanden sein. Auch in Gegenwart grosser Mengen von Salzen ist die Titration fehlerhaft, es muss daher die beschriebene Destillationsmethode eingehalten werden, bei der nur wenig Salzsäure übergeht. Es wurde versucht, diese Menge noch weiter zu reduzieren, indem Arabinose mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht wurde, um dann das gebildete Furfurol mit Wasserdampf überzutreiben. Es trat jedoch hierbei eine starke Zersetzung ein; die Resultate waren dermaßen ungünstig, dass daraus hervorging, dass mit der Bildung des Furfurols gleichzeitig die Destillation erfolgen muss. Ebenso wenig gelang es, durch Ersatz der Salzsäure durch weniger flüchtige Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, ein brauchbares Destillationsverfahren zu erhalten.

Bei der Destillation ist es wesentlich, den Inhalt des Kolbens, in dem sich die Pentose mit der Salzsäure befindet, nicht zu stark eindampfen zu lassen, da sonst viel Salzsäure übergeht.

Dieses Verfahren ist in genau derselben Weise für Xylose anwendbar. Es seien daher nur die Resultate der mit Xylose angestellten Versuche tabellarisch angeführt:

No.	Angewendete Xylose <i>g</i>	Gebunden. Normal- Bisulfit in <i>cc</i>	Gefunden Xylose <i>g</i>	Fehler in <i>o/o</i>
1	0,7251	9,729	0,7302	— 0,7
2	1,0199	13,796	1,0354	— 1,5
3	1,4079	18,929	1,4206	— 0,9
4	1,0850	14,414	1,0818	+ 0,3
5	0,8056	10,799	0,8105	— 0,6
6	0,6284	8,357	0,6272	+ 0,2
7	0,6101	8,145	0,6113	— 0,2
8	0,4988	6,673	0,5008	— 0,4

Bei der Anwendung der Methode auf Naturprodukte sind eventuell vorhandene ätherische Öle, Aldehyde etc. zu entfernen. Dies bezieht sich zum Beispiel auf Rückstände der Ölfabrikation. Wünscht man die erhaltene Furfurolmenge nicht auf Pentosen sondern auf Pentosane zu beziehen, so ist das Molekulargewicht der Pentosen um ein Molekül  $H_2O = 18$  zu verringern. Die bezügliche Formel ergibt sich dann ohne Weiteres.

### Eine neue Art, Analysenergebnisse zusammenzustellen — gleichzeitig zur Abwehr eines unpraktischen Vorschlages.

Von

**Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.**

Vor Kurzem hat Emil Petersen in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> eine Notiz über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse veröffentlicht und dabei scheinbar äusserst einfache Formeln für die Berechnung von Titrieranalysen unter Zugrundelegung der Begriffe des »titrimetrischen Äquivalentgewichtes« und des »titrimetrischen Äquivalentvolumens« angegeben.

<sup>1)</sup> 45, 14 (1906).