

Über die Bestimmung der Pentosen und Pentosane durch Furfuroldestillation.

Von

Dr. F. Mann, Dr. M. Krüger und B. Tollens.

Übersicht.

I. Phenylhydrazin-Methode von Mann und Tollens.

1. Einleitung.
2. Beschreibung der von uns angewandten Methode.
3. Anwendung der Methode auf Furfurol, Xylose und Arabinose.
 - a) Furfurol.
 - b) Xylose.
 - c) Arabinose.
4. Berechnungen des Hydrazons auf Furfurol, Pentose, Pentosan.
5. Anwendung der gewichtsanalytischen Phenylhydrazin-Methode auf einige vegetabilische Stoffe.
6. Bestimmung des durch Destillation mit Salzsäure aus der Glucuronsäure und deren Derivaten erhaltenen Furfurols.
7. Versuch, die Differenzen zwischen den in Bezug auf die Ausbeute an Furfurol aus Glucuronsäureanhydrid von Günther, de Chalmot und uns gefundenen Resultaten zu erklären.
8. Bestimmung der aus Glucuronsäureanhydrid durch Destillation mit Salzsäure entstehenden Kohlensäure.
9. Versuche über die Bildung von Kohlensäure bei der Destillation von Kohlenhydraten mit Salzsäure.
10. Einfluss von Zinnchlorür sowie Phosphorsäure auf die Destillation der Pentosen.

II. Phloroglucin-Methode (Councler) von Krüger und Tollens.

1. Einleitung.
2. Furfurolbestimmung mittels Phenylhydrazin.
3. Furfurolbestimmung mittels Phloroglucin.
4. Beschreibung des Verfahrens der Phloroglucin-Methode zur Furfurolbestimmung.
5. Vergleichung der Phenylhydrazin-Methode und der Phloroglucin-Methode.
6. Schlussfolgerungen.
7. Bemerkungen zu einer Abhandlung von Welbel und Zeisel über das Verhalten von Phloroglucin zu Furfurol.
8. Studien über die Frage, ob das bei der Destillation vegetabilischer Substanzen entstehende Furfurol nur aus Pentosanen oder Pentosen oder auch aus anderen Stoffen entsteht.

I. Phenylhydrazin-Methode.

Von Dr. F. Mann und B. Tollens.¹⁾

1. Einleitung.

Von dem Einen von uns ist mehrfach auf die Gegenwart der Pentosen und Pentosane, d. h. der Zuckerarten von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_5$ und ihrer Muttersubstanzen $C_5H_8O_4$, in vegetabilischen Stoffen und auf die Nothwendigkeit ihrer Bestimmung bei genauen Analysen hingewiesen worden.

In Gemeinschaft mit Stone, Günther, de Chalmot hat Tollens zu dem obigen Zwecke Methoden ausgearbeitet, welche von Flint und Tollens²⁾ geprüft und weiter verbessert worden sind, und wir haben dies fortgesetzt.

Wir haben grössere Versuchsreihen ausgeführt, in welchen wir die Grundlagen der Vorschriften von Flint und Tollens nachgeprüft haben, und in welchen wir weiter einen Stoff, welcher den Pentosen sich ähnlich verhält, nämlich die in thierischen Ausscheidungsproducten vorkommende Glucuronsäure, in derselben Hinsicht untersucht haben und es möge gleich angeführt werden, dass wir im Allgemeinen zu denselben Resultaten wie Flint und Tollens gekommen sind, dass sich jedoch kleine Modificationen der von Fl. und T. gegebenen Zahlen als nöthig herausgestellt haben, weil wir den von Fl. und T. benutzten Apparat etwas modificirt haben.

2. Beschreibung der von uns angewandten Methode.

Das Princip der Methode ist bekanntlich die Überführung der Pentosen und Pentosane in Furfurol durch Destillation mit Salzsäure, das hierbei übergehende Furfurol, $C_5H_4O_2$, wird mittels Phenylhydrazin als Furfurol-Phenylhydrazon, $C_5H_4O.N_2H.C_6H_5$, ausgefällt, letzteres wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gewogen und mittels bestimmter Formeln auf Furfurol sowohl als auch auf die ursprünglich

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Inaug.-Dissert. von Dr. F. Mann, 1894.

²⁾ Landw. Vers.-Stat. 42, 381; hier befinden sich die früheren Citate.

vorhanden gewesenen Pentosen und Pentosane umgerechnet.

Erforderlich sind hierbei verschiedene Vorsichtsmaassregeln:

Erstens muss man die in den rohen Destillaten enthaltene freie Salzsäure durch Zusatz von kohlensaurem Natron in Kochsalz umwandeln, und zweitens einen besonderen Vacuumtrockenschrank für die Röhren, in welchen das Hydrazon gesammelt worden ist, anwenden.

Man findet diese Maassregeln in der Abhandlung von de Chalmot und Tollens und besonders in der Abhandlung von Flint und Tollens, woselbst auch die betr. Abbildungen sich befinden, beschrieben.

Wir haben genau wie Flint und Tollens gearbeitet und nur die Modification angebracht, dass wir den Blechtrockenschrank für das Hydrazon der gleichmässigeren Ver-

3. Anwendung der Methode auf Furfurol, Xylose und Arabinose.

a) Bestimmung der Ausbeute an Furfurolhydrazon aus reinem Furfurol. Von Furfurol, welches nach der Vorschrift von Stenhouse³⁾ mittels etwas Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt war und bei 161 bis 162° siedete, wurden Mengen, welche zwischen 0,13 und 1,49 g in den einzelnen Versuchen schwankten, in 200 bis 300 cc Wasser gelöst, mit 80 g vorher durch ein 1 mm-Sieb getriebenen Kochsalzes und dann mit 10 cc einer Lösung von 12,5 g Phenylhydrazin und 7,5 g Eisessig, welche mit Wasser auf 100 cc gebracht war, versetzt, worauf das Volum mit Wasser zu 500 cc ergänzt wurde.

Das Rühren, Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen u. s. w. geschah genau wie bei den Versuchen von Flint und Tollens.

Tabelle I.

A Angew. Furfurol	B Gefundenes Hydrazon	C Hieraus nach Flint berechnetes Furfurol (Hydrazon $\times 0,538$)		E Durch Anwendung des Factors 0,516 ohne Correction ber. Furfurol	F Differenz zwischen angew. und so ber. Furfurol minus	G Berechnetes Furfurol (s. u.) (Hydrazon $\times 0,516 + 0,0104$)		H
		in Zahlen	in Proc.			in Zahlen	in Proc.	
0,1354	0,2506	0,1348	99,57	0,1293	0,0061	0,1397	103,18	
0,1372	0,2514	0,1352	98,58	0,1297	0,0075	0,1401	102,11	
0,2086	0,3800	0,2044	98,00	0,1961	0,0125	0,2065	98,99	
0,2134	0,3919	0,2108	98,80	0,2022	0,0112	0,2126	99,58	
0,2186	0,4080	0,2195	100,41	0,2105	0,0081	0,2209	101,05	
0,3889	0,7412	0,3988	102,55	0,3825	0,0064	0,3929	100,77	
0,4172	0,7949	0,4277	102,52	0,4102	0,0070	0,4206	100,81	
0,5789	1,1056	0,5948	102,75	0,5705	0,0084	0,5809	100,35	
0,5836	1,1120	0,5982	102,51	0,5738	0,0098	0,5842	100,10	
0,7381	1,4160	0,7618	103,21	0,7307	0,0074	0,7411	100,41	
0,7710	1,4638	0,7874	102,13	0,7552	0,0158	0,7656	99,33	
0,8601	1,6510	0,8882	103,39	0,8519	0,0082	0,8623	100,25	
0,8729	1,6660	0,8963	102,68	0,8597	0,0132	0,8701	99,68	
1,0172	1,9496	1,0589	104,09	1,0060	0,0112	1,0164	99,92	
1,0316	1,9667	1,0581	102,53	1,0148	0,0168	1,0252	99,38	
1,4957	2,8672	1,5916	106,41	1,4795	0,0162	1,4899	99,61	

theilung der Wärme halber am Boden und an den 4 Seiten mit passend geschnittenen Stücken Asbestpappe aussetzten und die Pappe am Boden in zwei einen Centimeter von einander entfernten Lagen anbrachten.

Wir begannen unsere Arbeit mit reinem Furfurol, von welchem wir bestimmte Mengen mit Phenylhydrazin ausfällten, und verglichen dann das Gewicht des erhaltenen Hydrazons mit der angewandten Furfurolmenge. Später destillirten wir abgewogene Mengen Arabinose und Xylose mit Salzsäure, fällten die so erhaltenen Furfuroldestillate mit Phenylhydrazin und verglichen die so erhaltenen Hydrazonmengen mit den angewandten Xylose- oder Arabinosequantitäten.

Aus diesen Versuchen geht, wie Columne C der Tabelle zeigt, hervor, dass bei Benutzung des Factors von Flint und Tollens (0,538) zur Umrechnung des Hydrazons in Furfurol im Allgemeinen etwas zu viel Furfurol gefunden wird.

Wir sind deshalb wieder zu dem theoretischen Factor 0,516, welchen schon de Chalmot und Tollens angewandt hatten, mit einer Correctionszahl zurückgekehrt. Die Correctionszahl, welche den in Lösung gebliebenen Theil des Hydrazons ausdrückt, um welchen also das Gewicht des Niederschlages zu gering gefunden wird, haben wir kleiner gewählt, als die Zahl 0,0252 g von de Chalmot und T., nämlich zu

³⁾ Stenhouse: Ann. Chem. 156, 188. Die genauere Ausführung dieser Methode findet sich in der Dissertation beschrieben.

0,0104 g, denn diese Zahl ist das Mittel der in Col. F befindlichen Differenzen zwischen Col. A und Col. E, welche sich zwischen 0,0060 und 0,0168 bewegen, und diese Verkleinerung der Correctionszahl ist sehr natürlich, denn die Zahl 0,0252 war beim Arbeiten mit rein wässerigen Lösungen von Furfurol erhalten, die Zahl 0,0104 ist dagegen mit Kochsalz haltenden Lösungen, welche den bei den Furfuroldestillationen thatsächlich stattfindenden Verhältnissen möglichst genau entsprechen, gewonnen.

Wir benutzen also die Formel:

$$\text{Furfurol} = \text{Hydrazon} \times 0,516 + 0,0104,$$

und die Betrachtung der Col. G und H der Tabelle I zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen dem angewandten und dem aus dem Hydrazon berechneten Furfurol befriedigend ist.

b) Bestimmung der Ausbeute an Furfurolhydrazon aus Xylose. Weisse gut krystallisirte Xylose von $(\alpha) D = 18,62^\circ$, welche bei 60° nicht oder kaum Gewichtsverlust erlitt, wurde genau nach Flint's Vorschrift mit Salzsäure destillirt, die Destillate wurden mit Natriumcarbonat gesättigt, mit Phenylhydrazin gefällt u. s. w.

Tabelle II.

A Angew. Xylose	B Ge- fundenes Furfurol- hydrazon	C Daraus nach Flint's Formel ber. Xylose (Hydr. \times 1,031 - 0,001)		E F Durch Multipliat. des Hydrazons mit 0,9865 berechnete Xylose (s. u.)	
		in Zahlen	in Proc.	in Zahlen	in Proc.
0,1949	0,2014	0,2066	106,00	0,1987	101,94
0,1959	0,2000	0,2052	104,75	0,1973	100,72
0,2884	0,2949	0,3030	105,07	0,2909	100,70
0,3016	0,3060	0,3145	104,60	0,3019	100,09
0,3128	0,3191	0,3280	104,86	0,3148	100,79
0,3168	0,3246	0,3337	105,33	0,3202	101,08
0,3272	0,3296	0,3388	103,55	0,3252	99,38
0,4882	0,5015	0,5160	105,40	0,4947	101,34
0,4938	0,4874	0,5015	101,60	0,4808	97,37
0,5014	0,5005	0,5150	102,71	0,4937	98,47
0,5016	0,5076	0,5223	104,33	0,5007	99,83
0,5026	0,5130	0,5289	105,20	0,5061	100,69
0,5082	0,5162	0,5312	104,53	0,5092	100,20
0,5150	0,5063	0,5209	101,15	0,4995	96,98
0,7884	0,7962	0,8199	103,99	0,7854	99,62
0,8068	0,8181	0,8424	104,41	0,8071	100,03
0,9889	1,0120	1,0424	105,51	0,9983	100,96
1,0155	1,0378	1,0689	105,26	1,0238	100,82
9,0480	9,1722	9,4392		9,0483	

Wenn man zur Berechnung der Xylose aus dem Hydrazon die hierfür von Flint aufgestellte Formel:

$$(\text{Xylose} = \text{Hydrazon} \times 1,031 - 0,001)$$

anwendet, so findet man, wie Spalte D zeigt, etwas zu hohe Zahlen. Wir haben deshalb hierfür einen neuen Factor aufstellen müssen und berechnen denselben durch Division der Ge-

samtmenge der angewandten Xylose (9,0480) durch die Summe des gefundenen Furfurolhydrazons (9,1722). So erhalten wir die Zahl 0,9865, also einen einfachen Factor. (Übrigens ist in Flint's Formel die zweite Zahl nur 1 mg, also sehr gering, und folglich auch Flint's Formel beinahe ein einfacher Factor). Die letzten beiden Columnen der obigen Tabelle zeigen, dass man bei Anwendung dieses Factors zu Resultaten gelangt, welche man bei den Fehlerquellen und der Umständlichkeit der Methode als gute bezeichnen kann.

c) Bestimmung der Ausbeute an Hydrazon aus Arabinose. Lufttrockne weisse Arabinose von $(\alpha) D = + 103,04^\circ$ gab folgende Zahlen:

Tabelle III.

A Angew. Arabinose	B Ge- fundenes Hydrazon	C D Daraus nach Flint's Formel ber. Arabinose (Hydr. \times 1,229 + 0,0177)		E F Durch Multipliat. des Hydrazons mit 1,2126 ber. (s. u.) Arabinose	
		in Zahlen	in Proc.	in Zahlen	in Proc.
0,5237	0,4316	0,5481	104,66	0,5234	99,95
0,5272	0,4276	0,5432	103,04	0,5185	98,35
0,7442	0,6101	0,7675	103,13	0,7398	99,41
0,7507	0,6116	0,7694	102,49	0,7416	98,78
1,0036	0,8290	1,0365	103,28	1,0052	100,16
1,0071	0,8478	1,0596	105,21	1,0280	102,07
4,5565	3,7577	4,7243		4,5565	

Aus Col. A und B ergibt sich nach 4,5565 3,7577 der einfache Factor 1,2126, mit welchem das Hydrazon zu multipliciren ist, und mit welchem die Col. E und F berechnet sind.

Die Zahlen in Col. F stimmen etwa besser zu 100 Proc. als die Zahlen der Col. D, und als wahrscheinliche Ursache der Differenzen zwischen den von Flint und Tollens und den von uns erhaltenen Zahlen möge die etwas veränderte Einrichtung des Trockenschrankes wieder erwähnt werden. Es ergeben sich folglich für die Berechnung der erhaltenen Mengen Hydrazon auf Furfurol, Xylose, Arabinose folgende Formeln:

$$\begin{aligned} \text{A. Hydrazon} \times 0,516 + 0,0104 &= \text{Furfurol} \\ \text{B.} \quad \quad \quad \times 0,9865 &= \text{Xylose} \\ \text{C.} \quad \quad \quad \times 1,2126 &= \text{Arabinose.} \end{aligned}$$

B und C wendet man an, wenn man, wie beim Holz, weiss, dass Xylose, oder, wie bei Kirschgummi, dass Arabinose die abscheidbaren Pentosen sind. Weiss man bei anderen Substanzen dies nicht, so nimmt man eine zwischen B und C in der Mitte liegende Formel zur Umrechnung auf Pentose an, also

$$\text{D. Hydrazon} \times 1,0995 = \text{Pentose. (s. u.)}$$

4. Berechnungen des Hydrazons auf Furfurol, Pentosen, Pentosan.

Da in den Stoffen der Natur in den wenigsten Fällen fertiggebildete Pentosen sind, meistens dagegen die Muttersubstanzen derselben, die Pentosane, welche bei der Hydrolyse durch kochende Säuren und somit auch bei der Furfuroldestillation in die wirklichen Pentosen übergehen, so muss man die, wie oben gezeigt ist, ermittelten Pentosenzahlen auf Pentosan umrechnen, indem man nach dem Verhältniss

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 = 150 : 132 = 1 : 0,88$$

Pentose Pentosan

mit $\frac{132}{150}$ oder mit 0,88 multiplicirt.

Man kann diese Rechnung auch gleich in die obigen Formeln einführen, indem man die Factoren der Formeln B, C, D mit 0,88 multiplicirt und erhält so die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{array}{ll} \text{E. Hydrazon} \times 0,8681 = \text{Xylan} \\ \text{F.} & \times 1,0671 = \text{Araban} \\ \text{G.} & \times 0,9676 = \text{Pentosan.} \end{array}$$

Man hat auf diese Weise die Rechnung auf das einfachste gestaltet, und man wird gut thun, derartige Zahlen stets anzuwenden, obgleich sich, wie die von uns oben angeführten Versuche zeigen, in den Einzelfällen geringe Abweichungen gezeigt haben, und obgleich nach den Versuchen von Günther, de Chalmot, sowie auch Flint je nach dem vorhandenen Quantum Pentosan in den angewandten 5 (bez. 2,5) g der untersuchten Substanz der aus dem Pentosan entstehende Procentsatz an Furfurol und somit Hydrazon etwas verschieden ist, denn es wird praktisch kaum möglich sein, alle diese Abweichungen zu berücksichtigen.

Man kann die Sache aber noch mehr vereinfachen, indem man die Formel G allein und immer anwendet, d. h. die Formel für Pentosan im Allgemeinen, und dies ergibt sich aus der Betrachtung, dass man sehr selten die Gewissheit hat, dass in der untersuchten Substanz entweder nur Xylan oder nur Araban vorhanden ist.

Zwar thut man, wie oben gesagt worden ist, gut, bei Holzsubstanzen, aus welchen bis jetzt nur Xylose krystallisirt erhalten ist, den Factor E für Xylan anzuwenden, und bei Kirschgummi, dem Herstellungsmaterial für Arabinose, den Factor F für Araban zu benutzen; bei anderen Substanzen, Futtermitteln u. s. w., benutzt man dagegen besser den Durchschnittsfactor G für Pentosan im Allgemeinen, denn man weiss kaum jemals mit Bestimmtheit, ob nur Xylan oder nur Araban in der Substanz enthalten ist.

Umsomehr ist ein solcher Durchschnittsfactor anzurathen, weil man noch nicht weiss, ob nicht neben Xylan oder Araban auch noch andere Pentosane vorhanden sind, welche bei der Hydrolyse statt der gewöhnlichen oder l-Xylose oder l-Arabinose die eine oder die andere der nach E. Fischer noch übrigen⁴⁾ 6 Pentosen geben, und von welchen bis jetzt zwar anzunehmen ist, dass sie Furfurol liefern, aber gänzlich unbekannt ist, wie viel Procent Furfurol aus ihnen entsteht.

Die von uns beschriebene Methode und die Berechnungen sind also, da sich der Erreichung von völlig genauen Zahlen Schwierigkeiten, welche bis jetzt nicht ganz zu beseitigen sind, entgegenstellen, als conventionell zu betrachten. Die mittels dieser Methoden gefundenen Procentzahlen für Furfurol und für Pentosan kommen der Wahrheit jedenfalls meistens sehr nahe, und zwar so nahe, wie es jetzt zu erreichen möglich ist, aber sie mögen hier und da auch ein oder zwei Procente von der ganz richtigen Zahl abweichen.

Es ist bei diesen Berechnungen dasselbe der Fall, wie bei der allgemein üblichen Berechnung der Proteinprocente, welche man durch Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,25 erhält, weil man als Mittel des Stickstoffgehalts des Proteins 16 Proc. beibehalten hat, obgleich bekannt ist, dass z. B. die Eiweissstoffe der Milch nur etwa 15 Proc. Stickstoff und diejenigen der Leguminosen 18 bis 19 Proc. Stickstoff enthalten.

So wie bei den Proteinbestimmungen die Zahl 6,25, möge man also bei den Pentosanbestimmungen als einfachste und wahrscheinlich auch meistens richtigste conventionelle Berechnungsart die Formeln der S. 35 bis 36 anwenden, d. h.

$$\begin{array}{ll} \text{I. Hydrazon} \times 0,516 + 0,0104 = \text{Furfurol} \\ \text{II.} & \times 1,0995 = \text{Pentose} \\ \text{III.} & \times 0,9676 = \text{Pentosan.} \end{array}$$

Diese 3 Formeln reichen bei der Phenylhydrazin-Methode hin, man kann jedoch aus diesen eine Reihe von anderen Formeln construiren, welche das Verhältniss von Furfurol zu Pentose und Pentosan betreffen. Diese weiteren Formeln kommen bei der später beschriebenen Phloroglucin-Methode in Betracht und werden dort aufgeführt werden.

5. Anwendung der gewichtsanalytischen Phenylhydrazin-Methode auf einige vegetabilische Stoffe.

Wir haben einige Materialien, welche von Prof. Counceler in Münden nach der von

⁴⁾ Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2. Th. S. 21.

Günther und Tollens früher publicirten Titrimethode untersucht worden waren, und deren Originalproben von Herrn Counciler uns in liebenswürdigster Weise zur Disposition gestellt worden sind, nach der oben beschriebenen Methode auf Pentosan untersucht und folgende Resultate erlangt:

Tabelle V.
100 Theile Trockensubstanz gaben Furfuroltheile

Substanz	nach Prof. Counciler	nach unseren Versuchen		
		I.	II.	Mittel
1. Buche, Blätter vom 8. Juli 1881 . . .	6,99	5,54	5,34	5,44
2. Eiche, Blätter vom 31. Juli 1881 . . .	9,49	5,88	5,35	5,61
3. Eiche, Blätter vom 15. Juni 1881 . . .	5,43	5,67	5,69	5,68
4. Fichte, Nadeln vom 31. Juli 1881 . . .	3,64	3,64	3,86	3,75
5. Eiche c, Holz, Kern .	8,20	10,68	10,66	10,67
6. Betula alba, Holz, breitringig	15,65	13,66	13,84	13,75

Nur No. 3 und No. 4 lieferten also nach beiden Methoden dieselben Mengen Furfurol. Für die anderen Substanzen sind meistens nach der Günther'schen Methode etwas höhere Zahlen als nach der Flint-Mann'schen Methode gefunden werden.

Jute gab folgende Resultate:

(1,0178 g Jute verl. bei 100° 0,0968 H₂O = 9,51 Proc.
0,6981 - - - - 100° 0,0666 H₂O = 9,54 -
Mittlerer Wasserverlust: 9,52 Proc.)

	I.	II.
Angewandte Jute	2,9460	2,9480
Darin enthaltene Trockensubstanz	2,6655	2,6674
Gefundenes Hydrazon	0,4000	0,3937
Daraus berechn. Furfurol (Hydr. \times 0,516 + 0,0104)	0,2168	0,2135
Furfurol Proc. der Trockensubst.	8,13	8,00

F. Cross, J. Bevan und C. Beadle fanden für die Furfurolausbeute aus Jute die Zahl 9,2 Proc.

Da man nach den Untersuchungen von Flint und Tollens der gewichtsanalytischen Methode den Vorzug gegenüber der Titrimethode geben muss, sind die von uns erhaltenen Resultate die glaubwürdigsten (s. a. w. u.).

6. Bestimmung des durch Destillation mit Salzsäure aus der Glucuronsäure und deren Derivaten erhaltenen Furfurols.

Wie von Günther, de Chalmot und Tollens schon angegeben, liefern nicht nur die Pentosen, sondern auch das Glucuronsäureanhydrid beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol, und dies ist recht auffallend, da das Glucuronsäureanhydrid eine ganz andere Formel besitzt als die Pentosen, nämlich C₆H₈O₆.

Wir haben deshalb die Bestimmungen von Neuem unter Anwendung der oben beschriebenen Erfahrungen ausgeführt, und wir haben einerseits sicher nachgewiesen, dass wirklich viel Furfurol entsteht, und andererseits die Procente des letzteren bestimmt.

Um das Furfurol als solches sicher zu constatiren, destillirten wir 2 g Glucuronsäureanhydrid⁵⁾ mit Salzsäure so lange, bis das Destillat mit Anilinacetat keine Rothfärbung mehr gab, und neutralisirten das Destillat mit kohlensaurem Natron. Da das Furfurol aus kochenden verdünnten Lösungen nach Art der ätherischen Öle zuerst übergeht, sich in den ersten Destillaten sammelt und bei wiederholtem Destilliren dieser stets kleiner werdenden Destillate sich zuletzt ölförmig abscheidet, gewannen wir durch wiederholte derartige Destillationen einige Öltropfen, welche mit einem Überschuss concentrirten Ammoniaks versetzt, schon nach kurzer Zeit einen festen weisslich-gelben Niederschlag bildeten, den wir am Tage darauf abfiltrirten, auswuschen, pressten und über Schwefelsäure trockneten. Dieser Niederschlag schmolz bei 118°, also bei dem Schmelzpunkt des Hydrofurfuramids, und es bleibt somit kein Zweifel daran, dass sich thatsächlich Furfurol aus Glucuronsäureanhydrid und Salzsäure gebildet hat.

Eine quantitative Bestimmung des auf diese Weise gebildeten Furfurols hat schon Günther durch Titration ausgeführt; er fand, dass Glucuronsäureanhydrid 46 Proc. Furfurol liefert. Später hat de Chalmot die Ausbeute an Furfurol aus einigen Derivaten der Glucuronsäure bestimmt; mit dem Anhydrid selbst hat letzterer jedoch, da es ihm nicht zur Verfügung stand, keine Versuche angestellt. de Chalmot fand, dass Euxanthinsäure 12,5 Proc., und Urochloralsäure 17 Proc. Furfurol liefern. Da nun 2,295 Theile Euxanthinsäure, bez. 1,85 Theile Urochloralsäure einem Theile Glucuronsäureanhydrid entsprechen (s. u.), würde das in diesen Stoffen enthaltene Glucuronsäureanhydrid $12,5 \times 2,295 = 28,7$ Proc., bez. $1,85 \times 17 = 31,4$ Proc. Furfurol liefern. Stimmen diese Zahlen untereinander auch, in Anbetracht der geringen zur Anwendung gekommenen Mengen Substanz (0,35 g bez. 0,25 g), einigermassen überein, so differiren sie doch sehr mit der von Günther gefundenen Zahl 46 Proc.

Wir haben deshalb die Versuche sowohl

⁵⁾ Die Glucuronsäure haben wir uns aus Piuri oder Indischgelb hergestellt, und das von uns angewandte Verfahren findet sich in der Dissertation sowie in einer Abhandlung, welche in Liebig's Annalen bald erscheinen wird, beschrieben.

mit Glucuronsäureanhydrid als auch mit Derivaten der Glucuronsäure nach der de Chalmot-Flint'schen Methode wiederholt.

Von Derivaten der Glucuronsäure standen uns selbstbereitete Euxanthinsäure und ferner Urochloralsäure und urobtylchloralsaures Kalium, die wir der Liebesswürdigkeit des Herrn Prof. Külz verdanken, zur Verfügung. Die erhaltenen Resultate kommen in folgenden Tabellen zum Ausdruck:

a) Glucuronsäureanhydrid, $C_6H_8O_6$.

Tabelle VI.

Angew. Glucuronsäureanhydrid	Gefundenes Hydrazon	Daraus berechnetes Furfurol (Hydr. $\times 0,516 + 0,0104$)	Furfurol in Proc.
0,4202	0,1183	0,0714	16,99
0,4928	0,1528	0,0892	18,10
0,4998	0,1398	0,0825	16,51
0,5054	0,1535	0,0896	17,73
0,5086	0,1458	0,0856	16,83
0,5225	0,1564	0,0911	17,44
0,9875	0,2754	0,1525	15,44
1,0325	0,2802	0,1550	15,01

(Die im Kolben erhaltenen Rückstände dampften wir verschiedentlich ein, lösten die schwärzliche, syrupartige, eingeeingte Masse in H_2O und filtrirten; das Filtrat reducirte Fehling'sche Lösung schwach, zeigte aber die Pentosenreaction mit Phloroglucin nicht mehr.)

b) Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$.

Tabelle VII.

Angew. Euxanthinsäure	Gefundenes Hydrazon	Daraus berechnetes Furfurol (Hydr. $\times 0,516 + 0,0104$)	Furfurol in Proc.
1,0051	0,1180	0,0713	7,09
1,0358	0,1246	0,0747	7,21
1,8200	0,2135	0,1206	6,63
1,8434	0,2164	0,1221	6,62
2,0102	0,2274	0,1277	6,35
2,0244	0,2334	0,1308	6,46
2,9230	0,3266	0,1789	6,13
3,0149	0,3374	0,1845	6,12
3,0468	0,3430	0,1874	6,15
3,0643	0,3503	0,1911	6,24

(Das bei der Destillation dieser Substanz aufgetretene heftige Stossen haben wir durch Einwerfen einiger Bimsteinstücke beseitigt.)

c) Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$.

Tabelle VIII.

Angew. Urochloralsäure	Gefundenes Hydrazon	Daraus berechnetes Furfurol (Hydr. $\times 0,516 + 0,0104$)	Furfurol in Proc.
0,4920	0,0830	0,0532	10,81
0,4938	0,0806	0,0520	10,53
0,4971	0,0747	0,0489	9,84
0,5067	0,0781	0,0507	10,01
1,0060	0,1719	0,0991	9,85
1,0456	0,1808	0,1037	9,92

d) Urobtylchloralsaures Kalium, $C_{10}H_{14}Cl_3O_7K$.

Tabelle IX.

Angew. Substanz	Gefundenes Hydrazon	Daraus berechnetes Furfurol	Furfurol in Proc.
0,2560	0,0309	0,0263	10,27
0,3078	0,0320	0,0269	8,74

Es sind also aus Glucuronsäureanhydrid 15,23 Proc., bez. bei Anwendung kleinerer Mengen 17,27 Proc. Furfurol erhalten worden, aus

Euxanthinsäure 6,16 bis 7,15 Proc.
Urochloralsäure 9,88 - 10,30 -
Urobtylchlorals. Kali 9,50 Proc.

Bei dem Glucuronsäureanhydrid wie bei seinen Derivaten bemerkt man, dass, ähnlich wie es auch in geringem Grade bei den Pentosen der Fall ist, mit wachsenden Mengen angewandter Substanz die procentische Ausbeute an Furfurol geringer wird. Unter der Annahme, dass das aus Glucuronsäureanhydrid bei Anwendung passender Mengen entstehende Furfurol 17,27 Proc. beträgt, würde man die aus Euxanthinsäure u. s. w. zu erwartende Menge erhalten, wenn man 17,27 durch 2,295 u. s. w. dividirt (s. über die Zahlen 2,295 u. s. w. die S. 37 und den folgenden Abschnitt), und in der folgenden Tabelle finden sich die so berechneten Furfurolprocente neben den factisch von uns erhaltenen:

Tabelle X.

	Berechnet Proc.	Erhalten (s. o.) Proc. Furfurol
Glucuronsäureanhydrid	17,27	17,27
Euxanthinsäure	7,53	6,16 bis 7,15
Urochloralsäure	9,33	9,88 10,30
Urobtylchloralsaures Kali	7,78	9,50

Man sieht, dass die Übereinstimmung zwar nicht ganz befriedigend, aber doch einigermaassen ist, indem die Differenzen sich innerhalb der Grenzen von 1 bis 1,7 Proc. halten. Alle diese Zahlen beweisen aber weiter, dass, wenn auch aus Glucuronsäure „viel Furfurol“ entsteht, doch die früher gefundenen Zahlen zu hoch gewesen sind. Letztere lassen sich aber doch theilweise mit den jetzt gefundenen in Einklang bringen, wie man sehen wird.

7. Versuch, die Differenzen zwischen den in Bezug auf die Ausbeute an Furfurol aus Glucuronsäureanhydrid von Günther, von de Chalmot und uns gefundenen Resultaten zu erklären.

Die von de Chalmot gewichtsanalytisch gefundenen hohen Zahlen erklären sich daraus, dass, wie von Flint festgestellt und von uns bestätigt ist, die früher bei der Umrechnung des Hydrazons auf Furfurol neben dem angewandten Factor 0,516 ange-

wandte Correction 0,0252 zu gross ist, indem die Fällungsfähigkeit nicht Wasser, sondern Kochsalzlösung ist.

Berechnet man aus den Hydrazonmengen, welche de Chalmot und Tollens mit Euxanthinsäure und Urochloralsäure erhalten hatten, das Furfurol mittels des neuen Factors I auf S. 36, so zeigt sich recht gute Übereinstimmung.

Tabelle XI.

Angewandte Substanz	Gefundenes Hydraz. (deChalmot) g	Nach der früheren Formel (0,516 + 0,025) ber. Furfurol	Nach unserer Formel (0,516 + 0,0104) ber. Furfurol
Euxanthinsäure 0,35 g . . .	0,0364	0,0439 g = 12,5 Proc.	0,0292 g = 8,35 Proc.
Urochloralsäure 0,25 g . . .	0,0338	0,0424 g = 17,01 Proc.	0,0278 g = 11,12 Proc.

Schwer lässt sich dagegen die aus Glucuronsäure nach der Methode von Günther und Tollens durch Destillation mit Nachguss von sehr schwacher Salzsäure und Titrirung des Furfurols erhaltene hohe Zahl von 46 Proc. Furfurol mit den von uns gewichtsanalytisch gefundenen 17 Proc. ver einigen.

Wir haben neuerdings, indem wir wie Günther und Tollens mit Salzsäure destillirten, nachher jedoch das Furfurol gewichtsanalytisch bestimmten, 17,88 und 18,04 Proc. Furfurol aus Glucuronsäure erhalten und hierdurch bewiesen, dass die Titrimethode die Differenz veranlasst haben muss, und in der That hat auch uns in einem anderen Falle die Titrimethode 34,02 Proc. Furfurol gegeben.

Der Gedanke liegt nun nahe, dass neben Furfurol im Destillate Substanzen vorhanden seien, welche im Stande sind, Phenylhydrazin zu binden, aber nicht ein unlösliches Hydrazon liefern. Diese Substanzen werden also wohl durch die Titration sich am vermehrten Verbrauch des Phenylhydrazins zu erkennen geben, aber das Gewicht des Hydrazons nicht vermehren. Wir hegen also dieselbe Vermuthung, welcher Flint und Tollens Ausdruck gegeben haben, und wir haben auch in dieser Hinsicht ähnliche Versuche unternommen, über welche in der Dissertation ausführlich berichtet ist. Es hat sich herausgestellt, dass die beiden Stoffe, Aceton und Lävulinsäure, an welche man zuerst denken kann, bei der Destillation von Glucuronsäure mit Salzsäure jedenfalls nur in Spuren entstehen, und es bleibt nur übrig, die Entstehung noch einer anderen Substanz anzuneh-

men, welche Phenylhydrazin bindet, ohne ein ausfallendes Hydrazon zu liefern.

8. Bestimmung der aus Glucuronsäureanhydrid durch Destillation mit Salzsäure entstehenden Kohlensäure.

Um die von Günther bei der obigen Reaction qualitativ schon nachgewiesene Kohlensäure quantitativ zu bestimmen, destillirten wir je $\frac{1}{2}$ g Glucuronsäureanhydrid mit Salzsäure, wobei wir das Destillat in einem kalibrirten, mit dem Kühler luftdicht verbundenen Kolben auffingen. Die zugleich in diesen Kolben gelangenden Gase leiteten wir mittels eines zweiten durch den Kork des Kolbens gehenden Rohres durch zwei Peligot'sche Röhren mit einer klaren ammoniakalischen Lösung von Chlorbaryum. Ein Rohr mit Kalihydrat hielt die Kohlensäure der Luft ab.

Nachdem 400 cc überdestillirt waren, und sich keine Kohlensäure-Entwicklung mehr bemerkbar machte, brachen wir die Destillation ab, entfernten durch etwa 10 Minuten langes, mässiges Kochen des Destillates aus diesem die absorbirte Kohlensäure und saugten, indem zu gleicher Zeit sowohl der Inhalt des Destillationskolbens als auch das Destillat selbst bis fast zum Sieden erhitzt wurden, vermittels eines Aspirators von Kohlensäure gereinigte Luft durch den ganzen Apparat. So bewirkten wir, dass sämtliche aus dem Glucuronsäureanhydrid entwickelte Kohlensäure von der Chlorbaryumlösung absorbirt wurde. Das ausgefällte kohlensaure Baryum wurde als solches gewogen.

	I.	II.
Angew. Glucuronsäureanhydrid	0,4834	0,4912
Gefundenes BaCO ₃	0,5692	0,5871
Daraus berechnete CO ₂	0,1272	0,1312
CO ₂ in Proc.	26,31	26,71

Es ist hiernach jeder Zweifel an der Bildung von Kohlensäure aus Glucuronsäure ausgeschlossen, und, da neben ihr Furfurol entsteht, ist die Gleichung:



erwiesen, nach welcher 25 Proc. des Glucuronsäureanhydrids an Kohlensäure entstehen müssen.

Dass nicht, obiger Gleichung entsprechend, 54,54 Proc. Furfurol, sondern nur etwa 17,27 Proc. erhalten werden, ist schon oben nachgewiesen, und dies kommt daher, dass sich ein grosser Theil des zuerst entstandenen Furfurols unter Bildung von anderen Substanzen zersetzt.

9. *Versuche über die Bildung von Kohlensäure bei der Destillation von Kohlenhydraten mit Salzsäure.*

Um zu sehen, ob bei der Destillation von Xylose oder von Dextrose und Lävulose mit Salzsäure erhebliche Kohlensäurebildung stattfindet, ob also die Kohlensäurebildung aus Glucuronsäure Analoga findet, destillirten wir die genannten Stoffe ebenso, wie es im Abschnitt VII mit der Glucuronsäure beschrieben ist. Hierbei destillirten wir jedesmal 400 cc ab.

Xylose entwickelte hierbei ganz geringe, gewichtsanalytisch kaum festzustellende Spuren von Kohlensäure.

Dextrose lieferte 1,10 Proc. und Lävulose 1,32 Proc. Kohlensäure, also auch nur sehr geringe, mit den 26 Proc. Kohlensäure der Glucuronsäure nicht vergleichbare Mengen.

10. *Einfluss von Zinnchlorür sowie Phosphorsäure auf die Destillation der Pentosen.*

Da bei der Pentosen-Destillation durch die immer stattfindende Bildung von Nebenproducten und besonders von Huminsubstanz die Ausbeute an Furfurol sehr geschmälert wird, haben wir versucht, ob vielleicht nach Zusatz von Zinnchlorür zu Mischungen von Xylose und auch von Dextrose mit Salzsäure die Destillation weniger Huminsubstanz gibt (ähnlich wie Proteinstoffe nach Hlasiwitsch und Habermann durch Salzsäure mit Zinnchlorür weniger geschwärzt werden als durch Salzsäure allein).

Wir haben hierbei keinen Erfolg gehabt, denn die Quantitäten Huminsubstanz und auch Furfurol waren nach Zusatz von Zinnchlorür annähernd dieselben, wie wir sie sonst gefunden haben.

Ebensowenig Erfolg hatten wir, als wir Xylose statt mit Salzsäure mit Phosphorsäure destillirten, denn es bildete sich erheblich Humin, und das entstandene Furfurol betrug nicht mehr, sondern etwas weniger, als sich mit Salzsäure bildet (s. das Nähere in der Dissertation).

II. Phloroglucin-Methode (Counciler).

Von Dr. M. Krüger und B. Tollens.⁶⁾

1. Einleitung.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Methode der Furfurolfällung mittels Phenylhydrazin leistet, wie angegeben, das von ihr verlangte, sie ist ohne

Schwierigkeit auszuführen⁷⁾, sobald man den betr. Apparat sich construirt hat, sie ist aber doch umständlich und zeitraubend, weil sie die Absättigung der Salzsäure im Destillate sowie Rücksicht auf die vorhandene Menge Kochsalz erfordert, und weil das Trocknen des Hydrazons in einem besonderen Vacuumtrockenschrank bei 70° geschehen muss.

Einfacher sind jedenfalls Methoden, bei welchen die Fällung ohne vorheriges Absättigen der Salzsäure geschehen kann, und bei welchen die Niederschläge auf gewöhnliche Weise auf Filtrirpapier gesammelt und in einem gewöhnlichen Wassertrockenschrank getrocknet werden können. Ferner ist angenehm, das den Fingern der Operirenden recht wenig zuträgliche Phenylhydrazin durch eine andere weniger schädliche Substanz zu ersetzen.

Es sind nun in dieser Hinsicht zwei Vorschläge gemacht worden. Hotter⁸⁾ empfiehlt, das Furfurol durch Erhitzen von Theilen der betr. Destillate mit Pyrogallol in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 110° in einen abfiltrirbaren und wägbaren Niederschlag überzuführen und aus dessen Gewicht das Furfurol zu berechnen, und Counciler⁹⁾ empfiehlt zu demselben Zweck das Phloroglucin, welches sich mit dem Furfurol viel leichter condensirt als das Pyrogallol, so dass die Reaction in der Kälte vorgeht, und die Anwendung von zugeschmolzenen Röhren vermieden wird.

Da die von Counciler gegebenen Zahlen Vertrauen erweckend und die Methode einfach zu sein schienen, haben wir sie näher geprüft, den Bedingungen, welche bei der Furfuroldestillation vorhanden sind, angepasst und mit der Phenylhydrazinmethode verglichen, und wir fügen gleich hinzu, dass wir sie in der weiter unten beschriebenen Anwendung und Berechnung als eine recht gute erkannt haben, deren Resultate befriedigend mit denen der Phenylhydrazin-Methode stimmen, so dass wir sie zur Anwendung empfehlen.

Bringt man Lösungen von Furfurol in 12 proc. Salzsäure (spec. Gew. 1,06) mit in derselben Flüssigkeit gelöstem Phloroglucin zusammen, so färbt sich die Mischung sofort gelb, sehr bald zeigt sich eine grünliche Färbung, und bald scheidet sich ein amorpher grünlicher, stets

⁷⁾ s. hierüber Stift, Österr. Z. f. Zuckerind. u. Landwirthschaft 1894 S. 925, 1895 S. 290, ferner Lindsey und Holland, Report of Amherst, Mass. 1894, p. 175.

⁸⁾ Chemikerztg. 1893, S. 1743.

⁹⁾ Chemikerztg. 1894, No. 51, Sep.-Abdr.

⁶⁾ Auszug aus der Rostocker Inaug.-Dissert. von Dr. M. Krüger. 1895.

dunkler werdender Niederschlag ab, welcher sich abfiltriren lässt, feucht fast und getrocknet ganz schwarz aussieht.

Mit der Zusammensetzung dieses Niederschlages haben sich Counciler (sowie Welbel und Zeisel, s. u.) beschäftigt; der Niederschlag enthält nach Counciler:

63 bis 64 Proc. C und 3,6 bis 4,2 Proc. H,
nach W. u. Z. 62,27 Proc. C und 3,58 Proc. H,

sowie noch zuweilen etwas Chlor, und der Niederschlag ist jedenfalls ein complicirtes Condensationsproduct. Wir haben seine Zusammensetzung nicht näher untersucht und nennen ihn der Kürze halber Phloroglucid.

Wir haben nun geprüft, wieviel Phloroglucid beim Zusammenbringen wechselnder Mengen Furfurol mit Phloroglucin bei Gegenwart 12 proc. Salzsäure sich gewinnen lässt, um das Verhältniss von Furfurol:Phloroglucid und somit einen Factor (oder mehrere) zur Umrechnung des in den Furfurolbestimmungsanalysen gewonnenen Phloroglucides auf Furfurol zu gewinnen.

Zugleich haben wir ähnliche Furfurolösungen nach der Methode von de Chalmot-Flint-Mann mit Phenylhydrazinacetat gefällt und somit die Phenylhydrazinmethode von Neuem controllirt.

Das Furfurol sowohl als auch das Phenylhydrazin wurden in möglichst reinem bez. nach Stenhouse sowie durch Destillation bewirktem Zustande angewandt.

2. Furfurolbestimmung mittels Phenylhydrazin.

Das Furfurol wurde abgewogen und zu bestimmtem Volum gelöst, dann wurden

1	2	3	4
Angew. Furfurol	Erhalten Hydrazon	Auf 1 g Furfurol erhalten Hy- drazon	Nach der Formel Hydrazon $\times 0,516 + 0,0104$ berechnete Furfurolprocente
0,1002	0,1722 0,1721 0,1725 0,1770	1,719 1,718 1,722 1,767	99,05 99,00 99,21 101,53
0,2004	0,3727 0,3745 0,3741 0,3749 0,3615 0,3640 0,3655 0,3654 0,3652 0,3627	1,860 1,869 1,867 1,871 1,804 1,816 1,824 1,823 1,822 1,809	101,15 101,62 101,51 101,71 98,27 98,91 99,29 99,27 99,22 98,58
0,4020	0,7634 0,7663	1,899 1,906	100,57 100,94
0,5025	0,9538 0,9565	1,898 1,903	100,01 100,28
0,6030	1,1577 1,1570	1,920 1,918	100,79 100,73

je 10, 20 oder mehr cc dieser Lösung abpipetirt, mit Wasser und soviel 38 proc. Salzsäure vermischt, dass 400 cc Flüssigkeit von 12 Proc. HCl entstanden, mit Natriumcarbonat gesättigt, mit wenig Essigsäure und darauf 10 cc Phenylhydrazinacetat versetzt. Der Niederschlag wurde dann gerührt, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, wie in den Abhandlungen von Flint, Mann und Tollens beschrieben ist.

Die Resultate sind also recht befriedigend gewesen.

3. Furfurolbestimmung mittels Phloroglucin.

Counciler bringt das abgewogene Phloroglucin (das Doppelte der für gleiche Molecüle Furfurol und Phloroglucin berechneten Menge) in 30 bis 75 cc fassende Fläschchen, setzt 10 oder 20 cc einer etwa 1 proc. Furfurollösung und Salzsäure hinzu und lässt nach wiederholtem Schütteln über Nacht stehen, worauf er auf dem Filter sammelt und bis zum Verschwinden des Chlors im Waschwasser auswäscht.

Wir führen hier einige der von Counciler erhaltenen Resultate, und zwar diejenigen, welche bei Gegenwart von 12,7 procentiger Salzsäure erhalten worden sind, an, weil letztere Bedingung sich am meisten der bei der Furfuroldestillation sich findenden nähert.

Angewandt Furfurol	Erhalten Phloroglucid	folglich Verhältniss Furfurol:Phloroglucid
0,2056	0,4418 0,4437 0,4550	1:2,15 1:2,16 1:2,21
0,1028	0,2263 0,2187 0,2186 0,2148	1:2,20 1:2,13 1:2,13 1:2,09
0,1010	0,2158 0,2123 0,2194	1:2,14 1:2,10 1:2,17
0,0505	0,1047 0,1041	1:2,07 1:2,06

Man sieht, dass, wenn etwa 0,2 g Phloroglucid erhalten wird, der Divisionsfactor für Furfurol nahezu 2,16, wenn etwa 0,1 g Phloroglucid erhalten wird, der Factor nahezu 2,05 ist, und bei Anwendung dieser Factoren auf die obigen Phloroglucidmengen erhält man zwischen 98,5 Proc. und 104 Proc. des angewandten Furfurols.

Hiernach schien die Methode brauchbar zu sein. Es war jedoch nöthig, dieselben bei der Pentosanbestimmung sich findenden Bedingungen, besonders einem bestimmten Volum 12 procentiger Salzsäure anzupassen, weil dies immer bei der obigen Bestimmung sich findet.

Wir haben also bestimmte Mengen Furfurol und etwa die doppelte Gewichtsmenge desselben an Phloroglucin. puriss. von Merck in 400 cc Salzsäure von 1,06 spec. Gew. oder 12 proc. HCl zusammengebracht, und zwar wurden von genau hergestellten etwa 1 proc. wässrigen Furfurolösungen 10, 20 u. s. w. cc abpipettirt, die nöthige Menge in 12 proc. Salzsäure gelösten Phloroglucins hinzugebracht und mit 12 proc. Salzsäure zu 400 cc aufgefüllt.

Am folgenden Morgen, nachdem die am vorigen Nachmittag gut durchgemischte Flüssigkeit bei Zimmertemperatur also 15 bis 18 Stunden lang gestanden hatte, lag am Boden der dunkle Niederschlag, und die darüber befindliche Flüssigkeit besass höchstens einen grünlichen Schein.

Das Filtriren durch vorher bei 100° gewogene Filter ging, besonders bei gelinder Anwendung der Saugpumpe, gut von statten, ebenso das Auswaschen mit etwa 150 cc Wasser. Die Filter wurden dann aus den Trichtern genommen, auf Filtrirpapier gelegt und im Wassertrockenschrank (also bei etwa 97°) $3\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden getrocknet.

1	2	3	4	5	6
Ange- wandt Furfurol	Ange- wandt Phloro- glucin	Erhalten Phloro- glucid	Auf 1 g Furfurol erhalten Phloro- glucid	Furfurol berechn. nach Phloroglucid 1,82	Furfurol
g	g	g	g	g	Proc.
0,1003	0,2	0,1840	1,835	0,10109	100,78
		0,1847	1,842	0,10148	101,17
		0,1840	1,835	0,10109	100,78
		0,1819	1,814	0,09994	99,64
		0,1813	1,808	0,09961	99,31
		0,1823	1,818	0,10016	99,86
		0,1813	1,808	0,09961	99,31
				berechn. nach Phloroglucid 1,92	
0,2002	0,4	0,3807	1,803	0,19828	99,09
		0,3848	1,922	0,20042	100,10
		0,3804	1,901	0,19812	98,96
		0,3870	1,933	0,20156	100,67
		0,3899	1,948	0,20306	101,42
		0,3866	1,931	0,20135	100,57
		0,3860	1,928	0,20104	100,41
		0,3881	1,939	0,20213	100,99
		0,3852	1,923	0,20062	100,20
		0,3841	1,919	0,20005	99,92
		0,3857	1,927	0,20083	100,32
		0,3822	1,907	0,19957	99,68
				berechn. nach Phloroglucid 1,93	
0,3006	0,6	0,5837	1,942	0,30249	100,60
		0,5774	1,921	0,29917	99,52
		0,5833	1,940	0,30223	100,54
		0,5808	1,932	0,30093	100,10
		0,5788	1,926	0,29989	99,76
		0,5812	1,933	0,30114	100,17
		0,5802	1,930	0,30062	100,03
		0,9705	1,937	0,50285	100,36
0,5010	1,0	0,9660	1,928	0,50051	99,90
		0,9681	1,932	0,50161	100,12

Darauf wurden sie noch warm in die betr. Wägestöpselgläschen gebracht und nach dem Erkalten unter dem Exsiccator gewogen.

Diese Resultate zeigen recht gute Übereinstimmung unter einander, und sogar noch etwas bessere als die von Counciler mitgetheilten Zahlen, denn die Procentzahlen des berechneten Furfurol schwanken nur zwischen 98,96 Proc. im niedrigsten und 101,41 Proc. im höchsten Falle, wenn man die unten folgende Berechnung anwendet.

Wie man aus Col. 4 sieht, ist auf je 1 g angewandtes Furfurol bei 0,2 g Phloroglucid etwa 1,82 g Niederschlag erhalten worden, bei 0,4 g Phloroglucid 1,92 bis 1,93 g Niederschlag, so dass wir letzteren durch 1,82 bei sehr kleinen Mengen, durch 1,92 bei etwas grösseren, und durch 1,93 bei noch grösseren Mengen dividirt haben, um das entsprechende Furfurol zu finden.

Diese Factoren sind etwas kleiner als die von Counciler angewandten, und es mag dies darauf beruhen, dass die von uns angewandten Bedingungen etwas andere gewesen sind, und besonders darauf, dass wir stets 400 cc Flüssigkeit angewandthaben, Counciler dagegen kleinere Mengen.

Diese Divisoren sind auch kleiner als die von Welbel und Zeisel in einigen Versuchen gefundene Zahl 1,98 (s. über die Arbeit von Welbel und Zeisel weiter unten).

4. Genaue Beschreibung des Verfahrens der Phloroglucinmethode zur Furfurolbestimmung.

Man führe die Destillation der 2 bis 5 g Substanz mit 100 cc Salzsäure von 1,06 spec. Gew. (12 Proc. HCl) unter periodischem Nachguss von je 30 cc derselben Säure genau so aus, wie es von Flint und Tollens¹⁰⁾ beschrieben ist, setze dem Destillate die doppelte Menge des erwarteten Furfurols an Phloroglucin. puriss. von Merck, welches man vorher in etwas Salzsäure von 1,06 spec. Gew. gelöst hat, und darauf so viel der genannten Salzsäure, bis das Volum 400 cc beträgt, hinzu, rühre gut um und lasse bis zum folgenden Tage stehen, filtrire dann durch ein gewogenes Filter, wasche mit 150 cc Wasser nach, trockne und wäge im Filterwägeglase.

Die Berechnung des Phloroglucids auf Furfurol geschieht wie oben angegeben, indem man bei kleinen Mengen durch 1,82, bei grösseren durch 1,93 dividirt¹¹⁾.

¹⁰⁾ Landw. Vers.-Stat. 42, 381.

¹¹⁾ Man kann, wenn man nicht ungefähre Durchschnittswerthe zwischen 1,82 und 1,93 anwenden will, sich folgender Zahlen bedienen:

Weiss man nicht vorher annähernd, wie viel Furfurol die Substanz liefert, muss man sich dessen versichern, dass genug Phloroglucin vorhanden ist, um alles Furfurol zu fällen. Man kann zu diesem Zweck nicht unmittelbar nach der Fällung Proben der Flüssigkeit mit Anilinacetatpapier auf noch vorhandenes Furfurol prüfen, weil von letzterem trotz eines Überschusses von Phloroglucin noch so viel vorhanden ist, dass das Anilinacetatpapier geröthet wird, wohl aber kann man nach 3 Stunden prüfen, denn, wie uns eine besondere Prüfung ergeben hat, ist dann bei genügendem Phloroglucin-zusatz das Furfurol verschwunden.

Findet man nach 3 Stunden noch Röthung, wenn man ein mit Anilinacetat befeuchtetes Papier mit einem Tropfen der Flüssigkeit befeuchtet, so setzt man noch eine kleine Menge vorher in 12proc. Salzsäure gelöstes Phloroglucin hinzu und wiederholt eventuell diese Prüfung nach 3 Stunden.

Um die so erhaltenen Furfurolmengen auf Pentosan und Pentosen umzurechnen, benutzt man Factoren, welche sich aus den auf S. 35 von Mann und Tollens gegebenen Verhältnisszahlen für Hydrazon und Pentose entwickeln, nämlich:

- IV. (Furfurol — 0,0104) \times 1,68 = Xylan
V. (Furfurol — 0,0104) \times 2,07 = Araban
VI. (Furfurol — 0,0104) \times 1,88 = Pentosan i. a.
und
VII. (Furfurol — 0,0104) \times 1,91 = Xylose
VIII. (Furfurol — 0,0104) \times 2,35 = Arabinose
IX. (Furfurol — 0,0104) \times 2,13 = Pentose i. a.

und zwar sind die Formeln VI und IX die für gewöhnlich in Anwendung kommenden.

5. Vergleichung der Phenylhydrazinmethode und der Phloroglucinmethode.

Um die obigen beiden Methoden in ihren praktisch zu erreichenden Resultaten zu vergleichen, haben wir feingemahltes Eichen-

Erhaltene Phloro- glucin-Menge in g	Divisor für die Berechnung auf Furfurol
0,2	1,820
0,22	1,839
0,24	1,856
0,26	1,871
0,28	1,884
0,30	1,895
0,32	1,904
0,34	1,911
0,36	1,916
0,38	1,919
0,40	1,920
0,45	1,927
0,50	1,93
0,60 und mehr	1,93

Es möchte diese einfache Rechnung, statt deren man auch complicirtere noch exactere Formeln einführen könnte, genügend genau sein, und etwaige hierdurch bedingte kleine Differenzen liegen innerhalb der doch nicht zu vermeidenden Fehler.

holz, welches von Counciler zu dem Zweck der Analyse hergerichtet war, nach de Chalmot, Flint, Mann mit Salzsäure destillirt und die Destillate auf beide Weisen gefällt.

An- gewandte Substanz	Zu- gesetzt Phloro- glucin	Er- halten Phloro- glucid bez. Hydra- zon	Ent- sprechend Furfurol	Furfurol	Methode
g	g		g	Proc.	
4,1801	—	0,8996	0,47459	11,35	Phenyl- hydrazin
4,4852	—	0,9640	0,50782	11,32	
4,8666	1,2	1,1312	0,58610	12,04	Phloro- glucin
4,2200	1,2	0,9912	0,51360	12,17	
3,5644	—	0,7498	0,39729	11,15	Phenyl- hydrazin
3,2267	0,7	0,7360	0,38135	11,82	
3,0171	0,7	0,6958	0,36052	11,95	Phloro- glucin

Man sieht, dass, wenn auch in diesen Fällen die Phloroglucinmethode etwa 0,7 Proc. Furfurol mehr gegeben hat als die Phenylhydrazinmethode, die Differenzen sich doch in dem Spielraum von gegen 1 Proc. halten, welchen man bei den zahlreichen kleinen Fehlern, welche die Destillation sowohl als auch die Fällungsoperationen veranlassen können, wohl kaum enger ziehen kann.

6. Schlussfolgerung.

Als Resultat ziehen wir aus der obigen Arbeit den Schluss, dass die Phenylhydrazinmethode und die Phloroglucinmethode in Hinsicht der Genauigkeit der Furfurolfällung gleichwerthig sind.

Da nun die Phloroglucinmethode einfacher und wegen des Wegfalls der Sättigung mit kohlensaurem Natron und der Vacuumtrocknung, sowie wegen Vermeidung des die Haut angreifenden Phenylhydrazins angenehmer ist, so ersetze man die Phenylhydrazinfällungsmethode durch die Phloroglucinfällungsmethode. (Die Destillation der zu untersuchenden Stoffe mit 12proc. Salzsäure bleibt natürlich dieselbe wie früher.)

Diese Schlüsse werden auch durch die folgenden „Bemerkungen“ nicht verändert.

7. Bemerkungen zu einer Abhandlung von Welbel und Zeisel über das Verhalten von Phloroglucin zu Furfurol.

Als wir unsere Untersuchung beinahe vollendet hatten, erschien eine Abhandlung von Welbel und Zeisel¹²⁾ über „die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols in Pentosen und

¹²⁾ Wien. Akad. Ber. 1895, 104, II. S. 335, Sep.-Abdr.; s. d. Z. 1895, S. 678.

Pentosanen“, in welcher über eine grosse Anzahl von Versuchen, das Furfurol in 12proc. Salzsäure mittels Phloroglucin zu fällen, und über die Gewichte und die Natur des so erhaltenen Phloroglucids berichtet wird.

Die Verff. wenden sich gegen Counciler's weiter oben citirte Abhandlung und werfen Counciler vor, dass er das (bis jetzt im Handel allein als bestes zu habende) Phloroglucin. puriss. pro anal. von Merck in Darmstadt ohne weitere Reinigung benutzt habe, und glauben, dass dies fehlerhaft sei, indem jenes Phloroglucin mit Diresorcin verunreinigt sei.

Wir haben nun wie angegeben stets dasselbe obige Phloroglucin von Merck benutzt, und nach dem Erscheinen der Abhandlung von Welbel und Zeisel haben wir das Phloroglucin auf Diresorcin geprüft und in der That die violette Reaction des Diresorcins erhalten, als wir eine kleine Menge des Präparates in 2 bis 3 Tropfen Essigsäureanhydrid zerrührten und 1 bis 2 Tropfen conc. reine Schwefelsäure hinzugaben.

Wir stellten uns darauf nach dem von Welbel und Zeisel warm empfohlenen Verfahren von Skraup¹³⁾ aus dem Merck'schen Präparat ein anderes her, welches die obige violettblaue Reaction nicht mehr zeigte, aber erst durch wiederholtes Umkrystallisiren und Pressen auf den Schmelzpunkt 205 bis 210° gebracht werden konnte, indem es anfänglich bei 175° schmolz (s. näheres über die Skraup'sche Vorschrift u. s. w. in der Dissertation).

Mit dem nach der Skraup'schen Methode gereinigten, aber nicht weiter umkrystallisirten Phloroglucin haben wir nun einige Furfurolfällungen ausgeführt, um zu sehen, ob die Fällung des Furfurols mit diesem gereinigten Präparat andere Resultate gibt, als die Fällung mit dem ursprünglichen gegeben hatte.

Es wurde im Übrigen genau so verfahren wie früher.

1 Angewandt Furfurol g	2 Angewandt Phloroglucin g	3 Erhalten Phloroglucid	4 1 g Furfurol gab Phloroglucid
0,1007	0,2	0,1894 0,1844 0,1922	1,881 1,831 1,909
0,2014	0,4	0,3908 0,3904 0,3900	1,941 1,938 1,936
0,3021	0,3	0,5767 0,5778 0,5830	1,909 1,913 1,930

¹³⁾ Monatshefte f. Chem. 10, S. 724.

Wenn man die Zahlen der Spalte 4 mit denen der Spalte 4 der Tafel auf S. 42 vergleicht, so findet man, dass sie vollständig innerhalb der Zahlen der zuletzt genannten Tafel liegen, und folglich ergibt sich, dass aus 1 g Furfurol (innerhalb der nicht zu vermeidenden Fehler) genau gleich viel Phloroglucid gefällt wird, man mag das ursprüngliche Merck'sche oder aber das nach Skraup gereinigte anwenden.

Hieraus folgt erstens, dass es nicht nöthig ist, statt des besten Phloroglucins des Handels, welches immerhin ziemlich theuer ist, das jedenfalls noch viel kostspieligere nach Skraup gereinigte anzuwenden.

Zweitens aber ergibt sich, dass Counciler wegen Anwendung des käuflichen Phloroglucins keinen Vorwurf verdient.

Welbel und Zeisel geben weiter an, dass sich der Niederschlag während des Trocknens unter Gewichtsvermehrung oxydire, und dass hierdurch Differenzen veranlasst werden können.

Hierüber können wir nichts Näheres mittheilen, bemerken jedoch, dass dies für die Methode, wie wir sie geben, gleichgültig ist, indem wir die Phloroglucidniederschläge stets 3 bis 4 Stunden trocknen und sie gleichmässig behandeln, und dass wir aus diesen empirisch gefundenen Werthen die Divisionsfactoren zur Umrechnung auf Furfurol festgestellt haben.

Übrigens haben wir bei mehrfachen Wägungen der bei 97° trocknenden Niederschläge keine Zunahme, sondern höchstens noch geringe Abnahme bemerkt.

8. Studien über die Frage, ob das bei der Destillation vegetabilischer Substanzen entstehende Furfurol nur aus Pentosanen oder Pentosen oder auch aus anderen Stoffen entsteht.

Wenngleich die Pentosane und Pentosen jedenfalls am hervorragendsten die Eigenschaft besitzen, beim Destilliren mit 12proc. Salzsäure Furfurol zu liefern, so ist durchaus nicht ausgeschlossen, dass auch andere in den zu untersuchenden Substanzen vorkommende Stoffe bei der obigen Operation Furfurol liefern und, wenigstens theilweise, die Quelle des auftretenden Furfurols sein können, und die (freilich bis jetzt in rein vegetabilischen Stoffen nicht gefundene) Glucuronsäure ist ein Beispiel hiervon.

In den meisten Fällen ist, wenn viel Furfurol gewonnen worden ist, sicher die Gegenwart von viel Pentosan die Ursache hiervon, denn in sehr vielen dieser Fälle, so bei verschiedenen Holzarten, der Kleie, dem Stroh, der Jute, den Gummiarten u. s. w., welche viel Furfurol liefern, ist auch der

Gehalt an Pentosan ein beträchtlicher gewesen, so dass Xylose oder Arabinose in Substanz hergestellt worden sind, oder wenigstens mit grosser Deutlichkeit die rothe Färbung und die Spectralerscheinungen der Pentosanreaction beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure zu beobachten gewesen sind.

In anderen Fällen, so besonders mit den durch Oxydation aus Cellulose, Zucker u. s. w. erhaltenen Producten sind von Cross und Bevan¹⁴⁾ erhebliche Mengen Furfurol erhalten, ohne dass es möglich gewesen ist, mit diesen Producten die eben genannten Pentosenreactionen hervorzurufen (s. a. Tromp de Haas und Tollens)¹⁵⁾.

Cross und Bevan halten dies für einen Beweis dafür, dass in diesen Fällen nicht Pentosen, sondern andere Stoffe die „Furfurol bildenden Stoffe“ seien, und schlagen vor, im Allgemeinen nicht von Pentosan und Pentosen, sondern von Furfurosen und Furfurosan zu sprechen¹⁶⁾.

Gegen diesen Vorschlag ist Stone¹⁷⁾ lebhaft aufgetreten, indem er die vorgeschlagenen neuen Ausdrücke für überflüssig hält.

Wir sind der Frage auf die Weise näher getreten, dass wir Stoffe, welche Oxydationsproducte der Hexosen sind, oder als solche betrachtet werden können, hergestellt und experimentell auch ihr Verhalten beim Destilliren mit Salzsäure untersucht haben.

Von solchen (mehr Sauerstoff oder auch weniger Wasserstoff als $C_6H_{12}O_6$ oder die Glycosen enthaltenden) Stoffen kommen das aus Glycosazon herzustellende Glycoson, $C_6H_{10}O_6$, die Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, und ferner auch die schon erwähnte Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ oder ihr Anhydrid, $C_6H_8O_6$ in Betracht.

Ehe wir diese Untersuchung begannen, haben wir jedoch die Angabe von Cross und Bevan, dass Stärke beim Oxydiren einen Stoff gibt, der beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol liefert, geprüft. In der That erhielten wir deutlich Furfurol, als wir 5 g Stärke, 9 g Kaliumbichromat, 2 g conc. Schwefelsäure, 200 cc Wasser erhitzen, dann nach Vermischung mit Wasser das Chromoxyd mit Natriumcarbonat ausfällen, das Filtrat eindunsteten und mit Salzsäure destillirten. Die Phloroglucinsalzsäurereaction auf Pentosen konnten wir nicht hervorrufen. Bei Anwendung zuerst geringerer, dann grösserer Mengen Stärke und

Kaliumpermanganat erhielten wir u. a. folgende Resultate:

100 g Stärke, welche mit 200 cc Wasser aufgeschlämmt waren, wurden mit 2500 cc siedenden Wassers verkleistert, nach dem Abkühlen mit 200 g Kaliumpermanganat versetzt und eine halbe Stunde lang stark in einer Schüttelmaschine bewegt. Als am folgenden Tage das Mangansuperoxyd sich in dünner Flüssigkeit abgeschieden hatte, wurde filtrirt, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, abgedampft. Der erhaltene Syrup zeigte beim Destilliren mit Salzsäure starke Furfurolbildung, und lieferte bei der Phloroglucinsalzsäureprobe eine blauviolette Flüssigkeit und einen Spectralabsorptionsstreifen, welcher aber nicht zwischen den Linien D und E wie der Pentosenstreifen, sondern gerade auf der Linie D lag, und ferner trat die Reaction schneller und bei gelinderer Temperatur auf, als die Pentosenreaction sich zeigt, und die Flüssigkeit wurde sehr schnell trübe und undurchsichtig.

Wir haben versucht, den Stoff, welcher dieser Reaction zu Grunde liegt, abzuscheiden, doch ohne Erfolg (s. d. Versuche in der Dissertation), hierbei haben wir mit ziemlicher Bestimmtheit Milchsäure und Ameisensäure nachgewiesen.

Glycoson haben wir auf die von E. Fischer¹⁸⁾ beschriebene Weise durch Zersetzen von Glycosazon mit conc. Salzsäure, Entfernen der Salzsäure mit Bleicarbonat u. s. w. hergestellt und eine kleine Menge gelblichen Syrups erhalten, welcher mit Phenylhydrazin in der Kälte Osazon und mit Fehling'scher Lösung Reduction gab.

0,555 g dieses Syrups gaben beim Destilliren mit Salzsäure und Fällen des Destillates mit Phenylhydrazin so viel Hydrazon, wie 0,01556 g oder 2,8 Proc. Furfurol entspricht, und 1,0 g des Syrup gab 0,03671 g oder 3,6 Proc. Furfurol.

Das Glycoson gehört also zu den Stoffen, welche Furfurol liefern, wenn auch nicht viel des letzteren entsteht. Übrigens hat E. Fischer schon angegeben, dass Glycoson beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr etwas Furfurol liefert.

Gluconsäure liefert, wenn man sie mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew. destillirt, keine Spur von Röthung mit Anilinacetatpapier, ebenso wenig, wenn man noch Chlorzink zusetzt.

Wenn man Gluconsäure mit Schwefelsäure und etwas Braunstein destillirt, entsteht dagegen Furfurol, wenn auch nicht

¹⁴⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 27, p. 1061.

¹⁵⁾ Ann. Chem. 286, p. 296.

¹⁶⁾ Chem. News v. Dec. 11. 1894.

¹⁷⁾ Chem. News. Anf. 1895.

¹⁸⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 22, S. 88.

viel. Es scheint also oxydirte Gluconsäure Furfurol zu liefern, und dies wird dadurch bestätigt, dass, als wir 2 g gluconsaures Calcium mit 2 g Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann eingedampft hatten und hierauf den Syrup mit Salzsäure destillirten, wir ebenfalls etwas Furfurol erhielten¹⁹⁾.

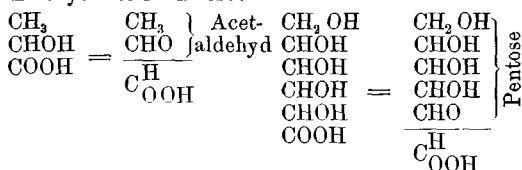
Es folgt aus dem Vorhergehenden, dass die beiden Oxydationsproducte der Glycosen, Gluconsäure²⁰⁾ und Glycosen, zwar Furfurol liefern, aber nur wenig, und dass von wohldefinierten Stoffen, welche als Oxydationsproducte der Glycosen bekannt sind, nur die Glucuronsäure beträchtliche Mengen Furfurol liefert.

Da nun aus Oxycellulosen, wie Cross und Bevan sowie auch Tromp de Haas und Tollens gefunden haben, erhebliche Mengen Furfurol entstehen, und da diese nicht die Phloroglucinsalzsäurereaction der Pentosen und der Glucuronsäure liefern, so scheint erwiesen, dass in den Oxycellulosen nicht die Pentosane und nicht die Glucuronsäure die Ursache der Furfurolbildung sind. Ebenso wenig werden Glycosen und Gluconsäure die Ursache sein, weil diese Körper zu wenig Furfurol liefern.

Wohl aber können die Ursache der Furfurolbildung noch unbekannte Stoffe sein und zwar vielleicht die Körper, welche beim Oxydiren der Stärke entstanden sind, welche sehr leicht zersetzlich sind und eine violettblaue Reaction sowie ein nichtzwischen D und E, sondern auf D liegendes Spectralabsorptionsband liefern.

¹⁹⁾ Dieser Syrup gab mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Reagenz beim Erwärmen Röthung, aber keinen Absorptionsstreifen, es sind folglich keine Pentosen, wohl aber Spuren Salpetersäure gegenwärtig gewesen (s. Ann. Chem. 254, 330).

²⁰⁾ Es ist auffallend, dass die Gluconsäure beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur schwer Furfurol liefert, denn man sollte denken, dass die Gluconsäure nach Art anderer Oxy Säuren, speciell der Milchsäure, unter Abgabe von Ameisensäure zerfallen und den nächst niederen Aldehyd liefern müsse:



Der aus der Gluconsäure entstehende Aldehyd müsste eine Pentose (d-Arabinose) sein, und diese dann unter Furfurolbildung weiter zerfallen.

Die Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch, sowie des specifischen Gewichtes des Milchserums, ein Beitrag zur Milchanalyse.

(Mittheilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen.)

Von

Ed. von Raumer und Ed. Späth.

Die Milchanalyse hat seit Einführung der Formeln zur Berechnung des Gehaltes an Trockensubstanz aus dem specifischen Gewichte der Milch und dem Fettgehalte, und seit der Vereinfachung der Bestimmung des Fettgehaltes durch die Methode von Gerber, welche sowohl die gewichtsanalytische Fettbestimmung als besonders die aräometrische Soxhlet'sche Methode zu verdrängen im Stande war, eine bedeutende Abkürzung erfahren. Es wird seitdem in den meisten Laboratorien nur die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch und des Fettes nach der erwähnten äusserst abgekürzten Methode ausgeführt und auf jede weitere Detail-Analyse verzichtet. Wir haben in unserem Laboratorium, soweit es die Zeit erlaubte, bisher immer die vollständige Analyse der Milch durchgeführt, d. h. ausser specifischem Gewicht der Milch, Trockensubstanz und Fett auch das specifische Gewicht des Milchserums sowie den Milchzuckergehalt ermittelt. Es geschah dies einerseits zur Controle der Genauigkeit der neueren Formeln, andererseits um ein statistisches Material zu sammeln, welches sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung bereits geronnener Milch liefern sollte. Nach unsern bisherigen Erfahrungen glauben wir den Zweck, den wir verfolgten, vollständig erreicht zu haben. Es ist für alle Laboratorien, deren Controle ein grösseres Gebiet umfasst, eine höchst missliche Thatsache, dass Milchproben, welche in der heissen Jahreszeit zur Untersuchung eingesandt werden, sehr oft in geronnenem Zustande eintreffen. In diesen Fällen ist eine zuverlässige Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz und Fett nicht mehr möglich, da alle zu diesem Zwecke gemachten Vorschläge kein einwandfreies Resultat erzielen. Es kann daher eine Beurtheilung der Milch nur auf Grund des specifischen Gewichtes des Milchserums sowie des Milchzuckergehaltes in diesen Fällen erfolgen. Die bisherigen Beobachtungen in dieser Richtung sind jedoch noch nicht zahlreich genug gewesen und waren auch die Methoden und Angaben auf diesem Gebiete noch so divergirend, dass eine Vervollkommenung sowie