

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 20.

Ueber die Bestimmung der Pentosen und Pentosane mittelst Salzsäure-Destillation und Fällung des Furfurols durch Phloroglucin.

Von E. Kröber und C. Rimbach, mitgetheilt von B. Tollens.

A. Allgemeines.

Die obigen Arbeiten betreffen die, wie ich glaube, jetzt abgeschlossene Art der Bestimmung der Pentosane und Pentosen für sich und in Producten der Natur¹⁾.

Diese analytischen Bestimmungen, über welche in dieser Zeitschrift²⁾ früher berichtet worden ist, haben neuerdings C. Rimbach³⁾ und E. Kröber⁴⁾ mit grosser Sorgfalt und mit Benutzung der bisher gewonnenen Erfahrungen wiederholt, und die Resultate Rimbach's sind durch die mit noch grösserer Genauigkeit von Kröber ausgeführten Versuchsreihen bestätigt, vertieft und zum Abschluss gebracht worden.

Kröber hat zur weiteren Erleichterung derartiger Arbeiten eine grosse Tabelle berechnet, welche erlaubt, für jedes Milligramm Phloroglucid von 0,030 g bis 0,300 g die entsprechenden Mengen Furfurol, Arabinose, Araban, Xylose, Xylan, Pentose i. Allg., Pentosan i. Allg., abzulesen.

Rimbach sowohl als Kröber haben dann ihre Bestimmungsweise an zahlreichen pentosanhaltigen Natur- und Kunstdprodukten von chemischem, botanischem oder technischem Interesse erprobt und über den Pentosangehalt dieser Stoffe viele werthvolle Angaben gebracht (s. d. folg. Abhandl.).

B. Zur Gewinnung der Fundamentalzahlen für die Pentosanbestimmungsmethode angewandte Materialien.

a) Furfurol. Mehrfach destillirtes Furfurol von richtigem Siedepunkt und nicht empyreumatischem Geruch. (Das von Amerika

¹⁾ Das Phloroglucin ist bekanntlich als Fällungsmittel für Furfurol zuerst von Counciler empfohlen worden.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 33, 194.

³⁾ Göttinger Dissert. von Dr. C. Rimbach 1898.

⁴⁾ Journal f. Landwirthschaft 1900, S. 357; 1901, S. 7.

kommende aus den Destillationsproducten des Holzes dargestellte zu andern Zwecken vortreffliche Furfurol besitzt einen nicht angenommenen Nebengeruch.)

b) Arabinose aus Kirschgummi. Jetzt lasse ich die durch 6- bis 8-stündiges Erhitzen von Kirschgummi mit dem 7-fachen Gewicht an ca. 5- bis 6-proc. Schwefelsäure (50 bis 60 g conc. Schwefelsäure auf 1 Liter) im kochenden Wasserbade erhaltene, darauf mit Calciumcarbonat entsäuerte und vom Gyps getrennte Flüssigkeit mit etwas Presshefe versetzen und 3 bis 4 Tage an einem gelinde warmen Orte stehen. Gährung stellt sich ein, Galactose oder Glucose, welche vorhanden sein können, werden zerstört, und die klar abgegossene und filtrirte Lösung liefert nach dem Eindampfen im Vacuum und dem Reinigen mit Alkohol von Gummitstoffen etc., gute Ausbeuten an krystallisirter Arabinose.

Die Polarisation der nicht mit Anwendung von Hefe hergestellten Arabinose ist häufig etwas niedriger (+ 103 bis 104°), als diejenigen der mit Gährung hergestellten Arabinose (+ 104 bis 105°).

Zu den Versuchen von Rimbach ist nicht durch Gährung gereinigte Arabinose verwandt, zu denen von Kröber, soweit ich mich dessen erinnere, mit Gährung gereinigte Arabinose.

c) Xylose. Die Xylose, welche Rimbach sowie Kröber bei ihren Versuchen angewandt haben, ist z. Th. aus Stroh durch direkte Hydrolyse mit 3½-proc. Schwefelsäure (35 g conc. Schwefelsäure auf 1 Liter) nach vorheriger Reinigung des Strohs mit verdünnter kalter Schwefelsäure, Ammoniak und Wasser, z. Th. durch Hydrolyse von Holzgummi, (Xylan) aus Buchenholz nach Counciler's Methode⁵⁾ mit Salzsäure hergestellt worden. Die Polarisation war + 18,5 bis 18,8°.

d) Salzsäure. Rimbach hat versucht, ob beim Destilliren von Arabinose oder Xylose mit Salzsäure bei Anwendung von Säuren von etwas verschiedenem spec. Gew. verschiedene Ausbeuten an Furfurol-Phloroglucid aus den Pentosen erhalten werden.

⁵⁾ Chemiker-Zeitung 1892, II, S. 1719.

Spec. Gew. der Salzsäure	1,04 g	1,06 g	1,08 g	1,10 g	1,12 g
Phloroglucid bei Anwendung von je 2 g Arabinose Xylose	0,1664 0,2044	0,1774 0,2009	0,1826 0,2144	0,1826 0,2117	0,1766 0,2082

Salzsäure von 1,08 bis 1,10 spec. Gew. liefert also etwas höhere Ausbeuten an Phloroglucid als solche von 1,06 spec. Gew. und möchte in dieser Hinsicht Vortheile bieten. Trotzdem sind wir bei der Säure von 1,06 spec. Gew. geblieben, weil auch diese gleichmässige Resultate giebt und einmal eingeführt ist.

C. Einzelheiten der Ausführung.

a) Destillation, Fällung des Phloroglucides.

Die Destillation mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew. (12 Proc. HCl) geschah wie früher und, wie es u. a. in König's Handbuch über die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 2. Aufl. S. 223 ff. beschrieben ist, mit Anwendung von Metallbädern und Nachguss von Salzsäure, bis die rothe Anilinacetatreaction der Destillate nicht mehr auftrat.

Die Destillate wurden mit mehr als der berechneten Menge Phloroglucin, welche vorher in etwas der 12-proc. Salzsäure gelöst war, vermischt, mit 12-proc. Salzsäure zu 400 ccm. aufgefüllt und ca. 12—14 Stunden sich selbst überlassen.

Zu den Versuchen mit Furfurol wurden von Lösungen von abgewogenen Mengen Furfurol zu 1 Liter in Wasser oder auch Salzsäure von 1,06 spec. Gew. (Kröber) je 50 ccm mit 250 ccm Salzsäure von 1,06 spec. Gew. und Lösungen der betr. Mengen Phloroglucin in je 100ccm derselben Säure gemischt.

Hierbei ist es, wie Kröber durch eine specielle Versuchsserie beweist, gleichgültig, ob das Phloroglucin völlig rein ist oder etwas Diresorcin enthält.

b) Behandlung und Eigenschaften des Phloroglucides.

Nach 14 Stunden sammelt man das abgeschiedene dunkle Furfurol-Phloroglucid in mit Asbest beschickten gewogenen Porzellan-Gooch-Tiegeln, unter Anwendung einer gelinde wirkenden Saugpumpe, wäscht mit 150 ccm Wasser aus, indem man darauf achtet, dass der Niederschlag mit Flüssigkeit bedeckt bleibt und nicht vorzeitig rissig wird; man saugt dann möglichst trocken und lässt die Tiegel 4 Stunden in einem Wassertrockenschränk, also bei 97—98° C., verweilen.

Rimbach liess dann die Tiegel mit auf-

gesetztem Deckel in einem Exsiccator über Schwefelsäure erkalten. Kröber hat die Verbesserung angebracht, dass er jeden Tiegel mit seinem Deckel aus dem Trockenschränk sofort in ein passendes mit eingeschliffenem Deckel versehenes Wägelglas setzt, dies verstöpft in den Exsiccator bringt und nach dem Erkalten das Glas mit Inhalt, ohne es zu öffnen, wägt.

Auf diese Weise vermeidet man am sichersten jedes Anziehen von Feuchtigkeit durch das hygrokopische Phloroglucid.

Nach dem Wägen werden die Gooch-Tiegel in einer Muffel geglüht, bis das Phloroglucid völlig verbrannt ist; nach dem Erkalten glättet man die Oberfläche des Asbestes mit einem Glasstab, erhitzt gelinde, lässt im betr. Wägelglase erkalten und wägt mit dem Glase für die folgende Bestimmung.

War der Asbest vor der ersten Benutzung mit Salzsäure extrahirt und hatte man den Tiegel nach der Beschickung mit Asbest gebrannt und wieder mit Salzsäure extrahirt, so bleibt das Gewicht des beschickten Gooch-Tiegels bei 5-maliger Benutzung oder auch noch länger nahezu constant.

Über das Verhalten des Phloroglucides beim kürzeren oder längeren Trocknen sowie des getrockneten Phloroglucides beim Stehen an der Luft hat Kröber Versuchsreihen ausgeführt, aus denen sich ergiebt, dass 4-stündiges Trocknen genügend ist, und dass beim Stehen des offenen Tiegels an der Luft bedeutende Gewichtsvermehrung eintritt.

z. B. wog das Phloroglucid:

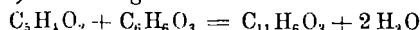
Nach 4-stündigem Trocknen	0,1764 g
nach 12-stündiger Bewahrung im Exsiccator	0,1764 g
nach neuem 5-stündigem Trocknen	0,1764 g
nach 3-stündigem Stehen an der Luft	0,1926 g
nach neuem 5½-stündigem Trocknen	0,1791 g

20- bis 24-stündiges Trocknen, wie Düring und Stift es ausführten, kann andere Resultate geben, indem, wie Welbel und Zeisel glauben, Oxydation eintritt.

c) Zusammensetzung und Formel des Phloroglucides.

Bei Gelegenheit dieser Versuche hat Kröber bewiesen, dass sich beim Zusammenbringen von Furfurol mit Phloroglucin und Salzsäure von 1,06 spec. Gew. in der Kälte nur ein (wohl dann polymeri-

sirtes) Phloroglucid nach der Gleichung



bildet, indem er Lösungen von Furfurol in Salzsäure von 1,06 spec. Gew. mit eben-solchen Lösungen von reinem Phloroglucin zusammenbrachte, und zwar einerseits mit ungenügenden Mengen Phloroglucin, andererseits mit der eben genügenden Menge und schliesslich mit überschüssigem Phloroglucin.

Es gaben

50 ccm Fur-furolösung (1,052 g Fur-furol zu 1 l gelöst)	Phloroglucinlösung (0,700 g Phloro-glin zu 1 l gelöst)	Phloroglucid	Phloroglucid + 0,0052 g		
				g	g
0,0516	50 ccm 0,035	0,0470	0,0522		
0,0516	50 " 0,035	0,0466	0,0518		
0,0516	100 " 0,070	0,0933	0,0985		
0,0516	100 " 0,070	0,0936	0,0988		
0,0516	200 " 0,140	0,0936	0,0988		
0,0516	200 " 0,140	0,0937	0,0989		

Da 0,067 g die auf 0,0516 g Furfurol berechnete Menge Phloroglucin und 0,1000 g die hierbei nach der oben angeführten Gleichung berechnete Menge Phloroglucid sind, stimmen die (um 0,0052 g d. h. die gelöst bleibende Menge Phloroglucid [s. u.] vermehrten) Resultate der mit genügenden Mengen Phloroglucin angestellten Versuche (3 u. 4) sowie diejenigen der Versuche mit Überschuss an Phloroglucin (5 u. 6) fast mit der Theorie. Doch ist ein kleines Minus vorhanden, und dies möchte daher röhren, dass der Phloroglucid-Niederschlag, wie u. a. es seine dunkle Farbe vermuten lässt, nicht die einfache Formel $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$ ⁶), sondern eine sehr complicirte, durch Polymerisation unter Verlust von wenig Wasser besitzen wird. Die mit der Hälfte der nötigen Menge Phloroglucin angestellten Versuche (1 u. 2) haben annähernd halb so viel Phloroglucid (ein sehr kleiner Unterschied ist vorhanden) geliefert als die Versuche 3 u. 4.

D. Versuche mit Furfurol, Arabinose und Xylose.

Bei den Versuchen mit den Pentosen wurden die betreffenden Mengen mit Salzsäure destillirt, nach Zusatz von überschüssigem in Salzsäure von 1,06 spec. Gew. ge-

⁶) Die von Councill (Chemiker-Zeitung 1894, No. 51) früher ausgeführten Analysen des Furfurol-Phloroglucides stimmen nicht zu dieser Formel, besser dagegen die von Councill mit Furfurol und Phloroglucin erhaltenen Ausbeuten an Phloroglucid. Tollen.

losten Phloroglucin die Destillate zu 400 ccm ergänzt, nach 12 bis 14 Stunden filtrirt, u. s. w. wie oben beschrieben ist.

Rimbach hat mit Gooch-Tiegeln, jedoch ohne Anwendung von besonderen verschlossenen Wägegläsern, im Mittel von je 4 bis 9 Versuchen z. B. folgende Phloroglucid-Mengen erhalten.

a)

Arabinose g	Phloroglucid g	Verhältniss Arabinose : Phloroglucid	
		1 : 0,818	1 : 0,851
0,050	0,0409	1 : 0,886	1 : 0,895
0,100	0,0851	1 : 0,890	
0,200	0,1772		
0,300	0,2684		
0,400	0,3559		

b)

Xylose g	Phloroglucid g	Verhältniss Xylose : Phloroglucid	
		1 : 0,992	1 : 1,027
0,050	0,0496	1 : 1,049	1 : 1,072
0,100	0,1027	1 : 1,067	
0,200	0,2099		
0,300	0,3216		
0,400	0,4269		

Kröber hat auf seine oben beschriebene Weise als Mittelwerthe von je 12 Versuchen folgende erhalten:

a)

Furfurol g	Phloroglucid g	Verhältniss Furfurol : Phloroglucid	
		1 : 1,724	1 : 1,822
0,025	0,0431	1 : 1,875	1 : 1,895
0,050	0,0911		
0,100	0,1875		
0,150	0,2843		

b)

Arabinose g	Phloroglucid g	Verhältniss Arabinose : Phloroglucid	
		1 : 0,798	1 : 0,854
0,050	0,0399	1 : 0,882	1 : 0,897
0,100	0,0854		
0,200	0,1764		
0,300	0,2690		

c)

Xylose g	Phloroglucid g	Verhältniss Xylose : Phloroglucid	
		1 : 0,985	1 : 1,040
0,050	0,04925	1 : 1,068	1 : 1,075
0,100	0,1040		
0,200	0,2137		
0,250	0,26875		

Man sieht, dass die Differenzen zwischen den Resultaten von Rimbach und denen von Kröber gering sind; die Zahlen von Kröber sind in Folge der Anwendung verschlossener Wägegläser noch etwas genauer als die von Rimbach erhaltenen.

Das Verhältniss von Furfurol, von Arabinose und von Xylose zu den be-

treffenden Phlorogluciden ist zwar annähernd, aber nicht genau dasselbe bei geringen und bei grösseren Mengen der angewandten Stoffe, und zwar ist z. B. das Verhältniss Arabinose : Phloroglucid in Kröber's Versuchen bei kleinen Mengen 1 : 0,798, bei grösseren 1 : 0,897.

Krüger und ich⁷⁾ haben früher ebenfalls diese Beobachtung gemacht, und in Folge dessen hatten wir die Vorschrift der Anwendung von je nach der Menge der erhaltenen Phloroglucide wechselnden Factoren zur Umrechnung von Phloroglucid auf resp. Furfurol, Arabinose und Xylose gegeben.

Man könnte auch jetzt so verfahren. Rationeller aber ist es, die Ursache der Inconstanz der auf je 1 Th. Furfurol, Arabinose, Xylose kommenden Mengen Phloroglucid ins Auge zu fassen.

E. Löslichkeit des Phloroglucides.

Die Hauptursache der Differenzen ist (neben der Entstehung von etwas wechselnden Mengen Furfurol aus kleinen und aus grossen Mengen der Zucker) die bemerkbare Löslichkeit des Phloroglucides in den 400 ccm Fällungsflüssigkeit + 150 ccm Waschwasser.

Rimbach hatte durch Rechnung aus den von ihm gefundenen Zahlen ein Gelöstbleiben von 0,005 g Phloroglucid ermittelt, und ebenso Kröber im Mittel 0,00518 g. Ferner aber hat Kröber in besonderen Versuchsreihen durch Vergleichung der Mengen Phloroglucid, welche aus der gleichen Menge Furfurol bei Gegenwart von von 50 ccm bis 400 ccm ansteigenden Mengen Salzsäure von 1,06 spec. Gew. durch Fällung mit Phloroglucin erhalten wurden, ein Gelöstbleiben von 0,00495 g Phloroglucid ermittelt.

Rechnet man den auf S. 479 mit wechselnden Mengen Furfurol erhaltenen Phloroglucidmengen je 0,0052 g zu, so erhält man in der That ein sehr gleichmässiges Verhältniss zwischen Furfurol und Phloroglucid.

Auge-wartetes Furfurol g	Erhaltenes Phloro-glu-cid g	Phloro-glu-cid + 0,0052 g	Verhältniss Furfurol zu Phloroglucid
0,025	0,0431	0,0483	1 : 1,932
0,050	0,0911	0,0963	1 : 1,926
0,100	0,1875	0,1927	1 : 1,927
0,150	0,2843	0,2895	1 : 1,930

Bei Arabinose und Xylose werden die Verhältnisszahlen zwischen den Zuckerarten und dem Phloroglucid ebenfalls gleich-

formiger, wenn man 0,0052 g Phloroglucid addirt.

Anwendete Pentose g	Erhaltenes Phloro-glu-cid g	Phloro-glu-cid + 0,0052 g	Verhältniszahl Phloroglucid zu Pentose
a) Arabinose:			
0,050	0,0399	0,0451	1 : 1,1086
0,100	0,0854	0,0906	1 : 1,1038
0,200	0,1764	0,1816	1 : 1,1013
0,300	0,2690	0,2742	1 : 1,0941
b) Xylose:			
0,050	0,04925	0,05445	1 : 0,9183
0,100	0,1040	0,1092	1 : 0,9158
0,200	0,2137	0,2189	1 : 0,9137
0,250	0,26875	0,27395	1 : 0,9302

Man kann hieraus Formeln construiren, welche die gewogenen Phloroglucidmengen oder a , vermehrt um 0,0052 g, und den betreffenden Factor enthalten, z. B.
Arabinose = $(a + 0,0052) 1,1086$ bis 1,0941,
Xylose = $(a + 0,0052) 0,9183$ bis 0,9302.

F. Kröber's Tabelle und Rechnungen.

Bequemer ist aber die Anwendung einer grossen Tabelle, welche Kröber mittels der oben angegebenen experimentell erhaltenen Zahlen durch Interpolation ausgerechnet hat und welche direct angibt, wieviel Furfurol, Arabinose, Xylose der in den Versuchen nach der Methode von Kröber (Gooch-Tiegel und besondere Wägegläser) erhaltenen Phloroglucidmenge entspricht.

In dieser Tabelle sind neben Furfurol, Arabinose und Xylose auch die aus den letzteren nach dem Verhältniss $C_5H_{10}O_5 : C_5H_8O_4$ berechneten Mengen Araban und Xylan angegeben und ferner Pentose im Allgemeinen und Pentosan im Allgemeinen, d. h. die Durchschnittszahlen zwischen Arabinose und Xylose und zwischen Araban und Xylan. Diese letzteren wird man dann anwenden, wenn man nicht weiss, welches Pentosan oder welche der beiden Pentosen ganz oder fast ausschliesslich in der untersuchten Substanz vorhanden ist, und dies wird wohl meistens der Fall sein; denn Araban und Xylan kommen sehr häufig gemeinsam in Pflanzensubstanzen vor, und man wird, wenn man nicht mit Gummi-sorten, welche fast ausschliesslich Araban enthalten, oder mit Holz oder Stroh, welche fast ausschliesslich Xylan enthalten, zu thun hat, bei Anwendung der Zahlen für Pentosen und Pentosan im Allgemeinen der Wahrheit näher kommen als bei Anwendung der Zahlen für Araban, Xylan etc.

Da die Tabelle⁸⁾, welche für jedes Milligramm Phloroglucid zwischen 30 und

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 40.

⁸⁾ Journ. f. Landwirthsch. 1900, S. 379—384.

300 mg die entsprechenden Zahlen bringt, den hier zur Verfügung stehenden Raum überschreitet, seien nur als Beispiele einige Zeilen derselben gebracht:

auf Furfurol, Araban, Xylan, Pentose u. s. w. umzurechnen, so ist doch stets das zu bedenken, was ich verschiedentlich hervorgehoben habe, nämlich, dass die Pen-

Phloroglucid	Furfurol	Arabinose	Araban	Xylose	Xylan	Pentose	Pentosan
0,030	0,0182	0,0391	0,0344	0,0324	0,0285	0,0385	0,0315
0,050	0,0286	0,0611	0,0538	0,0507	0,0446	0,0559	0,0492
0,074	0,0411	0,0875	0,0770	0,0726	0,0639	0,0801	0,0700
0,100	0,0546	0,1161	0,1022	0,0964	0,0848	0,1063	0,0935
0,169	0,0904	0,1919	0,1688	0,1592	0,1401	0,1756	0,1546
0,200	0,1065	0,2250	0,1984	0,1874	0,1649	0,2065	0,1817
0,300	0,1581	0,3395	0,2935	0,2784	0,2450	0,3060	0,2693

In den meisten Fällen wird man mit den Phloroglucidmengen der obigen Tabelle zu thun haben, sollte dies einmal nicht der Fall sein, so muss man Factoren anwenden, mit welchen man das um 0,0052 g vermehrte Phloroglucid multiplicirt, und diese sind folgende:

tosanbestimmungsmethode, wie sie jetzt existirt, keine absolut genaue sein kann und nur eine conventionelle Methode ist, welche aber augenblicklich durch keine andere ersetzt werden kann.

Man muss stets bedenken, dass, wenn auch die Pentosane in den meisten Natur-

Factoren für	Furfurol	Arabinose	Araban	Xylose	Xylan	Pentose im Allg.	Pentosan im Allg.
Phloroglucidmengen unter 0,030 g	0,517	1,111					
über 0,300 g	0,518	1,093	0,977	0,920	0,810	1,017	0,895

Es sind einige Differenzen zwischen den Zahlen dieser Tabelle und den früher von Krüger und Tollens gegebenen Zahlen⁹⁾, und folglich auch der u. A. in König's Buch übergegangenen Art der Berechnung vorhanden. Z. B. entsprechen:

producten die Stoffe sind, welche den grössten Anteil des als Phloroglucid zu wägenden Furfurols liefern, doch neben ihnen auch andere Stoffe, z. B. Oxycellulose und Glucuronsäure, vorkommen können, welche ebenfalls Furfurol liefern¹⁰⁾, und

Phloroglucid	Nach Kröber's Tabelle				Nach der früheren Art der Berechnung			
	Furfurol	Arabinose	Xylose	Pentosan im Allg.	Furfurol	Arabinose	Xylose	Pentosan im Allg.
g	g	g	g	g	g	g	g	g
0,100	0,0546	0,1161	0,0964	0,0935	0,0554	0,1057	0,0859	0,0846
0,200	0,1065	0,2255	0,1874	0,1817	0,1099	0,2338	0,1900	0,1870
0,300	0,1581	0,3395	0,2784	0,2693	0,1583	0,3476	0,2825	0,2781

Nach den Resultaten von Kröber und Rimbach sind die Mengen Pentosen und Pentosan, welche dem Phloroglucid entsprechen, meistens etwas kleiner als die früher angenommenen, und dies mag von der noch sorgfältiger als früher ausgeführten Reinigung der Ausgangsmaterialien sowie von den Verbesserungen beim Wägen des Phloroglucides herrühren. Die nahe Übereinstimmung zwischen den Resultaten von Rimbach und Kröber bürgt für die Richtigkeit der neuen Werthe und der Kröber'schen Tabelle.

Wenn nun auch durch die Factoren und die Tabelle ermöglicht ist, mit der grössten bis jetzt erreichbaren Genauigkeit die bei der Salzsäure-Phloroglucin-Methode erhaltenen Phloroglucidmengen

ferner muss man bedenken, dass, wie zahlreiche neuere Arbeiten gezeigt haben, neben den Pentosanen auch Methyl-Pentosane¹¹⁾ vorkommen können, aus denen Methyl-Furfurol bei der Salzsäuredestillation entsteht. Da nun das letztere ebenfalls als Phloroglucid gefällt und gewogen wird, so kann hierdurch eine Unrichtigkeit hervorgebracht werden.

¹⁰⁾ Aus diesem Grunde vermeiden Cross und Bevan und auch zuweilen Stoklasa den Ausdruck „Pentosan“ und ziehen sie das Wort „Furfuroide“ vor. Ich glaube dagegen, dass man mit der obigen Einschränkung bei der Benennung „Pentosan“, welche sich eingebürgert hat, bleiben kann. (Tollens.)

¹¹⁾ Siehe u. A. Widtsoe und Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, S. 142. S. a. Votocek, Österr.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthsch. 1899, S. 123; Sollied, Chemiker-Zeitung 1901, No. 101 (Sep.-Abdr.).

Alles dies hindert jedoch nicht die Anwendung der Pentosan-Methode als conventionelle Methode, und in der That ist dieselbe zu allgemeiner Anwendung gelangt.

Bei Anwendung der genauen Vorschriften Kröber's beim Wägen des Phloroglucides und Benutzung seiner Tabelle wird man gleichmässige Resultate erlangen.

Zur Untersuchung von Leim und Gelatine.

Von Arthur Müller.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.)

Die chemischen Untersuchungsmethoden zur Prüfung von Leimsorten beruhen einerseits auf der Bestimmung des Glutingehaltes, andererseits auf der Ermittlung der vorhandenen fremden Bestandtheile.

Zur letzterwähnten Gruppe zählen die folgenden Prüfungsverfahren. Kissling¹⁾ zieht zur Beurtheilung einer Leimsorte theils den Gehalt an Wasser, Säure, freimden Stoffen und Asche, sowie die Beschaffenheit der letzteren, theils auch den Geruch und die Trockenfähigkeit des Leimes heran. — Nach dem von Stelling²⁾ angegebenen Verfahren wird aus der Lösung einer gewogenen Leimmenge das Glutin durch Alkohol ausgefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand, welcher hauptsächlich aus „organischen Zersetzungsp producten“ besteht, gewogen. Die Menge desselben gestattet einen beiläufigen Schluss auf die Güte der untersuchten Leimprobe. — Nach Fahrion³⁾ werden im Leim Wasser, Asche, Unverseifbares, Fettsäuren, flüssige und feste Oxy-säuren bestimmt; der Gehalt an Proteinstanz wird aus der Differenz berechnet.

Die Methoden der erstgenannten Gruppe — Bestimmung des Glutingehaltes selbst — beruhen auf zwei verschiedenen Grundlagen.

Einerseits wird vorausgesetzt, dass die reine Glutinstanz einen bekannten und constanten Stickstoffgehalt besitzt. Wird daher im Leim der Stickstoff bestimmt, so lässt sich dieser mit Hülfe des gegebenen Verhältnisses auf vorhandenes Glutin umrechnen. Auf Grund dieses Princips wird nach Noffat⁴⁾ eine gewogene Leimmenge mit Natronkalk verbrannt und das sich hier-

bei entwickelnde Ammoniak volumetrisch bestimmt. Woy⁵⁾ schlägt vor, den Stickstoff im Leim nach der Kjeldahl'schen Methode zu bestimmen.

Die zweite Gruppe von Methoden beruht auf der Fällbarkeit des Glutins aus seiner Lösung durch Tanninlösung, wobei angenommen wird, dass sich Glutin und Tannin in einem bestimmten und constanten Verhältniss verbinden. Nach Gräger⁶⁾ wird der aus einer gewogenen Leimmenge durch Zusatz von Tannin sich abscheidende Niederschlag von „Glutintannat“ auf einem tarirten Filter gesammelt und gewogen; aus dem gefundenen Gewichte kann auf die Menge vorhandenen Glutins geschlossen werden. — Nach Risler-Beurat⁷⁾ wird die Leimlösung solange mit einer Tanninlösung titriert, bis im Filtrate vom Tannatniederschlag bei einem neuerlichen Zusatze von Tannin keine Fällung entsteht; die verwendete Tanninlösung wird auf gleiche Weise gegen eine Lösung von Hauseblase gestellt. — Nach Jean⁸⁾ wird die Leimlösung mit einem Überschusse einer gegen Jodlösung gestellten Tanninlösung versetzt und im Filtrate von der Tannatfällung der Überschuss des Tannins mit derselben Jodlösung zurücktitriert.

Des Öfteren wird gegen die chemischen Prüfungsmethoden für Leim der Einwand erhoben, dass dieselben auf unrichtigen Grundlagen beruhen.

Bei der Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf Glutin können fremde stickstoffhaltige Körper, welche neben der Leimsubstanz vorhanden sind, die Richtigkeit des Resultats beeinträchtigen.

Betreffs der Tannatfällung hat Weidenbusch⁹⁾ nachgewiesen, dass Tannin und Glutin sich nicht in stets constantem Verhältniss verbinden.

Es ist jedoch klar, dass der Stickstoffgehalt der Verunreinigungen die Richtigkeit des Resultats nicht wesentlich beeinflusst; ebenso kann, wie späterhin gezeigt wird, durch richtige Wahl und stets gleiche Durchführung der Fällungsmethode mit Tannin ein constantes Verhältniss zwischen Tannin und Glutin erzielt werden. Die chemische Prüfung kann somit zur Beurtheilung einer Leimsorte mit Vortheil herangezogen werden, umso mehr, als sie rascher durchzuführen ist, als die langwierigen physikalischen Prüfungsmethoden, welche nur bei peinlich exakter

¹⁾ Chem.-Ztg. 16, 1316; 18, 839; 20, 698; 21, 691.

²⁾ Chem.-Ztg. 20, 461.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 531.

⁴⁾ Chem. News 1867, 21. Jahresb. f. ch. Tech. 1867, 672.

⁵⁾ Z. öffentl. Ch. 4, 755.

⁶⁾ Polyt. J. 126, 124.

⁷⁾ Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 30, 263.

⁸⁾ Revue intern. des falsif. 10, 25. Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 255.

⁹⁾ Polyt. J. 152, 204.