

Zur gravimetrischen Pentosanbestimmung in Cellulosematerialien mittels Barbitursäure.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 der vorangehenden Experimentaluntersuchung² war gefunden worden, daß die gravimetrisch mittels Barbitursäurefällung bestimmten Furfurolwerte pentosanarmer Kunstseidenzellstoffe mit den bromometrisch ermittelten Werten nur annähernd übereinstimmen. Die Alphacellulosen derselben Zellstoffe ergaben bei der bromometrischen Titration wohl gewisse Furfurolwerte, jedoch mit Barbitursäure keine Fällungen. Weiters war an Modellversuchen gefunden worden, daß sowohl bei der *Tollens*-Destillation³ mit 13%iger Salzsäure, als auch bei der Destillation mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach *G. Jayme* und *P. Sarten*⁴ aus den Glukosegliedern der Cellulose Oxymethylfurfurol gebildet wird, dessen Menge nicht vernachlässigt werden darf, da es bei der bromometrischen Titration der Destillate einen Bromverbrauch verursacht und damit scheinbare Furfurolwerte vortäuscht. Die festgestellten Unstimmigkeiten zwischen den Werten der Bromat-Bromid-Titration und den Barbitursäurefällungen bei pentosanarmen Cellulose-

¹ Gleichzeitig VII. Mitteilung „Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen“.

² *Th. Kleinert*, Zur Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien. *Mh. Chem.* **80**, 346 (1949).

³ *R. Sieber*, Die chem.-techn. Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie, S. 64. Berlin: Springer-Verlag. 1943. — Merkblatt Nr. 9 der Faserstoffanalysekommision der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. — Sonderdruck aus Papierfabrikant **38**, 255, 226 (1935). — *Pervier* und *Gortner*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **15**, 1167, 1255 (1923). — *Powell* und *Whittaker*, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 35 (1924). — *Kullgren* und *Tyden*, *Svenska Ing.-Acad. Handlingar* **1929**, Nr. 94; Referat Cellulosechemie **11**, 15 (1930).

⁴ *Biochem. Z.* **308**, 109 (1941).

materialien ließen es möglich erscheinen, daß die Barbitursäurefällungen des Furfurols in den Destillaten der Pentosanbestimmung durch geringe Mengen von bei den Destillationen gebildetem Oxymethylfurfurol beeinflußt werden. Zur Klärung dieser Frage, die besonders für die Untersuchung pentosanarmer Cellulosematerialien von Wichtigkeit ist, wurden aus reinen Furfurol- und Oxymethylfurfurollösungen zusammengesetzte Gemische untersucht.

Die Furfurollösungen wurden durch Auflösen eingewogener Mengen von reinstem, dreimal frisch destilliertem und über ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknetem Furfurol in 13%iger Salzsäure gewonnen. Als Oxymethylfurfurollösungen wurden Destillate der *Tollens*-Destillation von reiner Glukose benutzt, deren Oxymethylfurfurolgehalt bromometrisch bestimmt wurde. In diese Destillate wurde zum Teil direkt Furfurol eingewogen. Es wurden Versuchsreihen mit verschiedenem Furfurol- und Oxymethylfurfurolgehalt der Lösungen durchgeführt. Die Gesamtflüssigkeitsvolumen bei den Fällungen betragen stets 300 ccm. Das Fällungsmittel wurde in der berechneten sechsfachen Menge in Form einer 1%igen salzsauren Lösung zugesetzt.

Tabelle 1.

Einwaage Furfurol	Einwaage Oxymethylfurfurol		Auswaage Furfurolbarbitursäure	Differenz
g	(Ausgedrückt als g Furfurol)		g	
0,0350	—		0,0629	—
0,0350	0,0114	(0,0087)	0,0544	— 0,0085
0,0350	0,0231	(0,0175)	0,0425	— 0,0204
0,0350	0,0462	(0,0350)	Keine Fällung	— 0,0629

Tabelle 2.

Einwaage Furfurol	Einwaage Oxymethylfurfurol		Auswaage Furfurolbarbitursäure	Differenz
g	(Ausgedrückt als g Furfurol)		g	
0,0348	—		0,0621	—
0,0348	0,0110	(0,0083)	0,0536	— 0,0085
0,0706	—		0,1286	—
0,0706	0,0110	(0,0083)	0,1231	— 0,0055
0,1540	—		0,3161	—
0,1540	0,0110	(0,0083)	0,3175	+ 0,0014

Die obigen Tabellen zeigen, daß bei kleinen Furfurolmengen die Fällungen mit Barbitursäure durch Oxymethylfurfurol beeinflußt werden. Bei einem Mengenverhältnis von Furfurol zu Oxymethylfurfurol kleiner als etwa 1 : 1 tritt keine Fällung mehr ein. Dieser Befund erklärt die

Unstimmigkeiten der gravimetrisch und der bromometrisch bestimmten Furfurolwerte bei pentosanarmen Cellulosematerialien. Möglicherweise treten Furfurol und Oxymethylfurfurol mit Barbitursäure unter Bildung von gemeinsamen Reaktionsprodukten höherer Löslichkeit zusammen. Ist das Mengenverhältnis nach Seite höherer Furfurolkonzentrationen verschoben, dann tritt der fällungshemmende Einfluß des Oxymethylfurfurols mehr und mehr zurück. Zum Vergleich haben wir eine Reihe von Zellstoffen mit steigenden Pentosangehalten der *Tollens*-Destillation unterworfen und in den Destillaten die scheinbaren Furfurolwerte sowohl durch bromometrische Titration als auch durch Barbitursäurefällung bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Zellstoff Nr.	Scheinbare Furfurolwerte %	
	Bromo- metrisch	Barbitursäurefällung
11 Fichte veredelt ..	1,00	Keine Fällung
12 „ „ ..	1,25	„ „
13 „ „ ..	1,80	Trübung
14 Fichte	2,07	0,48
15 „	2,28	1,69
16 „	2,41	2,37
17 „	2,55	2,56
18 „	2,88	2,60
19 Buche	3,27	3,19
20 „	3,41	3,32
21 „	3,92	3,88

Untersuchungen² festgestellte Befund herangezogen, daß bei der Titration von 1 Molekül Furfurol 2,28 Atome Brom aufgenommen werden. Die Werte der Tabelle 3 lassen erkennen, daß eine Übereinstimmung der bromometrischen und gravimetrischen Befunde erst bei Furfurolwerten der Cellulosematerialien über 2,5% eintritt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei der Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien mittels Barbitursäurefällung das bei der *Tollens*-Destillation aus Glukoseresten der Cellulose gebildete Oxymethylfurfurol die Fällung beeinflußt bzw. vollständig hemmen kann. Bei Furfurolwerten von Cellulosematerialien über etwa 2,5% wurde annähernd Übereinstimmung zwischen den bromometrisch und den durch Barbitursäurefällung bestimmten Furfurolwerten gefunden.