

# Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen

von

Adolf Jolles in Wien.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)

In einer großen Anzahl von Vegetabilien sind pentoseliefernde Substanzen enthalten, deren Bestimmung in Textilstoffen, z. B. Jute, besonders aber bei Futtermitteln, wie Rübenschnitzeln, Stroh etc., von Wichtigkeit ist. Es sind daher bereits mehrfach Methoden zur Pentosenbestimmung 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 von Furfurol. Die quantitative Furfurolbestimmung geschieht durch Fällen mit Phenylhydrazin und Wägen des ausgefallenen Hydrazons<sup>1</sup> oder besser durch Fällung mit Phloroglucin.<sup>2</sup> Besonders letztere Methode ist von Tollens und seinen Schülern genau ausgearbeitet<sup>3</sup> und ist allgemein angenommen worden.

---

<sup>1</sup> Mann, Krüger und Tollens, *Zeitschr. für angewandte Chemie*, 1896, p. 33.

<sup>2</sup> Counciler, *Chemikerzeitung*, 1904; Welbel und Zeisel, diese Sitzungsberichte, 1895. 104, 335.

<sup>3</sup> Tollens, Kröber und Rimbach, *Zeitschr. für angewandte Chemie*, 1902, 477.

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 Phenylhydrazin (Indikator Anilinacetat<sup>1</sup> oder Fehling'sche Lösung<sup>2</sup>) oder Anwendung eines Überschusses an Phenylhydrazin<sup>3</sup> und gasvolumetrische Bestimmung desselben. Infolge der Unbeständigkeit der Phenylhydrazinlösungen und anderweitiger Nachteile haben diese Bestimmungsverfahren keine ausgedehnte Anwendung gefunden.

Die von Neuberg<sup>4</sup> vorgeschlagene Methode zur Isolierung der Arabinose sei hier bloß erwähnt, da sich die vorliegende Arbeit mit der Bestimmung der Gesamtpentosen beschäftigt.

Nachdem sich in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten mit der Ausnützung der Pentosen im Organismus<sup>5</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>6</sup> Nach diesem Verfahren wird die Aldehydlösung mit einem Überschuß von titriertem 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 sei, so daß die Tollens'sche Vorschrift zur Destillation mit Salzsäure wesentlich abgeändert werden mußte.

---

<sup>1</sup> A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens, Berichte, 1891, 3575.

<sup>2</sup> Stone, Berichte, 1891, 3019.

<sup>3</sup> Grégoire und Carpiane, Bull. Assoc., 1898, 43.

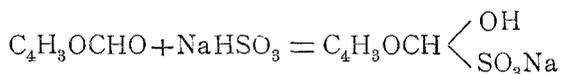
<sup>4</sup> Zeitschr. für physiologische Chemie, Bd. XXXV, S. 31.

<sup>5</sup> Z. B. Rudno-Rudziński, Zeitschr. für physiologische Chemie, 40, 317.

<sup>6</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 1879.

**Titration mit reinem Furfurol.**

Abgewogene Mengen von mehrfach destilliertem Furfurol vom richtigen Siedepunkt wurden mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von der so hergestellten Furfurolösung wurden bestimmte Quantitäten entnommen, mit 10 bis 20  $cm^3$  der Bisulfitlösung versetzt, mit zirka 50  $cm^3$  destilliertem Wasser verdünnt, eine halbe 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, d. h. die Lösung soll im Liter zirka 12 oder 6 g  $KHSO_3$  enthalten,
- II. eine Jodlösung,  $\frac{n}{10}$  oder  $\frac{n}{20}$ ,
- III. eine Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren,  $\frac{n}{10}$  oder  $\frac{n}{20}$ ,
- IV. eine Stärkelösung.

Anmerkung: Die Thiosulfatlösung ist nur notwendig, wenn man über den Endpunkt hinaus Jod zugefügt hat.

Beispiel: 0·8932 g reines Furfurol (Siedepunkt 160°) wurden unter Zusatz von 50  $cm^3$  reinstem Alkohol mit destilliertem Wasser auf 250  $cm^3$  aufgefüllt. 10  $cm^3$  der Lösung = 0·03572 g Furfurol wurden mit 20  $cm^3$  der Bisulfitlösung = 1·028  $cm^3$  Normalbisulfitlösung versetzt. Nach halbstündigem Stehen waren zur Zurücktitration 5·64  $cm$  Jodlösung = 0·282  $cm^3$  Normallösung erforderlich.

Selbstverständlich ist der Thiosulfatverbrauch in Abzug zu bringen.

Die 10  $cm^3$  Furfurol entsprechen somit 0·746  $cm^3$  Normaljodlösung. Da ein Molekül Furfurol zwei Molekülen Jod ent-

spricht, so entsprechen die  $10 \text{ cm}^3$  Furfurol  $0.746 \times \frac{M}{2}$  ( $M =$  Molekulargewicht des Furfurols)  $= \frac{0.746 \times 96.04}{2} = 0.746 \times 48.02 \text{ mg} = 35.82 \text{ mg}$ . Tatsächlich enthalten  $10 \text{ cm}^3$  Furfurol  $35.72 \text{ mg}$ . Die Differenz beträgt somit in Prozenten  $0.27$ . Ich lasse weitere Resultate tabellarisch folgen:

Laufende Nummer	Angewendetes Furfurol in Milligramm	Bisulfit, umgerechnet auf Normallösung	Jod, umgerechnet auf Normallösung	Furfurol gefunden in Milligramm	Furfurol gefunden in Prozenten
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 Pentosebestimmung vorliegen. Da hiebei die Pentose mit Salzsäure destilliert wird und große Mengen von Salzsäure ins Destillat übergehen, war zu prüfen, wie in Gegenwart von Säure die Titration auszuführen sei. Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß in saurerer 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 drei Tropfen  $\frac{n}{2}$  HCl, ohne Einfluß auf das Resultat sind. Hieraus ergab sich zunächst, daß vor der Titration die salzsäurehaltigen

Destillate annähernd vollständig neutralisiert werden müssen. Es war also zu untersuchen, ob die hiebei 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 Salzsäuremenge zu verwenden und das Übertreiben des Furfurols durch Einleiten von Wasserdampf zu bewerkstelligen. Nachdem bei dieser Art der Destillation die Salzsäure nur wenig konzentriert wird und auch nicht so viel HCl nachgefüllt wird, daß im weiteren Verlaufe der Destillation eine hochkonzentrierte 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 Beispiele ersichtlich. Bei dieser Art der Destillation zeigte es sich, daß Anilinacetat nicht die nötige Empfindlichkeit besitzt, indem in den meisten Fällen, nachdem die Anilinacetatprobe vollkommen negativ ausgefallen war, bei der darauf folgenden Destillation mit Bial'schem Reagens<sup>1</sup> noch positive Befunde zu verzeichnen waren. Nachdem infolge der geringeren HCl-Destillation die Furfurolabspaltung langsamer verläuft, zumal gegen Schluß sehr verdünnte Furfurolösungen übergehen, darf man bei den erheblichen Flüssigkeitsmengen auch auf diese letzten Quantitäten nicht verzichten und muß deswegen den empfindlichsten Indikator wählen.

---

<sup>1</sup> 1 *gr* Orcin wird in 500 *cm*<sup>3</sup> konzentrierter HCl gelöst; hiezu werden 20 bis 30 Tropfen 10prozentige Eisenchloridlösung zugesetzt.

### Beschreibung des Verfahrens.

0·2 bis 1 g Pentose oder die entsprechende Menge Substanz werden in einem Rundkolben I (zirka  $1\frac{1}{2}$  l Inhalt) mit  $200\text{ cm}^3$  ( $1\cdot06$  Dichte) versetzt. In einem zweiten Rundkolben II von derselben Größe werden zirka  $900\text{ cm}^3$  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  $1000\text{ cm}^3$  aufwärts. Mit dieser Vorrichtung kann man das durch Zersetzung der Pentosen entstehende Furfurol mit Wasserdämpfen vollständig übertreiben. Die Destillation ist so zu leiten, daß während der Zeit, in der aus Kolben II  $700$  bis  $800\text{ cm}^3$  Wasser übergetrieben werden, das Volumen in Kolben I nicht unter zirka  $100\text{ cm}^3$  sinkt. Durch Regulierung der Brenner ist dieses Destillations-tempo leicht einzuhalten. Man läßt hierauf abkühlen, fügt zu Kolben I  $50\text{ cm}^3$  HCl ( $1\cdot06$  Dichte) und zu Kolben II zirka  $800\text{ cm}^3$  destilliertes Wasser und beginnt von neuem auf dieselbe Weise zu destillieren. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis  $1\text{ cm}^3$  des Destillates mit zirka  $4\text{ cm}^3$  Bial'schem Reagens<sup>1</sup> beim Kochen keine Spur einer Reaktion zeigt. Erfahrungsgemäß ist die Destillation bei den angegebenen Quantitäten bei  $2000$  bis  $3000\text{ cm}^3$  Destillat beendet. Verfügt man über kein so großes Meßgefäß, so wird das Destillat vermittle kleinerer Meßkolben in ein größeres ungradiertes 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  $15^\circ\text{ C.}$  geschehen. Die gemessenen Mengen ( $100\text{ cm}^3$ ) des Destillates werden unter Kühlung im Becherglase mit 20prozentiger Natronlauge und Methylorange als Indikator neutralisiert, zirka zwei Tropfen überschüssige Lauge hinzugefügt, hierauf mit  $\frac{1}{2}$  HCl bis zur eintretenden Rosafärbung

---

<sup>1</sup> In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, die Probe mit einem Leerversuch zu vergleichen.

titriert. Nach einigen Minuten Stehen tritt Umschlag in Gelb ein; es werden abermals zwei Tropfen  $\frac{1}{2}$  HCl hinzugesetzt und einige Minuten stehen gelassen, es tritt wieder Umschlag in Gelb ein. Dieser Vorgang wiederholt sich vier- bis fünfmal, bis die Färbung bestehen bleibt. Man verdünnt mit zirka  $200 \text{ cm}^3$  destilliertem Wasser, läßt hierauf die gemessene Menge Bisulfitlösung (mindestens  $20 \text{ cm}^3$ ) zufließen und mißt nach zwei-stündiger<sup>1</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 Stunden stehen gelassen wird, um der Veränderlichkeit des Bisulfits Rechnung zu tragen. Die Büretten sollen in  $\frac{1}{20} \text{ cm}^3$  geteilt sein. Die Ablesung an den in  $\frac{1}{20} \text{ cm}^3$  geteilten Büretten geschieht vorteilhaft mittels Schwimmers oder Lupe.

Berechnung. Da ein Molekül Pentose ein Molekül Furfurol liefert, somit einem Molekül Bisulfit oder zwei Atomen Jod entspricht, so ist die verwendete Bisulfitmenge auf Kubikzentimeter Normallösung umzurechnen. Je  $1 \text{ cm}^3$  Normalbisulfit entspricht  $75 \cdot 05 \text{ mg}$  Pentose.<sup>2</sup> Bei der Berechnung ist natürlich zu berücksichtigen, daß man die Titration in einem aliquoten Teile des Destillates durchgeführt hat.

Beispiel:

Angewendet:  $0 \cdot 7269 \text{ g}$  Arabinose.

I. Kolben: Substanz +  $200 \text{ cm}^3$  Salzsäure,

II. «  $900 \text{ cm}^3$  destilliertes Wasser.

$900 \text{ cm}^3$  abdestilliert, Reaktion mit Bial'schem Reagens positiv.

Inhalt des Kolbens I: zirka  $100 \text{ cm}^3$

« « « II: «  $100$  «

<sup>1</sup> Bei Einwirkung von Bisulfit auf wässerig-alkoholische Furfurolösungen genügt eine Reaktionszeit von einer halben Stunde. Bei Gegenwart von Salzen ist die Dauer der Reaktion mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden anzunehmen.

<sup>2</sup> Halbem Molekulargewicht der Pentose.

In den Kolben I werden zirka  $50\text{ cm}^3$  HCl nachgefüllt. In den Kolben II werden zirka  $800\text{ cm}^3$  destilliertes Wasser nachgefüllt.

Es wurden abdestilliert zirka  $850\text{ cm}^3$ . Rückstand im Kolben I und II je zirka  $100\text{ cm}^3$ .

Probe mit Bial—positiv:

Kolben I:  $50\text{ cm}^3$  HCl nachgefüllt,

« II: zirka  $800\text{ cm}^3$  destilliertes Wasser nachgefüllt.

Nach je  $100\text{ cm}^3$  Destillat wurden Bial-Reaktionen gemacht; sobald  $400\text{ cm}^3$  abdestilliert waren, fiel Bial'sche Probe negativ aus, es wurden noch  $100\text{ cm}^3$  abdestilliert, die Destillate vereinigt und bei  $15^\circ\text{ C.}$  auf  $2500\text{ cm}^3$  aufgefüllt. Zur Titration wurden  $100\text{ cm}^3$  verwendet, welche zur Neutralisation zirka  $6\text{ cm}^3$  20prozentige Natronlauge erforderten.  $20\text{ cm}^3$  Bisulfit entsprachen  $22\cdot91\text{ cm}^3\text{ }n/_{20}$  Jodlösung. Zu den  $100\text{ cm}^3$  Destillat wurden  $20\text{ cm}^3$  Bisulfit hinzugefügt, nach zweistündigem Stehen waren zur Rücktitration  $15\cdot18\text{ cm}^3\text{ }n/_{20}$  Jodlösung erforderlich.<sup>1</sup>  $100\text{ cm}^3$  Destillat entsprechen also  $7\cdot73\text{ cm}^3\text{ }n/_{20}$  Jodlösung  $\equiv 0\cdot3865\text{ cm}^3$  Normaljodlösung,  $2500\text{ cm}^3$  somit  $\equiv 9\cdot6625\text{ cm}^3$  Normaljodlösung.

Pentose  $\equiv 9\cdot6625 \times 75\cdot05 = 725\cdot2\text{ mg} = 0\cdot7252\text{ g}$  Pentose.

Angewendet  $0\cdot7269\text{ g}$  Pentose, somit Fehler in Prozenten  $0\cdot2$ .

Nach dieser Methode wurden eine große Anzahl Bestimmungen ausgeführt, von denen einige angeführt seien:

Laufende Nummer	Angewendete Arabinose in Gramm	Kubikzentimeter gebundenes Normalbisulfit	Gefundene Arabinose in Gramm	Differenz in Prozenten
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

<sup>1</sup> Es wurden in der Regel zwei Bestimmungen gemacht und aus diesen das Mittel gezogen.

Zur Ausführung dieser 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 Überschuß von drei Tropfen  $\frac{1}{2}$  HCl 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 hiebei eine starke Zersetzung ein; die Resultate waren dermaßen ungünstig, daß daraus hervorging, daß mit der Bildung des Furfurols gleichzeitig die Destillation erfolgen müsse. Ebenso wenig gelang es, durch Ersatz der Salzsäure, durch weniger flüchtige Säuren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 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 tabellarisch angeführt:

Laufende Nummer	Angewendete Xylose in Gramm	Kubikzentimeter gebundenes Normalbisulfit	Gefunden Xylose in Gramm	Fehler in Prozenten
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. durch Extraktion mit Alkohol und Äther zu entfernen.

Dies bezieht sich z. B. 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 ohneweiters.

---