

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 25 (1934)

**Heft:** 4-5

**Artikel:** Oxymethylfurfurol-Mikrobestimmung durch Chromsäureverbrennung; Oxymethylfurfurol in Süssweinen

**Autor:** Fellenberg, Th. von / Werder, J.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983269>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.02.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Vom Endresultat ist 0,1% abzuziehen für eine Milcheiweissfraktion, welche mitbestimmt wird.

### Zusammenfassung.

Es wird eine Methode der Bestimmung von Gelatine in Rahmeis angegeben, welche darauf beruht, dass die hauptsächlichsten Proteinkörper der Milch mit Cuprisulfat und die Gelatine im Filtrat durch Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Es wird bei der Berechnung berücksichtigt, dass die Gelatine nur zu ca. 95% gefällt wird; ferner wird am Endresultat ein Abzug gemacht für einen Rest von Milcheiweiss, welcher mit der Gelatine zur Ausfällung gelangt.

## Oxymethylfurfurol-Mikrobestimmung durch Chromsäureverbrennung; Oxymethylfurfurol in Süssweinen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Anlässlich der Neubearbeitung des Abschnittes «Wein» für die IV. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuchs wurde ich von Herrn *Benvegnin*, Vorstand der chemischen Abteilung der Station fédérale d'essais viticoles in Lausanne, darauf aufmerksam gemacht, dass zu Süssweinen zugesetzte schweflige Säure selbst in grossen Mengen nahezu sofort gebunden wird, so dass sich freie schweflige Säure nicht mehr nachweisen lässt. Ich prüfte dies bei einem Malaga nach. Vorerst wurde die gesamte schweflige Säure nach der Methode der III. Auflage des Lebensmittelbuchs mit kleinen Modifikationen, die in der IV. Auflage berücksichtigt werden sollen, ausgeführt. Es wurden 418 mg gesamte schweflige Säure im Liter gefunden.

Nun wurde die freie schweflige Säure mit Hilfe der Beleuchtungsvorrichtung von *Benvegnin*<sup>1)</sup> titriert; ich fand 165 mg pro Liter, also ziemlich genau  $\frac{1}{3}$  der gesamten schwefligen Säure. Darauf wurden 176 mg schweflige Säure zum Wein zugesetzt und die Bestimmung wiederholt. Man fand nur eine Kleinigkeit mehr, als ohne Zusatz. Da die Titration nicht ganz scharf ist — die blaue Farbe verschwindet nach kurzem wieder — konnte eine eindeutige Vermehrung nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Damit war die Beobachtung von Herrn *Benvegnin* bestätigt, dass zugesetzte freie schweflige Säure sofort verschwindet. Aus diesem Resultat ging aber auch hervor, dass der Jodverbrauch bei der direkten Titration überhaupt nicht von schwefliger Säure herrühren konnte. Wenn die zugesetzte schweflige Säure sogleich gebunden wird, kann selbstverständlich vor dem Zusatz nicht ein Betrag von 165 mg freie schweflige Säure pro Liter vorhanden sein; der Jodverbrauch musste also von einer andern Verbindung herrühren, vielleicht von derselben Verbindung, welche die schweflige Säure bin-

<sup>1)</sup> Mitt., 22, 365, 1931.

det und das konnte wohl kaum etwas anderes als ein ungesättigter Aldehyd sein.

Wenn wir nun bedenken, dass die spanischen Süssweine unter Zusatz von eingekochtem Traubensaft, dem sogenannten Arrope, hergestellt werden, so liegt die Vermutung nahe, dass sich bei dieser Konzentrierung durch Einwirken der Säure des Mostes auf den Zucker Oxymethylfurfurol bilden muss. Der Versuch bestätigte dies auch; der Süsswein gab eine ausserordentlich starke Reaktion nach *Fiehe*.

Man prüfte nun zunächst, ob sich ein Aetherauszug eines Süssweins auch so verhalte, dass er einerseits schweflige Säure, andererseits Jod binde.

20 cm<sup>3</sup> Süsswein werden mit Natriumsulfat versetzt, um den grössten Teil des Wassers zu binden, und 4 mal mit peroxydfreiem (über feuchtem Ferrosulfat destilliertem) Aether extrahiert. Der Aetherrückstand wird in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und sogleich zu folgenden Reaktionen benützt:

a) 2 cm<sup>3</sup> werden in einem Gläschen mit Glasstöpsel mit 1 cm<sup>3</sup> ca. 0,1 n-Metasulfitlösung versetzt und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 0,05 n-Jodlösung zurücktitriert. Der Jodverbrauch beträgt 0,66 cm<sup>3</sup> 0,05 n.

b) 2 cm<sup>3</sup> der Lösung werden mit 1 cm<sup>3</sup> 0,05 n-Jodlösung versetzt und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Thiosulfat zurücktitriert; der Jodverbrauch beträgt 0,224 cm<sup>3</sup> 0,05 n.

Wie der Malaga selbst, so bindet auch der Aetherauszug sowohl schweflige Säure, wie Jod. Auch Oxymethylfurfurol muss sich so verhalten. Auf die stöchiometrischen Verhältnisse wollen wir nicht eintreten, weil wir ja vorerst nicht wissen, ob wir die Bedingungen so getroffen haben, dass die Reaktionen quantitativ verlaufen.

Es wurde nun versucht, den Gehalt an Oxymethylfurfurol in unserm Malaga und zwei spanischen Mistellen zu bestimmen. In Mistellen sollte zwar der Definition gemäss kein Oxymethylfurfurol vorhanden sein, da diese Produkte durch einfache Mischung von frischem Traubenmost und Alkohol hergestellt sein sollten. Ich machte jedoch schon bei früherer Gelegenheit die Beobachtung, dass in diesen Produkten Glycerin vorhanden ist und nun zeigte es sich, dass sie auch Oxymethylfurfurol enthalten. Die Weine, welche ich in Händen habe, sind somit gar keine der Definition des Lebensmittelbuches entsprechenden Mistellen, sondern malagaähnliche Süssweine, zu deren Herstellung sowohl vergorener, wie auch eingedickter Traubensaft verwendet worden ist. Dass nicht etwa das blosses Trocknen der Beeren zur Bildung unseres Furfurolderivates führt, liess sich dadurch beweisen, dass sowohl selbst bereitete Trockenbeerweine, wie auch ein brauner, also aus gewelkten oder getrockneten Weinbeeren hergestellter Griechenwein frei davon waren.

Ich versuchte, die Bestimmung unseres Aldehyds auf drei verschiedene Weisen durchzuführen.

### 1. Jodometrische Bestimmung.

Man bestimmt, wie viel schweflige Säure durch den Süsswein gebunden wird und rechnet diese auf Oxymethylfurfurol um in der Annahme, dass ganz vorwiegend diese Verbindung die schweflige Säure bindet.

Da 1 Mol Oxymethylfurfurol 1 Mol schweflige Säure bindet, entsprechen  $1000 \text{ cm}^3 \text{ n-J} = \frac{126}{2} = 63 \text{ g Oxymethylfurfurol}$ .

Je  $5 \text{ cm}^3$  eines Mistella werden in geschlossenen Glasstöpselfläschchen mit  $5 \text{ cm}^3$  einer ca. 0,1 n-Lösung von Kaliummetasulfit versetzt und nach bestimmten Zeiten mit Jod zurücktitriert.

Man findet nach	5	10	15	20	30	40	120 Minuten
0,05 n-Jodverbrauch	1,85	2,15	2,45	2,59	2,90	3,02	3,70

Wie sich leicht durch Zeichnung einer Kurve ersehen lässt, steigt der Jodverbrauch anfangs am stärksten; von der 30. Minute an bindet die Kurve eine Gerade, d. h. in gleichen Zeiten werden von da an gleiche Mengen Jod mehr verbraucht. Es findet somit neben der rasch verlaufenden Hauptreaktion, welche auf das Oxymethylfurfurol zurückzuführen ist, noch eine zweite, nach 120 Minuten noch längst nicht beendigte, also langsam verlaufende Reaktion statt, die offenbar von dem Zucker des Süssweins herrührt. Es liess sich nachweisen, dass die direkt reduzierenden Zucker, wie Glukose, Laevulose, Maltose, nicht aber Saccharose gemäss ihrer freien Aldehydgruppe langsam etwas schweflige Säure binden.

Wenn wir bei unserm Süsswein den Betrag der Nebenreaktion, der sich zu  $0,0085 \text{ cm}^3 \text{ 0,05 n J}$  pro Minute berechnet, abziehen, finden wir folgende Zahlen für die Hauptreaktion:

Zeitdauer in Minuten .	5	10	15	20	30	40	120
$\text{cm}^3 \text{ 0,05 n J}$ verbraucht	1,81	2,08	2,32	2,42	2,65	2,68	2,68

Nach 30—40 Minuten ist somit das Ende der Hauptreaktion erreicht; sie beträgt  $2,68 \text{ cm}^3 \text{ 0,05 n J}$ , woraus sich ein Gehalt von 1,69 g Oxymethylfurfurol im Liter berechnet.

Auf analoge Weise wurde ein weiterer Mistella und der bereits erwähnte Malaga untersucht.

Bei diesen Bestimmungen wird selbstverständlich nur das freie Oxymethylfurfurol erfasst, nicht aber der Anteil, welcher bereits von vorneherein an schweflige Säure gebunden ist, welcher also der gebundenen schwefligen Säuren entspricht. Wir berechnen diesen Anteil überall aus der gebundenen schwefligen Säure und finden:

	Mistella I	Mistella II	Malaga
mg $\text{SO}_2$ im Liter . . . . .	136	14	118
Freies Oxymethylfurfurol g i. L.	1,69	1,22	1,56
Gebundenes » » »	<u>0,27</u>	<u>0,03</u>	<u>0,82</u>
Gesamtes » » »	1,96	1,25	2,30

Dieser Wert ist nun allerdings wieder um einen gewissen Betrag zu hoch, nämlich um so viel, wie den übrigen vorhandenen Aldehyden, vor allem dem Acetaldehyd entspricht.

## 2. Gravimetrische Bestimmung.

Man versucht nun, die Bestimmung nach *Fiehe*<sup>2)</sup> durch Fällen mit Phloroglucin-Salzsäure und Wägen des Oxymethylfurfurol-Phloroglucids zu bestimmen. Wir wissen nun zunächst nicht, ob bei dieser Methode nur das freie oder auch das an schweflige Säure gebundene Oxymethylfurfurol reagiert.

Je 32 cm<sup>3</sup> Mistella I und II und Malaga werden mit 0,16 g Phloroglucin versetzt und dieses unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 17 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure hinzu, um die vorgeschriebene Konzentration von 16% Salzsäure zu bekommen und lässt bis am nächsten Tag stehen. Nun versucht man zu filtrieren. Da der von *Fiehe* vorgeschriebene Berliner Porzellantiegel B2 gerade nicht vorhanden war, wurde ein Jenaer Glasfrittetiegel 10 G 3 verwendet.

Leider war die Filtration durch diesen Tiegel nicht zu bewerkstelligen. Trotz mehrfachen Durchfiltrierens bei verhältnismässig schwachem Saugen ging ein grosser Teil des Niederschlags durch das Filter. Nachdem der Versuch mit Mistella II so verunglückt war, wurden die beiden andern Versuche in der Weise weitergeführt, dass die Niederschläge in gewogenen Reagensgläsern auszentrifugiert, 3 mal mit zusammen 20 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen wurden. Man fand

bei Mistella I 66,9 mg Phloroglucid = 34,9 mg Oxymethylfurfurol = 1,51 g i. L.  
 bei Malaga 70,0 » » = 36,5 » » = 1,59 » » »

Die Bestimmungen sind jedenfalls zu niedrig ausgefallen, da beim Auswaschen ein Teil kolloidal in Lösung ging. Sie stimmen mit den jodometrischen Werten für das freie Oxymethylfurfurol ziemlich gut überein.

## 3. Bestimmung durch Chromsäureverbrennung.

Die gravimetrische Bestimmung bietet, wie wir gesehen haben, gewisse Schwierigkeiten, welche in der Filtration liegen. Es zeigte sich, dass das Phloroglucid bei gründlichem Auswaschen kolloidal in Lösung geht und daraus erst wieder niedergeschlagen wird, wenn ein Tropfen Säure zugesetzt wird. Es schien mir daher vorteilhaft, statt der Wägung die Chromsäureverbrennung, die sich bereits in manchen andern Fällen<sup>3)</sup> bewährt hat, auch hier zur Bestimmung anzuwenden. Die Chromsäureverbrennung bedeutet zudem eine Umwandlung der Makromethode in eine Mikromethode. Der auszentrifugierte Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure gewa-

<sup>2)</sup> Z. U. L., **63**, 288, 1932.

<sup>3)</sup> *Th. v. Fellenberg*, diese Mitt., **18**, 290, 1927; **19**, 51, 1928; **21**, 78, 1930; **22**, 231, 1931; *C. Züch*, **22**, 72, 1931.

schen, da Schwefelsäure ja auch zur Verbrennung angewendet wird. Ein Auswaschen mit Wasser kommt nicht in Betracht, ebensowenig ein Trocknen; denn in trockenem Zustand lässt sich das Phloroglucid nicht verbrennen. Es muss nicht nur feucht, sondern auch in fein verteiltem Zustand vorliegen.

Ueber die günstigste Waschflüssigkeit geben folgende Zahlen Aufschluss:

Je 0,244 mg Oxymethylfurfurol wurden wie unten angegeben gefällt und der auszentrifugierte Niederschlag 3 mal mit je 3 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure von steigender Konzentration ausgewaschen. Es gingen Phloroglucidmengen in Lösung, welche folgenden Mengen an Oxymethylfurfurol entsprachen:

Schwefelsäure . . . . .	1:100	2,5:100	5:100	10:100	15:100
Verlust an Oxymethylfurfurol mg	0,072	0,047	0,044	0,077	0,104

Durch die Schwefelsäure 5:100 ist am wenigsten Phloroglucid gelöst worden; diese Säure, 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, wurde daher bei allen weiteren Versuchen angewendet. Die niedrigen Säurekonzentrationen lösen mehr Niederschlag auf, bei den höhern setzt sich der Niederschlag wegen des hohen spezifischen Gewichts der Säuren schlecht ab und geht so verloren.

Für die in Lösung gegangene Menge wird eine entsprechende Korrektur angebracht.

Die Fällungen wurden in kleinen Jenaer-Reagensgläsern von 10 cm Länge, 1 cm Durchmesser und einem Fassungsvermögen von 8 cm<sup>3</sup> vorgenommen. Das Zentrifugieren geschieht am besten bei einer Umdrehungszahl von 2000 pro Minute; zur Not kann aber auch eine Gerber'sche Milchzentrifuge (1200 Umdrehungen) verwendet werden.

Als Ausgangsmaterial für die grundlegenden Versuche wurde eine nach der Vorschrift von *Fiehe* (l. c.) zerstörte Rohrzuckerlösung verwendet.

0,25 g Rohrzucker werden in einem 50 cm<sup>3</sup>-Messkolben in 25 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 10 cm<sup>3</sup> 5 n-HCl versetzt, in einem siedenden Wasserbad genau 1/2 Stunde erhitzt, abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Nach *Fiehe* berechnet sich der Gehalt der zerstörten Zuckerlösung an Oxymethylfurfurol wie folgt. Aus 100 Teilen Saccharose entstehen 52,6 Teile Fruktose, aus 100 Teilen Fruktose 24,6 Teile Oxymethylfurfurol. Somit bilden sich aus der Saccharose 12,94% Oxymethylfurfurol. Daraus ergibt sich weiter, dass jeder cm<sup>3</sup> unserer zerstörten Zuckerlösung 0,0647 mg Oxymethylfurfurol enthält.

Man führte nun eine Versuchsreihe mit steigenden Mengen der zerstörten Zuckerlösung aus, wobei die Flüssigkeit stets in den erwähnten Reagensgläsern auf 8 cm<sup>3</sup>, das Reagens inbegriffen, bei einem Gehalt an 16% Salzsäure gebracht wurde. Als Reagens wurde stets 1 cm<sup>3</sup> der *Fiehe*'schen Lösung von 6,25 g Phloroglucin in 1 Liter 16%iger Salzsäure angewendet. Nach 24-stündigem Stehen wurden die Lösungen auszentrifugiert und die klare Flüssigkeit vorsichtig abgegossen. Die letzten Tropfen lässt man im

Reagensglas, da sie leicht etwas Niederschlag mit sich führen. Nun wird der Niederschlag 3 mal hintereinander mit je 3 cm<sup>3</sup> der genannten verdünnten Schwefelsäure aufgeschüttelt, wieder gründlich auszentrifugiert und die Flüssigkeit abgegossen. Der Rückstand wird mit Bichromat verbrannt, wie weiter unten genauer angegeben ist.

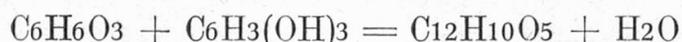
Man erhielt folgende Werte:

cm <sup>3</sup> zersetzte Zuckerlösung	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Verbrauch 0,1 n-Bichromat	0,18	0,67	1,50	2,29	3,19	4,17	5,10	6,02

Der Versuch mit 1 cm<sup>3</sup> zerstörter Zuckerlösung wurde nun derart wiederholt, dass ausser dem 3-maligen Waschen mit je 3 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure noch 2 weitere Male mit je 5 cm<sup>3</sup> Säure gewaschen wurde. Man fand einen Bichromatverbrauch von 1,34 cm<sup>3</sup>. Die 10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure hatten somit die 1,50—1,34 = 0,16 entsprechende Menge Phloroglucid gelöst; für jeden cm<sup>3</sup> Wasch-Schwefelsäure wären demnach 0,016 cm<sup>3</sup> oder für 9 cm<sup>3</sup> Waschflüssigkeit 0,144 Bichromat zu addieren. In einer andern Versuchsreihe wurde in guter Uebereinstimmung damit für 9 cm<sup>3</sup> Waschflüssigkeit ein Verlust von 0,15 cm<sup>3</sup> festgestellt, den wir als endgültigen Wert annehmen wollen. Wenn wir die Korrektur von 0,15 cm<sup>3</sup> anbringen, erhalten wir folgenden Bichromatverbrauch:

cm <sup>3</sup> zersetzte Zuckerlösung	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
cm <sup>3</sup> 0,1 n-Bichromat	0,33	0,83	1,65	2,44	3,34	4,32	5,25	6,17

Wir wissen vorläufig noch nicht, mit welchem Faktor wir den Bichromatverbrauch multiplizieren müssen, um den Gehalt an Oxymethylfurfurol zu finden. Das durch Addition von 1 Mol Oxymethylfurfurol und 1 Mol Phloroglucin entstehende Phloroglucid hat nach *Fische* die Formel C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> gemäss der Gleichung:



Erfahrungsgemäss verbrennen die organischen Verbindungen mit Bichromat in der Regel entweder vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oder es bilden sich je nachdem 1 oder mehrere Moleküle Essigsäure oder in seltenen Fällen Oxalsäure neben Kohlendioxyd und Wasser. Essigsäure und Oxalsäure werden beide durch die Chromsäure nicht weiter verbrannt. Wir hätten also als wahrscheinliche Verbrennungsgleichungen:

1. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + 12 O<sub>2</sub> = 12 CO<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O
2. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + 10 O<sub>2</sub> = 10 CO<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>COOH
3. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + 8 O<sub>2</sub> = 8 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + 2 CH<sub>3</sub>COOH.

Demnach entsprechen einem Mol (126 g) Oxymethylfurfurol 48000, 40000 oder 32000 cm<sup>3</sup> n-Bichromat oder 1 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Bichromat entspricht 0,263, 0,315 oder 0,394 mg Oxymethylfurfurol.

Die Probe zeigt, dass die Gleichung 3 den richtigen Faktor liefert, dass also bei der Verbrennung des Phloroglucids 2 Moleküle Essigsäure ent-

stehen. Wenn wir unsere Bichromatwerte mit diesem Faktor multiplizieren, finden wir:

cm <sup>3</sup> zersetzte Zuckerlösung . . . .	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
mg Oxymethylfurfurol berechnet . . . .	0,129	0,324	0,647	0,970	1,294	1,62	1,94	2,28
mg Oxymethylfurfurol gefunden . . . .	0,130	0,322	0,650	0,956	1,31	1,70	2,06	2,42
Differenz, absolut in mg	+0,001	-0,002	+0,003	-0,014	+0,016	+0,08	+0,12	+0,14
Differenz, prozentual	+0,77	-0,62	+0,46	-1,46	+1,22	+4,7	+5,8	+5,8

Bis zu Gehalten von 1,3 mg Oxymethylfurfurol stimmen die Werte ganz ausgezeichnet; die Differenzen betragen weniger als 1,5%; bei den höhern Gehalten findet man etwas zu hohe Werte; der Fehler beträgt bis gegen 6%.

Die Richtigkeit der Resultate zeigt, dass das Oxymethylfurfurol in der 16%igen Salzsäure vollständig unlöslich ist. *Fiehe* hat somit in seiner Fällungsvorschrift die allergünstigsten Bedingungen gewählt. In einem Punkt bin ich nun allerdings *Fiehe* bewusst nicht ganz gefolgt. Er gibt als notwendige Menge des Fällungsreagens die 15-fache Phloroglucinmenge, bezogen auf Oxymethylfurfurol, an. Ich habe überall nur 6,25 mg Phloroglucin angewendet, was bei den 3 höchsten Gehalten nur den 3,85-, den 3,23- und den 2,75-fachen Gehalt ausmacht. Einen mehr als 15-fachen Gehalt habe ich eigentlich nur bei den beiden niedrigsten Mengen angewendet. Die 3 zu hohen Werte dürften wohl mit dem Mangel an Phloroglucid zusammenhängen; offenbar fällt die Verbindung nicht rein aus, wenn nicht ein grosser Ueberschuss an Reagens zugegen ist. Ein 5-facher Ueberschuss dürfte hingegen für unsere Fälle genügen. Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen darf eine hohe Genauigkeit erwartet werden bis zu Gehalten an Oxymethylfurfurol bis zu 1,3 mg. Versuche mit weniger als 0,2 cm<sup>3</sup> zerstörter Zuckerlösung, entsprechend 0,13 mg des gesuchten Aldehyds haben wir hier nicht angeführt. In einer andern Versuchsreihe wurde ein Versuch mit der halben Menge ausgeführt, allerdings aus Versehen mit einer etwas schwächern Salzsäure. Man erhielt in diesem Fall nur eine Spur eines Niederschlags, die sich beim Waschen mit Schwefelsäure auflöste. Die äusserste Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei ca. 0,1 mg Oxymethylfurfurol.

Kommen wir nun auf unsere 3 Süssweine zurück. Die Oxymethylfurfurolbestimmung wurde in ihnen auf folgende Weise ausgeführt: Je 1 cm<sup>3</sup> Süsswein wird mit 1 cm<sup>3</sup> HCl von 32% versetzt, mit 6 cm<sup>3</sup> HCl von 16% verdünnt und mit 1 cm<sup>3</sup> Phloroglucinreagens gefällt. Nach 24 Stunden wird zentrifugiert, 3 mal mit 3 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit Chromsäure verbrannt. Man findet:

	Mistella I	Mistella II	Malaga
0,1 n-Bichromat verbraucht . . . .	4,59	2,81	4,615
Korrektur für Wasch-Schwefelsäure	0,15	0,15	0,15
	<u>4,74</u>	<u>2,96</u>	<u>4,765</u>
= mg Oxymethylfurfurol = g i. L.	1,86	1,17	1,88

Nach unserer Versuchsreihe mit steigenden Gehalten an Oxymethylfurfurol ist nun bei den beiden höhern Gehalten ein Abzug von 5,8% des gefundenen oder 0,11 g im Liter zu machen; bei dem Gehalt von 1,17% hingegen ist der Wert richtig. Wir finden dann 1,75, 1,17 und 1,77 g im Liter.

Der Vergleich mit der jodometrischen Bestimmung zeigt, dass wir hier nur das freie Oxymethylfurfurol gefunden haben. Die entsprechenden Zahlen waren dort 1,69, 1,22 und 1,56 g. Die Differenzen der beiden Methoden ergeben +0,06, -0,05 und +0,21 g im Liter. Diese Differenzen sind erträglich; sie zeigen, dass sich die beiden Methoden gegenseitig stützen. Beide geben nur das freie Oxymethylfurfurol an, während das gebundene sich mit einer ziemlichen Genauigkeit aus der gebundenen schwefligen Säure ergibt. Ganz genau kann der Wert nicht sein, weil er den vorhandenen Acetaldehyd und eventuell in kleiner Menge vorhandene andere Aldehyde mit einschliesst.

### Beschreibung der Methodik.

*Reagentien:* 1. 32%ige Salzsäure. 2. 16%ige Salzsäure. 3. Phloroglucinlösung: 6,25 g Phloroglucin werden in 1 Liter 16%iger Salzsäure gelöst. 4. Verdünnte Schwefelsäure: 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure werden mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt. 6. 0,2 n-Kaliumbichromatlösung. 7. 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

Am besten wird so viel Ausgangsmaterial verwendet, dass 0,2—1,3 mg Oxymethylfurfurol zur Bestimmung gelangt.

Man bringt die Lösung in ein kleines Reagensgläschen (am besten von 10 cm Länge, 1 cm innerem Durchmesser und etwas über 8 cm<sup>3</sup> Inhalt), verdünnt sie mit demselben Volumen 32%iger Salzsäure, fügt 1 cm<sup>3</sup> Phloroglucinreagens hinzu, ergänzt das Volumen mit 16%iger Salzsäure auf 8 cm<sup>3</sup>, mischt durch und lässt 24 Stunden stehen. Nun wird gründlich auszentrifugiert und die klare Lösung vorsichtig abgegossen. Der Niederschlag wird 3 mal mit 3 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure aufgeschüttelt, wieder zentrifugiert und abgegossen. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun mit Chromsäure verbrannt. Dabei ist darauf zu achten, dass er gut aufgeschwemmt wird, da er in zusammengebackenem Zustand der Verbrennung widersteht. Man schüttelt daher das Reagensgläschen kräftig, gibt die erforderliche Menge Bichromatlösung hinzu, 1—2,5 cm<sup>3</sup>, je nach der Niederschlagsmenge, schüttelt wieder gut durch, fügt nun die doppelte Menge konzentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelt nochmals.

Bei beträchtlicheren Niederschlagsmengen ist die Flüssigkeit zum Schluss etwas zu gross, um in dem kleinen Reagensgläschen umgeschüttelt werden zu können. Man giesst die Aufschwemmung daher nach Zusatz der Bichromatlösung in ein Reagensglas von gewöhnlichen Dimensionen, gibt die erforderliche Schwefelsäuremenge zuerst in das kleine Gläschen und schüttelt sie dann in einem Guss hinüber.

Nach mindestens 15 Minuten langem Stehen spült man die Flüssigkeit mit 20 mal mehr Wasser als Schwefelsäure verwendet worden ist in einen

geräumigen Kolben über, kühlt ab, setzt etwas festes Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 n-Natriumthiosulfat zurück, indem man gleichzeitig durch einen blinden Versuch den Chromsäureverbrauch der verwendeten Schwefelsäure ermittelt.

Zum Resultat werden 0,15 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Bichromat addiert entsprechend der Löslichkeit des Phloroglucids in der verdünnten Schwefelsäure.

1 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Bichromat entspricht 0,394 mg Oxymethylfurfurol.

Falls Rohrzucker, Invertzucker oder Fruktose nach *Fiehe* (l. c.) zwecks Bestimmung in Oxymethylfurfurol umgewandelt worden sind, entspricht 1 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Bichromat = 3,045 mg Rohrzucker, 3,198 mg Invertzucker oder 1,602 mg Fruktose.

### Zusammenfassung.

1. Diejenigen Süssweine, welche unter Zusatz eingekochten Saftes hergestellt sind, enthalten reichliche Mengen Oxymethylfurfurol.

2. Zu solchen Süssweinen zugesetzte schweflige Säure verschwindet sehr rasch, indem sie sich an Oxymethylfurfurol bindet.

3. Durch Bestimmung der aufgenommenen schwefligen Säure lässt sich der Gehalt an freiem Oxymethylfurfurol approximativ bestimmen, während die bereits vorhandene gebundene schweflige Säure ein Mass für das gebundene Oxymethylfurfurol gibt.

4. Es wird eine auf Chromsäureverbrennung beruhende Mikromethode zur Bestimmung des Oxymethylfurfurols angegeben, welche sich in wesentlichen Punkten auf die gravimetrische Methode von *Fiehe* stützt.

## Ueber das Roggengummi.

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Bei Anlass von Untersuchungen über die Backfähigkeit von Mehlen<sup>1)</sup> war es mir seinerzeit aufgefallen, dass im Roggenmehl ein Kohlenhydrat von hoher Viskosität, starkem Wasserbindungsvermögen und von schleimiger Beschaffenheit vorhanden ist. Als dann *Tillmans*<sup>2)</sup> das Trifruktosan im Roggenmehl entdeckte, vermutete ich zuerst, dass dieses Polysaccharid mit jedem Kohlenhydrat identisch sei. Eine genauere Prüfung zeigte hingegen, dass dies nicht der Fall ist, dass neben dem Trifruktosan ein Gummi im Roggenkorn enthalten ist, welches frei von Fruktoseresten, auch frei von Dextrose und ebenfalls von Galactose und irgendwelchen andern Schleimsäure bildenden Bestandteilen ist, wohl aber starke Pentosereaktion gibt und leicht zu einem reduzierenden Zucker, vermutlich Arabinose, hydrolysiert werden kann.

<sup>1)</sup> Mitt., 10, 229, 1919.

<sup>2)</sup> Z. U. L., 56, 191, 1929.