

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.

Bestimmung der Borsäure benutzen kann, indem es besonders in meinem Zweck lag, die Methode zur Bestimmung der kleinen Mengen von Borsäure anzuwenden, die man bisweilen — als Conservirmittel zugesetzt — in Lebensmitteln findet, und für diesen Zweck hat sich die Methode völlig genügend gezeigt.

Die Concentration der zu den Titrationen angewandten Natriumhydratlösung wurde sowohl durch Titration mit Schwefelsäure als durch Abdampfung mit Salzsäure im

Flüssigkeit enthalten war, wogegen dieses bei der Anwendung kleinerer Mengen Glycerin, jedenfalls bei der Anwesenheit grösserer Mengen Borsäure der Fall ist.

Die Versuche sind auf die Art und Weise ausgeführt, dass die wässrige Borsäurelösung, Phenolphthalein zugesetzt, mit der Natriumhydratlösung titirt wurde, bis eine schwach röthliche Farbe erschien; demnächst wurden 20 cc Glycerin zugesetzt, dann wiederum Natron, bis die röthliche Farbe sich hielt.

	I Borsäure g	II Wasser cc	III Natronver- brauch vor dem Glyce- rinzusatz	IV Natronver- brauch nach dem Glyce- rinzusatz	V Natron- verbrauch im Ganzen	1 Grammhol. = 62 g Borsäure ver- braucht nach dem Glycerinzusatz cc normalen Natrons	1 Grammhol. = 62 g Borsäure ver- braucht im Ganzen cc normalen Natrons	Borsäure, aus der Durchschnittszahl 850 berechnet
1	0,2	nicht gemessen	0,6	3,7	4,3	932,5	1084	0,22
2	1,0	-	3,5	16,0	19,5	806,5	983	0,95
3	0,5	15	2,0	8,15	10,15	821,6	1023	0,48
4	0,5	30	1,7	8,25	9,95	831,7	1003	0,49
5	0,5	45	1,55	8,7	10,25	877,1	1033	0,52
6	0,5	115	1,4	8,65	10,05	872,0	1013	0,51
7	0	30	0,1	0	0,1	872,0	1013	0,51
8	0,067	30	0,2	1,3	1,5	978,0	1129	0,08
9	0,167	30	0,5	3,0	3,5	905,5	1056	0,18
10	0,333	30	1,2	5,5	6,7	832,5	1015	0,33
11	0,667	30	2,4	11,0	13,4	831,3	1013	0,65
12	1,000	30	4,2	15,8	20,0	796,4	1008	0,94
13	0	50	0,1	0,1	0,2	796,4	1008	0,94
14	0,1	50	0,2	1,9	2,1	957,7	1059	0,11
15	0,167	50	0,3	3,2	3,5	965,9	1056	0,19
16	0,333	50	0,85	5,9	6,75	893,1	1022	0,35
17	0,500	50	1,35	8,9	10,25	897,2	1033	0,53
18	0,667	50	1,9	11,6	13,5	876,6	1020	0,69
19	0,833	50	2,55	14,2	16,75	859,3	1013	0,84
20	1,000	50	3,1	16,9	20,0	851,9	1013	1,00

Überschuss und Wägen des gebildeten Chlornatriums bestimmt. Es wurde gefunden, dass 1230 cc 40 g Na OH enthielten, oder dass 1000 cc der Lösung 813 cc normalem Natron entsprachen, und wenn nachfolgend Natriumhydratlösung ohne weitere Hinzufügungen genannt wird, ist immer diese Lösung gemeint.

Die angewandte Borsäure, die den Forderungen der Pharmacopoea danica entsprach, wurde mit reinem, geschmolzenem Natriumcarbonat zu constantem Gewicht erhitzt. 1,0095 g Na_2CO_3 und 1,654 g Borsäure ergaben 1,5265 g kohlensäurefreies Natriumborat. Hiernach wird die Menge von B_2O_3 zu 56,59 Proc. berechnet, wogegen $\text{B}(\text{OH})_3$ 56,45 Proc. enthält.

Es sind im Ganzen 20 Versuche in verschiedenen Reihen ausgeführt, indem theils die Borsäure, theils die Wassermengen variirt wurden, wogegen die Glycerinmenge überall 20 cc war, da es sich bei einigen vorläufigen Versuchen gezeigt hatte, dass der Natronverbrauch durch einen ferneren Zusatz von Glycerin nicht vergrößert wurde, wenn diese Menge Glycerin in der

Wie aus diesen Ergebnissen zu ersehen ist, verbraucht eine wässrige Borsäurelösung eine geringe Menge Natron, ehe dieses das Phenolphthalein färbt, und die Menge ist mit der enthaltenen Borsäure annähernd proportional; doch verbrauchen die concentrirten Lösungen ein wenig mehr Natron als die verdünnten. Es geht aus der Durchschnittszahl der Versuche, wo über 0,25 g Borsäure angewandt ist, hervor, dass das gebildete Salz etwa 1 Mol. Na OH und 6 Mol. $\text{B}(\text{OH})_3$ entspricht.

Der Zusatz von 20 cc Glycerin verursacht eine Entfärbung der röthlichen Flüssigkeit, und es zeigt sich, dass eine der Borsäuremenge etwa entsprechende Anzahl cc Natron ferner zugesetzt werden muss, ehe die Färbung wieder zum Vorschein kommt. Die im Ganzen verbrauchte Natronmenge für 62 g Borsäure ist als Durchschnittszahl der Versuche mit grösseren Mengen Borsäure als 1014 cc normale Natronlösung entsprechend gefunden, oder das gebildete Salz entspricht ziemlich genau NaBO_2 .

Die bei der Anwendung der Methode zur quantitativen Borsäuretitration zu benutzende Zahl ist natürlich die Differenz

zwischen dem Natronverbrauch in glycerinhaltiger und in wässriger Lösung, und aus der Durchschnittszahl der Versuche mit mehr als 0,25 g Borsäure ergibt sich, dass 62 g Borsäure (oder 35 g B_2O_3) 850 cc normales Natron verbrauchen. Es ist ferner zu ersehen, dass der Natronverbrauch bei den kleinen Mengen Borsäure ein wenig grösser ist, was wahrscheinlich dadurch verursacht wird, dass ein kleiner Natronüberschuss nothwendig ist, um die röthliche Färbung hervorzubringen.

Um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, wurden drei Versuche ausgeführt, indem bez. 0,39, 0,1 und 0 g Borsäure zu 100 cc Milch zugesetzt wurden. Die Milch wurde nach Zusatz einer kleinen Menge Natriumcarbonat verdampft, der Abdampfungsrest wurde verkohlt und die Kohlen möglichst verbrannt. Die Asche wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung von den ausgewaschenen Kohlen abfiltrirt, und das Filtrat während einiger Zeit erwärmt, um die Kohlensäure zu entfernen. Zu der sauren Lösung wurden dann Phenolphthalein und verdünnte Natronlauge zugesetzt; hierdurch entstand, als der Neutralisationspunkt nahe war, ein weisser Niederschlag von Phosphaten; dieser erschwert es aber nicht, die Erscheinung der schwach röthlichen Farbe wahrzunehmen. Zu den neutralisirten Lösungen wurde Glycerin zugesetzt und dann wurde mit der Natronlösung titrirt. — Es wurden bez. 6,55, 1,8 und 0,2 cc Natron verbraucht, woraus der Borsäuregehalt auf bez. 0,388, 0,107 und 0,013 g berechnet wird, ganz in Übereinstimmung mit den zugesetzten Mengen. Dass man bei dem Versuche ohne Borsäure 0,01 g findet, kann selbstverständlich keine Rolle spielen, da es ja nicht die Meinung ist, das Resultat zur qualitativen Nachweisung von Borsäure zu benutzen, dagegen aber zu einer Mengenbestimmung derselben in Lebensmitteln, die sich durch die allgemeinen, für Borsäure charakteristischen Reactionen borsäurehaltig gezeigt haben.

Da der Übergang bei der Titration der wässrigen Lösungen mit Natron nicht besonders deutlich ist, habe ich eine übereinstimmende Resultate ergebende Änderung versucht, und zwar eine gleichzeitige Titration einer abgewogenen Menge reiner Borsäure; dann ist auf die Concentration der Natronlösung gar keine Rücksicht zu nehmen, dagegen sind die beiden Lösungen zu neutralisiren, bis sie genau denselben Farbenton angenommen haben, demnächst eine gleich grosse Menge Glycerin hinzuzusetzen und zu titriren, bis die beiden Proben eine gleich starke Rothfärbung haben.

Ich versuchte, das Salz, das wahrscheinlich anwesend ist, wenn eine wässrige Borsäurelösung mit Natron neutralisirt wird, durch Lösung von Borsäure und Natron im Verhältnisse 6 bis 1 Mol. auszukrystallisiren. Die Lösung ergab bei Abkühlung Krystalle wie Blumenkohlköpfe geformt, es zeigte sich aber, dass sie aus Borsäure nebst einer sehr unbedeutenden Natronmenge bestanden. In den luftgetrockneten Krystallen wurden durch Schmelzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat 43,79 Proc. Wasser gefunden; die Natronmenge, welche aus der durch Abdampfung mit Salzsäure hinterlassenen Menge Chlornatrium bestimmt wurde, war nur 0,31 Proc. Na_2O . Der Borsäuregehalt wurde in zwei Portionen des Stoffes und zugleich in reinen Borsäurelösungen durch Titration bestimmt. Die angewandte Natronlösung war eine etwa $\frac{1}{10}$ normale, und der Verbrauch gibt die nach dem Glycerinzusatz angewandte Menge an.

	cc Natron	
0,159 g der Krystalle	verbrauchte 23,2	I
0,097 B(OH) ₃	- 14,3	
0,3513 der Krystalle	- 46,8	II
0,3518 B(OH) ₃	- 47,3	

Die Borsäureanhydridmenge ist nach den zwei ersteren Titrationen 55,87 Proc., nach den zwei letzteren 55,94 Proc., eine völlig genügende Übereinstimmung, wogegen es sich zugleich zeigt, dass der Natronverbrauch bei I und II nicht entsprechend ist, indem zu verschiedener Farbe titrirt ist, was auf das schliessliche Resultat keinen Einfluss ausübt. Die Analyse gibt also:

Na_2O	0,31
B_2O_3	55,91
H_2O	43,79
	100,01

Es ist sonderbar, dass die Eigenschaft der Borsäure als Säure dadurch in bedeutendem Grade erhöht wird, dass zu einer wässrigen Borsäurelösung Glycerin zugesetzt wird, es ist aber vielleicht anzunehmen, dass die Wirkung durch die Bildung eines glycerin-borsauren Salzes, möglicherweise zusammengesetzt $B(O_2C_3H_5OH)ONa$, verursacht ist, und ich werde in diesem Zusammenhange nur anführen, dass man eine entsprechende Verbindung von Mangansuperoxyd, Natron und Glycerin ($Na_2(C_3H_5)_2MnO_6$) kennt, deren Constitutionsformel wahrscheinlich $Mn(OC_3H_5O)_2(O Na)_2$ ist, während es mir noch nicht gelungen ist, durch Vermischung der für die Bildung glycerinborsauren Natrons nothwendigen Stoffe in den rechten Verhältnissen eine krystallisirbare Verbindung herzustellen.

Chemisches Laboratorium des Prof. V. Stein in Kopenhagen.