

Zur Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien.¹

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A. G., Lenzing, O.-Ö.

(Eingelangt am 2. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In neueren Untersuchungen² wurde gefunden, daß aus gut aufgeschlossenen gebleichten Buchensulfitzellstoffen hergestellte Alphacellulosen keine wesentlichen Mengen von furfurolliefernden Stoffen enthalten. Die Bestimmung des Furfurols erfolgte nach der Methode von *Tollens*, und zwar durch Fällung der Destillate mit Barbitursäure. Diese Befunde stehen im Einklang mit früheren Beobachtungen von *E. Hügglund*³ und *F. W. Klingstedt*. Diese Forscher untersuchten gebleichte Sulfitzellstoffe (Edelcellulose) und die daraus hergestellten Alphacellulosen und fanden die Alphacellulosen frei von Pentosan. Die Bestimmung des Furfurols war bei diesen Untersuchungen gleichfalls mit Barbitursäure vorgenommen worden. Demgegenüber fand *E. Correns*⁴ bei der Herstellung von Zellstoffen mit hohem Reinheitsgrad, daß die alkaliresistenten Anteile von gebleichten Buchensulfitzellstoffen, die längere Zeit mit 17,5%iger Natronlauge behandelt worden waren, noch erhebliche Mengen Pentosan enthalten. Es wurde ein Grenzwert von etwa 3% angegeben. Die Bestimmung⁵ der Furfurolwerte war nach der Methode von *Tollens* durch Titration mittels Bromid-Bromat vor-

¹ Gleichzeitig VI. Mitteilung „Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen“. IV. und V. Mitteilung im Druck; III. Mitteilung Österr. Chemiker-Ztg. 49, 84 (1948). Die vorliegenden Untersuchungen waren im Herbst 1945 abgeschlossen.

² *Kleinert, Hingst und Simmler*, Kolloid-Z. 108, 137 (1944).

³ *E. Hügglund*, Holzchemie, 1. Aufl., S. 56; 2. Aufl., S. 63.

⁴ Forschungsber. d. ZKR., H. 1, S. 44—53.

⁵ Nach privater Mitteilung von Herrn Dr. *E. Correns*, Sept. 1944.

genommen worden. Auch bei Furfurolbestimmungen von gebleichten Baumwoll-Linters⁶ waren unter Verwendung der Bromid-Bromat-Methode Werte gefunden worden, die nicht vernachlässigt werden können.

Da die Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Zellstoffen in neuerer Zeit an Bedeutung gewonnen hat, soll im folgenden diese Frage näher behandelt und über diesbezügliche Untersuchungen berichtet werden.

Die Ermittlung von Pentosanen und anderen furfurolliefernden Substanzen in Zellstoffen erfolgt durch Abspaltung von Furfurol mittels 13 gew.-%iger Salzsäure in abgeänderter Form⁷ nach *Tollens* oder mittels 23,1 gew.-%iger Bromwasserstoffsäure nach *G. Jayme* und *P. Sarten*⁸ und Erfassung des gebildeten Furfurols. Die Bestimmung des freigesetzten Furfurols wird meist durch Titration nach der von *Pervier* und *Gortner*⁹ sowie *Powell* und *Whittaker*¹⁰ vorgeschlagenen und von *Kullgren* und *Tydén*¹¹ verbesserten Titrations-Methode mittels Bromid-Bromatlösung, oder gravimetrisch durch Fällung mittels Barbitursäure oder Thiobarbitursäure vorgenommen. *Lechner* und *Illig*¹² zeigten in kritischen Untersuchungen, daß die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung durch Fälln mit Barbitursäure, die auf *E. Unger* und *R. Jäger*¹³ zurückgeht, weit größer ist als bei der Bromid-Bromat-titration.

Die maßanalytische Bestimmung des Furfurols mittels Bromid-Bromatlösung soll gemäß *R. Sieber*¹⁴ bzw. gemäß Einheitsmethode¹⁵ durch Überführung von Furfurol in Brenzschleimsäure erfolgen, wobei 3 Molekülen Furfurol 6 Atome Brom bzw. Jod entsprechen. Damit die Oxydation des Furfurols nicht über Brenzschleimsäure hinausgeht, ist es nach *Jayme* und *Sarten* erforderlich, die Zeitdauer von 4 Min. bei 15° für die Einwirkung des Bromid-Bromatgemisches genau einzuhalten. Nach Beobachtungen von *E. E. Hughes* und *S. F. Acree*¹⁶ reagieren bei der Bromierung des Furfurols bei Zimmertemperaturen wesentlich mehr als 2 Atome Brom mit 1 Mol Furfurol, während beim Arbeiten bei 0° C (Kühlen durch Eiswasser) pro Mol Furfurol bloß 1 Atom Brom zur Einwirkung kommen soll. In neueren Untersuchungen fanden *E. E. Hughes* und *S. F. Acree*,¹⁷ daß bei der Ein-

⁶ *U. H. Sieber*, zit. bei *G. Jayme* und *P. Schorning*, Papierfabrikant **36**, 248 (1938).

⁷ *R. Sieber*, Die chem.-techn. Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papier-Industrie, S. 64. Berlin: Springer-Verlag. 1943. Merkblatt Nr. 9 der Faserstoffanalytischen Kommission der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Sonderdruck aus „Der Papierfabrikant“ **38**, 255, 226 (1935).

⁸ *Biochem. Z.* **308**, 109 (1941).

⁹ *Ind. Engng. Chem.*, **15**, 1167, 1255 (1923).

¹⁰ *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 35 (1924).

¹¹ *Svenska Ing. Acad. Handlingar* **1929**, Nr. 94; Referat Cellulosechemie **11**, 15 (1930).

¹² *Biochem. Z.* **299**, 174 (1938).

¹³ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 1222 (1903).

¹⁴ *R. Sieber*, Buch, S. 66, 371.

¹⁵ Merkblatt Nr. 9 der Faserstoffanalytischen Kommission der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

¹⁶ *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **6**, 123 (1934); *Chem. Zbl.* **1934** **II**, 100.

¹⁷ *J. Res. nat. Bur. Standards* **24**, 175 (1940); *Chem. Zbl.* **1941** **I**, 40.

wirkung von 2 Atomen Brom pro Mol Furfurol keine Brenzschleimsäure, sondern ein Ketodihydrofurfurol gebildet wird. Methylfurfurol und Brenzschleimsäure reagieren in gleicher Weise wie Furfurol. *Fujita*¹⁸ konnte nachweisen, daß bei der Bromid-Bromattitration von Furfurolverbindungen nach *Powell* und *Whittaker* die Umwandlung des Furankernes unter Bildung eines ungesättigten Ketoaldehyds erfolgt. *Matsukichiro Hamada* und *Kazuyuki Maekawa*¹⁹ konnten weiters zeigen, daß bei der Bromierung von Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol unter gleichen Bedingungen verschiedene Brommengen verbraucht werden. Dieselben Autoren fanden, daß auch die Einwirkungstemperatur für den Bromverbrauch von großem Einfluß ist.

In eigenen Untersuchungen wurde die Bromaufnahme von Brenzschleimsäure bei der Bromid-Bromat-Titration nach der Einheitsmethode überprüft. Wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, lag der Bromverbrauch durchwegs höher als 3 Atome Brom pro Mol Brenzschleimsäure und war außerdem von der Einwirkungstemperatur abhängig.

Tabelle 1.

Titrationstemp. °C	Einwaage g Brenzschleimsäure	Verbrauch g Brom	Bromverbrauch, Atome Brom pro Mol Brenzschleimsäure
10	0,0323	0,0767	3,32
15	0,0237	0,0615	3,63
20	0,0174	0,0461	3,71
23	0,0303	0,0831	3,85

Aus den Untersuchungen von *Hughes* und *Acree* sowie den eigenen Befunden geht somit hervor, daß der bisher für die Furfuroltitration mittels Bromid-Bromat-Lösung angenommene Reaktionsmechanismus der Überführung von Furfurol in Brenzschleimsäure nicht zutreffend ist. In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse zu prüfen, wie viele Atome Brom pro Mol Furfurol bei der üblichen Bromid-Bromat-Titration verbraucht werden. Zu diesem Zwecke wurden Einwaagen von frisch destilliertem,²⁰ reinem Furfurol in 13%iger Salzsäure gelöst und die Lösungen bei Zimmertemperatur der Titration mit n/10 Bromid-Bromat-Lösung unterworfen. Im Mittel mehrerer Bestimmungen (Tabelle 2) ergab sich ein Bromverbrauch von 2,28 Atomen Brom pro Mol Furfurol.

¹⁸ Referiert bei *Matsukichiro Hamada* und *Kazuyuki Maekawa*, s. Fußnote 19.

¹⁹ J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. 16, 581 (1940); Chem. Zbl. 1944 I, 1201.

²⁰ Reines Furfurol wurde dreimal destilliert und mit frisch ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Tabelle 2.

Einwaage g Furfurol	Bromverbrauch		1 Mol Furfurol ent- sprechen Atome Brom
	ccm n/10 Br	g Brom	
0,1027	24,37	0,1948	2,28
0,0953	22,62	0,1808	2,28
0,1227	28,97	0,2315	2,27
0,1044	24,88	0,1988	2,29

Vergleichsweise wurden Einwaagen des gleichen Furfurols in 13%iger Salzsäure gelöst und der Fällung mit Barbitursäure unterworfen. Die Auswaagen wurden einerseits unter Benutzung der von *Jayme*⁸ und *Sarten* angegebenen Umrechnungsfaktoren,²¹ andererseits mit Hilfe der bekannten Formel²² in g Furfurol ausgedrückt (Tabelle 3). Das Gesamtflüssigkeitsvolumen betrug bei allen Fällungen durchwegs 300 ccm.

Tabelle 3.

Einwaage g Furfurol	Auswaage g Furfurol- barbitursäure	Berechnet ²¹ g Furfurol	Ausbeute %	Berechnet ²² g Furfurol	Ausbeute %
0,1535	0,3167	0,1516	98,76	0,1493	97,25
0,1291	0,2657	0,1278	98,99	0,1255	97,22
0,1390	0,2857	0,1370	98,56	0,1348	97,00
0,0144	0,0261	—	—	0,0139	96,6
0,0142	0,0259	—	—	0,0138	97,2
0,0131	0,0236	—	—	0,0127	96,9

Wie die Ausbeuteziffern bei den gravimetrischen Bestimmungen reiner Furfurolösungen zeigen, wurde je nach der gewählten Einwaagengröße im Vergleich mit den bromometrischen Werten im Durchschnitt um etwa 1,2% bis 3,1% zu wenig Furfurol gefunden.

Um bei den Untersuchungen pentosanarmer Zellstoffe die Furfurolwerte unabhängig voneinander auf verschiedenen Wegen ermitteln zu können, haben wir außer den bromometrischen und gravimetrischen auch kolorimetrische Furfurolbestimmungen durchgeführt. *R. A. Stillings* und *B. L. Browning*²³ haben vor kurzem eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Furfurolmengen angegeben, wobei die mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein genau neutralisierte Probe, die 0,05 bis 0,45 mg Furfurol enthalten soll, nach Verdünnen und Zusatz von Kochsalzlösung bis zu einem Gesamtgehalt von 2% Natriumchlorid mit einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und genau 5 ccm frisch destilliertem Anilin versetzt wird. Nach 55 Min. langem

²¹ *R. Sieber*, Buch, S. 71, Tabelle 7.

²² *R. Sieber*, Buch, S. 65.

²³ *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **12**, 499 (1940).

Stehen im Dunkeln bei 25° C wird die Lichtdurchlässigkeit spektrophotometrisch gemessen.

Methyl- und Oxymethylfurfurol sollen, sofern ihre Konzentrationen geringer als die des Furfurols sind, nur geringe Fehler bedingen. Da geeignete spektrophotometrische Meßgeräte nicht immer zur Verfügung stehen und geringe Verunreinigungen des Eisessigs Störungen hervorrufen können, haben wir²⁴ eine einfache photokolorimetrische Bestimmung kleiner Furfurolmengen entwickelt, bei welcher statt mit einem Gemisch aus Eisessig und Anilin, mit einem Gemisch aus Anilinsulfat und Anilin gearbeitet wird und die Lichtabsorption an Hand empirischer Eichkurven in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen wird.

Als brauchbar hat sich folgende Arbeitsvorschrift erwiesen:

Von dem auf 500 ccm mit 13%iger Salzsäure aufgefüllten Destillat der *Tollens*-Destillation werden je nach der Furfurolkonzentration 2 bis 5 ccm entnommen, in die Küvette eines Photometers nach *B. Lange* gebracht, nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, mit einem Tropfen einer 13%igen Salzsäure angesäuert und sodann mit 15%iger Natriumchloridlösung auf 15 ccm aufgefüllt und gut durchgemischt. Nachdem die Küvette samt Inhalt auf 25° C eingestellt ist, werden 5 ccm eines Gemisches, das pro 1000 ccm destillierten Wassers 40 g Anilinsulfat und 20 g frisch destilliertes Anilin enthält, zugesetzt und sofort der Inhalt der Küvette durch Rühren mittels eines dünnen Glasstäbchens gut durchgemischt. Der Zeitpunkt des Zusatzes und der Ablesungen nach 1, 2, 3, 4 und 5 Min. werden mittels Stoppuhr festgestellt. In der Vergleichsküvette wird ein Gemisch aus 5 ccm Wasser und 15 ccm 15%iger Natriumchloridlösung verwendet. Die Lichtabsorption wird 1, 2, 3, 4 und 5 Min. nach Herstellung des zu untersuchenden Gemisches gemessen. Die Furfurolwerte werden direkt aus einem empirisch ermittelten Nomogramm abgelesen. Aus den Ablesungen jeder Meßreihe wird das Mittel bestimmt.

Zur Überprüfung und in Ergänzung unserer früheren Untersuchungen² haben wir eine Reihe von Kunstseidenzellstoffen (Tabelle 4) und die daraus hergestellten Alphacellulosen (Tabelle 5) bromometrisch, gravimetrisch und photokolorimetrisch auf die bei der *Tollens*-Destillation abspaltbaren Furfurolmengen untersucht.

Bei den Zellstoffen 1 bis 6 handelt es sich um alkalisch veredelte Zellstoffe, während die übrigen Zellstoffe außer einer sorgfältigen Bleiche keine Nachbehandlung erfahren haben. Sämtliche Zellstoffe sind nach dem Sulfitverfahren hergestellt. Der Zellstoff EB ist ein typischer Buchenzellstoff, der Zellstoff NF ein nordischer Fichtenzellstoff.

Tabelle 4 zeigt, daß bei den nicht alkalisch behandelten Zellstoffen die gravimetrisch mit Barbitursäurefällung bestimmten Furfurolwerte mit den bromometrisch und kolorimetrisch erhaltenen Werten annähernd übereinstimmen. Die alkalisch veredelten Zellstoffe ergaben dagegen

²⁴ *E. Haupt, Th. Kleinert und E. Stach, Mitt. Chem. Forschungsinst. Ind. Österr.* **1**, 97 (1947).

bei den gravimetrischen Bestimmungen keine Fällungen, sondern bloß schwache Trübungen. Ebenso ergaben sämtliche Alphacellulosen keine Barbitursäurefällungen, sondern bloß unwägbare schwache Trübungen.

Die Untersuchungen wurden weiters ausgedehnt auf einen Zellstoff, dessen Alphacellulose ein zweitesmal mit 17,5%iger Natronlauge behandelt worden war und welcher weiters in Form der aus dem Xanthogenat umgefällten Regeneratcellulose zur Untersuchung gelangte (Tabelle 6).

Schließlich wurde vergleichsweise eine gebeuchte Baumwolle sowie die aus dieser Baumwolle über das Xanthogenat umgefällte Regeneratcellulose untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 4.

Zellstoff Nr.	Alpha-cellulose %	D. P. visk.	Furfurolwerte in Prozenten		
			Bromometrisch	Kolorimetrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
1	94,9	747	1,64	1,50	Trübung, keine Fällung
2	92,7	546	1,61	1,52	
4	95,2	622	1,42	1,35	
5	94,0	572	1,57	1,50	
6	95,0	756	1,76	1,75	
3	94,5	1225	2,57	2,55	
7	89,0	672	2,93	2,92	
8	89,6	651	2,38	2,36	
9	89,5	748	2,39	2,33	
10	89,4	760	2,47	2,40	
EB	88,9	670	3,36	3,40	3,22
NF	89,7	850	2,13	2,17	2,11

Tabelle 5.

Alphacellulose aus Zellstoff Nr.	Furfurolwerte in Prozenten		
	Bromometrisch	Kolorimetrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
1	0,85	0,63	Keine Fällung, schwache Trübung
2	0,96	0,91	
4	0,74	0,71	
5	0,96	0,81	
6	0,90	0,84	
3	1,00	0,90	
7	0,94	0,90	
8	0,96	0,90	
9	0,99	0,82	
10	1,03	1,01	
EB	1,09	0,99	
NF	0,86	0,71	
Mittelwerte:	0,94	0,84	

Tabelle 6.

Zellstoff EB	Furfurolwerte in Prozenten		
	Bromo- metrisch	Kolori- metrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
Alphacellulose	1,09	0,99	Keine Fällung
Zweimal mit 17,5% NaOH behandelt	0,92	0,83	„ „
Umgefällt über Xanthogenat	1,13	1,10	„ „

Tabelle 7.

Indische Baumwolle	Furfurolwerte in Prozenten		
	Bromo- metrisch	Kolori- metrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
30 Min. mit 10% NaOH bei 130° C im Autoklaven gebeucht	0,77	0,71	Keine Fällung
Gebeucht und umgefällt über Xantho- genat	0,81	0,77	„ „
Gebeucht und umgefällt über Xantho- genat, Regeneratcellulose mit 5%iger NaOH nachgewaschen ...	0,62	0,55	„ „

Wie die Tabellen 5, 6 und 7 zeigen, konnten bei der Untersuchung von mit Mercerisierlauge behandelten Zellstoffen und Baumwolle in den Destillaten der *Tollens*-Bestimmung Fällungen mittels Barbitursäure nicht erhalten werden, während sowohl die bromometrische, als auch die kolorimetrische Methode scheinbare Furfurolwerte ergaben. Diese Unstimmigkeit kann ihre Ursache entweder in der zusätzlichen Bildung von bromverbrauchenden bzw. mit Anilin reagierenden Stoffen bei der Destillation der Cellulosematerialien mit 13%iger Salzsäure haben, oder aber in einer nicht völligen Ausfällung des gebildeten Furfurols mit Barbitursäure begründet sein. Da die bromometrischen und kolorimetrischen Befunde durch das zufolge Säurewirkung aus den Glukosebausteinen der Cellulose gebildete Oxymethylfurfurol beeinflusst sein können, wurde in weiteren Untersuchungen reinste Glukose einerseits der Destillation mit 13%iger Salzsäure nach *Tollens*, andererseits der Destillation mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach *G. Jayme* und *P. Sarten*²⁵ unterworfen. Die Untersuchungsbefunde sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß in beiden Fällen bromverbrauchende, mit Anilin reagierende Stoffe gebildet werden, deren Menge nicht vernachlässigt werden darf. Es handelt sich der Hauptsache nach um Oxymethyl-

²⁵ Naturwiss. 28, 823 (1940).

Tabelle 8. Destillation von Glukose mit 13%iger Salzsäure nach *Tollens*.
Einwaage je 5,0000 g Glukose.

Versuch Nr.	Bromometrisch	Scheinbare Furfurolwerte Prozent		
		Bromometrisch nach 2 Stunden Kochen des Destillats am Rückflußkühler	Bromometrisch nach Redestillation des Destillats	Kolorimetrisch
1	0,88	0,58	0,32	0,70
2	0,88	0,64	0,39	0,70
3	0,87	0,66	0,41	0,70
Mittel	0,88			0,70

furfurol. Seine Bildung ist zeitabhängig, wie aus Vers. 4 (Tabelle 9) hervorgeht, bei welchem die Destillationsdauer von 120 Min. auf 200 Min. erhöht worden war. Die Untersuchungen zeigen weiters, daß bei der *Tollens*-Destillation entgegen den Angaben der Literatur weder ein 2stündiges Kochen²⁶ der Destillate am Rückflußkühler, noch eine Redestillation²⁷ der Destillate ausreichend sind, um Oxymethylfurfurol restlos zu zerstören. Die Destillation von Glukosen mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure, die in der von *Jayme* und *Sarten* angegebenen Apparatur genau nach Vorschrift durchgeführt wurde, ergab wohl gegenüber der Destillation mit Salzsäure etwas geringere Bromverbrauchszahlen, die aber dennoch bei der Bestimmung kleiner Furfurolwerte in Cellulosematerialien die Befunde verfälschen können. Ein Rückschluß auf das Maß dieses Einflusses läßt sich nicht ohne weiteres machen, da bei der Destillation von Cellulose mit Halogenwasserstoffsäuren die Glukosebildung nach und nach erfolgt und dementsprechend die für die Oxymethylfurfurolbildung verfügbare Glukosekonzentration weitaus geringer ist als im Falle der Destillation von Glukose mit Halogenwasserstoffsäuren, wo das Behandlungsmaterial von Anfang an in Monosenform vorliegt. Um diese Einflüsse möglichst auszuschalten, haben wir in

Tabelle 9. Destillation von Glukose mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach *Jayme* und *Sarten*.
Einwaage je 5,0000 g Glukose.

Versuch Nr.	Scheinbare Furfurolwerte Prozent	
	Bromometrisch	Kolorimetrisch
1	0,61	0,60
2	0,58	0,56
3	0,56	0,58
4	0,70	0,70

²⁶ S. G. *Jayme* und P. *Schorning*, Papierfabrikant **36**, 248 (1938).²⁷ S. R. *Sieber*, Buch, S. 66.

Vergleichsversuchen ein und dieselbe Alphacellulose einerseits direkt der *Tollens*-Destillation unterworfen, andererseits das Material zuerst bei Zimmertemp. einer Totalhydrolyse mittels konz. Salzsäure unterzogen und das Hydrolysat nach Einstellung der Salzsäure auf einen Gehalt von 13% ebenfalls der *Tollens*-Destillation unterworfen. Die bei den bromometrischen Bestimmungen des Hydrolysats erhaltenen Werte waren jedoch nur wenig höher als die Werte der Alphacellulose. Auf Grund dieses Befundes erscheint uns ein Vergleich der Befunde an Alphacellulosen und Glukose für berechtigt. Wie die Gegenüberstellung in Tabelle 10 zeigt, ergibt sich bei den bromometrischen und kolorimetrischen Bestimmungen im Durchschnitt eine Differenz von etwa 0,1 bis 0,2%, womit unsere früheren Befunde, daß in Alphacellulose aus gut aufgeschlossenen und gebleichten Zellstoffen keine wesentlichen Mengen Pentosan enthalten sind, bestätigt werden.

Tabelle 10. *Tollens*-Destillation.

Mittelwerte	Scheinbare Furfurolwerte Prozent	
	Bromometrisch	Kolorimetrisch
Alphacellulose (Tabelle 5)	0,94	0,84
Glukose (Tabelle 8)	0,88	0,70
Differenz	0,06	0,14

Diese Befunde eröffnen eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung kleiner Mengen abspaltbaren Furfurols aus pentosanarmen Cellulosematerialien. Es ist folgende Arbeitsweise vorgesehen:

Das Cellulosematerial wird zunächst einer Totalhydrolyse mit konz. Salzsäure unterworfen. Nach Einstellung des Salzsäuregehaltes im Hydrolysat auf einen Gehalt von 13% wird die *Tollens*-Destillation durchgeführt und im Destillat bromometrisch die Summe von Furfurol und Oxymethylfurfurol, ausgedrückt als Furfurol, bestimmt. Zieht man von diesem Wert den scheinbaren Furfurolwert ab, der bei der *Tollens*-Destillation einer entsprechenden Glukosemenge und der anschließenden bromometrischen Titration des Destillats erhalten wird, so ergibt sich als Differenz ein Wert, der dem wahren Furfurolwert des Cellulosematerials nahekommt. Die skizzierte Arbeitsweise wird in Versuchsreihen geprüft werden und es soll darüber nach Abschluß der Untersuchungen berichtet werden. In einer weiteren Veröffentlichung werden wir über die Beeinflussung der Barbitursäurefällung von Furfurol durch das in den *Tollens*-Destillaten von Cellulosematerialien anwesende Oxymethylfurfurol berichten.

Zusammenfassung.

Unsere früheren Befunde, nach welchen in den Alphacellulosen von gut aufgeschlossenen Zellstoffen keine wesentlichen Pentosanmengen enthalten sind, werden bestätigt.

Bei der Destillation von Cellulosematerialien mit 13%iger Salzsäure nach *Tollens* wird stets Oxymethylfurfurol gebildet, das sowohl bei der bromometrischen Titration als auch bei der kolorimetrischen Bestimmung mit Anilin mitbestimmt wird. Das in den *Tollens*-Destillaten vorhandene Oxymethylfurfurol beeinträchtigt ferner die Fällung kleiner Furfurolmengen mittels Barbitursäure.

Frau Dipl.-Ing. *Elfriede Stach* danke ich auch an dieser Stelle für die Durchführung zahlreicher Furfurolbestimmungen.