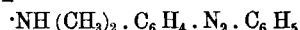


Wärme nicht brauchbar als Indicator ist. Bei 20° war schon ein, wenn auch noch sehr geringer Unterschied in der Empfindlichkeit, speciell bei der Muttersubstanz, zu bemerken. Bei 25° zeigte Methylorange den ersten deutlichen Umschlag nach Roth hin immer noch bei 1,0 cc Säure; die Muttersubstanz brauchte 1,9 cc. Wenn man zu der ersten Lösung 2,0 cc, zu der zweiten 3,0 cc Säure hinzusetzte, so zeigte sich doch die zweite (mit Muttersubstanz gefärbte) entschieden weniger roth als die erste. Bei 30° war der Unterschied auch ohne Colorimeter für das ungeübteste Auge ganz auffällig. Bei 40° war die Empfindlichkeit auch bei Methylorange schon so stark verringert, dass man (wie bekannt) bei dieser Temperatur überhaupt nicht mehr genau arbeiten kann. Man muss aus Obigem schliessen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur schon erheblich geringere Empfindlichkeit der nicht sulfonirten Muttersubstanz bei Erhöhung der Temperatur in noch stärkerem Grade als die des sulfonirten Methylorange abnimmt.

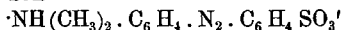
Schliesslich wurde auch noch geprüft, ob etwa die geringere Empfindlichkeit der Muttersubstanz durch den zu ihrer Auflösung verwendeten Alkohol verursacht werde. Es wurden zu diesem Zwecke wieder je 100 cc Wasser mit den äquivalenten Mengen beider Indicatoren versetzt, also a) 0,35 cc alkoholische Lösung der Muttersubstanz, b) 0,50 cc wässrige Lösung von Methylorange (beide 1:20 000). Dazu kamen bei a) 3 cc, bei b) 2 cc $\frac{1}{100}$ Normalsäure, was wie oben fast genau gleiche Färbung verursachte. Nun setzte man zu b) noch 0,35 cc Alkohol, was den Ton ein wenig, aber doch nur sehr wenig in's Gelbliche zog. Als man noch 1 cc Säure zusetzte, d. h. den Säuregehalt und Alkoholgehalt bei beiden Indicatoren genau gleich gemacht hatte, zeigte sich doch b) ganz erheblich röther als a). Der Alkoholzusatz zu b) wurde nun allmählich gesteigert, aber erst als im Ganzen 4,3 cc Alkohol verbraucht waren, zeigte sich die Farbe von b) grade wie diejenige von a). Dies ist das Zwölfwache der bei a) vorhandenen Alkoholmenge; man kann also die geringere Empfindlichkeit des Indicators a) nur zum allergeringsten Theile dem Alkohol, und muss sie zum allergrössten Theile dem Fehlen der Sulfogruppe zuschreiben.

Herr Prof. Küster erklärt in einer brieflichen Mittheilung, dass die von uns wiederum constatirte geringere Empfindlichkeit des nicht sulfonirten Dimethylanilinazobenzols in voller Übereinstimmung mit seiner Indicatorentheorie stehe. Diese Substanz

sei in der neutralen Lösung gar nicht dissociirt. Damit sie nun in das roth gefärbte Ion



übergehen könne, müsse ihr wenigstens die äquivalente Menge von Wasserstoffionen zugeführt werden; es sei also relativ viel überschüssige Säure erforderlich, um den Umschlag von gelb in roth vollständig zu machen. Die Sulfosäure dagegen gehe schon in neutraler wässriger Lösung grösstentheils auf Kosten der von der Sulfogruppe abgespaltenen Wasserstoffionen in das rothe Zwitter-Ion



über, so dass dann nur noch sehr wenige H in Gestalt von freier Säure zugeführt werden müssen, um das roth gefärbte Ion quantitativ zu bilden.

Wir müssen übrigens bemerken, dass die gelbe Färbung der neutralen Lösung beider Indicatoren viel weniger intensiv als die rothe der sauren Lösung ist. Setzt man nur so wenig Indicator (einen Tropfen der Lösung 1:20 000) zu, dass noch keine Spur von gelb sichtbar wird, und fügt dann ein wenig Säure hinzu, so tritt eine sehr deutliche Rothfärbung auf. Dies würde, wie Herr Prof. Küster brieflich erklärt, daran erinnern, dass schon ein Minimum der gelben Natronfärbung die intensiv violette Färbung einer Kaliflamme verdeckt.

Über den Gehalt der Baumwolle an Pentosan.

Von

Dr. H. Suringar und B. Tollens.¹⁾

Interessant schien, eine Angabe von Link und Voswinkel²⁾, dass bei der Hydrolyse der Baumwolle „Holzgummi“ entstehe, experimentell zu prüfen, da bekanntlich Baumwolle häufig als reine Cellulose angesehen wird, und reine Cellulose als zur Reihe der Dextrose (d Glucose) gehörig kein Holzgummi oder sonstige Derivate der Pentosen liefern sollte.

Wir unterwarfen 400 g Bruns'sche Charpie-Watte, also eine möglichst reine gute Sorte Baumwolle, der Hydrolyse mit 4 l 4proc. Schwefelsäure, indem wir sie 8 Stunden in einem Porzellantopf im kochenden Wasserbade erhitzen. Dann wurde die Flüssigkeit von der sehr brüchig gewordenen

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. Suringar.

²⁾ Pharm. Centralhalle 1893, S. 253.

und zum Theil zerfallenen Baumwolle abgegossen und mit den Händen abgepresst, darauf mit reinem Calciumcarbonat entsäuert und im Wasserbade mit Rührer eingedampft.

Die zurückbleibende kleine Menge Syrup wurde durch mehrfaches Lösen in Alkohol von Gyps und gummiartigen Stoffen möglichst befreit und lieferte schliesslich etwas einer krystallinischen Masse, welche zahlreiche mikroskopische Nadeln enthielt und Fehling'sche Lösung stark reducirte.

0,2 g (fast die ganze erhaltene Menge) wurden in 9 cc Wasser gelöst, mit etwas Thonerdehydrat versetzt, filtrirt. Das spec. G. dieser Lösung war 1,00763, was einem Gehalt von annähernd 1,959 Proc. Zucker entspricht, und die Drehung betrug im 100 mm-Rohr des Quarzkeil-Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch 2,5 Skalentheile rechts.

Folglich war nach

$$(\alpha)_D = \frac{2,5 \times 0,344 \times 100}{1,959 \times 1 \times 1,00763} = + 43,6^\circ$$

die spezifische Drehung nicht zu sehr entfernt von derjenigen der Dextrose, oder aber intermediär zwischen denjenigen der Xylose und Arabinose

Eine Probe mit Phloroglucin und Salzsäure gab nun keine Rothfärbung und keine Spectralreaction, wie sie bei Gegenwart irgend erheblicher Mengen von Pentosen hätten auftreten müssen; es zeigte sich im Gegentheil bald Gelb- und Dunkelfärbung, welche die Gegenwart von Dextrose oder anderen Hexosen veranlasst. Eine Probe gab mit Resorcin und Salzsäure nicht die rothe Reaction der Lävulose, sondern nur Dunkelfärbung.

Bei der Destillation der von der Polarisation gebliebenen Menge der Lösung mit Salzsäure wurde ein Destillat gewonnen, welches nach Krüger und Tollens mit Phloroglucin versetzt nur 0,02 g Phloroglucid oder etwa 0,01 g Furfurol lieferte, während 0,2 g Xylose, auf gleiche Weise behandelt, 0,2154 g Phloroglucid gaben, also mehr als die zehnfache Menge Furfurol lieferten.

Wir haben folglich aus der Watte sehr wenig Furfurol bekommen, und dies sowie die mangelnden Farben- und Spectralreactionen zeigen an, dass Watte jedenfalls nur minimale Mengen Pentosan oder Holzgummi, welche Pentosen und nachher erhebliche Mengen Furfurol liefern müssten, enthält.

Dagegen sind die Reactionen und die Polarisation des erwähnten, mit Krystallen durchsetzten Syrups sehr nahe denjenigen von Dextrose (d Glucose), und es ist

somit die Entstehung der letzteren beim Kochen der Watte mit verdünnter Schwefelsäure wenigstens sehr wahrscheinlich geworden.

Als Schluss ergibt sich folglich, dass in der gereinigten Watte wenig oder so gut wie kein Holzgummi vorhanden ist, und dass die kleinen Mengen an gummiartiger daraus entstehender Substanz zum grössten Theil der Glucosereihe angehören und wohl aus der Cellulose selbst durch Hydrolyse entstanden sind.

Über die maassanalytische Bestimmung der Borsäure.

Von

Gunner Jørgensen,

Im Jahrgang 1896, S. 549 d. Z. findet sich ein Aufsatz von den Herren M. Hönig und G. Spitz, worin es betreffend die von mir zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure ausgearbeitete Methode ausgesprochen wird, dass dieselbe unrichtige Resultate gibt. Das Referat, welches die Herren ihrer Angabe nach benutzt haben (Z. f. Nahrungsm.), ist indessen eine uncorrecte und sehr kurz gefasste Wiedergabe meines Aufsatzes, und ich erlaube mir deshalb, da die Zeitschrift, worin mein Aufsatz veröffentlicht wurde (Nordisk farmaceutisk Tidsskrift 1895, 213), deutschen Lesern kaum leicht zugänglich ist und um künftig Missverständnisse wegen unrichtiger Referate zu vermeiden, den dänischen Aufsatz, wie dieser früher veröffentlicht worden ist, in deutscher Bearbeitung wiederzugeben¹⁾.

Beim Lesen einer kleinen Notiz in Chemzg. Rep. 1894, 71 über das Verhältniss der Borsäure gegenüber Indicatoren in wässriger und glycerinhaltiger Lösung und eine darauf begründete Methode zur quantitativen Bestimmung der Borsäure fühlte ich mich angeregt, zu versuchen, ob es richtig wäre, wie es angeführt wurde, dass eine wässrige Borsäurelösung nicht wie Säure wirkt, wogegen dieses in glycerin- und mannithaltiger Lösung der Fall ist, und es zeigte sich, dass der Unterschied, wenn man Phenolphthalein anwendet, so gross ist, dass man denselben zu einer einigermaassen genauen

¹⁾ Ich bemerke noch, dass Borsäurebestimmungen in Conservsalzen mittels der ein wenig umständlicheren Methode mit gleichzeitiger Titration reiner Borsäure hier ausgeführt sind, und dass dieselben sehr gut übereinstimmende Resultate gegeben haben.