

neue Ersatzmittel stellt ein Gemenge von nitrirtem Ricinusöl und Nitrocellulose dar, welches sich wegen seiner elastischen Eigenschaften zu Röhren, Fäden, wasserdichten Stoffen, Ballons, Verbandstoffen etc. verwenden lässt. Nach Angabe des Verfassers soll das Product ganz ungefährlich sein und nicht explodiren, da es nur schwach nitrirte Nitrocellulose enthält.

#### IV. Specielle analytische Methoden.

##### 1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

**L. Grünhut.**

**Die Pentosen und Pentosane** sind zwar seit längerer Zeit der Gegenstand zahlreicher Studien; hervorragende Bedeutung für die analytische Praxis haben dieselben jedoch erst verhältnissmässig spät erlangt. Heute freilich scheint sich an diese Untersuchungen nicht nur eine gänzlich veränderte Auffassung des chemischen Begriffes »Cellulose« anzugliedern, sondern es erscheint auch eine Aenderung des üblichen Schemas der Futtermittelanalyse, sowie der Methoden zur Rohfaserbestimmung, erstrebenswerth. Ehe ich über die in diesem Sinne Klärung schaffenden Arbeiten an dieser Stelle berichte, scheint es mir zweckmässig im Folgenden ein zusammenfassendes Bild vom derzeitigen Stande der analytischen Chemie der Pentosen zu geben. Ich greife hierbei theilweise auf ältere Arbeiten zurück, um das Bild zu vervollständigen.

Die Pentose, welche man am längsten kennt, ist die Arabinose, die bereits von C. Scheibler entdeckt wurde, von der aber erst H. Kiliiani<sup>1)</sup> zeigte, dass ihr nicht, wie Scheibler annahm, die Formel  $C_5H_{12}O_6$  zukommt, sondern dass sie  $C_5H_{10}O_5$  zu schreiben ist. 1 kg Kirschgummi lieferte Kiliiani 200 g Arabinose.

Fr. Koch<sup>2)</sup> stellte alsdann zuerst die zweite Zuckerart dar, die wir heute zu den Pentosen rechnen, den Holzzucker oder die Xylose. Er erhielt sie durch Behandeln des Holzgummis mit Schwefelsäure, gab ihr jedoch noch die Formel  $C_6H_{12}O_6$ . Das specifische Drehungsvermögen fand er  $[\alpha]_D = 20,20^\circ$ . Sie lieferte ihm ein Osazon, das in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte und bei  $160^\circ C.$  schmolz.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 339 u. 1233.

2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. **25**, 619.

Als bald fanden W. E. Stone und B. Tollens<sup>1)</sup>, dass die Arabinose auch insofern im Gegensatz zu den Zuckerarten der Formel  $C_6H_{12}O_6$  steht, als sie beim Kochen mit Säuren ( $HCl$  und  $H_2SO_4$ ) keine Lävulinsäure liefert. Dagegen entsteht Furfurol, das in Substanz isolirt werden konnte. Die Verfasser erhielten dann auch Furfurol aus denjenigen Materialien, aus welchen sich durch Säure-Inversion Arabinose herstellen lässt, also aus Rübenmark, Gummi arabicum, Kirschgummi und Traganth. Es wurden je 5 g dieser Materialien mit 5 g concentrirter Schwefelsäure und 15 cc Wasser der Destillation unterworfen. Aus den zuerst übergehenden Antheilen der wiederholt fractionirten Destillate wurde das Furfurol mit Ammoniak als Furfuramid ausgefällt und als solches gewogen<sup>2)</sup>. Weizenkleie und Birtreber lieferten bei dieser Behandlungsweise gleichfalls Furfuramid; durch Hydrolyse des letzteren Materials konnte nicht nur Arabinose, sondern daneben noch Holzzucker (Xylose) abgeschieden werden. Auch ihm kommt gleich der Arabinose die Eigenschaft zu, Furfurol zu geben. Die Furfurolreaction ist hiernach keine Specialreaction der Arabinose, sondern kommt auch anderen Substanzen zu. Die Verfasser vermutheten bereits damals, dass diese alle isomer sind, und schlugen für die Gruppe der Zuckerarten von der Formel  $C_5H_{10}O_5$  den Namen Pentaglykosen vor, welcher als bald von E. Fischer<sup>3)</sup> durch die kürzere Bezeichnung Pentosen ersetzt wurde.

Für die Muttersubstanzen, aus denen die Pentosen durch Hydrolyse entstehen, wird von Stone der Name »Pentosane« vorgeschlagen<sup>4)</sup>, ein Name, der von B. Tollens<sup>5)</sup> und seinen Schülern ausdrücklich angenommen wurde. Die richtige Formel der Pentosane ist nach letzterem wahrscheinlich  $C_5H_8O_4$ ; es entsprechen also 150 Gewichtstheilen Pentosen 132 Theile der ursprünglichen Pentosane.

Auch Methyl-Pentosen  $C_6H_{12}O_5 = C_5H_9(CH_3)O_5$  sind bekannt. Hierher gehört die seit längerer Zeit schon bekannte, im Pflanzenreich mehrfach, insbesondere im Quercitrin der nordamerikanischen Färber-  
eiche (*Quercus citrina*) vorkommende Rhamnose, sowie die aus dem

1) Liebig's Annalen der Chemie **249**, 227.

2) Rohrzucker, Milchzucker, Sorbinose geben im Gegensatz zur Arabinose nach diesem Verfahren keine wägbaren Mengen Furfuramid.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 934.

4) Vergl. auch Chem. News **71**, 40.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3584.

Seetang (Fucus) dargestellte Fucose. Darstellung und Eigenschaften der letzteren wurden von A. Günther und B. Tollens<sup>1)</sup> beschrieben. Die Methylpentosen liefern beim Destilliren mit Säure Methylfurfuröl.

H. J. Wheeler und B. Tollens<sup>2)</sup> untersuchten das Holzgummi und die daraus dargestellte Xylose näher. Letztere gibt nicht nur die Furfuramid-Reaction, sondern ihr kommt, wie eine kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung beweist, gleich der Arabinose thatsächlich die Formel  $C_5H_{10}O_5$  zu. Holzgummi, und mithin auch Xylose, lässt sich nicht nur aus Buchenholz, sondern auch aus Tannenholz und Jute gewinnen. An Stelle des mühsamen Nachweises mit Hilfe der Furfuramidbildung beschreiben die Verfasser noch ein einfacheres Verfahren zum qualitativen Nachweis der Pentaglykosen und der sie liefernden Substanzen. Kocht man dieselben mit einer kalt gesättigten Auflösung von Phloroglucin in einem Gemisch gleicher Volumina (salpetersäurefreier) Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 und Wasser, so tritt Rothfärbung ein. Lignin unterscheidet sich dadurch von den Pentaglykosen, dass es das Phloroglucinreagens bereits in der Kälte und im ungelösten Zustande röthet.

Die kirschrothe Flüssigkeit, welche man durch Erwärmen von Xylose oder Arabinose mit dem Phloroglucin-Reagens erhält, zeigt nach E. W. Allen und B. Tollens<sup>3)</sup>, wenn man sie vor den Spectralapparat bringt, einen sehr deutlichen dunklen Streifen neben dem Gelb im anfangenden Grün<sup>4)</sup>, und zwar ziemlich genau in der Mitte zwischen D und E. Das Auftreten dieses Streifens ist sehr charakteristisch und ermöglicht die Erkennung der Pentosen, auch wenn die Kirschrothfärbung durch auftretende Gelb- oder Braunfärbung verdeckt wird. Im Gegensatz zu dieser Pentose-Reaction in der Wärme und in Lösung steht nun die kalte Lignin-Reaction, denn bei ihr ist keine Spur eines dunklen Streifens zu sehen.

Auch mit einer salzsauren Lösung von Orcin geben die Pentosen Farbenreactionen<sup>5)</sup>. Man löst am besten 0,5 g Orcin in circa 50 cc

1) Liebig's Annalen der Chemie **271**, 86.

2) Liebig's Annalen der Chemie **254**, 304.

3) Liebig's Annalen der Chemie **260**, 304.

4) Furfurölwasser, Glykocholsäure und Schwefelsäure (Pettenkofer's Gallensäurereaction. Vergl. F. Mylius, Zeitschrift f. physiol. Chemie **11**, 492; L. von Udránszky, ebenda **12**, 372) geben etwas weiter nach Violett zu liegende Streifen.

5) Vergl. auch F. Reinitzer, Zeitschrift f. physiol. Chemie **14**, 453.

eines Gemenges von gleichen Theilen rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,18 und Wasser, und wendet dieses Orcinreagens genau so an wie das Phloroglucinreagens. Holzstoff, Holzschliffpapier, ein Holzspan u. s. w. färben sich beim Betupfen mit dem kalten Orcinreagens blauviolett (Lignin-Reaction). Erwärmt man etwas Xylose oder Arabinose mit dem Orcinreagens, so färbt sich die Flüssigkeit röthlich, und bald tritt eine violettblaue Trübung ein, welche sich beim Erkalten zu blaugrünen Flocken zusammenballt. Filtrirt man letztere ab und löst sie in Alkohol, so erhält man eine schön grünblaue Lösung. Diese blaugrüne, oder wohl auch, beim Vorhandensein anderer Stoffe, gelbgrüne Lösung, zeigt einen charakteristischen dunklen Spectralstreifen, welcher noch schärfer ist als der durch das Phloroglucin-Reagens hervorgebrachte. Der Streifen liegt zwischen C und D, und zwar nahe an D und zum Theil auf D; seine Lage ist weiter gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben als diejenige des Phloroglucinstreifens.

Pentosane wurden nun in zahlreichen Pflanzenstoffen auf Grund dieser Methoden nachgewiesen. Ich führe nur einige Arbeiten als Beispiele an, hebe jedoch zunächst hervor, dass die Bildung von Furfurol bei der Destillation von Kleie mit Schwefelsäure bereits längst zuvor von Döbereiner<sup>1)</sup>, Stenhouse<sup>2)</sup> und Fownes<sup>3)</sup> beobachtet worden war.

Da bei der Destillation der Pflanzenstoffe mit Schwefelsäure leicht frühzeitig Verkohlung eintritt, gingen E. W. Allen und B. Tollens<sup>4)</sup> zur Benutzung von Salzsäure über. Sie verwendeten für 2 bis 5 g Substanz 10 cc concentrirte Salzsäure, 50 g Chlorcalcium und 50 cc Wasser und destillirten aus dem Oelbade bei 140 bis 160°. Die jetzt gebräuchliche Salzsäureconcentration wird weiter unten mitgetheilt werden.

E. W. Allen und B. Tollens<sup>5)</sup> fanden Holzgummi im Kirschbaumholz, in der Loofah<sup>6)</sup> und im Weizenstroh. Letzteres gab 16 % Rohgummi.

1) Berzelius, Jahresbericht **21**, 328.

2) Liebig's Annalen der Chemie **35**, 301.

3) Liebig und Kopp's Jahresbericht 1847—48, S. 731.

4) Liebig's Annalen der Chemie **260**, 291.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 137; auch Liebig's Annalen der Chemie **260**, 289.

6) Vergl. auch C. Schulze und B. Tollens, landwirthschaftliche Versuchsstationen **40**, 381.

R. Gans und B. Tollens<sup>1)</sup> untersuchten Quitten- und Salepschleim. Nur ersterer lieferte Furfuramid, doch liess sich aus ihm weder Arabinose noch Xylose isoliren; erst später gelang es C. Schulze und B. Tollens<sup>2)</sup> den aus Quittenschleim entstehenden Zucker als Xylose zu identificiren.

R. W. Bauer<sup>3)</sup> erhielt durch Hydrolyse von Quittenschleim Dextrose.

E. Steiger und E. Schulze<sup>4)</sup> wiesen nach, dass aus Roggenkleie und Weizenkleie sich Arabinose erhalten lässt. Aus den Mutterlaugen von der Arabinose liessen sich in allen Fällen Zuckerarten gewinnen, deren specifisches Drehungsvermögen niedriger war als dasjenige der Arabinose. Doch erhielten sie kein Präparat dessen Drehungsvermögen demjenigen der reinen Xylose ( $[\alpha]_D = +18^{\circ}$  bis  $+19^{\circ}$ ) nahe lag. Die Untersuchungen der Verfasser ergaben, dass die Muttersubstanz der Pentosen aus Kleie ein Bestandtheil der Zellmembranen ist.

Bei der Untersuchung der Birtreber fanden C. Schulze und B. Tollens<sup>5)</sup>, dass es gelingt die verholzten Zellen durch auf einander folgende Behandlung mit Schwefelsäure, Natronlauge und Kupferoxyd-Ammoniak in Lösung zu bringen. Alle hierbei erhaltenen Producte ergaben vorwiegend Xylose, enthielten also Xylan. Eine Trennung des Xylans von der Cellulose gelang dagegen nicht, und die Verfasser ziehen hieraus den Schluss, dass Cellulose und die Pentosane nicht als einfaches Gemenge, sondern in Verbindung mit einander, und zwar neben dem eigentlichen Lignin, in der verholzten Faser sich finden, oder aber, dass eine »Cellulose« gemengter Natur, welche sowohl Dextrosegruppen als auch Xylosegruppen enthält, darin vorhanden ist.<sup>6)</sup>

Schon G. Lange<sup>7)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Xylan kein directer Bestandtheil der Holzfaser sein kann. Man stellt es durch Extraction des Holzes mit kalter 5 procentiger Natronlauge dar. Wäre es ein primärer Bestandtheil des Holzes, so müsste man es

1) Liebig's Annalen der Chemie **249**, 245.

2) Liebig's Annalen der Chemie **271**, 60; auch landwirthschaftliche Versuchsstationen **40**, 382.

3) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **39**, 471.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 3110.

5) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **40**, 367; auch Liebig's Annalen der Chemie **271**, 55.

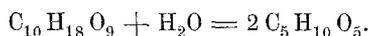
6) Vergl. E. Schulze, Zeitschrift f. physiol. Chemie **16**, 436.

7) Zeitschrift f. physiol. Chemie **14**, 17.

auch mit Wasser ausziehen können, da es darin nicht unlöslich ist. E. Winterstein<sup>1)</sup> zeigte, dass die Muttersubstanzen des Xylans (im Buchenholz und in den Schalen der Lupinensamen) in der Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien<sup>2)</sup> theilweise der gewöhnlichen Cellulose gleichen. Da sie ferner mit letzterer die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und in einem Gemisch von Chlorzink und Salzsäure theilen, so ist man wohl berechtigt, den betreffenden Bestandtheil für eine Modification der Cellulose zu erklären.

W. E. Stone und W. H. Test<sup>3)</sup> stellten Versuche über die günstigsten Inversionsbedingungen des Xylans an. Auch ihnen bewährte sich am meisten das allgemein angewandte Verfahren, nämlich eine 8 bis 10stündige Erhitzung mit 8 Theilen 2procentiger Schwefelsäure.

Bei der Hydrolyse mancher Gummiarten entstehen neben der Arabinose noch Zwischenproducte von höherem Moleculargewicht. C. O'Sullivan<sup>4)</sup> erhielt zum Beispiel aus Gedda-Gummi das Arabinon  $C_{10}H_{18}O_9$ . Das specifische Drehungsvermögen desselben ist  $[\alpha]_D = +202^\circ$ ; 100 Theile Arabinon scheiden so viel Kupferoxydul aus Fehling's Lösung ab wie 58 Theile Dextrose. Durch Hydrolyse zerfällt ein Molecul Arabinon in 2 Molecüle Arabinose:



Neben den Pentosanen finden sich in den Pflanzen in sehr geringen Mengen auch direct fertig gebildete Pentosen. G. de Chalmot<sup>5)</sup> fand sie in den kalten wässrigen Auszügen der grünen Blätter, sowie der ungefärbten Rinde junger Zweige, einer grossen Anzahl von Pflanzen. Diese Auszüge enthielten sämtlich Kohlehydrate, welche die Eigenschaft hatten durch Membranen zu diffundiren und bei der Destillation mit Säure Furfurol zu liefern. Die Diffusion beweist, dass fertige Zucker, nicht etwa hochmoleculare Polysaccharide, vorlagen. Die Furfurolmenge wurde nach einem colorimetrischen Verfahren mit Anilin und Essigsäure bestimmt; sie war stets so gross, dass sie unmöglich von Hexosen herühren konnte, die ja gleichfalls Furfurol, aber nur in Spuren, liefern.<sup>6)</sup>

1) Zeitschrift f. physiol. Chemie **17**, 381.

2) Insbesondere gegen kochende verdünnte Schwefelsäure und gegen F. Schulze's Reagens (kalte Salpetersäure und Kaliumchlorat).

3) American chemical Journal **15**, 195.

4) Journal of the chemical Society **57**, 59.

5) American chemical Journal **15**, 21.

6) Nach de Chalmot's Versuchen liefert 1 g Invertzucker höchstens 0,002 g Furfurol.

A. Hébert<sup>1)</sup> fand im Stroh Holzgummi auf und stellte daraus Xylose mit all' ihren charakteristischen Eigenschaften dar. Er weist auf die Nothwendigkeit hin, die Analyse der Pflanzenstoffe auf die Bestimmung derartiger Bestandtheile auszudehnen.

Zur Darstellung der Xylose gingen C. Schulze und B. Tollens<sup>2)</sup> vom Weizenstroh aus, aus welchem sie in einer Ausbeute von 5 % erhalten werden kann. Das spezifische Drehungsvermögen bei 20° C. fanden die Verfasser für Lösungen bis zu 34,3 % Xylose

$$[\alpha]_D = 18,095 + 0,06986 p,$$

für Lösungen mit mehr als 34,3 %

$$[\alpha]_D = 23,089 - 0,1827 p + 0,00312 p^2.$$

In beiden Formeln bedeutet p den Gehalt der Lösung in Gewichtsprocenten. Zwischen 15 und 20° C. findet keine wesentliche Beeinflussung des spezifischen Drehungsvermögens der Xylose durch die Temperatur statt. Oberhalb 20° C. treten Veränderungen ein, die für genaue Untersuchungen berücksichtigt werden müssen.

Dass Xylose Multirotation besitzt, wurde sowohl von E. Parcus und B. Tollens<sup>3)</sup> als auch von W. E. Stone und W. H. Test<sup>4)</sup> festgestellt. Erstere fanden die Anfangsdrehung  $[\alpha]_D = 77,8$  bis  $78,6^\circ$ , letztere  $= 71,65^\circ$ .

R. W. Bauer<sup>5)</sup> fand für das spezifische Drehungsvermögen der Arabinose in 10 procentiger Lösung bei  $+5^\circ$  C. unmittelbar nach Herstellung der Lösung  $[\alpha]_D = 116,8^\circ$ , nach 36 Stunden  $[\alpha]_D = 104,4^\circ$ . Die Arabinose besitzt also Multirotation. 100 cc Fehling'scher Lösung werden durch 0,4303 g, 100 cc Sachsse'scher Kaliumquecksilberjodidlösung durch 0,4375 g Arabinose reducirt.

Auch E. Parcus und B. Tollens<sup>6)</sup> beobachteten die Multirotation der Arabinose. Als Anfangsdrehung fanden sie  $[\alpha]_D = 156,6^\circ$ ; die constante Drehung war nach 2 bis 3 Stunden erreicht, sie betrug  $[\alpha]_D = 104,6^\circ$ .

1) Comptes rendus **110**, 969.

2) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **40**, 384; auch Liebig's Annalen der Chemie **271**, 40.

3) Liebig's Annalen der Chemie **257**, 160.

4) American chemical Journal **15**, 195.

5) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **36**, 304.

6) Liebig's Annalen der Chemie **257**, 174.

Nach W. E. Stone und B. Tollens<sup>1)</sup> gährt Arabinose mit rein gezüchteter Bierhefe nicht; nach des Ersteren<sup>2)</sup> Versuchen ist auch Xylose unvergärbbar.

W. E. Stone<sup>3)</sup> bestimmte die Furfurolmengen, die sich aus einer Anzahl Pflanzenstoffe beim Destilliren derselben mit Salzsäure erhalten lassen. Auch er benutzte hierzu noch die Fällung als Hydrofurfuramid. Weiter stellte er auch Versuche über die Einwirkung von Arabinose und Xylose auf Fehling's Lösung an. Aus ihnen ergibt sich, dass diese Pentosen ein deutlich stärkeres Reduktionsvermögen besitzen als alle Hexosen. Versetzt man 70 cc kochende Fehling'sche Lösung mit 25 cc Pentose-Lösung und lässt noch 4 Minuten über der Flamme stehen, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

Angewandte Menge Pentose <i>g</i>	Erhaltenes Kupfer bei	
	Arabinose <i>g</i>	Xylose <i>g</i>
0,2500	0,4862	0,4664
0,1875	0,3619	0,3451
0,1250	0,2448	0,2375
0,0625	0,1254	0,1224

Bei den ersten quantitativen Bestimmungen wurde das gebildete Furfurol als Furfuramid zur Wägung gebracht. Dieses Verfahren hat sich nicht als ausreichend erwiesen; man hat an seine Stelle eine Reihe anderer zu setzen versucht. Allen Methoden zur quantitativen Bestimmung ist die Destillation des zu untersuchenden Materials mit Salzsäure<sup>4)</sup> gemeinsam; sie unterscheiden sich aber in der Ausführungsweise der Destillation und vor allem durch die Art der Ermittlung des gebildeten Furfurols.

A. Günther und B. Tollens<sup>5)</sup> titriren in dem mit Natriumcarbonat neutralisirten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Destillat

1) Liebig's Annalen der Chemie **249**, 257.

2) W. E. Stone, American chemical Journal **13**, 74.

3) American chemical Journal **13**, 73; auch Chemical News **63**, 207 u. 216.

4) Vergl. S. 555.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3577; vergl. auch diese Zeitschrift **30**, 520.

das gebildete Furfurol mit einer wässrigen Lösung, die in 100 *cc* 5 *g* frisch destillirtes, reines Phenylhydrazin und 3 *g* Eisessig enthält. Die Lösung wird auf eine 0,04 bis 0,06 procentige wässrige Lösung reinen Furfurols gestellt. Zur Erkennung des Endpunktes dient eine Tüpfelprobe auf Filtrirpapier, das mit einem Tropfen Anilinacetat befeuchtet ist; so lange noch Furfurol zugegen ist, wird das Papier geröthet.

Zur quantitativen Bestimmung benutzte auch W. E. Stone<sup>1)</sup> ein Titirverfahren. Das im Destillat befindliche Furfurol wird mit einer Lösung von 1 *g* salzsaurem Phenylhydrazin und 3 *g* essigsauerm Natron in 500 *cc* Wasser titirt, die zuvor auf eine Auflösung von 1 *g* chemisch reinem Furfuramid und etwas Essigsäure in 1 *l* Wasser eingestellt ist. Zur Erkennung des Endpunktes kocht man ein kleines Pröbchen der Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung; beim geringsten Phenylhydrazin-Ueberschuss tritt Reduction ein.

G. de Chalmot und B. Tollens<sup>2)</sup> bestimmten das Furfurol gewichtsanalytisch, indem sie das mit Natriumcarbonat neutralisirte und danach mit Essigsäure wieder schwach angesäuerte Destillat mit Phenylhydrazinacetat fällten. Das gebildete Furfurolhydrazon



sammelten sie auf einem Asbestfilter und trockneten es bei 50 bis 60° im Vacuum.

Das volumetrische Verfahren ergab bei einer Nachprüfung desselben durch E. R. Flint und B. Tollens<sup>3)</sup> so wesentliche Nachteile, dass es verlassen werden muss. Nicht nur, dass der Kochsalzgehalt der Lösung den Wirkungswerth der Phenylhydrazinlösung sehr stark beeinflusst, vor allem üben auch andere, neben Furfurol auftretende, flüchtige Zersetzungsproducte der Kohlenhydrate einen merklichen Einfluss aus, indem sie Phenylhydrazin verbrauchen, obwohl sie damit kein unlösliches Hydrazon abscheiden. Solche Substanzen sind zum Beispiel Aceton und Lävulinsäure.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung, bei welcher das ausgefällte Hydrazon gewogen wird, fällt diese zweite Fehlerquelle weg. Dem wechselnden Einfluss des Kochsalzgehaltes begegnen Flint und Tollens

1) Journal of analytical and applied chemistry **5**, 421; auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3019.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3579.

3) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **42**, 381; vergl. auch E. R. Flint, Journal of analytical and applied chemistry **7**, 190.

ndem sie eine Vorschrift geben, bei deren Befolgung stets dieselbe Kochsalzmenge gegenwärtig ist. Zur Filtration des Niederschlages benutzen sie statt der Asbeströhren solche, die mit Glaswolle gefüllt sind, und beschreiben schliesslich den Vacuumtrockenapparat näher, der zum Trocknen dieser Röhren dient. 1 Theil Hydrazon entspricht nach den Verfassern 0,538 Theilen Furfurol<sup>1)</sup>.

W. H. Krug<sup>2)</sup> machte darauf aufmerksam, dass der Hydrazonniederschlag über Nacht stehen bleiben muss, damit die Fällung vollständig sei. Auch ergeben sich nach seinen Erfahrungen Vortheile bei der Arbeit, wenn man das ausgewaschene Hydrazon in Alkohol löst, diese Lösung vorsichtig verdunstet und den Rückstand bei 60° im Luftstrom trocknet.

Einen anderen Weg zur Bestimmung des im Destillate enthaltenen Furfurols schlug E. Hotter<sup>3)</sup> ein. Anknüpfend an A. von Baeyer's<sup>4)</sup> Mittheilung, dass Furfurol mit Resorcin oder Pyrogallol in Salzsäure unlösliche grüne Farbstoffe gibt, schlägt er vor, die Reaction mit Pyrogallol zu benutzen. Die salzsaure, furfurolhaltige Lösung wird mit weiteren Mengen starker Salzsäure und mit Pyrogallol im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird auf ein tarirtes Filter gebracht, bei 103° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Niederschlages, dessen Zusammensetzung übrigens noch zweifelhaft ist, ist mit 0,5066 zu multipliciren, um das Gewicht des vorhandenen Furfurols zu geben.

Die Angaben Hotter's wurden von C. Counciler<sup>5)</sup> bestätigt. Zugleich gab Letzterer an, dass das Pyrogallol vortheilhaft durch das mit ihm isomere Phloroglucin ersetzt werden könne, indem die Condensation mit diesem bereits bei gewöhnlicher Temperatur und unter Atmosphärendruck erfolgt. Das Condensationsproduct wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Die Relation zwischen dem Gewicht des Niederschlages und dem Furfurol, aus dem er entstand,

---

1) Dieser Werth ist empirisch ermittelt; der theoretische Factor ist 0,516. B. Tollens und F. Mann, *Zeitschrift f. angew. Chemie* 1896, S. 34, empfahlen später diesen theoretischen Factor 0,516 und addirten zu der mit dessen Hülfe berechneten Furfurolmenge den Correcturwerth 0,0104 g.

2) *Journal of analytical and applied chemistry* 7, 68.

3) *Chemiker-Zeitung* 17, 1743 und 18, 1098.

4) *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* 5, 26 und 280, 10, 356.

5) *Chemiker-Zeitung* 18, 966.

ist nicht constant, sondern schwankt je nach der absoluten Menge des letzteren.<sup>1)</sup>

Gleichzeitig mit Counciler studirten B. Welbel und S. Zeisel<sup>2)</sup> das Verhalten des Furfurols zum Phloroglucin. Unter allen Phenolen condensirt sich das letztere am leichtesten mit dem Furfurol. Bringt man wässrige Furfurol- und Phloroglucinlösungen, welche 12 % Chlorwasserstoff enthalten<sup>3)</sup>, zusammen, so bemerkt man sofort bei Anwendung verdünnterer Lösungen eine intensive, rein gelbe, bei Anwendung concentrirterer Lösungen eine rothgelbe Färbung. Nach wenigen Secunden, ja selbst in noch kürzerer Zeit, beginnt die Flüssigkeit sich grünlich zu färben, nimmt dann einen näher an smaragd- als olivengrün liegenden Farbenton an, trübt sich hierauf und scheidet einen grünen Niederschlag ab, der bei längerem Verweilen in der Reactionsflüssigkeit fast rein schwarz wird.

In der Färbung und im Aussehen der Fällungen ist ein Unterschied wahrnehmbar, je nachdem man einen mässigen oder grossen Ueberschuss von Phloroglucin anwendet. In letzterem Fall sind sie schliesslich violett-schwarz und pulverig; im ersteren, sowie auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Furfurol, grünschwarz und grossflockig. Stets werden sie bei anhaltendem Waschen mit kaltem Wasser braun bis braunschwarz, bei nachfolgendem Trocknen rein braun.

Ausser bei Vermeidung eines excessiven Phloroglucin-Ueberschusses ist das Condensationsproduct in Wasser so gut wie unlöslich. 5 cc einer 0,0005 procentigen Furfurollösung geben nach längerem Stehen noch eine dunkle Fällung. Zur vollständigen Ausfällung bedarf es immer einer zwölfstündigen Einwirkungsdauer.

Die Condensation erfolgt nicht nach den bisher für andere Aldehyde und Phenole bekannt gewordenen Regeln<sup>4)</sup>. Lässt man 3 Moleculargewichte Furfurol auf 2 Moleculargewichte Phloroglucin einwirken, so fällen die beiden Substanzen einander gerade vollständig aus. Bei Variation des Gewichtsverhältnisses nach der einen oder nach der anderen Seite kann jedoch bis zu einer gewissen, nicht scharf hervortretenden

1) Vergl. S. 556.

2) Monatshefte f. Chemie **16**, 283.

3) Dies ist der Salzsäuregehalt der Destillate, welche bei der Pentose-Bestimmung erhalten werden.

4) Vergl. A. von Baeyer, a. a. O. und L. Claisen, Liebig's Annalen der Chemie **237**, 272.

Grenze sowohl mehr Phloroglucin als auch mehr Furfurol in die Reaction eintreten, als dem angegebenen Molecularverhältniss entspricht. Wendet man bei Gegenwart von 12 % Salzsäure auf je 1 Gewichtstheil Furfurol 1,25 bis 3 Gewichtstheile (wasserfreies) Phloroglucin an, so gelingt es, Niederschläge von hinreichend constanter Zusammensetzung für quantitative Bestimmungen zu erhalten. Die bei Gegenwart von Salzsäure entstehenden Condensationsproducte sind chlorhaltig. Sie geben schon in der Kälte einen Theil ihres Chlors als Chlorwasserstoff an Wasser ab, während der Rest in der Verbindung verbleibt.

Für die quantitative Furfurolbestimmung auf Grundlage dieser Condensation ist zu bemerken, dass der Niederschlag beim Trocknen bei 100° durch den Luftsauerstoff oxydirt wird und eine wechselnde, bis zu 3,25 % erreichende Gewichtszunahme erfährt. Ferner ist zu beachten, dass das käufliche, nach dem Verfahren von L. Barth<sup>1)</sup> durch Natronschmelze aus Resorcin dargestellte Phloroglucin nach den Verfassern fast immer Diresorcin ( $(\text{H O})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 - \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{O H})_2$ ) in beträchtlicher Menge enthält, welches gleichfalls mit Furfurol einen schwarzen Niederschlag gibt. Zur Erkennung des Diresorcins in Phloroglucin dient am besten die von J. Herzig und S. Zeisel<sup>2)</sup> angegebene Violettfärbung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Gegebenen Falls muss man das diresorcinhaltige Handelsproduct nach dem Verfahren von Z. d. Skraup<sup>3)</sup> reinigen.

Nach C. Counciler<sup>4)</sup> ist der Diresorcin-Gehalt des Phloroglucin. puriss. pr. anal. Merck zuweilen allerdings sehr gering und ohne Bedeutung für die Pentosan-Bestimmung. Zu anderen Malen erreichte er jedoch bis circa 15 % und gibt dann schon deshalb zu Bedenken Anlass, weil Diresorcin in 12 procentiger Salzsäure sehr schwer löslich ist (1 g braucht circa 2,75 l). Der Verfasser empfiehlt deshalb die Anwendung des gleichfalls von Merck geführten, allerdings viel theuereren absolut diresorcinfreien Präparates.

C. Krauch<sup>5)</sup> theilt dem gegenüber mit, dass Vorkehrungen getroffen seien, in Zukunft die Marke Phloroglucin. puriss. pro anal. regelmässig mit einem nur geringen Diresorcin-Gehalt zu liefern.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 954; **18**, 1323; **26**, Ref. 233.

2) Monatshefte f. Chemie **10**, 421.

3) Monatshefte f. Chemie **10**, 721.

4) Chemiker-Zeitung **21**, 2.

5) Chemiker-Zeitung **21**, 29.

A. Stift <sup>1)</sup> stellte vergleichende Analysen mit diresorcinfreiem Phloroglucin an und mit einem Präparat, das mehr als 30 % Diresorcine enthielt. Die Resultate beider Versuchsreihen differirten nur innerhalb der zulässigen Analysenfehler. Auch eine Ausdehnung der Trockendauer des Phloroglucid-Niederschlags von 5 auf 24 Stunden beeinflusst das Ergebniss nur unwesentlich. Weit erheblicher sind dagegen die Fehler, wenn man die Destillation mit Salzsäure nicht genau nach der unten noch folgenden Vorschrift ausführt, insbesondere wenn man mehr als 30 cc abdestillirt, ohne neue Säure nachfliessen zu lassen.

Zur Prüfung des Phloroglucins auf Diresorcine erhitzt man nach mündlichen Mittheilungen S. Zeisel's an Stift eine geringe Menge desselben im Reagensglase mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid vorsichtig zum Sieden, lässt wieder erkalten und versetzt mit concentrirter reiner Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen Diresorcine tritt an der Berührungsfäche beider Flüssigkeiten sofort ein violetter Ring auf, und wenn man dann gut durchschüttelt und erwärmt, so färbt sich die ganze Flüssigkeit mehr oder weniger intensiv violett. Zur Reinigung des käuflichen Phloroglucins schüttelt man dasselbe in der Kälte mit Aether <sup>2)</sup>, lässt absitzen und decantirt die Aetherlösung. Dieses decantirende Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Aethers, in ein Reagensglas gebracht und darin verdunstet, die Diresorcineaction nicht mehr zeigen. Der Rückstand ist nun diresorcinefrei. Durch gleiche Behandlung des Verdunstungsrückstandes der vereinigten Aetherlösungen lässt sich noch mehr reines Präparat gewinnen.

Etwa gleichzeitig mit diesen Untersuchungen bearbeitete B. Tollens nochmals in Gemeinschaft mit F. Mann <sup>3)</sup> die gewichtsanalytische Phenylhydrazinmethode und mit M. Krüger <sup>4)</sup> die Phloroglucinmethode. Beide Verfahren liefern hinreichend übereinstimmende Resultate; das zweite derselben lässt sich wesentlich einfacher ausführen als das erste und ist deshalb allgemein üblich geworden. Ich gebe daher die genaue Beschreibung der Arbeitsweise nach Krüger und Tollens und bemerke nur, dass die Vorschrift für die Destillation bereits von Flint und Tollens herrührt.

---

1) Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft 27, 20.

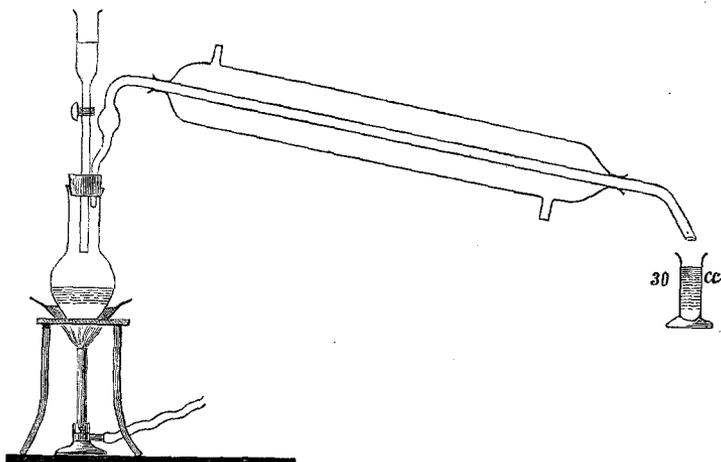
2) Auf je 20 g Phloroglucin 20 cc Aether.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 33.

4) Ebenda 1896, S. 40.

In einen Kolben von 250—350 cc Inhalt bringt man meist 5 g Substanz und nur bei an Pentosen sehr reichen Substanzen, wie Holzgummi oder Kirschgummi, weniger. Man übergießt mit 100 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,06<sup>1)</sup> und erhitzt auf einem Dreifuß in einem emaillirten eisernen Schälchen in einem Bade aus Rose's Metall. Der Kolben trägt einen Gummistöpsel, durch welchen eine Hahnpipette bis etwas unter den Hals des Kolbens und das Destillationsrohr bis eben unter den Stöpsel reichen (vergleiche Figur 20). Das Destillationsrohr ist nicht zu eng und unterhalb der Biegung zu einer Kugel erweitert. Die Dämpfe werden in einen Kühler geleitet.

Fig. 20.



Man erhitzt das Metallbad so, dass in 10 bis 15 Minuten 30 cc überdestilliren, was der Fall ist, wenn es etwa 160° warm ist. Das Destillat wird in kleinen Cylindern mit Marke bei 30 cc aufgefangen. Sobald 30 cc überdestillirt sind, giesst man den Cylinderinhalt in ein Becherglas mit Marke bei 400 cc, giesst 30 cc frische Salzsäure durch die Hahnpipette in den Destillationskolben und destillirt weiter. Die Destillation wird fortgesetzt, bis ein Tropfen des Destillates, welchen man auf mit einem Tropfen einer Lösung von Anilin in wenig 50-procentiger Essigsäure befeuchtetes Papier fallen lässt, keine Rothfärbung mehr gibt. Den im Becherglas vereinigten Destillaten setze man die doppelte Menge des erwarteten Furfurols an Phloroglucin. puriss. von

<sup>1)</sup> Dieselbe enthält 12% HCl.

Merck zu, das man zuvor in etwas Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,06 gelöst hat. Dann gibt man so viel der genannten Salzsäure zu, bis das Volumen 400 cc beträgt, rührt gut um und lässt bis zum folgenden Tage stehen, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, wäscht mit 150 cc Wasser nach, trocknet  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt im Filterwägeglase.

Die Berechnung des gewogenen Phloroglucids auf Furfurol geschieht durch Division durch einen empirisch ermittelten Divisor, dessen Höhe mit der Phloroglucidmenge wechselt und folgender Tabelle entnommen werden kann.

Erhaltenes

Phloroglucid: 0,2    0,22   0,24   0,26   0,28   0,30   0,32   0,34

Divisor:    1,820 1,839 1,856 1,871 1,884 1,895 1,904 1,911

Erhaltenes

Phloroglucid: 0,36   0,38   0,40   0,45   0,50   0,60 und mehr

Divisor:    1,916 1,919 1,920 1,927 1,93        1,93.

Die so ermittelte Furfurolmenge ist noch auf die entsprechende Pentosanmenge umzurechnen. Weiss man, um welche der beiden Zuckerarten es sich handelt, so berechnet man auf Arabinose oder Xylose, beziehungsweise auf deren Muttersubstanzen, Araban, beziehungsweise Xylan. Ist hierüber — wie gewöhnlich — nichts Sicheres bekannt, so führt man die Berechnung mit einem mittleren Factor aus und gibt das Resultat als »Pentose«, beziehungsweise als »Pentosan« an. Die betreffenden Factoren wurden von B. Tollens<sup>1)</sup> endgültig<sup>2)</sup> wie folgt angegeben:

Furfurol  $\times$  1,64 = Xylan

Furfurol  $\times$  2,02 = Araban

Furfurol  $\times$  1,84 = Pentosan.

Die entsprechende Pentosemenge verhält sich zur Pentosanmenge wie 1 : 0,88, entsprechend den Formeln  $C_5H_{10}O_5$ , beziehungsweise  $C_5H_8O_4$ .

Der Diresoringehalt des käuflichen Phloroglucins ist nach Tollens und Günther<sup>3)</sup> ohne Einfluss auf das Analysenergebniss.

C. Smith<sup>4)</sup> erhielt aus Gerstenmalz 10,3 % Furfurol, wenn er es vor der Destillation mit Salzsäure erst in einer Mischung auflöste,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 194.

2) In den älteren Abhandlungen, über welche berichtet wurde, finden sich theilweise abweichende Angaben.

3) A. a. O. S. 44.

4) Journal of the chemical society 65, 479.

die 57,3 % Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 5,5 % Chlorwasserstoff und 37,2 % Wasser enthielt. Die directe Destillation mit Salzsäure ergab nur 7,2 % Furfurol. In anderen Fällen war eine derartige Steigerung der Furfurol-Ausbeute nicht zu beobachten.

Ueber den Gehalt verschiedener vegetabilischer Stoffe an Pentosanen gibt die folgende von B. Tollens<sup>1)</sup> nach seinen und seiner Schüler Analysen zusammengestellte Tabelle Auskunft.

1. Material	2. Furfurol %	3. Arabinose resp. Xylose resp. Pentose %	4. Pentosan (Col. 3 × 0,88) %	5. Pentosan (Col. 2 × 1,84) %
Rübenmark vom Extractionsverfahren . . .	13,4	30,82 Arabinose	27,12	24,66
Roggenstroh . . . . .	13,5	25,24 Xylose	22,21	24,84
Weizenstroh . . . . .	14,4	26,93 „	23,70	26,50
	13,0	24,31 „	21,39	23,92
Gerstenstroh . . . . .	13,3	24,87 „	21,89	24,47
Haferstroh . . . . .	13,5	25,24 „	22,21	24,84
Erbsenstroh . . . . .	9,3	19,4 Pentose	17,11	17,11
Wiesenheu . . . . .	9,7	20,27 „	17,84	17,85
Kleeheu. Erste Periode	5,2	10,87 „	9,57	9,57
„ Zweite „	5,9	12,33 „	10,85	10,86
Buchenholz . . . . .	12,6	23,56 Xylose	20,73	23,18
	18,0	33,66 „	29,62	33,12
Fichtenholz . . . . .	5,0	9,35 „	8,23	9,20
	4,8	8,98 „	7,90	8,83
Eichenholz . . . . .	10,7	20,01 „	17,61	19,69
Birkenholz . . . . .	13,7	25,62 „	22,55	25,21
Maiskolben . . . . .	18,4	34,41 „	30,28	33,86
Biertreber . . . . .	16,0	33,44 „	29,43	29,44
Steinussabfall . . . . .	0,7	1,46 Pentose	1,28	1,29
Fichtennadeln . . . . .	3,7	7,73 „	6,80	6,80
Eichenblätter . . . . .	5,6	11,70 „	10,30	10,30
Buchenblätter . . . . .	5,4	11,29 „	9,94	9,94
Jutefaser . . . . .	8,1	15,15 Xylose	13,33	14,90
Sulfit-Cellulose . . . . .	2,9	6,06 Pentose	5,33	5,34
Natron-Cellulose . . . . .	2,9	6,06 „	5,33	5,34
Kirschgummi . . . . .	24,4	58,42 Arabinose	51,41	46,74
Tragantgummi . . . . .	16,2	37,26 „	32,79	29,81
Holzgummi (Mittel) . . . . .	44,6	83,40 Xylose	73,39	82,06
Agar-Agar . . . . .	0,9	1,88 Pentose	1,65	1,66

1) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs 44, Heft 460.

Ueber den Pentosengehalt der Zuckerrüben und der Zuckerfabrikationsproducte liegen ausführliche Mittheilungen von A. Stift<sup>1)</sup>, sowie von K. Komers und A. Stift<sup>2)</sup> vor.

Wie es scheint, hat W. E. Stone<sup>3)</sup> zuerst eindringlich auf die Bedeutung einer gesonderten Ermittlung der Pentosane für die Futtermittel-Analyse aufmerksam gemacht. Zieht man in alter Weise Feuchtigkeit, Asche, Rohfett und Rohprotein von 100 ab, so setzt sich der Rest, die sogenannten »stickstofffreien Extractstoffe« aus den heterogensten Substanzen zusammen, die vor allem recht verschieden in ihrem Nährwerth und in ihrer Verdaulichkeit sein können. Insbesondere die Pentosane scheinen wenig verdaulich zu sein, denn Stone fand im Koth von Ochsen, die mit Sauermais, beziehungsweise trockenem Mais, gefüttert waren, namhafte Mengen furfurolliefernde Substanzen. Man sollte daher diese Gruppe von Bestandtheilen des stickstofffreien Extractes, welche geringeren Nährwerth besitzen, bei der Bewerthung von Futtermitteln berücksichtigen.

Eine nähere Zergliederung der stickstofffreien Extractstoffe ist bereits von B. Tollens<sup>4)</sup> für nöthig erachtet worden. Nach ihm kommt es darauf an, beim Studium der Pflanzenstoffe nachzuweisen:

1. ob die Stoffe überhaupt »wahre« Kohlenhydrate (Hexosen, beziehungsweise die zugehörigen Polysaccharide) enthalten.
2. ob sie Dextrose,
3. ob sie Galaktose,
4. ob sie Lävulose,
5. ob sie etwa noch andere Kohlenhydrate, besonders Mannose,
6. ob sie Pentosen enthalten.

Zur Beantwortung aller dieser Fragen haben Tollens und seine Schüler Methoden ausgearbeitet, die im Original ausführlich beschrieben sind und die auf folgenden Principien beruhen.

Die Gegenwart »wahrer« Kohlenhydrate erkennt man hiernach an der Bildung von Lävulinsäure beim Erhitzen mit Salzsäure. Die Säure wird aus der Reactionsmischung mit Aether ausgeschüttelt und in Gestalt ihres Silbersalzes identificirt. Als Reaction auf Dextrose dient

---

1) Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft **23**, 925 und **24**, 290.

2) Ebenda **26**, 627 und **27**, 6.

3) Chem. News **65**, 39.

4) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **39**, 401.

die Entstehung von Zuckersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure und die Ueberführung derselben in ihr schwer lösliches saures Kaliumsalz.<sup>1)</sup> Entsteht dagegen bei der Oxydation mit Salpetersäure die durch ihre geringe Löslichkeit ausgezeichnete Schleimsäure, so ist hierdurch die Gegenwart von Galaktose erwiesen.<sup>2)</sup>

Zur Entdeckung der Lävulose ist eine allgemeine Methode von ähnlicher Schärfe bisher noch nicht bekannt. Für besondere Fälle empfiehlt Tollens eine von Seliwanoff<sup>3)</sup> angegebene Farbenreaction. Nach Tollens gibt man etwas von einer Mischung von 0,5 g Resorcin, 30 cc Wasser und 30 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 zu der zu prüfenden Lösung, die man vorher mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt hat, und erhitzt sehr langsam über kleiner Flamme. Bei Gegenwart von Lävulose tritt bald eine feuerrothe Färbung auf. War die ursprüngliche Lösung gelb, so ist die Reaction weniger schön und bei vorhandener starker Färbung kann sie verdeckt werden. Dextrose, Galaktose, Mannose und Pentosen geben die Reaction nicht; dagegen entsteht sie mit Sorbinose und besonders schön mit roher Formose, das heisst dem aus Formaldehyd und Kalk entstehenden, Fehling'sche Lösung reducirenden Syrup.<sup>4)</sup>

Neben den genannten kommt noch eine weitere Hexose im Pflanzenreich vor, die Mannose, deren Verbreitung insbesondere durch R. Reiss<sup>5)</sup> dargethan wurde. Zu ihrem Nachweis benutzt Tollens nach dem Vorgehen von E. Fischer und Hirschberger<sup>6)</sup> das Verhalten gegen

1) Vergl. auch R. Gans und B. Tollens, Liebig's Annalen der Chemie **249**, 215; diese Zeitschrift **33**, 252.

2) Hierzu ist zu bemerken, dass nach späteren Untersuchungen auch die  $\alpha$ -Rhamno-Hexose, eine Methylhexose von der Formel  $C_7H_{14}O_6$ , die Schleimsäure-Reaction gibt. Doch ist dieser Zucker bisher nur auf synthetischem Wege dargestellt worden und findet sich nicht in den natürlichen Pflanzenstoffen. Vergl. E. Fischer und Morell, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 382.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 181.

4) Die Rohformose enthält bekanntlich  $\alpha$ -Akrose; diese aber ist nichts anderes als die inactive Form der Lävulose. Vergl. E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 988 und **23**, 2127; E. Fischer und Passmore, ebenda **22**, 359. — Auch die Sorbinose steht der Lävulose nahe, indem sie gleich dieser eine Ketose ist.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 609.

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 1805.

Phenylhydrazin. Mannose liefert, im Gegensatz zu den übrigen Zuckerarten, schon in verdünnter Lösung und in der Kälte oder in sehr gelinder Wärme mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin einen wenig gelb gefärbten, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, das Mannose-Phenylhydrazon. Sein Schmelzpunkt liegt, wenn der Schmelzpunktsbestimmungsapparat schnell erhitzt wird<sup>1)</sup>, bei circa 188°.

Was schliesslich die Pentosen angeht, so dienen zu ihrem Nachweis und zu ihrer Bestimmung die Methoden, welche im vorliegenden Referat ausführlich beschrieben sind.

Sämmtliche angegebenen Reactionen zeigen natürlich nicht nur die primäre Gegenwart der genannten Zuckerarten an, sondern sie lassen indirect auch die Polysaccharide erkennen, aus welchen dieselben durch Hydrolyse entstehen. So dient zum Beispiel die Schleimsäurereaction insbesondere zum Nachweis jener Gummiarten im Pflanzenreich, die bei der Hydrolyse Galaktose liefern und deshalb Galaktan genannt werden, sie kann aber eben so gut durch Milchzucker hervorgerufen werden, der ja durch Säuren hydrolytisch in Dextrose und Galaktose gespalten wird.

## 2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

**H. Mühe.**

**Zum Nachweis von gestossenem Schwefel im Sulfur sublimatum** wird in der Pharm. Rundschau 1900, S. 435<sup>2)</sup> empfohlen, die Probe mikroskopisch oder polarimetrisch zu untersuchen. Im ersteren Falle erkennt man die mehr oder weniger durchsichtigen Krystalle des gestossenen Schwefels leicht neben den dunklen, blumenkohlähnlichen Massen der Schwefelblumen. Im zweiten Falle erscheinen die Schwefelkrystalle bei gekreuzten Nicol'schen Prismen hell auf dunklem Felde, während Schwefelblumen optisch inactiv sind.

**Den Nachweis von Jod in organischen Verbindungen** führt Thom<sup>3)</sup> durch Erhitzen der Körper mit concentrirter Schwefelsäure, das hierbei in Freiheit gesetzte Jod wird an seinen violetten Dämpfen

1) Vergl. Liebig's Annalen der Chemie **255**, 217.

2) Pharm. Centralhalle **41**, 554.

3) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **47**, 112.