

Gang der Analyse auf die wichtigeren Pflanzenbestandtheile.

I.

Vorbereitende Operationen. Trocken- und Aschenbestimmung.

§ 4. In der Mehrzahl der Fälle liegen uns zur Analyse bereits getrocknete Pflanzentheile vor, bei denen wir nur noch die geringen Mengen von Feuchtigkeit berücksichtigen können, welche beim Aufbewahren an der Luft aus dieser in Folge der Hygroskopizität des Pflanzengewebes aufgenommen worden sind. Ich kann nur rathen, in diesem Falle nur mit einer kleinen Menge des Materiales eine Trockenbestimmung vorzunehmen, zu welcher in den meisten Fällen die Temperatur von 110° ausreichen wird. Nicht empfehlen möchte ich das Material, mit welchem die in den folgenden Abschnitten zu besprechenden Untersuchungen ausgeführt werden sollen, zu entwässern, weil bei dem Austrocknen bei 100 bis 110° schon eine Anzahl leichtzersetzlicher Pflanzenbestandtheile eine chemische Veränderung erfährt. Es wird genügen, dass man mit einer kleinen Probe von ca. 2—5 g die Trockenbestimmung ausführt, d. h. so lange bei der oben bezeichneten Temperatur erwärmt, bis kein weiterer Gewichtsverlust constatirt werden kann, und später die bei den sonstigen Bestimmungen ermittelten Werthe auf Grundlage ersterer auf wasserfreie Substanz berechnet ¹⁾).

¹⁾ Einen Apparat zur Darstellung von Trockensubstanz für agriculturchemische Analysen beschrieb Hugo Schulz in den Landw. Versuchsstat. B. 9, p. 213, einen Apparat zur schnellen Wasserbestimmung in hygroskopischen organischen Substanzen, Gawalovski in der Ztschr. f. anal. Chemie. B. 13, p. 267 (1874). — Bei Bestimmung der Trockensubstanz in zuckerreichen Früchten wie Aepfeln etc. empfiehlt Tschaplowitz ib. Jg. 19 — 1880, p. 243 zunächst die Schnitzel mit 10—20% Aether haltendem abs. Alkohol zu extrahiren, das darin Unlösliche bei 100 — 110° zu trocknen und das nach Verdunsten des erstbezeichneten Auszuges bleibende Residuum nach dem Erwärmen auf 85 bis 90° dem Trockenrückstande zuzurechnen. — Siehe auch Reischauer im Jahresb. f. Pharm., Jg. 1867, p. 8, Schoonbroodt ib., Jg. 1869, p. 9. Letztere Arbeit illustriert ausserdem die Verschiedenheiten der Zusammensetzung, welchen man bei frischen und getrockneten, bei rasch und langsam getrockneten Pflanzentheilen begegnen kann.

Die Portion, welche zur Ermittlung der Trockensubstanz gedient hat, kann man später noch zu einer summarischen Aschenbestimmung verwerthen.

§ 5. Hat man frische Pflanzen oder Theile derselben zu untersuchen, so wird es in vielen Fällen, wenigstens wenn quantitativ geprüft werden soll, zu empfehlen sein, auch dies Material zunächst zu trocknen, oder es wird letzteres doch für die Portionen desselben nothwendig, welche später mit Petroläther, Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln behandelt werden sollen. Man wird hier gleichfalls gut thun, mit einer kleinen Menge des Materiales eine genaue Feuchtigkeitsbestimmung vorzunehmen, bei welcher man zweckmässig die Temperatur erst sehr allmählig auf 100° und 110° steigert. Die grössere Menge des Materiales wird man in der Regel bei nicht über 30° soweit wie möglich entwässern und, sobald sie sich bequem pulvern lässt, das Erwärmen unterbrechen. Die Menge von Feuchtigkeit, welche so in dem Pflanzengewebe zurückbleibt, ermittelt man gleichfalls in einer kleinen Portion durch eine besondere Trockenbestimmung. Beim Trocknen fleischiger Früchte oder Wurzeln etc. hüte man sich davor, dieselben zu sehr zu verkleinern und Blätter, welche nicht sehr fleischig sind, braucht man gar nicht zu zerkleinern. Es ist sehr zu empfehlen, möglichst wenig der Zellmasse durch Zerschneiden etc. von ihren natürlichen Bedeckungen zu entkleiden, weil dadurch nur den Atmosphäriken die Einwirkung auf zersetzliche Bestandtheile des Objectes erleichtert wird. Bei sehr zuckerreichen Substanzen thut man besser, die für die Zuckerbestimmung dienenden Portionen gar nicht zu trocknen, sondern frisch zu untersuchen. Gleiches gilt von solchen Objecten, welche sehr reich an ätherischem Oel sind, oder welche flüchtige Schärfen etc. enthalten; ich werde später zeigen, dass sich diese Substanzen oft recht gut aus den frischen Pflanzen abscheiden und bestimmen lassen. Selbstverständlich muss die anderweitig gefundene Menge dieser Substanzen von dem Resultat der Trockenbestimmung später in Abzug gebracht werden.

§ 6. Höchst wichtig ist es, dass das Material, welches den einzelnen Bestimmungen unterworfen werden soll, möglichst gleichmässig gemischt und auf das allerfeinste gepulvert in Anwendung kommt. Man kann behaupten, dass die grössten Fehler, welche bei Pflanzenanalysen gemacht werden, darin ihren Grund haben, dass das Material nicht fein genug zerkleinert war. Oelbestimmungen, die man mit Aether oder Petroläther ausführt, differiren oft um mehrere Procente, weil diese Flüssigkeiten nicht in die Zellen eindringen und nur das auf der Oberfläche der einzelnen Stückchen des Objectes Befindliche in Lösung bringen. Es ist allerdings oft recht schwer, einen zu analysirenden Pflanzentheil in staubfeines Pulver zu verwandeln, es

muss aber doch auf das allernachdrücklichste gerathen werden, hier keine Mühe zu scheuen. Hat man mit sehr harten Substanzen wie Saamen und dergleichen zu thun, so nützt es hier mitunter, diese völlig bei 100—110° auszutrocknen, bevor man sie pulvert. So kann man z. B. ein recht feines Pulver aus Kaffeesaamen herstellen, namentlich wenn man das Pulvern unter Zusatz einer bekannten Menge von Glaspulver oder scharfkantigem, zuvor mit Salzsäure ausgezogenen Sandes (im Achatmörser) vornimmt. Mitunter ist es zweckmässig, härtere Gegenstände zuerst auf einer feinen Reibe zu zerkleinern und dann das Pulvern, wie oben angegeben, vorzunehmen. Auch zähe Substanzen, desgleichen solche, welche man frisch untersuchen will, werden meistens in dieser Weise recht gut vorbereitet. Bei fettreichem Material kann es nützlich sein, nach der ersten Extraction des Pulvers mit Petroläther etc. wieder zu trocknen, nochmals zu zerreiben und die Extraction zu wiederholen.

§ 7. In Bezug auf die summarischen Aschenbestimmungen, welche man in der Regel bei Pflanzenanalysen vornimmt, kann für die Mehrzahl der Objecte auf die allgemein bekannten Untersuchungsmethoden hingewiesen werden. Für solche Pflanzentheile, welche sehr schwer verbrennen, ist zu empfehlen, nach geschehener Verkohlung erkalten zu lassen, dann so fein wie möglich zu pulvern und nun erst weiter zu erhitzen, indem man durch eine oberhalb der Platinschale angebrachte weite Cylinderöhre für starken Luftzug Sorge trägt. Sollte bei Anwesenheit leichtschmelzbarer Salze auch so eine vollständige Verbrennung nicht erreicht werden, so nützt es oft, die wieder erkaltete Masse mit etwa gleichem Gewicht Ammoniumnitrat zu mengen und mit diesem zu erhitzen. Man kann auch die kohlige Masse mit einer gewogenen Menge Eisenoxyd mischen und mit diesem das Glühen fortsetzen ¹⁾.

Nachdem die Asche gewogen worden, hat man die Quantität der in ihr vorhandenen Kohlensäure zu ermitteln und diese von der Gesamtasche in Abzug zu bringen. Die Kohlensäure ist ja eben ein Rest der verbrannten organischen Substanzen, deren Menge anderweitig festgestellt werden soll. Ebenso ist es zweckmässig, die Asche auf etwa beigemengtem Sand zu untersuchen, wie man endlich, falls man überhaupt auf eine vollständige Aschenanalyse verzichten will, gut thut, wenigstens die Gesamtmenge der Phosphorsäure und des Kalis quantitativ zu bestimmen. (Siehe auch § 82.)

¹⁾ Vergleiche auch Bornträger in der Zeitschr. f. anal. Chemie. B. 17, p. 440 (1878).

II.

Untersuchung der in Petroläther löslichen Substanzen:
ätherische und fette Oele, Wachs etc.

§ 8. Den Petroläther habe ich für Pflanzenanalysen in Vorschlag gebracht, weil derselbe die meisten ätherischen und fetten Oele verhältnissmässig gut in Lösung bringen kann, die meisten Harze und verwandte Stoffe aber, welche bei Anwendung von Aether gleichfalls gelöst werden, nicht aufnimmt. Wir haben demnach in ihm ein Mittel, um Bestimmungen der ätherischen und fetten Oele in den meisten Fällen genauer als mit dem früher angewendeten Aether zu bewerkstelligen. Ein anderer Vortheil des Petroläthers vor diesem besteht darin, dass bei Substanzen, welche reich an löslichen Eiweisssubstanzen sind, der Petroläther keine Coagulation der letzteren veranlasst. Da es zweckmässig ist, lösliche Albuminsubstanzen aus einem zuvor entfetteten Objecte für die quantitative Bestimmung zu extrahiren, so lässt sich ein Theil oder der ganze Rückstand der Petrolätherauszüge sehr gut für diesen Zweck verwenden.

Hauptbedingung für eine erfolgreiche Verwendung des Petroläthers ist übrigens, dass derselbe sehr leichtflüchtig ist. Man muss sich das Präparat durch mehrmalige fractionirte Destillation reinigen und darauf achten, dass es keine über 45° siedenden Bestandtheile enthält. Zweckmässig ist es ferner, die Destillation des Petroläthers über Fett (Schweinefett) vorzunehmen und ihm so stärker riechende Verunreinigungen zu entziehen.

§ 9. Dass die mit Petroläther zu extrahirenden Pflanzentheile auf das feinste gepulvert sein müssen, ist schon in § 6 angegeben worden. Man thut gut, bei Extraction von solchen Pflanzentheilen eine genau bekannte Menge des Petroläthers, etwa das 5- bis 10fache von der Menge des Pflanzentheiles, oder noch besser auf 1 g des Objectes 10 CC Petroläther anzuwenden und das Gefäss, in welchem man den Auszug anfertigen will — man nimmt dazu schmale cylindrische Gläser mit gut eingeschlifenen Glasstöpseln — gleich nach dem Aufgiessen des Petroläthers zu tariren, resp. wenn das Glas eine Theilung besitzt, sich zu merken, bis zu welchem Theilstrich die Flüssigkeit reicht. Man kann dann nach etwa achttägiger Maceration, während welcher man täglich einige Male gut durchschüttelt, bevor man den Auszug weiter verarbeitet, wiederum durch Verdunstung etwa verlorenen Petroläther ersetzen. Hat man dies gethan, so braucht man später mitunter nur einen bekannten Antheil des Auszuges zu verdunsten und aus dem Gewichte seines Rückstandes die Menge der aufgenommenen

Pflanzenbestandtheile zu berechnen¹⁾. Nicht selten wird sich beim Stehen die Flüssigkeit so vollständig klären, dass man sich das Filtriren sparen und geradeswegs mit der Pipette eine bestimmte Menge des Auszuges herausnehmen kann, die man dann verdunstet und deren Rückstand man ermittelt²⁾. Namentlich, wenn das Untersuchungsobject ätherisches Oel enthält, ist diese Modification des Verfahrens sehr zu empfehlen, denn hier kommt es besonders darauf an, alles Auswaschen, überhaupt Alles zu vermeiden, was die Auszüge allzusehr verdünnt. Je concentrirter der mit Petroläther angefertigte Auszug ist, um so besser gelingt die gewichtsanalytische Bestimmung des äth. Oeles. Will oder muss man den Auszug filtriren und den Rückstand nachwaschen, so muss das natürlich auf gut abgeschliffenem Trichter, den man sorgfältig bedeckt hält, geschehen.

Zum Verdunsten der fetthaltenden Petrolätherauszüge darf man keine Porcellan- oder uhrglasförmigen Platin- oder Glasschalen anwenden, weil hier durch Capillarität der Schalenwandung leicht Verluste eintreten. In der Regel wird man mit Vortheil parallelwandige Glasschälchen benutzen, welche man nach oben gut abschleift und für welche man als Deckel eine mattgeschliffene Glasplatte benutzt. Ist zu befürchten, dass es sich bei einer Fettbestimmung um ein schnellverharzendes Oel handelt, so verdunstet man den Petrolätherauszug in einer tarirten Kochflasche, welche man in warmes Wasser legt und durch welche man einen Strom von Kohlensäure leitet. (Siehe übrigens § 138.) Bei Gegenwart von ätherischem Oel kann man zwar auch flache schalenförmige Verdunstungsgefäße anwenden, welche sich später zwischen Klammergläsern auf die Wage bringen lassen, sie müssen dann aber während der Verdunstung des Petroläthers auf eine zweite grössere Schale gestellt werden. Besser ist es auch hier, die erstbeschriebenen parallelwandigen Gläser zu benutzen.

§ 10. Hat man frische, sehr aromatische Pflanzentheile zur Untersuchung erhalten, so kann man diese, wie schon in § 5 bemerkt wurde, ohne vorheriges Trocknen³⁾ untersuchen

¹⁾ Ein kleiner Fehler entsteht hierbei für die Berechnung dadurch, dass ja das Volum der Flüssigkeit durch das gelöste Oel vermehrt wird. In der Regel wird derselbe so klein sein, dass man ihn vernachlässigen kann. Will man ihn aber in Rechnung bringen, so hat man dazu nach Wägung des Oelrückstandes Gelegenheit, da wir wissen, dass das specifische Gewicht der bisher untersuchten fetten Oele zwischen 0,91 und 0,925 liegt.

²⁾ Selbst wenn man bei Fettbestimmungen, wie das z. B. häufiger bei Untersuchung von Saamen geschieht, durch Stehenlassen keinen klaren Petrolätherauszug erhält, ist es zweckmässiger, den letzteren mit der Pipette abzumessen, auf das Filter zu bringen und dieses sowie den unteren Theil des Trichters (äusserlich) mit Petroläther abzuspielen, als dass man den Auszug erst filtrirt und dann einen Theil desselben zur Verdunstung abmisst.

³⁾ Ueber sog. Diätheralyse siehe Legrip in der Union pharm. V. 6, p. 65 (1876).

und zwar in der Art, dass man durch Zerreiben und Quetschen möglichst verkleinert, dann in einen kleinen Deplacirungsapparat bringt und nun mit der möglichst kleinen Menge von Petroläther, resp. Aether, der zu diesem Zwecke vielleicht noch vorzuziehen wäre, zunächst das dem Pflanzentheile eigenthümliche Wasser, dann aber durch nachgefülltes Wasser den Aether oder Petroläther selbst wieder deplacirt. Letztere Flüssigkeiten sowie das Wasser fängt man in einer graduirten, mit gut schliessendem Glashahn und langer schmaler Spitze ausgestatteten Burette auf, lässt beide Flüssigkeiten sich soweit möglich von einander trennen und nimmt dann, nachdem man die Gesammtmenge des Aethers oder Petroläthers genau abgelesen hat, einen bekannten Theil desselben zur Verdunstung. (Siehe weiter § 22 ff.)

Untersuchung der Fette.

§ 11. Wir wollen nun zunächst den einfacheren Fall ins Auge fassen, dass nämlich der Petroläther (Aether) nur Fett aber kein ätherisches Oel aufgenommen hat. Erkannt wird dies daran, dass der Auszug und sein Rückstand wenig oder nicht gefärbt sind, und dass der Rückstand, welcher bei Verdunstung des Petroläthers hinterbleibt, wenn dies bei Zimmertemperatur geschah, in dem Moment, wo der letzte Antheil des Lösungsmittels sich verflüchtigt, keinen aromatischen Geruch verbreitet. Dass es sich hier um Fette handelt, sehen wir daran, dass ein Tropfen des Auszuges bei Verdunstung auf blaugefärbtem Postpapier einen Fettflecken hinterlässt, welcher sich ziemlich gleichmässig über die ganze betroffene Papierfläche ausbreitet.

Unter dem Mikroskop erkennt man bei Untersuchung von Pflanzentheilen das Fett in Form von stark lichtbrechenden Tröpfchen, welche sich in Petroläther, Aether, Schwefelkohlenstoff auflösen und die durch verdünnte Natronlauge verseift werden. Es ist aber für den Fall, dass man frische Pflanzentheile untersucht, anzurathen, den Schnitt mit nicht zu wenig Wasser zusammenzubringen. Concentrirte Lösungen von Zucker und verwandten Substanzen sind im Stande Oel aufzulösen und aus solchen Lösungen wird dasselbe durch grösseren Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass mitunter im Zellsafte frischer Pflanzentheile das Oel mit Hülfe von Kohlehydraten gelöst vorliegt und dass man es erst durch Wasser abscheiden muss, um es sichtbar zu machen. Auch für den Fall, dass man einmal den ausgepressten Saft frischer Pflanzentheile oder sehr concentrirte, wässerige Auszüge zu untersuchen hat, möge man die beschriebene Eigenthümlichkeit der Fette im Auge haben.

Zur summarischen Bestimmung des Fettes lässt man in diesem Falle den Verdunstungsrückstand einer bekannten Menge

des Auszuges, resp. des ganzen Auszuges, so lange bei 100° erwärmen, bis derselbe ein constantes Gewicht angenommen hat und notirt dann das letztere. Weiteres über die Fettbestimmung und namentlich die dabei zu verwendenden Apparate siehe in § 120. Vergl. auch § 36.

Den gewonnenen Fettrückstand kann man später eine zeitlang aufbewahren, um zu sehen, ob derselbe allmählig ganz oder theilweise erstarrt. Man kann auch die Löslichkeit des Fettrückstandes in absolutem Alkohol, Weingeist von 95% oder 90% etc., prüfen und sehen, ob hier nicht freie Fettsäuren, Cholestearin, harzige Stoffe, Kautschouk oder dergl. isolirt werden können. (Vergl. § 125, 126, 127 und 130.) Desgleichen kann man constatiren, dass das Fett sich leicht oder schwer verseifen lässt, dass die Seife weich oder hart, dass sie farblos oder gefärbt, dass bei der Seifenbildung Glycerylhydrat abgeschieden worden, das Fett also Glyceride enthält (conf. § 13), dass das Fett an der Luft leicht oder schwer verharzt (§ 121). Endlich kann man die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen ermitteln. Siehe hierüber weiter in § 17.

§ 12. Will man sich genaueren Einblick in die Zusammensetzung des Fettes erwerben, so bedarf es zu diesem Zwecke grösserer Mengen desselben, die man, je nach der Beschaffenheit des Pflanzentheiles und je nach dem grösseren oder geringeren Oelgehalt des letzteren, entweder gleichfalls durch Extraction oder durch Auspressen und dann folgende Extraction sich darstellen kann.

Mit einem Theile dieses Fettes kann man nun gleichfalls zunächst noch einige qualitative Versuche vornehmen. Handelt es sich um ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Oel, so ist zu versuchen, dasselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Erstarren zu bringen. Gelingt dieser Versuch, so wäre damit die Gegenwart der Oelsäure (§§ 19 und 130) oder einer ihr nahverwandten Substanz, welche in die Elaëidinmodification übergeführt werden kann, bewiesen (§ 122). In diesem Falle wird sich das Oel wahrscheinlich beim Mischen mit $\frac{1}{5}$ Vol. conc. Schwefelsäure nicht stark erhitzen, während Verbindungen der austrocknenden Leinölsäure (§ 130) und ihrer Verwandten in der Regel unter diesen Umständen bedeutende Wärmemengen frei werden lassen (vergl. § 123). Zum Vergleiche kann man hier neben den Versuchen mit dem fraglichen Oele solche mit gleichen Mengen Leinöl und Mandel- oder Provenceöl unternehmen. Man beachte auch, ob auf Zusatz der ersten Tropfen der Schwefelsäure eine Färbung des Oeles wahrnehmbar wird, und kann in diesem Falle auch eine Wiederholung des Versuches mit einer kleinen Menge des Oeles, der man einige Tropfen syrupdicker Phosphorsäure zusetzt, unternehmen. Desgleichen kann man prüfen, wie sich das Oel gegen syrupdickes Antimonchlorid verhält, wie Salpetersäure (ca. $\frac{1}{3}$ bis 1 Vol.) von 1,3 spec. Gewicht, allein oder

combinirt mit etwas Zuckerpulver, auf das Oel wirkt. Auch das Verhalten gegen conc. Lösung von Calciumbisulfuret, gegen conc. Borax- und Chlorkalklösung kann zur Charakteristik einzelner Oele verwendet werden. (Siehe hierüber § 124.) Endlich kann man versuchen, ob das Oel beim Kochen mit gepulvertem Bleioxyd leicht oder schwer ein Pflaster bildet und ob dieses weich oder hart wird, ob es in Aether löslich oder unlöslich ist.

Ist ein Fett bei gewöhnlicher Temperatur starr, so kann man eine Portion desselben schmelzen und auch hier die zuletzt erwähnten Versuche mit Säuren, Basen etc. anstellen. Ausserdem ist zu prüfen, ob es sich leicht oder schwer in Aether löst und bei welcher Temperatur eventuell eine warm bereitete Lösung in 2 Theilen Aether wiederum feste Massen abscheidet.

Findet bei dem aus einem Pflanzentheile isolirten Fettgemenge bei mehrtägigem Stehen in Zimmertemperatur eine partielle Abscheidung starren Fettes statt, so kann dieses durch Filtriren und Abpressen von dem flüssigen Oeltheile getrennt und gesondert weiter verarbeitet werden.

§ 13. Bekanntlich sind die in der Natur vorkommenden Fette fast stets Gemenge verschiedener Glyceride oder Ester. Will man ermitteln, welche verschiedenen Bestandtheile ein Fett zusammensetzen, so hat man grössere Mengen desselben (250—500—1000 g) mit Natronlauge von 1,25—1,3 zu verseifen und nachdem man sich überzeugt, dass die Seife nach längerem Erwärmen im Wasserbade sich in Wasser ohne Abscheidung unzersetzten Fettes auflöst, dieselbe durch Zusatz conc. Kochsalzlösung abzutrennen. Letzteres nimmt man vortheilhaft in einem hohen Becherglase vor, welches bis zur Abscheidung der Seife auf dem Wasserbade bleibt, dann kalt gestellt wird, damit man später den Seifenkuchen abheben kann. (Siehe weiter § 15.)

Die unter der Seife befindliche wässrige Flüssigkeit kann man im Wasserbade, besser bei einer Temperatur von ca. 70—80°, eindicken und den Rückstand mit abs. Alkohol oder besser einem Gemenge aus etwa 3 Vol. abs. Alkohol und 1—2 Vol. Aether behandeln, um das etwa freigewordene Glycerin aufzunehmen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt das Oelsüss als syrupöse, sehr süsse, optisch inactive Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit gepulvertem sauren Kaliumsulfat Acrolein entwickelt. Hatte man die Seife, nachdem das erste Wasser abgetrennt worden, noch einige Male mit neuer Kochsalzlösung ausgewaschen, so kann das isolirte Glycerin gewogen werden. Die Mengenbestimmung ist allerdings nicht frei von Fehlern, wird aber doch ein ungefähres Urtheil über den Glyceringehalt des Fettes gestatten. (Siehe weiter in § 128.)

§ 14. In starren Fetten namentlich sog. Pflanzenwachs könnte anstatt des Glyceryls auch Cetyl oder Cerotyl oder

Methyl als Basis vorhanden sein. Dann verseift das Fett viel schwerer als bei Anwesenheit von Glycerin und es bildet sich neben der Seife zunächst eine Art Alkoholat des abgeschiedenen Fettalkohols. Versetzt man solch Seifen-Alkoholatgemenge mit Chlorbaryumsolution, so fällt meistens eine in Alkohol oder Aether unlösliche Barytseife aus, während Cetyl-, Cerotyl- oder Methylalkohol frei und durch Aether in Lösung gebracht werden können. Auch durch Bleiacetat kann man — falls keine Oelsäure zugegen ist — die Seifenlösung fällen, um aus dem getrockneten Gemische den Wachsalkohol durch Aether zu extrahiren. (Vergleiche auch §§ 126 und 129.) Durch Beobachtung der Schmelzpunkte (siehe § 17) und durch Ermittlung der Elementarzusammensetzung kann man feststellen, welcher dieser Alkohole abgeschieden wurde. (§ 129.)

Pflanzenwachs löst sich häufig auch in siedendem absoluten Alkohol, scheidet sich aber meistens auf Zusatz von etwas Wasser wieder ab — in der Regel vor den Harzen. (§ 145.)

§ 15. Zur weiteren Untersuchung der in den Fetten vorhandenen Säuren wird die nach § 13 dargestellte Seife wieder mit überschüssiger Salzsäure in der Wärme zerlegt, das abgeschiedene Fettsäuregemenge von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und einige Male mit Wasser abgewaschen. Erkennt man an dem Säuregemenge den Geruch einer flüchtigen Fettsäure, so ist diese zunächst durch Destillation mit Wasser von den schwerflüchtigen Säuren zu trennen. Das Destillat wird mit Natronlauge gesättigt, eingedampft, der Salzlückstand wiederum mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Fettsäure von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Man würde hier namentlich auf Baldrian-, Capron-, Capryl-, Pelargon-, Caprinsäure, Laurin- (§ 130), desgleichen auf Angelika- und Methylecrotonsäure Rücksicht zu nehmen und würde zur Erkennung dieser den Siedepunkt der Säure, sowie deren Sättigungscapazität, natürlich auch die Elementaranalyse zu verwerthen haben. Selbstverständlich wäre auch zu untersuchen, ob nicht ein Gemenge flüchtiger Säuren vorliegt, aus welchem durch fractionirte Destillation diese abgeschieden werden können. (Vergl. § 25.)

§ 16. Sind keine flüchtigen Säuren vorhanden, oder hatte man diese nach § 15 abgetrennt, so kann man die schwerflüchtigen Fettsäuren in Alkohol lösen und in dieser Lösung einer fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterwerfen. Letzteres fällt die Glieder der Fettsäurereihe leichter als die Oelsäure und deren Homologe, es fällt weiter die eigentlichen Fettsäuren der Formel $C^n H^{2n} O_2$ um so leichter, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist. Ein Theil der Magnesiumniederschläge fällt direct nach Zusatz des Acetates und kann, nachdem man eine zeitlang stark umgeschüttelt hat, bald abfiltrirt werden. Später muss man, um neue Niederschläge zu erhalten, ausser dem

Mag
bis
frac
Nied
fort
Flü
Nied
zuw
gew
sied
der
vorz
mel
(Ve

Fet
ich
glas
in
Tro
wir
son
des
sich
Ku
Gla
der
ger
Nä

vor
Wa
pu
nu
Sic
Nid
Be
Fe
El

p.
Bu
An
(3

Magnesiumsalz auch starke Ammoniaklösung hinzufügen und 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen lassen, bevor man filtrirt. Die fractionirten Fällungen werden so eingerichtet, dass man jedesmal Niederschläge von 1—5 g Gewicht erhält und dies wird so lange fortgesetzt, bis die ziemlich stark mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung keine weiteren Niederschläge giebt. Jeder Niederschlag ist gut mit Alkohol auszuwaschen und dann mit Salzsäure zu zerlegen, die mit Wasser gewaschene Fettsäure wird weiter getrocknet und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach sorgfältigem Trocknen der Krystalle ist dann eine Schmelzpunktsbestimmung jeder Fraction vorzunehmen und diese später, nachdem man die Säuren noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt hat, zu wiederholen. (Vergl. auch §§ 130 und 131.)

§ 17. Um solche Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren etc. mit kleineren Mengen derselben auszuführen, bringe ich diese auf Quecksilber, welches sich in einem kleinen Becherglase befindet. Letzteres wird langsam, so dass die Temperatur nur in ca. 2 Minuten um einen Grad steigt, in einem kupfernen cylindr. Trockenapparate, wie derselbe zum Trocknen von Filtern gebraucht wird, erwärmt, darf aber nicht auf dem Boden desselben stehen, sondern ist so befestigt, dass zwischen letzterem und dem Boden des Becherglases eine Luftschicht von mindestens von 3—4 cm sich befindet. Um genau beobachten zu können, wird anstatt des Kupferdeckels der Apparat mit dem oberen Theile einer farblosen Glasflasche verschlossen, deren Boden abgesprengt ist und durch deren Kork man das Thermometer so einführt, dass seine Kugel gerade von Quecksilber bedeckt ist und dass diese sich in nächster Nähe der zu untersuchenden Substanz befindet¹⁾.

§ 18. Die Schmelzpunkte, welche bei den einzelnen Fractionen vor und nach der Reinigung beobachtet wurden, werden notirt. War in ein und derselben Fraction beidemale der gleiche Schmelzpunkt wahrgenommen, oder ergaben die verschiedenen Bestimmungen nur Differenzen von 0,5°, so kann man daraus oft mit ziemlicher Sicherheit entnehmen, dass nur eine Fettsäure in dem betreffenden Niederschlage vorkommt. Man vergleicht dann die Resultate dieser Beobachtungen mit den bekannten Schmelzpunkten der wichtigeren Fettsäuren und sucht das Resultat dieser Vergleiche durch die Elementaranalyse zu bestätigen.

Nach den bisherigen Untersuchungen schmilzt Caprinsäure

¹⁾ Siehe über diesen Gegenstand auch Pohl im Polyt. Centrbl. Jg. 1855, p. 165, Bergmann im Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern. Jg. 1867, Januarheft, Buis in den Annal. d. Chem. und Pharm. B. 44, p. 152, Wimmel in den Annal. der Phys. B. 133, p. 121, Redwood im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 (3 Ser.) p. 1009 (1876).

bei 30,0°, Laurinsäure bei 43,6°, Myristinsäure bei 53,8°, Palmitinsäure bei 62,0°, Stearinsäure bei 69,2°, Arachinsäure bei 75,7°.

Gemenge von zwei dieser Säuren zeigen weiter nach den Untersuchungen von Heintz ¹⁾ bei gewissen Mischungsverhältnissen einen Schmelzpunkt, welcher niedriger ist als die der beiden Bestandtheile. Ebenso hat Heintz wahrgenommen, dass oft je nach den Verhältnissen, in denen die beiden Säuren im Gemenge vorliegen, das wiedererstarrende Gemisch in charakteristischer Weise krystallisirt oder wohl gar amorph wird. Er fand, dass

Gemisch von	schmilzt	erstarrt	Art des Erstarrens:
Stearins. Palmits.	bei	bei	
100 0	69,2° C.	—	schuppig krystallinisch
90 10	67,2°	62,5° C.	ebenso
80 20	65,3°	60,3°	fein nadelig krystallinisch
70 30	62,9°	59,3°	ebenso
60 40	60,3°	56,5°	unkrystallinisch höckerig
50 50	56,6°	55,0°	grossblättrig krystallinisch
40 60	56,3°	54,5°	ebenso
30 70	55,1°	54,0°	unkrystall., wellig, glanzlos
20 80	57,5°	53,8°	sehr undeutlich nadelig
10 90	60,1°	54,5°	schön nadelig, krystallinisch
0 100	62,0°	—	schuppig krystallinisch
Palmits. Myristins. ²⁾			
100 0	62,0°	—	schuppig krystallinisch
90 10	60,1°	55,7°	ebenso
80 20	58,0°	53,5°	schuppig u. undeutlich nadelig
70 30	54,9°	51,3°	äusserst fein nadelig
60 40	51,5°	49,5°	unkrystallinisch, höckerig
50 50	47,8°	45,3°	grossblättrig krystallinisch
40 60	47,0°	43,7°	undeutlich blättrig
30 70	46,2°	43,7°	ebenso
20 80	49,5°	41,3°	unkrystallinisch
10 90	51,8°	45,3°	in langen Nadeln
0 100	53,8°	—	schuppig krystallinisch
Myristins. Laurins.			
100 0	53,8°	—	schuppig krystallinisch
90 10	51,8°	47,3°	ebenso
80 20	49,6°	44,5°	äusserst fein krystallinisch
70 30	46,7°	39,0°	ebenso

¹⁾ Annal. der Physik. B. 92, p. 588. Vergl. auch ibid. B. 84, p. 226.

²⁾ Ueber eine Fettuntersuchung aus meinem Laboratorium, bei welcher Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure gefunden wurden, siehe Greenish in Pharm. Journ. Vol. 10, No. 516, p. 909.

Gemisch von Myristins. Laurins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
60 40	43,0° C.	39,0° C.	unkrystallinisch
50 50	37,4°	35,7°	grossblättrig krystallinisch
40 60	36,7°	33,5°	unkrystallinisch
30 70	35,1°	32,3°	unkrystallinisch, wedelig
20 80	38,5°	33,0°	ebenso
10 90	41,3°	36,0°	nadelig krystallinisch
0 100	43,6°	—	schuppig krystallinisch

Stearins. Myristins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100 0	69,2°		schuppig krystallinisch
90 10	67,1°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80 20	65,0°		etwas weniger deutlich schuppig krystall.
70 30	62,8°		noch weniger deutlich schuppig krystall. ohne Nadeln und Blätterform
60 40	59,8°		beginnende schuppige Krystallisation, keine Spur von Blättern und Nadeln
50 50	54,5°		unkrystallinisch opak
40 60	50,4°		schön grossblättrig krystallinisch
30 70	48,2°		blättrig krystallinisch
20 80	47,8°		undeutlich krystallinisch
10 90	51,7°		unkrystallinisch opak
0 100	53,8°		schuppig krystallinisch

Palmits. Laurins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100 0	62,0°		schuppig krystallinisch
90 10	59,8°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80 20	57,4°		etwas weniger deutlich schuppig krystall.
70 30	54,5°		noch weniger deutlich schuppig krystall.
60 40	51,2°		körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
50 50	47,0°		fast ganz unkrystallinisch und opak
40 60	40,1°		schön grossblättrig krystallinisch
30 70	38,3°		kleinblättrig krystallinisch
20 80	37,1°		feinkrystallinisch undeutlich
10 90	41,5°		unkrystallinisch
0 100	43,6°		schuppig krystallinisch

Stearins. Laurins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100 0	69,2°		schuppig krystallinisch
90 10	67,0°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80 20	64,7°		ebenso
70 30	62,0°		deutlich körnig schuppig
60 40	59,0°		körnig, beginnende schupp. Krystallisation
50 50	55,8°		fast unkrystallinisch, schwach körnig
40 60	50,8°		unkrystallinisch, warzig

Gemisch von Stearins. Laurins.	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
30 70	43,4° C.	auf der Oberfläche glänzende Flächen kleiner Krystalle
20 80	38,5°	unkrystallinisch, warzenförmig
10 90	41,5°	unkrystallinisch
0 100	43,6°	schuppig krystallinisch.

In Gemischen, welche 3 Fettsäuren enthalten, beobachtete Heintz ein noch weiteres Herabgehen der Schmelzpunkte selbst dann, wenn die dritte zugesetzte Säure für sich einen höheren Schmelzpunkt hat, wie die beiden übrigen. Von einem Gemische aus 30 Theilen Palmitinsäure und 70 Theilen Myristinsäure, welches bei 46,2° schmilzt und unkrystallinisch erstarrt, wurde, falls von demselben 20 Theile mit Stearinsäure versetzt wurden, beobachtet:

Stearins. Theile	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
1	45,2° C.	unkrystallinisch
2	44,5°	ebenso
3	44,0°	ebenso
4	43,8°	ebenso
5	44,6°	ebenso
6	45,6°	ebenso
7	46,0°	ebenso
8	46,5°	ebenso

Wurden 20 Theile eines Gemisches aus 30 Theilen Myristinsäure und 70 Theilen Laurinsäure, welches bei 35,1° schmilzt, mit Palmitinsäure versetzt, so nahm man folgendes wahr:

Palmitins. Theile	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
1	33,9° C.	unkrystallinisch
2	33,1°	ebenso
3	32,2°	ebenso
4	32,7°	ebenso
5	33,7°	ebenso
6	34,6°	ebenso
7	35,3°	ebenso
8	36,0°	ebenso
9	37,3°	undeutlich feinnadelig
10	38,8°	feinnadelig.

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass es wichtig ist, genau die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Fractionen hergestellt sind, zu beobachten. Hatte man z. B. in den ersten Niederschlägen eine Fettsäure, deren Schmelzpunkt = 68° und die man deshalb für Stearinsäure halten möchte, hatte man weiter aus den folgenden Niederschlägen Säuren etwa mit 56,6° und noch später wiederum eine Säure mit 62° Schmelztemperatur isolirt, so kann man daraus schliessen, dass diese letzere Palmitinsäure ist und

dass die zwischen der Stearin- und Palmitinsäurefraction fallenden Präcipitate Gemenge von diesen beiden Säuren darstellen. Nach der Heintz'schen Tabelle würde der Schmelzpunkt $56,6^{\circ}$ einem Gemenge aus 50 Theilen Stearin- und 50 Theilen Palmitinsäure zukommen und das erstarrende Gemisch müsste grossblättrig krystallinisch sein. Sollte in keiner der Fractionen Palmitinsäure, wohl aber eine Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 53° und 54° fällt, beobachtet worden sein, so hätte man auf Abwesenheit der ersteren und Anwesenheit von Myristinsäure zu schliessen und das bei $56,6^{\circ}$ schmelzende Gemenge enthielte dann ungefähr 55 Theile Stearin- und 45 Theile Myristinsäure.

Es ist leicht einzusehen, dass man unter Verwerthung dieser Beobachtungen auch zu einem annähernd richtigen Urtheil darüber gelangen kann, in welcher Menge die einzelnen Fettsäuren in dem zu untersuchenden Fette vorliegen.

Reine Stearinsäure löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 40 Theilen abs. Alkohol, viel leichter in Aether. Durch letzteren lässt sie sich, in Wasser suspendirt, leicht ausschütteln und so sammeln. Ihr Baryum- und Magnesiumsalz lösen sich in siedendem abs. Alkohol, scheiden sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus.

Palmitinsäure löst sich bedeutend leichter in warmem und kaltem Alkohol und sehr leicht in Aether. Auch sie kann durch letzteren ausgeschüttelt werden.

§ 19. Den Theil der alkoholischen Flüssigkeit von § 16, welcher auf neuen Zusatz von Magnesiumacetat und Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt, kann man bei Luftverdünnung destilliren und so vom Alkohol befreien. Ich führe das hier und in vielen anderen Fällen in der Weise aus, dass ich die mit der Flüssigkeit beschickte Retorte, in welche man zweckmässig auch einige Platinschnitzel bringt, mit einem Liebig'schen Kühler luftdicht verbinde, diesen gleichfalls luftdicht mit einer tubulirten Vorlage versehe und endlich letztere durch Bleiröhren mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung setze. Man kann so, auch wenn man nur auf etwa $\frac{1}{2}$ Atmosphäre evacuirt hat, selbst wässrige Auszüge etc. im Wasserbade schnell concentriren und vermeidet dabei Zersetzungen, welche sonst durch Ueberhitzung oder Einwirkung von Luft etc. nur allzuleicht veranlasst werden.

Nachdem der Alkohol abdestillirt worden, wird der Retortenrückstand ausgegossen, mit etwas Wasser nachgespült, mit Salzsäure angesäuert und die fette Säure, welche sich auf dem Wasser ansammelt, entweder mechanisch oder durch Ausschütteln mit Aether abgetrennt. Bei Untersuchung dieser Säure hat man namentlich auf Glieder der Oelsäurereihe (§§ 130 und 131) und die verwandte Ricinölsäure Rücksicht zu nehmen. (Siehe auch § 12.) Man kann zunächst, um sich einigermaßen zu orientiren,

die Elementarzusammensetzung feststellen und muss dann, falls diese sowie die früher beobachteten Reactionen des Oeles nicht schon direct auf eine bestimmte Säure hinweisen, versuchen, etwa durch längere Behandlung des durch Erhitzen der Säure mit Bleioxyd in der Wärme erhaltenen Pflasters mit Aether (ölsaures Blei ist in diesem löslich) oder abs. Alkohol Trennungen vorzunehmen oder etwa in alkoholischer Lösung einer aus der Säure hergestellten Natronseife durch fractionirte Fällungen mit Baryumacetat oder Kalkacetat oder Chlorcalcium Trennungen zu erreichen. (§§ 130 und 131.)

Chlorophyll und Alkaloide als Beimengungen des Fettauszuges.

§ 20. Wenn man Pflanzentheile mit Petroläther zum Zweck der Fettbestimmung extrahirt, so beobachtet man häufig im durchfallenden Lichte eine grüne Färbung des Auszuges, welche meistens von Chlorophyll herrührt. Solche Lösungen sind stark fluorescirend; bei auffallendem Lichte erscheinen sie blutroth. Trotzdem reines Blattgrün in Petroläther schwer löslich ist, ist es in diese Auszüge übergegangen, weil seine Löslichkeit durch das vorhandene Fett beeinflusst wird. Dass es sich hier in der That um Chlorophyll handelt, lässt sich leicht spectroscopisch darthun. Licht, welches durch Lösungen dieses Stoffes fällt, erfährt eine Veränderung verschiedener Farbengattungen, welche sich durch Absorptionsbänder des Spectrums erkennen lässt. Wir beobachten (vergl. die Tafel 1 zu § 148 unter 13 und 14) in letzterem, wenn die Fraunhofersche Linie *A* auf 17, *B* auf 28, *C* auf 34, *D* auf 50 und *F* auf 90 fällt, vier ¹⁾ Absorptionsbänder, welche zwischen *B* und *F* liegen und von denen der intensivste zwischen *B* und *C* auf Theilstrich 30—42, die 3 anderen auf 44—50, 52—56, 58—60 fallen. Von Theilstrich 80 an tritt allmälige Verdunkelung ein. Von diesen Absorptionsbändern werden in verdünnteren Lösungen nur die beiden ersterwähnten beobachtet, man hat demnach in dem Fehlen oder Vorhandensein der übrigen den Beweis, dass die Menge des Blattgrüns relativ klein oder gross ist. Absolute Werthe für die Menge des Chlorophylls wird man sich nur schwer verschaffen können, weil selbst in relativ stark gefärbten Lösungen desselben meist nur äusserst geringe Quantitäten vorliegen, und weil wir bisher keinen Weg kennen, um diese von den begleitenden Stoffen zu befreien. Sollen Reihen von Analysen mit ein und derselben Pflanze ausgeführt werden, etwa um deren Veränderungen unter

¹⁾ Bei Untersuchung eines frischen Blattes sieht man nur den stärksten Streifen zwischen *B* und *C*. Vergl. Vogel Ber. d. d. chem. Ges. B. 11, p. 623 und p. 1367 (1878).

Einfluss der Jahreszeit, bestimmter Culturbedingungen etc. zu erfahren, so wird man aber auf optischem (colorimetrischem) Wege die relativen Chlorophyllmengen ermitteln können. Nicht rathsam ist es aber zu diesem Zwecke, die Petrolätherauszüge anzuwenden, weil in der Regel in diese nicht die Gesamtmenge des Chlorophylls eingeht. Es ist am besten zu diesem Zwecke Aether- oder Alkoholauszüge zu benutzen, bei denen man Beimengungen fremder färbender Substanzen oft dadurch vermeidet, dass man den Pflanzentheil zunächst mit Wasser mehrmals auszieht, den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur wieder austrocknet und dann erst das Chlorophyll durch Alkohol oder Aether aufnimmt. (Siehe weiter in §§ 37 und 132.)

Unter dem Mikroskop finden wir das Chlorophyll meistens an halbweiche, dem Protoplasma verwandte Substanzen gebunden, oft in Form kleiner Körnchen, sogenannter Chlorophyllkörnchen, denen Weingeist den Farbstoff entzieht, seltener vertheilt über den gesammten Wandbelag einer Zelle oder Theile desselben. Durch Chlorwasser und Eau de Labarraque wird Chlorophyll gebleicht, durch verdünnte Säuren gelb, durch conc. Salzsäure blau gefärbt.

§ 21. Das mit Petroläther extrahirte Fett kann auch, wenn es aus einem alkaloidhaltigen Pflanzentheile her stammt, mit Alkaloiden gemengt sein und zwar auch dieses in Fällen, wo die vorhandene Pflanzenbase in Petroläther unlöslich ist (Delphinin, Atropin, Hyoscyamin etc.). Auch hier trägt das Fett die Schuld der Beimengung, welche man dadurch nachweisen kann, dass man den nach Verdunstung des Petrolätherauszuges bleibenden Rückstand mit durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser schüttelt, später die wässrige Flüssigkeit (falls sich Emulsionen gebildet haben, durch Stehenlassen bei 40—50°) wieder abtrennt, die letzten Antheile etwa suspendirten Fettes durch Ausschütteln mit Petroläther beseitigt und endlich in der klaren wässrigen Flüssigkeit mit Gruppenreagentien auf Alkaloide reagirt. (Conf. § 63.) Selten wird die Alkaloidmenge so gross sein, dass sie bei der summarischen Fettbestimmung einen nennenswerthen Fehler veranlassen könnte. Wohl aber kann unter diesen Umständen die Alkaloidbestimmung, welche ja in der Regel mit nur sehr kleinen Mengen zu thun hat, fühlbare Fehler haben; ja es kommen Fehler vor, wo alles vorhandene Alkaloid mit dem Fett in Solution geht und wo ersteres übersehen würde, wenn man nicht auf diesen Umstand achtet. Deshalb ist die obenerwähnte Procedur vorzunehmen, um die so extrahirte Alkaloidmenge später mit den Auszügen zu vereinigen, in welchen vorhandene Pflanzenbasen aufgesucht werden sollen.

Untersuchung der ätherischen Oele.

§ 22. Wie in § 11 der einfachere Fall Berücksichtigung fand, dass fettes aber nicht ätherisches Oel durch Petroläther extrahirt worden, so wollen wir hier zunächst auf solche Fälle eingehen, wo durch Petroläther ätherisches Oel, aber kein oder nur sehr geringe Mengen von Fett in Lösung gebracht wurden.

Auch diese ätherischen Oele werden wir häufig unter dem Mikroskop als stark lichtbrechende Tröpfchen und langgezogene Massen erkennen, welche in kaltem Alkohol löslich (Fette lösen sich, wenn überhaupt, in der Regel erst in warmem), in Wasser unlöslich sind, und von denen ein Theil auch unter dem Mikroskop einige der in § 142 zu besprechenden Farbenreactionen erkennen lässt.

Es kommt hier darauf an, eine möglichst genaue Mengenbestimmung des ätherischen Oeles auszuführen und zwar so, dass der Aufwand an Untersuchungsmaterial ein geringer ist. Ich habe, um dieser Aufgabe gerecht werden zu können, durch Herrn Osse experimentelle Untersuchungen darüber anstellen lassen ¹⁾, ob die Verdunstung der Petrolätherauszüge so vorgenommen werden könne, dass das Lösungsmittel vollständig entfernt werde, ohne dass man zugleich von dem ätherischen Oele verliere. Die Methode, welche nach zahlreichen Versuchen sich noch als die relativ beste ergab, war folgende. Eine genau abgemessene Menge des Petrolätherauszuges — am besten nicht mehr als 1–2 CC (falls auf 1 g Substanz 5 CC. Lösungsmittel angewendet waren), wird auf eine genau tarirte, luftdicht verschliessbare Glasschale (conf. § 9) und mit dieser unter eine Glasglocke (Fig. 1) A gebracht, welche unten gut abgeschliffen und auf eine mattgeschliffene Glasplatte gestellt ist. Durch einen Tubulus der Glocke wird ein Glasrohr a eingeführt, welches bis nahe an das Niveau der zu

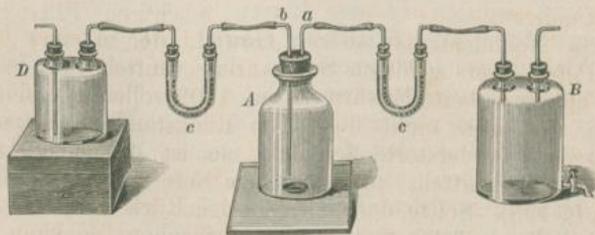


Fig. 1.

verdunstenden Flüssigkeit trockene Luft zuleiten kann, ein zweites Glasrohr b, welches unmittelbar unter dem Tubulus mündet, ist

¹⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7, p. 104 (1875).

dazu bestimmt, mit einem Aspirator *B* verbunden zu werden und langsam Luft aus dem Apparate zu saugen. Zwischen Aspirator und Glasglocke ist, ebenso vor dem Zuleitungsrohre, ein Chlorcalciumrohr *c* einzuschalten. Unterlässt man es, für völlige Trockenheit des Luftstromes zu sorgen, in welchem die Verdunstung des Petroläthers erfolgen soll, so kann die Glasschale, welche sich bei letzterer stark abkühlt, durch condensirtes Wasser beschlagen und beschwert werden. Darum thut man gut, den Apparat noch mit einer Wouff'schen Flasche *D* zu verbinden, welche zu $\frac{1}{3}$ mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist. In diesem Apparate lässt man nun, während ein Luftstrom denselben passirt, bei Zimmertemperatur den Petroläther verdunsten, indem man sogleich, wenn dieses Resultat erreicht scheint, d. h. wenn der Rückstand nur noch schwach nach Petroläther riecht, das Durchleiten der Luft unterbricht, die Glasschale schliesst und auf die Wage bringt. Nachdem man das Gewicht genau ermittelt, setzt man die geöffnete Schale genau eine Minute lang der Luft aus, bedeckt und wägt wieder. Es wird dies so lange wiederholt, bis die beiden letzten Wägungen gleiche Gewichtsverluste ergeben haben und es wird dann angenommen, dass die hier constatirten Gewichtsverluste die Menge von ätherischem Oel ausdrücken, welche pro Minute bei der herrschenden Temperatur in Luft diffundiren. Es wird weiter angenommen, dass die gleiche Menge von Oel bei jedem früheren Mal, wo die Flüssigkeit eine Minute lang der Luft ausgesetzt war, verdunstete und dementsprechend der aus der letzten Wägung berechneten Menge ätherischen Oeles sovielmals der gefundene „Verdunstungscoefficient“ hinzuaddirt, als die Schale der Luft exponirt worden ist (conf. Beleganalysen in § 136). Nur wo der Verdunstungscoefficient kleiner als 1 mg ist, unterlässt man diese Correctur. Vielleicht wäre es zweckmässig, in die Glasglocke während der Verdunstung reine Kohlensäure zu leiten, da viele ätherische Oele in diese weit langsamer als in atmosphärische Luft diffundiren.

§ 23. Nachdem man so das Gewicht der in einer bestimmten Menge Petroläthers gelösten Substanzen ermittelt hat, ist zu untersuchen, ob diese beim Erwärmen auf 110° vollständig flüchtig sind, oder ob sie einen nicht flüchtigen Rückstand — Harz, Fett — hinterlassen. Ist letzteres der Fall, so ist natürlich das Gewicht desselben zu ermitteln und von dem des Oelrückstandes zu subtrahiren (§ 138). Sollte der nichtflüchtige Rückstand einen grösseren Bruchtheil der gelösten Substanzen ausmachen, so kann man nach Beseitigung des ätherischen Oeles sich überzeugen, ob er auch nun noch in Petroläther löslich ist oder nicht. Wie Fett Alkaloide und Chlorophyll mit in Solution bringen kann, so können durch ätherische Oele auch solche Harze theilweise in den Petroläther geführt werden, welche — rein — in diesem nicht löslich

sind. Nachdem das ätherische Oel beseitigt, würden diese oft bei neuer Behandlung des Rückstandes mit Petroläther ungelöst bleiben und man könnte, nachdem man mit ihnen gleichzeitig extrahirtes Fett durch den Petroläther fortgenommen, die Harze allein wägen. (§ 146.)

Selbstverständlich thut man gut, die in §§ 22 und 23 beschriebenen Versuche mehrmals zu wiederholen und aus den Resultaten Mittelwerthe zu berechnen. Dass diese Methode der summarischen Bestimmung ätherischer Oele keine absolute Genauigkeit garantirt, brauche ich wohl kaum anzugeben; da sie aber bisher eigentlich die einzige ist, welche wir zur Verfügung haben, wird sie doch wohl vorläufig einige Beachtung finden dürfen. Bei schwerer flüchtigen Oelen — Zimmt-, Nelkenöl etc. — hat sie übrigens recht gute Resultate ergeben, weniger gute bei Terpenen, wie Citronen- und namentlich Terpinöl.

§ 24. Kommt es nun darauf an, genaueren Einblick in die Qualität des ätherischen Oeles zu gewinnen, so muss man sich aus einer grösseren Menge des Untersuchungsobjectes 5–100 kg einen Vorrath des Oeles herstellen und zu diesem Zwecke ist besonders die Destillation der, eventuell zuvor gut verkleinerten und mit Wasser aufgeweichten, Substanz in einem Strome gespannter Wasserdämpfe zu empfehlen. Damit diese das Destillationsobject gut durchdringen können, wird letzteres im Apparate abwechselnd mit Stroh geschichtet. Als Destillat erhält man Wasser und ätherisches Oel, die man mit Hülfe von Burettens oder Florentinerflaschen von einander trennt. Man vergesse aber nicht, dass manche ätherische Oele in Wasser ziemlich leicht löslich sind und schüttele deshalb die abgetrennte wässrige Flüssigkeit portionsweise so mit leichtsiedendem Petroläther aus, dass ein und dieselbe kleine Portion des letzteren zu allen Ausschüttelungen benutzt wird. Auch nun lasse man zuletzt den Petroläther in dem in § 22 beschriebenen Apparate (im Kohlensäurestrom) verdunsten und vereinige den Oelrückstand mit dem vom Wasser abgehobenen Oele. (§ 137.)

§ 25. Man vergesse ferner nicht das vom Oel getrennte Wasser auf seine Reaction gegen Lackmus zu prüfen. Oft wird dasselbe deutlich sauer reagiren und Ameisensäure, Essigsäure oder andere flüchtige Fettsäuren und dergl. enthalten. Man kann in diesem Falle die kohlenstoffreicheren Säuren von der Buttersäure an durch Ausschütteln mit Aether oder Petroläther gewinnen. Zur Gewinnung aller, auch der kohlenstoffärmeren, kann man das Wasser mit Natronhydrat sättigen, verdunsten, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) neutralisiren; scheidet sich auf der wässrigen Flüssigkeit eine ölige Säure ab, so ist namentlich auf Angelica- oder Baldriansäure oder noch kohlenstoffreichere Glieder der Fettsäurenreihe Rücksicht zu nehmen (Prüfung des Geruches, des Siedepunktes, der Elementarzusammen-

setzung etc.). Hierüber ist weiter in §§ 139 und 140 nachzulesen. Ist die abgeschiedene Säure in Wasser löslich, so kann man versuchen, sie durch Zusatz von Chlorcalcium von diesem zu trennen (Propion-, Buttersäure) und, falls dies nicht gelingt, endlich auf Ameisen- und Essigsäure prüfen (Verhalten gegen Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und Silbersalpeter, welcher letztere auch durch Acrylsäure reducirt wird) desgleichen auf salicylige Säure. Letztere färbt sich mit Eisenchlorid violett. Siehe auch § 33. Salicylige Säure kann gleichfalls durch Aether ihrer wässerigen Lösung entzogen werden. Ueber Blausäure siehe § 34.

Sehr ähnlich der Ameisen-, Essig- und Acrylsäure scheint die Toxicodendronsäure zu sein, welcher Maisch einen Theil der giftigen Eigenschaften des Rhus Toxicodendron zuschreibt. Auch sie lässt sich durch Destillation isoliren, auch sie reducirt, wie Ameisensäure, Silbernitrat und Goldchlorid langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. Sie wirkt aber nicht auf Quecksilberoxydulnitrat und Chromsäure reducirend ein, wie das die Ameisensäure thut, und theilt nicht die Eisenchloridreaction der Essigsäure etc.; das Quecksilberoxydsalz der Toxicodendronsäure ist in Wasser schwer löslich¹⁾ (Ameisensäure reducirt Quecksilberchlorid zu Chlorür).

§ 26. Man muss sich ferner daran erinnern, dass einige aromatische Säuren, z. B. Salicyl- und Benzoësäure (§ 55) mit Wasserdämpfen schon bei 100° verflüchtigt werden und dass demnach bei solchen Oeldestillationen auch von diesen Säuren in das Wasser etwas übergehen kann. Von der Salicylsäure werden schon beim Ausschütteln mit Petroläther kleine Mengen durch letzteren aufgenommen. Besser kann sie durch Aether oder Chloroform, welches letztere sich auch zur Isolirung der Benzoësäure eignet, aufgenommen werden. Man gewinnt nach Verdunsten solcher Ausschüttelungen sowohl Benzoë- wie Salicylsäure, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind (Salicylsäure in ca. 300 Th.)²⁾, als krystallinische Rückstände und unterscheidet beide Säuren durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, welches bekanntlich die letztere blau färbt. Benzoësäure lässt sich zwischen Uhrgläsern leicht sublimiren, sie wird, in einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelöst, nach Verdunstung des überflüssigen Ammoniaks durch Eisenchlorid isabelfarben gefällt.

Auch Zimmtsäure könnte unter ähnlichen Umständen in das Destillat übergegangen und aus diesem wieder abgeschieden worden sein. Man unterscheidet sie von den beiden obengenannten

¹⁾ Vergl. Americ. Journ. of Pharm. V. 38, p. 4 (1866).

²⁾ Ueber die von Mandelin in meinem Laboratorium ausgeführte Nachweisung von Salicylsäure in Viola tricolor, siehe Sitzungsbr. d. Dorpater Naturw. Gesellsch. Jg. 1879, p. 77.

Säuren durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel wie Kaliumhyper-manganat, mit welchem sie beim Erwärmen in wässriger Solution Bittermandelöl liefert, während Benzoësäure gerade umgekehrt mit Natriumamalgam, d. h. mit einem Reductionsmittel, Bittermandelöl giebt. (Siehe auch § 38.)

Etwa vorhandene Zimmtsäure könnte im Untersuchungsobjecte mitunter aus gewissen Estern, z. B. Styracin (zimmtsäures Cinnamyl) oder Cinnamein (zimmtsäures Benzyl) entstanden sein. Beide sind in Petroläther löslich und werden bei Zerlegung mit Alkali in Zimmtsäure und die betreffenden Alkohole gespalten. Styracin krystallisirt in Nadeln, welche nach Scharling bei 44° schmelzen¹⁾, Cinnamein ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Ersteres riecht nach Vanille, letzteres schwach nach Perubalsam.

Hat man eine der erwähnten 3 Säuren isolirt, so ist besonders darauf zu achten, ob nicht in derselben wässrigen Flüssigkeit auch die ihnen correspondirenden Aldehyde — salicylige Säure, Bittermandelöl, Zimmtaldehyd — vorkommen und ob sie nicht erst während oder nach der Destillation unter Sauerstoffaufnahme aus diesen hervorgegangen sind. (§ 33.)

§ 27. Die grösseren Oelmengen, welche durch Destillation erhalten worden sind, prüfe man, nachdem sie völlig vom Wasser befreit und eventuell filtrirt worden sind, auf ihre Consistenz. Sollte bei längerem Stehen in einer Kältemischung ein krystallinischer Bestandtheil sich ausscheiden, so wäre dieser zu trennen und gesondert zu untersuchen. Desgleichen untersuche man die Oele auf ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht, (§ 141) beachte auch etwa vorhandene Fluorescenz und prüfe, wo diese erkennbar, ob nicht das Oel an warmes Wasser eine direct oder auf Zusatz von Kalihydrat fluorescirende Substanz abgiebt. Auch etwaige Harzrückstände von der quantitativen Bestimmung des Oeles (§ 23) kann man mit warmem Wasser behandeln und hier in ähnlicher Weise (eventuell unter Anwendung von Kali) auf fluorescirende Körper, namentlich auf Umbelliferon (§ 43) Rücksicht nehmen. Man kann dann endlich auch bei den später nach § 36 ff. zu isolirenden Harzbestandtheilen sich überzeugen, ob sie in Mischung mit Sand bei trockener Destillation Umbelliferon liefern, oder ob sie beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren dieses Zersetzungsproduct geben.

Die ätherischen Oele sind ferner auf ihr specifisches Gewicht zu untersuchen, zu welchem Zwecke man, wo nur kleine Mengen der ersteren zur Verfügung stehen, vortheilhaft eine kleinere Westphal'sche Senkwage verwendet. (Vergl. § 141.)

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 97, p. 90, sp. 174 (1856), siehe ferner Rügheimer Diss. Tübingen 1873, Kraut, Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 152, p. 129 (1869), und von Müller, Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876, p. 274.

Man suche ferner zu ermitteln, welche Stärke ein Weingeist haben muss, um mit dem Oele in jedem Verhältniss mischbar zu sein und zwar mische man zunächst einen Tropfen des Oeles mit ebensoviel Weingeist, beachte aber auch, ob nicht selbst, wo eine klare Mischung solchergestalt erlangt wurde, - weiterer Zusatz einiger Tropfen Spiritus wiederum eine Trübung veranlasst. Diese Versuche können übrigens nur dann zur Charakteristik des Oeles benutzt werden, wenn sie mit ganz frischem Oel gemacht werden. Bei längerem Aufbewahren verändern sich manche Oele so, dass sie für Alkohol schwerer oder leichter löslich werden, oder mit kleinen Mengen Weingeist sich klar, mit grösseren aber trübe mischen. (§ 141.)

§ 28. Es ist ferner empfehlenswerth, mit kleinen Mengen des ätherischen Oeles einige qualitative Versuche auszuführen, um das Verhalten gegen einzelne Reagentien kennen zu lernen. Ich habe zu diesem Zwecke als Reagentien namentlich Schwefelsäure, rein und in Combination mit Zucker, mit Salpeter und mit Eisenchlorid, ferner Salpetersäure, alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff, Chloroformlösung von Brom, Pikrinsäure etc. empfohlen. Die von mir und einigen meiner Schüler mit den wichtigeren ätherischen Oelen beobachteten Resultate stelle ich in § 142 zusammen.

§ 29. Einige ätherische Oele sind schwefelhaltig. Man erkennt das, wenn man einige Tropfen des Oeles mit einer Mischung aus reinem Natriumcarbonat und Salpeter mengt, dann in eine etwa 15 cm lange an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt, den vorderen Theil der Rohres gleichfalls mit Soda-Salpetermischung beschießt und nach Art der Elementaranalysen glüht. Nach dem Lösen des im hinteren Drittel der Röhre befindlichen Salzgemenges in wenig Wasser und nachdem man mit Salzsäure übersättigt und so lange erhitzt hat, bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr beobachtet werden, prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Häufiger genügt es bei schwefelhaltigen Oelen auch, eine Probe derselben mit Kalilauge von 1,3 zu erwärmen und nach Zusatz von Wasser auf entstandenes Schwefelkalium mittelst Nitroprussidnatrium zu prüfen (blaue bis blauviolette Färbung).

Einzelne ätherische Oele sind ferner als Nitrile von Säuren aufzufassen (Ol. Tropaeoli, Nasturtii, Lepidii etc.) und dementsprechend stickstoffhaltig. Man weist den Gehalt an Stickstoff nach, indem man einen Tropfen des Oeles mit Natrium glüht, abkühlt, in Wasser löst, mit einigen Tropfen Eisenoxyduloxylösung mengt und nach einigen Minuten Salzsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, wodurch ein Niederschlag von Berlinerblau bewirkt wird.

Würde ein ätherisches Oel eine Rhodanverbindung ent-

halten (Senf-, Cochleariaöl), so müssten beide, die Schwefel- wie die Stickstoffprobe, ein positives Resultat ergeben.

§ 30. Auch in den ätherischen Oelen, welche wir aus Pflanzentheilen isoliren, liegen uns meistens Gemenge vor, welche in mehrere nähere Bestandtheile zerlegt werden können. Wollen wir diese letzteren aufsuchen, so haben wir von vornherein anzuerkennen, dass auf eine genaue quantitative Trennung bei dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse nicht reflectirt werden kann. Der Hauptgrund für letztere Erfahrung ist in der Leichtzersetzlichkeit und der grossen Neigung vieler ätherischen Oele, sich zu polymerisiren, zu suchen. In den meisten Fällen bleibt uns als Trennungsmittel der einzelnen Gemengtheile eines Oeles nur der Weg der fractionirten Destillation, die solange wiederholt werden soll, bis wir Producte von einigermassen constantem Siedepunkt erlangt haben. Gerade aber bei diesen Destillationen findet nicht selten eine Umsetzung der Oele statt und zwar entweder so, dass sich Polymere des ursprünglichen Oeles mit höherem Siedepunkt bilden, oder dass aus sauerstoffhaltigen Oelbestandtheilen unter Abgabe von Wasser Kohlenwasserstoffe entstehen.

Vielleicht würde man eine wesentliche Verbesserung dieser Operationen dadurch erzielen können, dass man die Destillationen bei Luftverdünnung vornimmt. Man würde aber, um diese Modification des Verfahrens nutzbar zu machen, zunächst festzustellen haben, bei welcher Temperatur solche Oelbestandtheile, welche häufiger in der Natur vorkommen, destillirbar sind. Bei gewöhnlichen Druck lassen sich viele der in ätherischen Oelen vorkommenden Terpene bei ca. 155—157°, manche der Polymeren derselben bei ca. 190°, andere bei ca. 250° destilliren. Man hat in dieser Erfahrung selbstverständlich einen guten Anhalt für die Zerlegungsversuche.

Diese und andere fractionirte Destillationen, welche bei Pflanzenanalysen vorkommen, nimmt man zweckmässig in kleinen Kochflaschen vor, welche man mit den von Linnemann empfohlenen Dephlegmatoraufsätzen versieht. (Conf. § 143.)

§ 31. Als wesentliche Bestandtheile ätherischer Oele sind bisher vorzugsweise folgende beobachtet worden: Terpene der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, die häufig den Siedepunkt bei 155° bis 157° zeigen, Polymere derselben der Formel $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$, deren Siedepunkte häufig in der Nähe von 190° oder 250° liegen, ferner sauerstoffhaltige Substanzen der Zusammensetzung $C^{10}H^{20}O$, $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{14}O$, $C^{10}H^{12}O$, $C^{10}H^{12}O^2$, seltener findet man Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{10}H^{14}$, sehr selten solche der Zusammensetzung C^nH^{2n} . Von diesen Oelbestandtheilen beobachten wir, dass die meisten sauerstoffhaltigen leichter als die Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ in der Kälte krystallisiren, wir werden deshalb in den durch Abkühlung gewonnenen krystallinischen

„Stearoptenen“ besonders auf erstere Rücksicht zu nehmen haben (Ausnahme Rosenöl = $C^n H^{2n}$).

Hat man ein solches Stearopten abgeschieden, so versuche man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol und jedesmaliges starkes Abpressen zwischen Fliesspapier zu reinigen und nehme dann eine Elementaranalyse vor, nachdem man auch mit der Alkohollösung des gereinigten Stearoptens den Brechungsexponenten ermittelt, desgleichen womöglich die Substanz auf ihre Schmelz- und Siedepunkte, Dampfdichte etc. untersucht hat. Man prüfe endlich auch, ob man durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink aus ihnen Kohlenwasserstoffe gewinnen kann.

Ebenso unterwirft man die flüssigen Oeltheile der verschiedenen Fractionen den obenerwähnten Versuchen mit Ausnahme des letzten. Häufig wird man finden, dass die sauerstoffhaltigen aetherischen Oele, desgleichen diejenigen, welche Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ enthalten, bei den in §§ 28 und 142 angegebenen Versuchen sehr charakteristische Farbenreactionen liefern, während Oele, welche vorzugsweise die Terpene $C^{10}H^{16}$ enthalten, hierzu in der Regel weniger disponirt sind. Letztere kann man häufig zum Zweck der Elementaranalyse durch Destillation über Natrium reinigen.

§ 32. Neben den erwähnten Bestandtheilen, welche übrigens trotz häufiger Uebereinstimmung in der Zusammensetzung aus verschiedenen Pflanzen mit ziemlich ungleichen Eigenschaften (Geruch, Polarisationsverhalten etc.) isolirt werden, enthalten einzelne ätherische Oele noch andere Bestandtheile, welche ziemlich verschiedenen Gruppen angehören können. Aldehyde, Ester und Alkohole, Säuren etc. sind in einzelnen Oelen aufgefunden worden.

§ 33. Will man eine aldehydische Substanz in einem ätherischen Oele aufsuchen, so kann man zunächst prüfen, ob, was nicht selten eintreten wird, das Oel im Stande ist, aus einer ammoniakalischen Silberlösung Silber abzuscheiden. Ist dies der Fall gewesen, so schütte man das Oel mit einer conc. wässerigen Lösung von saurem Natriumsulfit. Die meisten Aldehyde werden von solcher Lösung leicht aufgenommen und lassen sich von etwa sonstigen Oelbestandtheilen, welche von saurem Natriumsulfit nicht gebunden werden, durch Abheben der letzteren von der wässerigen Lösung trennen. Aus der Verbindung mit saurem Sulfit setzt man das Aldehyd wieder in Freiheit durch Sättigen des Sulfites mit Natronhydrat oder durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure. Das sich abscheidende Aldehyd kann, nachdem man seine wichtigeren physicalischen Eigenschaften, wie Geruch etc. geprüft hat, auch darauf untersucht werden, ob es in ätherischer Ammoniaklösung krystallinische Niederschläge bewirkt. Endlich wird auch hier eine Elementaranalyse des Aldehydes vorgenommen. Von

Aldehyden und Halbaldehyden, auf welche man besonders seine Aufmerksamkeit richten möge, nenne ich diejenigen der Pelargon-, Capron- und Methylcapron-, der Angelica- und Zimmtsäure, die salicylige Säure und das Bittermandelöl. (§§ 25 und 26.)

§ 34. Säuren würde man dem ätherischen Oele durch Schütteln mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entziehen und nach Verdunstung der wässerigen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit setzen können (conf. §§ 25 und 139). Ausser den schon früher bezeichneten flüchtigen Säuren würde man namentlich auch auf Blausäure, die übrigens beim Schütteln mit Natronlauge z. Th. in Ameisensäure übergeht, zu achten haben. Sie wird am besten im wässerigen Antheile des Destillates (§ 25) aufgesucht und durch den bekannten Silberniederschlag, durch die Rhodan- und Berlinerblauprobe dargethan.

§ 35. Hat man ein ätherisches Oel auf beigemengte Ester zu prüfen, so muss man sich daran erinnern, dass letztere in der Regel durch Erhitzen im Autoclaven mit Aetzlauge oder Barytwasser zersetzt werden und neben einem Salz der betreffenden Säure den Alkohol des in ihnen vorhandenen basischen Radicales liefern, den man mit dem Wasser abdestillirt. Essigsaures Octyl, wie es im Heracleumöle vorkommt, würde dementsprechend neben essigsaurem Salz Octylalkohol ergeben. Auch gewisse substituirte Säuren, wie Methylsalicylsäure, würden in ähnlicher Weise zu zerlegen sein und letztere würde z. B. neben salicylsaurem Salz Methylalkohol entstehen lassen. Die letztere Klasse von Substanzen würde auch unter Einfluss von Jodwasserstoff zerfallen — Methylsalicylsäure z. B. in Jodmethyl und Salicylsäure.

Die unter solchen Umständen freiwerdenden Alkohole und Jodide müssen, falls sie nicht in Wasser schwerlöslich sind und von diesem durch Abheben getrennt werden können, durch fractionirte Destillation, bei der man häufig mit Erfolg von Chlorcalcium und anderen wasserentziehenden Substanzen Gebrauch machen wird, geschieden werden²⁾. Auch über sie ist auf Grundlage der Elementaranalyse, der Siedepunkts- und Dichtigkeitsbestimmung ein Urtheil zu suchen. Gleiches gilt endlich auch für den Fall, dass ein ätherisches Oel a priori einen Alkohol enthielte.

Von den häufiger aus ätherischen Oelen abgeschiedenen Alkoholen siedet Methylalkohol bei 58,6°, Aethylalkohol bei 78,4°, Propylalkohol bei 96°, Isopropylalkohol bei 83—84°, Butylalkohol bei 109°, Isobutylalkohol bei 96—98°, Amylalkohol bei 130°, Pseudoamylalkohol bei 120°, Hexylalkohol bei 148°, Heptylalkohol bei 175,5—177,5°, Octylalkohol bei 196—197°.

¹⁾ Vergl. Wanklyn in den Chem. News Vol. 26, p. 134.

²⁾ Bei Estern, welche Aethylalkohol als Spaltungproduct liefern, kann dieser direct aus dem specifischen Gewicht des Wasseralkoholgemisches berechnet werden.

Zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole rathen V. Meyer und Locher in Jodür umzuwandeln, dieses mit doppeltem Gewicht Silbernitrit und etwas Sand zu mengen, zu destilliren, das Destillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit zu schütteln und dann mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. War ein primärer Alkohol vorhanden, so wird die Mischung roth, bei einem secundären blau (beim Schütteln mit Chloroform nimmt dieses das blaue Product auf). Tertiäre Alkohole geben ungefärbte Zersetzungsproducte. In der secundären Reihe gelingt die Reaction bis zum Amylalkohol, in der primären bis zum Octylalkohol (Gutknecht).

Für die Untersuchung der aus Estern abgeschiedenen Säuren, welche sich aus dem Alkali- oder Barytsalze wieder durch Schwefel- oder Phosphorsäure isoliren lassen, können die in §§ 25, 34 und 130 angegebenen Gesichtspunkte Verwendung finden.

III.

Untersuchung der in Aether löslichen Substanzen, Harze und verwandter Stoffe.

§ 36. Nachdem man die in Petroläther übergehenden Antheile der Pflanze soweit möglich untersucht hat, wird der Rückstand (conf. § 9), welcher bei Einwirkung und längerem Nachwaschen mit ersterer Flüssigkeit nicht in Lösung gegangen ist, vom Filter genommen und das Filter aufbewahrt. Der Rückstand wird bei Zimmertemperatur getrocknet und darauf 7—8 Tage mit reinem Aether macerirt. Ich rathe dasselbe Gefäß, welches schon bei der Extraction mit Petroläther benutzt worden ist, wieder anzuwenden. Hat man dasselbe nur gut ausgewaschen und wieder getrocknet, so braucht man nicht so ängstlich darauf Bedacht zu nehmen, dass aller Rückstand auf das Filter kam. Auf für die in § 47 zu besprechenden Alkoholextractionen sollte man womöglich dasselbe Gefäß und bei den folgenden Filtrationen das Filter, durch welches schon der Petroläther und Aetherauszug ging, verwenden. Den zu diesem Zwecke nöthigen Aether lasse ich mehrere Wochen über krümligem Chlorcalcium stehen und rectificire ihn so, dass von dem Chlorcalcium nichts in das Destillationsgefäß kommt. Um constante Resultate bei der Analyse zu erhalten, ist es wichtig, dass man den Aether möglichst frei von Wasser und Alkohol anwendet. Gewöhnlicher käuflicher Aether würde z. B. aus manchen Gerbsäure haltenden Pflanzentheilen einen Theil letzterer — bald mehr, bald weniger — in Solution bringen, in obiger Weise rectificirter Aether thut das meistens nicht. Da es nicht gut möglich ist, durch käuflichen Aether alle Gerbsäure aus einem Pflanzentheile fortzunehmen, so verzichte ich lieber ganz

darauf, durch Aether erstere zu lösen, und lasse die Gerbsäure erst später durch Alkohol aufnehmen, der mir sie meistens vollständig liefert. Um diesen Zweck zu erreichen, vermeide ich auch die Anwendung höherer Temperatur bei der Aetherextraction, wie ich überhaupt der Ansicht bin, dass man bei diesem Gang der Pflanzenanalysen in den meisten Fällen besser thut, die Lösungsmittel bei Zimmertemperatur wirken zu lassen, sich vorbehaltend, bei einzelnen Specialbestimmungen besondere Portionen des Objectes in der Wärme zu extrahiren.

Auch hier wird es, nachdem der Aether ca. 8 Tage eingewirkt hat, sich zunächst um eine summarische Bestimmung der in ihm löslichen Substanzen handeln, die man auch hier wieder entweder derart ausführt, dass man einen aliquoten Theil des Auszuges in parallelwandigen Glasschalen verdunstet, oder dass man den ganzen Aetherauszug nebst Waschäther dazu verwendet. Ich bringe in der Regel auch hier ein bestimmtes Quantum — etwa auf je 1 g des Pflanzentheiles 5—10 CC. — Aether in Anwendung, ersetze nach dem Maceriren in gut geschlossener Flasche, falls etwas an Aether verloren ging, den Verlust und nehme, nachdem ich gut durchgeschüttelt habe, eine bestimmte Anzahl von CC. der klar abgestandenen oder filtrirten (conf. § 9) Flüssigkeit zur Verdunstung. Der hier bleibende Rückstand muss bei 100—110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und dann gewogen werden. Man achte bei diesem Rückstande namentlich darauf, ob nicht noch etwas Fett, welches der Extraction durch Petroläther entgangen ist, beigemischt ist und suche, im Falle dem so wäre, dieses durch Abspülen mit Petroläther zu beseitigen, resp. seine Menge, welche dem in § 9 ermittelten Werthe zuzurechnen und vom Gewichte des Aetherextractes abzuziehen ist, zu ermitteln. Uebrigens ist auch daran zu denken, dass nicht durchaus alle Fette in Petroläther löslich sein müssen. Vom Ricinusöl wissen wir z. B., dass es nur in gewissen Verhältnissen, aber nicht in allen, vom Petroläther aufgenommen wird ¹⁾).

Später filtrire ich den Rest des Aetherauszuges vom Pulverrückstande ab, wasche vollständig mit Aether nach und lasse sich Auszug und Waschäther bei Zimmertemperatur verflüchtigen, während der Pulverrückstand so schnell wie möglich bei gleicher Temperatur von anhängendem Aether befreit wird.

§ 37. Auch hier kann man den Aetherauszug, bevor er verdunstet wird, nach Anleitung von §§ 20 und 132 ff. auf Chlorophyll untersuchen, von welchem ich schon angegeben habe, dass es bei weitem leichter und vollständiger durch Aether wie durch Petroläther aufgenommen wird.

§ 38. Den Theil des Rückstandes der Aetherextraction, welcher

¹⁾ Jahresber. f. Pharm. 1876, p. 369.

bei Zimmertemperatur verdunstet ist, kann man, wenn möglich, pulvern oder durch Zerreiben mit ausgewaschenem Sand oder reinem Kieselguhr in möglichst feine Vertheilung bringen. Er wird sodann zunächst mit kaltem Wasser behandelt und es wird in dem so herzustellenden Extracte auf etwa vorhandene wasserlösliche Substanzen wie Hämatoxylin, Gallussäure, Catechin, Brenzcatechin, Salicylsäure, Benzoösäure, Salicin, andere Glycoside, Alkaloide (die übrigen in der Regel besser mit etwas essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst werden) untersucht. Ein bestimmter Theil des Wasserausuges kann verdunstet und sein Rückstand gewogen werden. Ueber die Erkennung des Hämatoxylin und verwandter Stoffe siehe § 150, über Gallussäure etc. § 151, über Salicyl- und Benzoösäure siehe §§ 26 und 34, über Glycoside §§ 54 ff. und 165 ff. über Alkaloide namentlich §§ 63 ff. und 171 ff.

§ 39. Den in Wasser unlöslichen Antheil trocknet man wieder, um ihn dann in ähnlicher Weise mit abs. Alkohol zu extrahiren. Bei harzreichen Pflanzen wird man nicht selten einen Theil der Harzbestandtheile etc. auch in Alkohol sich lösen sehen, während nicht selten ein anderer Theil in diesem unlöslich ist. Es wird demnach zunächst auch die Menge der sowohl in Alkohol wie in Aether löslichen Substanzen zu ermitteln sein, indem man diesen letzterwähnten Alkoholauszug gleichfalls verdunstet und seinen Rückstand wägt.

Wir haben dann ermittelt a. die Summe der in Aether löslichen Subst., b. eventuell die Reste vorhandenen Fettes, c. die Menge der zugleich in Aether und Wasser löslichen und d. diejenige der in Wasser unlöslichen, in Aether und zugleich in Alkohol löslichen Bestandtheile, e. die Menge der in Wasser und Alkohol unlöslichen Antheile des Aetherextractes.

§ 40. Die nächste Aufgabe wird nun sein, sich einen genaueren Einblick in die Natur der in Aether allein, resp. in Aether und zugleich in Alkohol löslichen harzigen Substanzen etc. zu verschaffen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man die Harze theilweise in der Zellwand, gewissermassen diese durchtränkend, theilweise als Ausscheidungen in oder auf den Zellen. Auf die Unlöslichkeit in Wasser, die Löslichkeit in Alkohol oder Aether ist hier besonders zu achten, auch darauf, dass die Harze nach Müller durch alkoholische Alkannatinetur roth, durch Anilin violett, nach Hanstein blau gefärbt werden. Auch ein Theil der in § 146 angegebenen Reactionen der Harze liesse sich wohl bei der mikrochemischen Analyse verwerthen.

Makrochemisch ist zunächst zu untersuchen, ob die Harzsubstanz etwa durch Anwendung anderer Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther oder siedenden

abs. Alkohol, oder endlich durch Fällung aus conc. Aetherlösung mit Alkohol oder Petroläther resp. einer anderen geeigneten Flüssigkeit noch in verschiedene Bestandtheile zerlegt werden könne. Desgleichen ist, falls eine in Aether lösliche Substanz nicht von vorne herein schon krystallinisch erlangt war, zu versuchen, ob man sie nicht durch langsame Verflüchtigung einer der (eventuell heissbereiteten) Lösungen in den letztbezeichneten Flüssigkeiten krystallisiren, oder in einen krystallinischen und einen amorphen Antheil zerlegen kann.

Tritt eine dieser Eventualitäten ein, so ist, wo möglich, die Krystallform des gewonnenen Bestandtheiles zu bestimmen, auch dabei zu beachten, ob nicht unter dem Mikroskope verschiedene Krystallisationen erkannt werden, welche es wahrscheinlich machen, dass auch hier noch ein Gemenge vorliege ¹⁾.

§ 41. Von besonderem Interesse wird es weiter sein, zu erfahren, ob die in Aether lösliche, in Alkohol und Wasser unlösliche Substanz sich in alkoholischer oder wässriger Lösung von Kalihydrat löse, ob man dementsprechend Ursache habe, an die Gegenwart einer Harzsäure (siehe § 145) zu denken, resp. falls man in diesen Flüssigkeiten nicht lösen konnte, ob die Gegenwart eines indifferenten Harzes oder eines schwer zersetzbaren Harzanhydrides anzunehmen sei. Man führt diese und die folgenden Versuche mit einer grösseren Menge der in Aether löslichen Bestandtheile, die man sich zu diesem Zwecke besonders dargestellt hat, aus.

Wäre indifferentes Harz oder ein schwerzersetzbares Harzanhydrid vorhanden, so könnte man, nachdem es durch Umkrystallisiren, eventuell Fällen etc. nach Möglichkeit gereinigt wurde, mit der Substanz eine Elementaranalyse unternehmen, auch feststellen, ob dieselbe durch conc. Schwefelsäure, resp. Schwefelsäure und Zucker, gefärbt wird, ob sie bei Einwirkung ätherischer Bromlösung ein Substitutionsproduct liefert und wie die Zusammensetzung desselben ist. Desgleichen hat man zu prüfen, ob das Harzanhydrid leicht oder schwer durch Salpetersäure gelöst und oxydirt wird, ob nach Einwirkung derselben durch Wasser wieder die unveränderte Substanz, oder ein Nitroproduct gefällt wird, oder ob Oxydationsproducte und welche, ob etwa Pikrinsäure ²⁾ Oxalsäure (§§ 81 und 219), Bernsteinsäure (§ 220) entstanden sind.

§ 42. Wichtig ist es ferner, die Producte kennen zu lernen, welche unter Einfluss schmelzenden Kali- oder

¹⁾ Ueber eine derartige Trennung des Harzgemenges aus Lärchenschwamm arbeitete Masing, Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 9, p. 394 (1870).

²⁾ Bitterschmeckende gelbe zwei und zweigliedrige Krystalle, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, Haut, sowie Wolle etc. gelbfärbend, in Kalilösung beim Erwärmen mit Cyankalium, Schwefelkalium oder Traubenzucker blutroth werdend.

Natronhydrates gebildet werden¹⁾. Man mengt die möglichst feingepulverte Harzsubstanz, nicht viel mehr als ca. 10 g auf einmal, mit ca. 6—8 Th. des Alkalihydrates und trägt das Gemenge portionsweise in einem nicht zu kleinen zuvor erhitzten Silbertiegel ein, in welchem man solange unter zeitweisem Umrühren mit einem Silberspatel erhitzt, bis die Masse gleichmässig fliesst. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in Wasser gelöst und die Lösung durch zugesetzte Schwefel- oder Salzsäure etwas übersättigt. Als Zersetzungsproducte sind hier besonders zu berücksichtigen: Fettsäuren, namentlich Butter- und Baldriansäure (vergl. §§ 25, 34 und 139), Pyrogallol, Phloroglucin und Resorcin, Benzoë (§ 26), Paraoxybenzoë- und Protocatechusäure. Die Mehrzahl dieser Substanzen lässt sich nach dem Ansäuern durch Aether ausschütteln, die flüchtigen Fettsäuren würden auch schon vorher durch Petroläther fortgenommen werden können.

Hat man letzteres bewerkstelligt, so würde Resorcin durch Aetherausschüttelung, eventuell nachfolgender Destillation als eine krystallinische, süsslich schmeckende Substanz erhalten werden, welche mit Eisenchlorid dunkelviolett, mit Chlorkalklösung violett und mit Ammoniak rosenroth wird. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 99°. Phloroglucin ist gleichfalls sehr süssschmeckend und theilt die meisten Reactionen des vorigen, färbt sich aber mit Eisenchlorid violettroth und mit Chlorkalksolution nur vorübergehend rothgelb. Es schmilzt bei ca. 220°.

Pyrogallol schmeckt bitter, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 115°, reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, färbt sich mit letzteren blauschwarz, scheidet aus Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilbersalzen Metall ab und giebt mit Alkalien an der Luft rasch rothe, dann braune Lösungen, (mit Kalkwasser vorübergehend violette und purpurrothe).

Protocatechusäure reagirt sauer, löst sich in Wasser schwer, färbt reine Eisenoxydulsalze nicht, reine Eisenoxydsalze dunkelgrün, Gemenge beider violett. Die grüne Eisenchloridmischung wird durch Kali roth, dann durch Salzsäure violett gefärbt; sie reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung Silber, unterscheidet sich aber von den 3 voraufgehenden Substanzen dadurch, dass sie alkalische Lösung von Kupfertartrat nicht reducirt. Durch Bleiacetat wird sie gefällt und der Niederschlag ist in Essigsäure löslich.

Paraoxybenzoësäure schmilzt bei 210°, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, giebt mit Eisenchlorid gelben Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse desselben leicht löst.

Ueber Orcin und Betaorcin siehe § 158²⁾.

¹⁾ Vergl. Hlasiwetz & Barth in den Annalen der Chem. u. Pharm. B. 130 p. 354 (1864).

²⁾ Ueber die Ferulasäure vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1866 p. 95.

§ 43. Dass es von Nutzen sein kann, mit einem Theile des Harzes auch eine trockene Destillation vorzunehmen, ist bereits in § 27 angegeben. Ausser dem dort erwähnten fluorescirenden, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslichen, bei 240° schmelzenden Umbelliferon wären dabei auch Brenzcatechin (§ 151), welches sich mit Eisenoxyduloxysalzen grün färbt, Pyrogallol etc. zu berücksichtigen.

§ 44. Auch die übrigen Theile des durch Aether isolirten Harzgemenges, d. h. etwa durch Alkohol extrahirte Antheile desselben, können nach Anleitung der §§ 40—43 geprüft werden. Häufiger noch als in den in Alkohol unlöslichen Harzen wird man hier Harzsäuren constatiren. Sollte ein Theil oder alles in Alkohol lösliche Harz auch von wässriger Alkalilauge aufgenommen worden sein, so könnte man zunächst die filtrirte Lösung ohne anzusäuern mit Aether schütteln und untersuchen, ob nicht dieser direct Substanzen aufnimmt. In solcher Weise habe ich z. B. aus dem Pöniasamen des Pöniofluorescin isolirt (§ 147). Man achte weiter auf Chrysophansäure und verwandte Substanzen (§§ 148 und 149) auch Quercitrin und Quercetin (§ 152), überhaupt die in §§ 150—158 besprochenen Körper.

§ 45. Man berücksichtige ferner, dass durch Einwirkung von Alkalihydrat auf gewisse den Harzen nahestehende Anhydride z. B. Santonin Alkalisalze entstehen können, welche auf Zusatz überschüssiger Salz- oder Essigsäure nicht sofort wieder zu unlöslichem Anhydrid, Wasser etc. zerlegt zu werden brauchen. Beim Santonin entsteht nach Sättigung der wässrigen alkalischen Lösung zunächst die in Wasser lösliche Santonsäure. Ist eine gewöhnliche Harzsäure mit ihm gemengt, so kann diese aus der alkalischen Solution durch Salz- oder Essigsäure niedergeschlagen und dann gleich abfiltrirt werden. Das Filtrat giebt erst nach mehrtägigem Stehen oder beim Ausschütteln mit Chloroform das Santonin wieder ab. Ich habe auf diese Erfahrung hin eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Santonins in Vorschlag gebracht, welche in § 154 beschrieben werden soll.

§ 46. Einen Theil des gepulverten Objectes kann man auch direct mit Aether extrahiren und die so in Lösung gebrachte Substanz wägen. In den meisten Fällen wird das Gewicht derselben gleich sein der Summe der nach § 9 durch Petroläther und der nach § 36 durch Aether ausgezogenen Substanzen. Sollten sich Differenzen zu Ungunsten dieser directen Aetherextraction ergeben, so muss der wieder getrocknete Rückstand der zu untersuchenden Substanz auch noch mit Petroläther ausgezogen werden und man wird dann wohl noch auf einen Bestandtheil des Objectes aufmerksam gemacht werden, welcher nicht in die Gruppe der ätherischen oder fetten Oele gehört. Den mit Aether, resp. auch dann noch mit Petroläther erschöpften Rückstand kann man, nachdem er ge-

trocknet worden, mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auskochen und controliren, ob durch diese noch etwa Substanzen, z. B. Kautschouk oder dergl. in Lösung gebracht werden (§ 127).

IV.

Untersuchung der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen:

Harze, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Alkaloide, Glycosen etc.

§ 47. Der Rückstand des Untersuchungsobjectes, welcher bereits mit Petroläther und Aether erschöpft wurde (conf. § 36), wird wieder vom Filter genommen, bei Zimmertemperatur getrocknet und nun mit soviel absolutem Alkohol übergossen, dass auf je 1 g des ursprünglich benutzten Objectes 10 CC. des Alkohols kommen. Wiederum wird ca. 5—7 Tage hindurch macerirt, dann der etwa verdunstete Alkohol ersetzt, nochmals gut durchgemischt und durch das bei den früheren Filtrationen benutzte Filter gegossen, wobei nach Möglichkeit eine Verdunstung vermieden werden muss. Von dem Filtrate wird eine gemessene Menge, etwa 10 CC, in tarirter Platinschale verdunstet, bei 110° getrocknet, bis constantes Gewicht eingetreten ist, und gewogen. Nach dem Wägen wird der Rückstand verbrannt, um vorhandene Aschensubstanzen von dem Resultate der ersten Wägung in Abzug bringen zu können. Nachdem solchergestalt eine summarische Bestimmung der in Petroläther und Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Bestandtheile des Objectes vorgenommen worden, kann auch hier der Filtrerrückstand durch abs. Alkohol ausgewaschen und der Waschalkohol mit dem Reste des früher erhaltenen Filtrates concentrirt werden, was man zweckmässig in einer Kochflasche durch Destillation bei Luftverdünnung vornimmt. Den letzten Rest der Flüssigkeit bringt man in eine Glasschale und lässt über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur austrocknen.

§ 48. Den so erhaltenen Trockenrückstand behandelt man zunächst mit einer gemessenen Wasserquantität. Um die Menge des Antheiles, welcher sowohl in dieser Flüssigkeit wie in Alkohol löslich ist, zu erfahren, verdunstet man einen gleichfalls genau abgemessenen Theil des Wasseraus-zuges und wägt den bei 110° bis zu constantem Gewicht getrockneten Rückstand.

Der Rest des Wasseraus-zuges wird zu den in §§ 49, 50 und 70 beschriebenen Versuchen verwendet; was sich in Wasser nicht löst, wird einigemal mit ammoniakhaltigem Wasser (1:50) behandelt so lange, als dieses etwas aufnimmt. Den Ammoniakauszug kann man unter Zusatz von etwas überschüssiger Essigsäure eindampfen, den Rückstand mit wenig Wasser auf ein tarirtes Filter bringen, auswaschen, trocknen und wägen. Die bräunlichen Massen, welche hier erhalten werden, sind in der Regel als *Phlobaphene* (§ 108,

siehe auch §§ 160 und 163) in Rechnung zu bringen, welche einer Zersetzung von Gerbsäure entstammen. Der in ammoniakhaltigem Wasser unlösliche Antheil wird wieder über Schwefelsäure getrocknet und kann dann in ähnlicher Weise wie die in Aether löslichen Harze untersucht werden (conf. §§ 39—45, desgl. §§ 145 und 146). Hätte man Ursache, an die Gegenwart eines in Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Alkaloides zu denken, so könnte man nach der Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser auch noch eine solche mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser vornehmen (siehe über Alkaloide §§ 55 ff., 63 ff. und 171 ff.).

Untersuchung der Gerbsäuren.

§ 49. Einen Theil des mit reinem Wasser aus dem Alkohol-extracte gewonnenen Auszuges versetze man, falls Eisenoxyduloxylösungen den Auszug blauschwarz färben und Leimlösung in demselben Niederschläge veranlasst, so lange mit Bleiacetat, als dieses einen Niederschlag bewirkt. Letzterer wird sogleich auf einem tarirten Filter abfiltrirt, nicht zu lange (3—4 mal) mit (je 3—5 CC.) Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen (§ 52 I). Der Niederschlag wird sodann vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitrat in einen Porzellantiegel gebracht und verbrannt, später auch der Niederschlag verbrannt und schliesslich auf dem Gebläse bis zu constantem Gewicht geglüht. Das Gewicht des dann gewogenen Bleioxydes wird von dem früher ermittelten Gewichte des Bleiniederschlags abgezogen, der Rest als Gerbsäure oder durch Bleioxyd fällbarer Bitterstoff oder durch Bleioxyd fällbare Pflanzensäure (§ 80) notirt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage nebst Waschwasser wird nach § 70 weiter verwerthet.

§ 50. Mit einem anderen gleichgrossen Theile des Wasser-auszuges, von § 48 verfährt man ähnlich, ersetzt aber das Bleiacetat durch neutrales Kupferacetat (§ 52 II). Auch hier ist in ähnlicher Weise das Gewicht des Kupferoxydes im Niederschlage zu ermitteln, vom Gesamtgewichte des letzteren abzuziehen. Berechnet sich für beide Versuche die gleiche Menge fällbarer organischer Substanz, so wird man in der Regel ziemlich sicher sein können, dass man nur Gerbsäure gefällt hatte. Differiren beide insofern, als durch Bleiacetat eine grössere Menge organischer Substanz niedergeschlagen worden, wie durch Kupferacetat, so wird man gewöhnlich berechtigt sein, anzunehmen, dass durch ersteres ausser Gerbstoff auch noch andere Substanzen, wie Bitterstoffe oder Säuren, gefällt worden sind, deren Menge sich durch Subtraction des Gewichtes durch Kupferacetat gefällter Substanz vom Gewichte der durch Bleiacetat niedergeschlagenen, annähernd bestimmen lässt. Mitunter wird unter diesen Umständen das Gewicht des durch Kupferacetat gefällten Antheiles einen einigermassen befriedigenden

Ausdruck für die Menge des Gerbstoffes gewähren (conf. übrigen §§ 52 und 80).

Allerdings darf bei der grossen Verschiedenheit der in der Natur vorkommenden Gerbstoffe nicht überall ein solches Resultat erwartet werden.

§ 51. Als allen Gerbstoffen gemeinschaftliche qualitative Reactionen sind zu erwähnen, dass sie aus wässrigen Lösungen durch Leimlösung, manche Eiweisssubstanzen, Blei- und Kupferacetat, Zinnchlorür etc. gefällt werden, dass sie, wenigstens beim Erwärmen, aus alkalischer Kupferlösung Oxydul, aus Silber- und Goldlösungen Metall abscheiden, dass sie Eisenoxyduloxylösungen tintenfarben oder dunkelgrün machen und mit Haut Leder geben. Einzelne Gerbstoffe werden auch durch Mineralsäuren, durch Brechweinstein gefällt, desgl. durch Alkaloide; man beobachtet aber nicht selten, dass, wenn in einer Pflanze Gerbstoff und Alkaloid zusammen vorkommen, der betreffende Gerbstoff mit dem Alkaloid derselben Mutterpflanze keine schwerlösliche Verbindung eingeht.

Für die mikrochemische Untersuchung auf Gerbstoffe wird ebenfalls die ersterwähnte Reaction der Eisensalze, desgl. die Eigenthümlichkeit verwerthet, dass die sie führenden Zellen mit Kaliumbichromat rothbraun, mit Anilin violettroth, mit verdünnter Chlorzinkjodlösung (vergl. § 249 Anm.) röthlich oder violett gefärbt werden.

Die grosse Verschiedenheit der Gerbstoffe (§ 159 ff.) macht es überaus schwierig, in Bezug auf ihre Ermittlung allgemeingültige Regeln aufzustellen. Ich habe mich dadurch veranlasst gesehen, durch einige meiner Schüler¹⁾ das Verhalten der wichtigeren Gerbstoffe gegen die zur quantitativen Bestimmung empfohlenen Reagentien prüfen zu lassen. Bevor ich ein kurzes Resumé über die von ihnen erhaltenen Resultate gebe, will ich hier noch die Bemerkung einschalten, dass nach meiner Ansicht im Ganzen die Bestimmung der Gerbstoffe nach Alkohol-extraction, wie ich sie hier empfohlen habe, der Bestimmung nach Extraction mit Wasser vorzuziehen ist. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass der Pflanzentheil sehr fein gepulvert war, dass die zu ermittelnde Gerbsäure in alkoholfreiem Aether unlöslich ist, dass der Auszug bei Luftverdünnung destillirt und, wie in § 47 vorgeschrieben, verdunstet worden. Nimmt man Alkohol, der auch schon von Loewe empfohlen worden, zur Extraction der Gerbstoffe, so hat man zunächst den Vortheil, dass Pflanzenschleim (sog. Pectin) und ähnliche Substanzen, welche unter Umständen bei der Bestimmung des Tannins grosse Fehler bedingen, ausgeschlossen sind. Dazu

¹⁾ Vergl. Günther in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1870 p. 161, p. 193, p. 225 und Beitr. z. Kenntniss der in Sumach, Myrobalanen etc. vork. Gerbsäuren Diss. Dorpat 1871.

kommt aber weiter noch der Umstand in Betracht, dass Wasser aus Pflanzentheilen, welche reich an Eiweisssubstanzen sind, oft überhaupt gar nicht alle Gerbsäuren aufnimmt und dass beim Concentriren ihrer Wasserlösungen manche Gerbstoffe sich viel leichter, als beim Eindampfen ihrer Alkohollösungen, zersetzen. Es kann allerdings auch wohl vorkommen, dass aus sehr eiweissreichen Pflanzentheilen kalter abs. Alkohol nicht alle Gerbsäure auszieht; ich würde aber in solchem Falle immer noch lieber zum Auskochen der mit abs. Aether zuvor erschöpften Masse, wie zur Extraction mit Wasser schreiten (siehe auch §§ 95 und 162).

Das aber muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass man, wo die Gerbsäure durch Alkohol in Lösung gebracht wurde, später den Alkohol vollständig beseitigen muss, weil fast alle folgenden Gerbsäurebestimmungen in Wasserlösung vorgenommen werden müssen, ja weil selbst kleine Beimengungen von Weingeist zur Wasserlösung oft schon grosse Fehler bedingen können.

§ 52. Sehen wir uns nun einmal die wichtigeren Methoden, welche zur Ermittlung der Gerbsäuren empfohlen worden sind, an.

I. Eine Fällung der Gerbsäure durch neutrales Bleiacetat hat Pribram¹⁾ in Vorschlag gebracht. Nimmt man einen nicht zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels, so ist die Fällung der meisten Gerbsäuren eine ziemlich vollständige, nur bei der Gallusgerbsäure, der Catechu-, Kino- und Kaffeegerbsäure scheint sich, weil das Bleisalz nicht ganz unlöslich ist, ein Theil der Säure der Fällung zu entziehen. Da aber auch die Niederschläge nicht immer von gleichmässiger Zusammensetzung erlangt werden, so dürfte es schwer sein, mit Hülfe einer Titrirung durch Bleilösung die Gerbstoffe zu ermitteln. Ein Theil der Bleiniederschläge (Eichenrinden-, Weidenrindengerbstoff) wird weiter beim längeren Auswaschen durch Wasser derart zerlegt, dass wieder zum Theil Gerbsäure in Lösung geht, diese auch wohl schon tiefergehende Zersetzungen erfährt. Aus allen diesen Gründen habe ich oben empfohlen, aus nicht zu verdünnter Lösung zu fällen, den Niederschlag nicht zu lange auszuwaschen und die Gerbsäure aus dem Glühverlust des zuvor getrockneten Niederschlages zu ermitteln. Eine recht befriedigende Bestimmung wird man in der Regel so z. B. bei Ratanhia-, Tormentill-, Sumach-, Dividivi-, Myrobalanen-, Knoppfern-, Eichenrinden-, Weidenrindengerbstoff und hie und da auch wohl bei Gallusgerbsäure erlangen.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 455 (1866). Vergl. auch Jacobson im Chem.-techn. Repert. Jg. 1866. B. 2 p. 85, Stein in der Schweiz. polyt. Zeitschr. B. 2 p. 169 und Gietl, Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 144 (1872), Schmidt, Zeitschr. d. österr. Apothekervereins, Jg. 12 p. 374 (1874).

II. Kupferacetat wurde durch Sackur¹⁾ in Vorschlag gebracht, um Gerbsäuren niederzuschlagen. Auch hier wurde selten eine constante Zusammensetzung der mit ein und derselben Säure hergestellten Präcipitate beobachtet und auch hier stellte es sich als zweckmässig heraus, aus ziemlich concentrirter Lösung zu fällen und nicht zu lange auszuwaschen, die Bestimmung aber gewichtsanalytisch, wie ich es oben beschrieben habe, auszuführen.

III. Zinnchlorür und Ammoniumzinnchlorür, welche von Riesler-Beunat²⁾ und Persoz³⁾ zur Gerbstoffbestimmung empfohlen worden sind, fällen die meisten Gerbsäuren weniger vollständig, als die beiden ersterwähnten Fällungsmittel. Ausserdem entstehen die Präcipitate langsam; dieselben sind aber meistens von ziemlich gleichmässiger Zusammensetzung. Aus ersteren Gründen wird auch hier die Ermittlung am genauesten ausfallen, wenn man den nicht zu lange ausgewaschenen Niederschlag bei 100° trocknet und wägt, sodann aber mit salpetersaurem Ammon durchtränkt, verbrennt, glüht, das Zinnoxid wägt und wiederum die Gerbsäure aus der Differenz der beiden Wägungen findet. Da der letzterwähnte Vorzug aber die angegebenen Mängel der Bestimmungsweise nicht ausgleichen kann, so habe ich weiter für die hier vorliegenden Zwecke nicht auf die Fällung mit Zinnchlorür reflectirt.

IV. Brechweinstein, der von Gerland⁴⁾ und Koller⁵⁾ zum Titiren des Gerbstoffes empfohlen wurde, wird nur für einige wenige Fälle befriedigende Resultate gewähren, weil selbst bei Zusatz von Salmiaksolution der Moment schwer zu finden ist, wo genügende Mengen des Reagens zugesetzt wurden und weil ein Theil der so entstehenden Gerbsäureniederschläge sich schnell wieder zersetzt. Einige Gerbstoffe (Rhabarbergerbstoff) werden übrigens durch Brechweinstein überhaupt nicht gefällt.

V. Ammoniakalische Lösung von Zinkacetat soll

¹⁾ Gerberzeitung B. 31 p. 32. Siehe auch Wolff in d. Krit. Blättern f. Forst- und Jagdwissensch. B. 44 p. 167, Fleck in Wagner's Jahresber. f. techn. Chem. Jg. 1860 p. 531, Hallwachs in der Zeitschr. für anal. Chem. B. 5 p. 234 (1866).

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie. 2 p. 287 (1863).

³⁾ Traité de l'impression des tissus T. 1 p. 282. Die Methode, welche P. empfiehlt und bei welcher aus dem Volum des Niederschlages die Gerbsäure berechnet werden soll, giebt nach Gaube (Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3 p. 130. 1864) und Cech (Stud. über quant. Best. der Gerbsäuren. Inauguraldissertation, Heidelberg 1867) den Gerbsäuregehalt zu hoch an. Ich benutze diese Gelegenheit, um auf die Arbeiten der beiden letztbezeichneten Autoren, welche eine Kritik der wichtigeren Bestimmungsmethoden für Gerbstoffe beabsichtigen, aufmerksam zu machen.

⁴⁾ N. Jahrb. f. Pharm., B. 26 p. 20 (1866).

⁵⁾ Koller hat nach dieser Methode die Gerbsäure der Pomeranzenschalen bestimmt (N. Jahrb. f. Pharm., B. 25 p. 206, 1866).

nach Terreil¹⁾, Carpené²⁾ und Barbieri³⁾ zur Bestimmung der Gerbsäure in der Art angewendet werden, dass letztere durch einen Ueberschuss des Reagens aus kochender Lösung gefällt und nach dem Abkühlen der zuvor durch Eindampfen concentrirten Mischung abfiltrirt wird. Der Niederschlag soll später in Schwefelsäure gelöst und die Gerbsäure dann durch Kamäleon titrirt werden. Ich habe hier allerdings zuzugeben, dass einige Gerbsäuren in dieser Weise ermittelt werden können, muss aber darauf aufmerksam machen, dass der Wirkungswerth der in Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren, resp. ihrer Zinkverbindungen, gegen Kaliumhyperpermanganat verschieden ist, und dass für manche derselben dieser Wirkungswerth noch aufgesucht werden muss. Zum Theil aus letzteren Grunde hatten wohl die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen der Weingerbsäure nur geringen Werth.

VI. Eisenoxydacetat, combinirt mit Natriumacetat, hat Handtke⁴⁾ zur Bestimmung der Gerbstoffe aus Eichenrinde, Valonnen, Dividivi, Sumach und Catechu benutzt. Nicht geeignet fand er das Reagens zur Fällung der in Rheum, Filexarten, Kaffee u. a. Pflanzen vorhandenen Gerbstoffe, und selbst bei den ersterwähnten fiel die Bestimmung nur bei einer gewissen Concentration, bei der die Niederschläge 45,8% Eisenoxyd enthalten sollen, befriedigend aus. Noch weniger verwerthbar wird die colorimetrische Untersuchung Wildensteins⁵⁾ sein, bei welcher die Intensität der auf mit Eisenoxycitrat getränktem Papier beobachteten Flecken einen Ausdruck für die in einer Lösung vorhandene Gerbsäuremenge abgeben soll.

VII. Dass man bei manchen Gerbsäure enthaltenden Pflanzentheilen eine für technische Zwecke befriedigende Ermittlung der ersteren durch Titriren mit Kaliumhyperpermanganat erreichen kann, haben Monier⁶⁾, Cech⁷⁾, Löwenthal⁸⁾ u. A. gezeigt. Ziemlich alle Autoren sind aber darin einig, dass bei Untersuchung von Pflanzenauszügen nur dann auf diesem Wege ein befriedigendes Resultat erlangt werden kann, wenn man in stark verdünnter Lösung (ca. 1—400) titrirt und dabei auf vollständige Oxydation verzichtet. Löwenthal u. A. haben gezeigt, dass man zweckmässig in folgender Weise verfährt. Die zu untersuchenden Auszüge werden mit einer bekannten Menge von Indigocarminlösung, deren Wirkungswerth gegen Kaliumhyperpermanganat zuvor ermittelt wurde, gemengt. Die Mischung wird dann so lange mit Kaliumhyperpermanganat versetzt, bis die blaue

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., B. 13 p. 243 (1874).

²⁾ ib. B. 15 p. 112 (1876).

³⁾ ib. B. 16 p. 123 (1877). Siehe auch Kathreiner ib. B. 18 p. 113 (1879).

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem., B. 81 p. 345.

⁵⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., B. 2 p. 137 (1863).

⁶⁾ Compt. rend. T. 46 p. 447.

⁷⁾ a. a. O.

⁸⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 81 p. 150.

Indigofärbung einer grünen Platz gemacht hat. Durch zuvorige Controlevsuehe mit gewogenen Mengen der reinen Gerbsäure muss der Wirkungswerth derselben gegen das Reagens festgestellt werden. Bei seinen Controlevsuehen hat Günther ermittelt, dass je 16 Th. Sauerstoff aus dem Hypermanganat oxydiren 32,5 Th. Gallusgerbsäure, 33 Th. Sumachgerbsäure, 25 Th. (5,54) Catechugerbsäure, 24 Th. (5,32) Catechusäure¹⁾, 28 Th. Kinogerbsäure, 34–37 Th. Ratanhiagerbsäure, 35 Th. Tormentillgerbsäure, 34 Th. Kaffeegerbsäure, 32 Th. Eichenrindengerbsäure.

In den Eichenrinden hat Neugebauer mittelst Kaliumhypermanganat die Gerbsäure derart bestimmt, dass er von der Fähigkeit der Thierkohle, Gerbstoff aus Wasserlösung völlig zu absorbiren, Gebrauch machte. Der betreffende Auszug wurde von ihm in zwei gleiche Theile getheilt. In einem Theile wurde direct mit Kamäleon titirt, im anderen nach Absorption mittelst Thierkohle. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnete er den Gerbstoff, indem er annahm, dass die Substanzen, welche in der mit Thierkohle behandelten Flüssigkeit wirkten, fremde Körper waren. Löwenthal (siehe später) titirt einen Theil der Flüssigkeit direct, einen anderen Theil, nachdem er aus demselben durch Leim die Gerbsäure niedergeschlagen hatte (XII). Der Kamäleonverbrauch der zweiten wird von dem der ersten Bestimmung abgezogen und aus dem Rest die Gerbsäure berechnet.

Hätte man in ein und derselben Lösung Gallussäure und Gerbsäure oder Catechin und Catechugerbsäure, so könnte man annähernde Bestimmungen beider nach Löwenthal erreichen (siehe auch § 164 ff.). Der von letzterem zugesetzte Leim bewirkt nur geringen Fehler, welcher wohl meistens unberücksichtigt bleiben kann.

VIII. Löwenthal²⁾ hat in ähnlicher Weise wie mit Kaliumhypermanganat auch mit Chlorkalk bei Gegenwart von Indigocarmin die Gerbsäuren titirt, die Resultate der Bestimmung fallen aber leicht wegen gleichzeitig anwesender Beimengungen zu hoch aus.

Ueber die Vorschläge von Commaille³⁾ und Millon⁴⁾, die durch Gerbsäure bewirkte Reduction der Jodsäure zur quantitativen Bestimmung ersterer auszunutzen, hat sich schon Cech⁵⁾ ungünstig ausgesprochen.

¹⁾ Hier in den Angaben für Catechugerb- und Catechusäure liegt ein Rechenfehler vor, falls man denselben corrigirt, so ergeben sich die in Klammern daneben gesetzten Zahlen. Bei einer Revision, welche Lehmann (Vergl. Unters. einiger Catechu- und Gambir-Proben⁶⁾. Diss. Dorpat 1880) ausführte, fand dieser den Wirkungswerth von $16 O = 5,14$ Catechugerbsäure und $= 4,84$ Catechin.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 1 (1871).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Compt. rend. T. 59 p. 599 (1864).

⁵⁾ Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. 12 p. 26.

⁶⁾ a. a. O.

Die Entfärbung, welche eine Jodlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat durch Gerbsäure erfährt, rath Jean¹⁾ zur Bestimmung der letzteren zu benutzen. Er giebt an, dass 1 Th. Galläpfelgerbsäure 4 Th. Jod entfärben soll und behält sich vor, auch über den Wirkungswerth anderer Gerbsäuren Versuche anzustellen. Dass auch Gallussäure Jod entfärbt, giebt Jean zu; er rath, wo beide vorhanden sind, zunächst eine summarische Bestimmung auszuführen und später in einer zweiten Portion der Flüssigkeit, nachdem durch Gelatine oder Haut die Gerbsäure beseitigt wurde, die Gallussäure allein zu ermitteln. Die Gerbsäurelösung, welche zur Titrestellung verwendet wird, soll 1 Th. auf 1000 Th. Wasser enthalten. Vor dem Titriren sollen auf je 10 CC. derselben 2 CC. 25 procentiger Lösung kryst. Natriumcarbonates zugesetzt werden. Auch hier muss hervorgehoben werden, dass auch viele andere organische Verbindungen ähnlich wie Gerbsäure wirken.

IX. Den Umstand, dass Gerbstoff bei Gegenwart von Kalihydrat schnell Sauerstoff der Luft absorbiert, hat Mittenzwey²⁾ zur Ermittlung des ersteren benutzt. Für die Pflanzenanalyse wird auch diese Methode in den meisten Fällen nicht verwerthet werden können. Dass sie auch selbst mit den gewöhnlich benutzten Gerbsäuren keine befriedigenden Resultate liefert, hat schon Cech gezeigt.

X. Keine guten Resultate haben die meisten Bearbeiter ferner bei Anwendung der von Wagner³⁾ proponirten Titrirung mit Cinchoninsulfatlösung erhalten, bei welcher essigsäures Rosanilin als Indicator benutzt werden soll. Fast alle, welche die Methode controlirt haben, fanden, dass die Voraussetzung, Rosanilin färbe erst dann die Flüssigkeit roth, nachdem alle Gerbsäure durch Cinchonin niedergeschlagen worden, nur bei einzelnen Gerbsäuren zutrifft, nicht aber bei allen. Wenn man an dem Eintritt rother Färbung in der Gerbsäurelösung das Ende der Reaction erkennen soll, so ist gezeigt worden, dass dieser bei einzelnen Gerbstoffen schon dann wahrgenommen wird, wenn noch lange nicht aller Gerbstoff gefällt wurde. In manchen Fällen würden sich wohl durch Cinchonin bessere Erfolge erreichen lassen, wenn man mit einem Ueberschuss desselben die Gerbsäure fällt, filtrirt und den Cinchoninüberschuss durch Kaliumquecksilberjodid rücktitrirt; so hat Clark z. B. im Thee die Gerbsäure bestimmt. (Siehe § 65).

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 123 (1877).

²⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 91 p. 81 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 3 p. 484 (1864). Siehe auch Terreil in der Zeitschr. des österr. Apothekervereins. Jg. 12 p. 377 (1874).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie. B. 5 p. 1 (1866). Siehe auch Salzer ib. B. 7 p. 70 (1868). Büchner ib. p. 139, Clark im Americ. Pharm. Journ. Vol. 48 p. 558 (1876).

XI. Sehr häufig macht man bei der Gerbstoffbestimmung von dem Verhalten des Leims und der Haut gegen Gerbsäure Gebrauch. Die Bestimmung kann entweder in der Weise ausgeführt werden, dass man die Gewichtszunahme feststellt, welche ein gewogenes Stück Haut, die zuvor von den in kaltem Wasser und in Petroläther löslichen Substanzen befreit wurde, bei längerem Liegen in einer Gerbsäurelösung erfährt, oder dass man die Differenz des specifischen Gewichtes feststellt, welche vor und nach der Absorption des Gerbstoffes aus einer Lösung wahrgenommen wird und aus dieser Differenz die Menge des letzteren berechnet. Hammer¹⁾ hat für Gallusgerbsäure eine Tabelle zusammengestellt, aus welcher die Gerbsäuremenge abgelesen werden kann, für andere in der Praxis wichtige Gerbsäuren wird man, falls man von diesem Untersuchungsverfahren Gebrauch machen will, zunächst gleichfalls festzustellen haben, wie sich die Differenz der spec. Gewichte zu der Menge der vorhanden gewesenen Säure verhält.

XII. Man hat weiter versucht, die Gerbsäure durch Leim niederzuschlagen und aus dem Gewichte des Niederschlages die Gerbsäuremenge zu entnehmen. Hier tritt aber der Uebelstand hervor, dass einmal diese Niederschläge nicht schwer löslich und dass sie weiter nicht constant genug sind, um zu gewichtsanalytischer Bestimmung verwendbar zu sein. Namentlich beim Auswaschen des Niederschlages mit reinem Wasser giebt ersterer meistens bedeutende Mengen der Gerbsäure an die Flüssigkeit ab.

Es ist deshalb am besten, die Reaction des Leimes in der Weise zu verwerthen, dass bei Gegenwart einer Substanz, welche die Löslichkeit der Leimgerbsäure-Verbindung verringert, von einer Gelatinelösung, deren Wirkungswerth gegen die betr. Gerbsäure zuvor ermittelt wurde, so lange zu der Lösung der letzteren zugesetzt wird, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Zur Verringerung der Löslichkeit des Niederschlages hat man früher einen Zusatz von Alaun zum Leim empfohlen (Müller²⁾); besser scheint der von Schulze³⁾ in Vorschlag gebrachte Zusatz von Chlorammonium oder

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. B. 81 p. 159. Siehe auch Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 365 (1865), desgl. Hallwachs und Cech a. a. O. Auch Dawy hat schon durch Haut die Gerbsäure und zwar gewichtsanalytisch bestimmt (Chem. News Jg. 1863 p. 54 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 419).

²⁾ Arch. f. Pharm. B. 38 p. 147 (1845). Bei seinen Versuchen, einen Indicator zu ermitteln, welcher beim Titriren das Ende der Reaction anzeigen könnte, war Gauhe nicht vom Glück begünstigt (Jodamylum). Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 232 (1866). Auch Cech, welcher Eisenlösung zu demselben Zweck verwendete, ist mit dieser nicht völlig zufrieden. Siehe auch Hallwachs a. a. O.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 455 (1866). Vergl. ferner Salzer ib. B. 7 p. 70 (1868) und Johanson „Beitr. z. Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde“ Diss. Dorpat 1875 p. 72 und p. 76, desgl. Lehmann a. a. O. — Ueber eine neuere kritische Beurtheilung der wichtigeren Methoden der Gerbsäurebestimmung siehe Löwenthal in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 33 und p. 201 (1877) und B. 20 p. 91 (1881).

der von Löwenthal empfohlene von Kochsalz und 10% vom Vol. der Flüssigkeit an Salzsäure (1,12 spec. Gew.) zu sein. Bei Gallusgerbsäure kann die Lösung mit den erwähnten Salzen gesättigt sein, bei anderen Gerbsäuren (Eichen-, Weiden-, Ulmenrinde) dürfte ein geringeres Quantum derselben vorzuziehen sein. Hat man die Modification Loewenthal's benutzt, so ist es zweckmässig, nach dem Zumischen der Leimlösung 5 Minuten lang stark zu rühren. Dass auch gegen Leim die verschiedenen Gerbsäuren einen ungleichen Wirkungswerth besitzen, hat Günther ermittelt. Er fand, dass 100 Th. Leim bei Gegenwart von Chlorammonium 77 Th. Gallusgerbsäure, (Johanson 120 entwässerte Gerbsäure), 132 Th. (Lehmann 139 Th.) Catechu-, 130 Th. Kino-, 130—132 Th. Ratanhia-, 130 Th. Eichenrinden-, 168 Th. Tormentillgerbstoff fällen. Dass Gallus- und Catechusäure durch Leim nicht gefällt werden, ist bekannt.

§ 53. Wollte man auf eine dieser beiden Substanzen untersuchen, so könnte man sie auch, nachdem die Gerbsäuren mit Leim ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nachdem der Ueberschuss des zugesetzten Leimes aus dem Filtrate durch Alkohol präcipitirt, auch der Weingeist bei Luftverdünnung wieder abdestillirt wurde, mit Aether oder Essigäther ausschütteln. Wäre ein grösserer Ueberschuss von Leim vermieden worden, so könnte die Alkoholbehandlung unterbleiben, ja man könnte auch in manchen Fällen direct einen Theil der Wasserlösung (§ 48) ausschütteln (4—5 mal neuer Aether). Sowohl Gallus- als Catechusäure hinterbleiben nach Verdunstung ihrer Aetherlösung krystallinisch, meistens in verfilzten Nadeln. (Vergl. §§ 151 und 165).

Die Wägung der getrockneten Rückstände wird häufig einen ziemlich treuen Ausdruck für die Menge, in welcher beide Substanzen vorhanden waren, gewähren. Hat man wegen reichlicherer Beimengung amorpher oder gefärbter Substanzen Bedenken, das Resultat der Wägung zu verwerthen, so kann man dasselbe, wie gesagt, durch Titrirung mit Kaliumpermanganat (siehe oben) verificiren. Gallus- und Catechusäure müssen übrigens, wenn der Pflanzentheil vor der Alkoholbehandlung schon mit Aether extrahirt war, sich in dem Wasserauszuge des Aetherextractes befinden. (Vergl. §§ 38 u. 151.)

Ueber freie Pflanzensäuren im Alkoholauszuge siehe § 82. Siehe weiter in § 159.

Untersuchung auf Glycoside, Bitterstoffe, Alkaloide etc.

§ 54. War keine Gerbsäure oder ihr verwandte Substanz in der Wasserlösung (§ 48) aufzufinden, liessen aber bitterer Geschmack oder andere Eigenschaften derselben die Anwesenheit eines in Aether unlöslichen, in Wasser löslichen Bitterstoffes, eines Glycosides oder Alkaloides vermuthen, so kann man den

Wasserauszug aus dem Rückstand des Alkoholextractes einer successiven Behandlung mit verschiedenen Flüssigkeiten unterwerfen, welche sich in Wasser nicht oder nur schwer lösen und deshalb zum Ausschütteln benutzt werden können. Auch den Wasserauszug des Aetherextractes (§ 38) kann man in gleicher Weise bearbeiten. Ich rathe zu diesem Zwecke namentlich auf Petroläther, Benzin und Chloroform zu reflectiren, diese Flüssigkeiten auch in der angegebenen Reihenfolge anzuwenden und zwar so dass sie zunächst in einer mit wenig Schwefelsäure sauer gemachten, dann in einer mit Ammoniak übersättigten Mischung benutzt werden. In Bezug auf diesen Gegenstand habe ich in meiner „Ermittelung der Gifte“¹⁾ mich ausgesprochen. Jede Ausschüttelung wird, nachdem sie abgehoben, einmal mit reinem Wasser durchgemischt und auch von diesem wieder abgetrennt worden, für sich verdunstet und der Rückstand controlirt. Regel ist dabei, dass, wenn z. B. durch Petroläther eine nennenswerthe Menge von einer Substanz isolirt wurde, die Ausschüttelung mit neuen Mengen desselben Lösungsmittels so oft wiederholt wird, bis dasselbe nur noch Spuren aufnimmt. Erst dann geht man zu der nächstfolgenden Flüssigkeit über u. s. w. Alle bei dieser Gelegenheit zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten müssen kurz vor der Anwendung rectificirt sein; beim Petroläther hat man wieder auf möglichste Flüchtigkeit, beim Benzin darauf zu achten, dass es constanten Siedepunkt bei 81° zeigt und dass eine Probe desselben mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzin bilde.

§ 55. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nimmt Petroläther von bekannteren Bitterstoffen, Säuren und Alkaloiden beispielsweise folgende auf:

Salicylsäure (conf. § 26). Scharfe Bestandtheile des Capsicums etc. (§ 126). (Beide wären schon im Aetherextracte nachweisbar. Salicylsäure geht weit leichter in die Benzin- und Aetherausschüttelung über. Piperin. Die grössere Menge desselben wird sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Alkoholauszuges befinden (conf. weiter §§ 171 und 178). Absynthin ist nicht vollständig durch Petroläther auszuschütteln (§ 156). Hopfenharz (§ 156).

Benzin entnimmt der bezeichneten Lösung z. B.: Santonin (conf. § 154). Caryophyllin (§ 156). Cubebin (§ 155). Digitalin (bleibt grösstentheils in dem Antheile des Aetherauszuges der in Wasser unlöslich ist (vergl. § 155). Gratiolin (§ 167). Cascarillin (§ 156). Elaterin (§ 156). Populin (§ 167). Colocyntin (§ 167). Absynthin (§ 156). Quassin

¹⁾ pag. 119. Vergl. auch Russ. Arch. f. gerichtl. Med. J. 1 und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 5 p. 85, Jg. 6 p. 663.

(§ 156). Menyanthin (§ 167). Ericolin (§ 155). Daphnin (§ 167). Bitterstoff des *Cnicus benedictus* (§ 168). Caffein (§ 171 und 176). Piperin (siehe oben). Colchicein (§ 171). Berberin (geht nur in kleinen Mengen in Benzin über. Vergl. § 171).

Chloroform entzieht der sauren wässrigen Lösung ausser den in Petroläther und Benzin löslichen Substanzen z. B.: Benzoë-säure (conf § 26). Digitalein (wird von Aether nur schwer gelöst. § 155). Convallamarin (§ 167). Saponin (ist in Aether unlöslich und auch in abs. Alkohol schwer löslich. § 77 ff. und 167). Senegin (ebenso). Physalin (§ 167). Syringin (§ 167). Aesculin (§ 167). Pikrotoxin (§ 155). Helleborein (§ 167). Cinchonin (ist in Aether unlöslich. §§ 171, 182 und 184). Theobromin (§ 177). Papaverin (§ 171). Narcein (§ 171). Colchicin. Solanidin.

§ 56. Wenn bei solchen Ausschüttelungen Chloroform angewendet wird, so kann dasselbe, da es im Wasser etwas löslich ist, insofern einen Fehler veranlassen, als nach Aufhebung der sauren Reaction der Flüssigkeit durch Ammoniak, wenn dann aufs Neue Ausschüttelungen mit Petroläther beginnen sollen, dieser nicht rein, sondern etwas Chloroform haltend in Anwendung kommt. Man thut deshalb gut, nachdem die saure Flüssigkeit mit Chloroform behandelt war, noch eine Ausschüttelung mit Petroläther vorzunehmen, welche den Zweck hat Chloroformreste zu entziehen. Dann erst wird mit Ammoniak übersättigt und wieder successive mit Petroläther, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt. Für die Ausschüttelung der ammoniakalischen Lösung habe ich ausser den drei genannten Lösungsmitteln und nach Anwendung derselben zum Nachweis einiger Gifte auch noch Amylalkohol aufgenommen, der namentlich Morphin, Solanin (§ 171), Salicin (§ 167) und einige andere Substanzen leicht der wässrigen Lösung entzieht.

Aus ammoniakalischer wässriger Flüssigkeit nehmen Petroläther etc. vorzugsweise Alkaloide auf und zwar Petroläther z. B.: Spuren von Strychnin, Brucin, Emetin, Veratrin, Sabadillin, Sabatrin, alle diese Substanzen gehen aber weit leichter und vollständiger in Benzin und Chloroform über.

Von besonderem Werthe ist aber der Petroläther für die Untersuchung auf die sogenannten flüchtigen und bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Pflanzenbasen wie Coniin, Methylconiin (auch Conydrin), Nicotin, Lobelin, Spartein, Alkaloide des Piments, Capsicums, der *Sarracinia purpurea*. Auch Anilin, Trimethylamin und verwandte Substanzen würden durch Petroläther aufgenommen werden. (§ 171 und 239.)

Bei qualitativer Untersuchung auf die leichtflüchtigen Alkaloide habe ich gerathen, derart zu verfahren, dass man die Verdunstung der Petrolätherausschüttelungen bei etwa 20° auf Glasschalen vornimmt, welche zuvor mit starker Salzsäure befeuchtet wurden und auf denen deshalb die Chlorwasserstoffverbindung dieser Basen wenigstens z. Th. zurückbleibt. Statt der Salzsäure lässt sich mit Vortheil auch eine frischbereitete verd. Lösung von Chlorwasserstoff in Aether benutzen.

In Benzin gehen ausser den soeben genannten Alkaloiden aus ammoniakalischer Lösung z. B. auch Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Pilocarpin, Gelsemin, Taxin, Conchinin, Narkotin, Kodein, Thebain, Delphinin und Delphinoidin, Aconitin, Aspidospermin, desgl. eine Spur von Cinchonin über. (Vergl. § 171.)

Durch Chloroform können aus ammoniakalischer Lösung ausser den genannten namentlich wieder Cinchonin, Papaverin, Narceïn, Alkaloide des Schöllkrautes, geringe Mengen von Morphin ausgeschüttelt werden. (§ 171.)

§ 57. Die Zahl der durch dieses Ausschüttelverfahren isolirbaren Säuren, Bitterstoffe, Glycoside und Alkaloide (vergl. auch § 21) ist gewiss eine sehr grosse und man wird durch betreffende Versuche das von mir hier zusammengestellte Register noch sehr leicht vervollständigen können. Gerade dieser Umstand macht das Verfahren geeignet zur qualitativen Untersuchung solcher Pflanzen und Pflanzentheile, über deren Bestandtheile bisher nichts bekannt gewesen. Selbstverständlich kann man, namentlich wenn man auf Säuren, Bitterstoffe und Glycoside Rücksicht nehmen will, anstatt der Wasserauszüge aus den Aether- und Alkoholextracten auch Auszüge anwenden, welche man direct aus der zu untersuchenden Substanz durch mehrstündige Digestion mit Wasser im Wasserbade hergestellt hat. Ebenso kann man, um direct das Untersuchungsobject auf Alkaloide zu prüfen, dieses mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1 : 50) einer solchen Digestion unterwerfen. In beiden Fällen muss man dann aber beachten, dass bei solcher directen Extraction des Objectes mit wässrigen Flüssigkeiten manche Substanzen wie Schleim etc. in Lösung gehen, deren Gegenwart in den ersterwähnten Präparaten vermieden ist. Da solche fremde Substanzen mitunter den Uebergang der zu suchenden Körper in die beim Ausschütteln anzuwendenden Flüssigkeiten erschweren, da sie immer die Ausschüttelung schädlich beeinflussen, insofern als sie die Trennung der wässrigen Flüssigkeit von der zum Ausschütteln angewendeten fast unmöglich machen, so ist es empfehlenswerth, Substanzen, welche die Viscosität der wässrigen Auszüge erhöhen, durch Eindampfen dieser zur Syrupconsistenz (eventuell nachdem der grössere Theil der Säure durch Ammoniak oder Magnesia abgestumpft wurde), Fällen durch Zusatz von ca. 3 Vol. Alkohol

zum concentrirten wässrigen Auszuge, Filtriren, nachdem die Mischung 12—24 Stunden kalt gestanden hat, Destilliren, bis der Alkohol wieder entfernt wurde, zu beseitigen.

§ 58. Einige Bitterstoffe, Glycoside u. Alkaloide können übrigens durch Ausschütteln nicht isolirt werden, weil ihr Bestreben, in wässriger Lösung zu bleiben, grösser ist als ihre Neigung in eine andere bekannte Flüssigkeit überzugehen, oder weil sie überhaupt in Wasser nicht gelöst werden. Zu letzteren gehören z. B. einige sog. Harzglycoside wie sie u. A. in Convolvulaceen vorkommen. Diese Körper werden in der Regel in Gemeinschaft mit den Harzen aufgefunden und ermittelt. (Conf. § 153.)

Beiden in Wasser löslichen, nicht ausschüttelbaren Bitterstoffen und Glycosiden kann man zum Zweck der Reinigung dieser letzteren derart verfahren, dass man die aus Aether- oder Alkohol-extracten dargestellten wässrigen Auszüge wieder verdunstet und eine mehrmalige Ueberführung in Chloroform-, Alkohol- oder Aetherlösung vornimmt. War ein Bitterstoff etc. durch Wasser dem Rückstande der Aetherauszüge entzogen worden, so wird in der Regel die Reinigung desselben leichter gelingen, als wenn er aus dem Rückstande des Alkoholauszuges stammt, weil ersterem meistens Beimengungen von Glycosen und Gerbsäuren fehlen werden, die nicht selten in letzteren vorkommen. Abgesehen von der schon erwähnten Ueberführung in Chloroform und andere Lösungsmittel stände hier auch noch mitunter der Weg der Reinigung zu Gebot, dass man nach Verdunstung des Wasserauszuges wieder in möglichst wenig abs. Alkohol aufnimmt und dann beigemengten Zucker etc. durch Aether niederschlägt.

§ 59. Hat man neben Bitterstoffen etc. Gerbsäuren in Wasserlösung, so kann man die letzteren häufig durch Digestion des Auszuges mit Bleioxyd oder Bleioxydhydrat binden. Hätte man z. B. Salicin (conf. § 167) von Gerbsäure zu trennen, so könnte man den Wasserauszug unter Zusatz von Bleioxyd im Wasserbade austrocknen und den Rückstand mit Alkohol extrahiren. Auch bas. Bleiacetat kann man mitunter anwenden, wenn ein Bitterstoff etc. von Gerbsäure, Pflanzensäure, Eiweiss, Schleim und dergl. befreit werden soll, natürlich muss man sich aber zuvor davon überzeugt haben, dass der betr. Bitterstoff nicht gleichfalls durch das Bleisalz gefällt oder durch Bleioxyd, resp. dessen Hydrat gebunden wird. In letzterem Falle kann man natürlich auch mitunter aus der Bleiverbindung des Bitterstoffes oder Glycosides diese gewinnen z. B. indem man Schwefelwasserstoff auf erstere einwirken lässt. Liesse sich ein Bitterstoff und dergl. durch Bleioxyd binden, so würde dies namentlich in Fällen, wo nicht auch Gerbsäure zugegen ist, zur Trennung desselben von Zucker etc. benutzt werden können. Bei Gegenwart von Gerbsäure wird es sich weiter in manchen

Fällen auch als zweckmässig bewahren, aus einer Lösung, in welcher ein durch bas. Bleiacetat fällbarer Bitterstoff oder dergl. vorhanden ist, zunächst etwa anwesende Pflanzensäuren, Gerbstoffe etc. durch neutrales Bleiacetat niederzuschlagen und dann die Fällung des Bitterstoffes oder Glycosides durch bas. Bleiacetat vorzunehmen. (§§ 51 und 162).

§ 60. Sollen solche Bleiverbindungen der Bitterstoffe, Glycoside etc., wie sie hier eben erwähnt worden sind, ausgewaschen werden, so ist sehr zu rathen, dies durch Sedimentiren und so schnell als möglich auszuführen. Auf dem Filter legen sich derartige Niederschläge oft so fest an die Wandungen, dass das aufgegossene Waschwasser den Ueberzug nicht gut durchdringen kann und, da ausserdem diese Ueberzüge sich stark zusammenziehen, das Wasser durch die so entstehenden Risse abläuft. Muss man das Filter zu Hülfe nehmen, so thut man gut, den Niederschlag später wieder von diesem abzuheben und aufs Neue in Wasser zu suspendiren, resp. Filtration und Suspension in Wasser mehrmals zu wiederholen. Allzulange derartige Niederschläge mit Wasser auszuwaschen, ist nicht rathsam, weil sie in der Regel dabei eine Zersetzung erfahren und Bitterstoff etc. an Wasser abgeben. Möglichst zu vermeiden hat man ferner die Gegenwart von Kohlensäure in dem zu diesem Zwecke zu benutzenden Wasser.

Zur Zersetzung derartiger Bleiniederschläge wird in der Regel Schwefelwasserstoff benutzt, der aber nur dann gut wirkt, wenn der Niederschlag zuvor nicht getrocknet wurde. Dass bei dieser Gelegenheit Bitterstoff durch das entstandene Schwefelblei mechanisch gebunden werden kann, ist bekannt. Um dadurch bedingten Verlusten vorzubeugen, kann man das abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Schwefelblei pulvern und später mit Alkohol auskochen. Man nehme sich aber in Acht, dass man nach Verdunstung dieses Alkoholdecoctes sich nicht durch Krystalle von Schwefel täuschen lässt. Häufig wird es dann auch von Vortheil sein, die Zersetzung des Bleiniederschlags nicht bei Gegenwart von Wasser, sondern von Alkohol vorzunehmen. Die Oberflächenanziehung des Schwefelbleies kann übrigens häufig insofern nützlich werden, als durch dieselbe begleitende fremde Stoffe, z. B. Farbstoffe, an den Bleiniederschlag gebunden werden, während Bitterstoff etc. in Lösung geht.

Die eben angegebenen Regeln für die Zersetzung der Bleiniederschläge gelten auch für solche Fälle, wo man aus derartigen Niederschlägen Gerbsäuren, Pflanzensäuren u. dergl. isoliren will. (Siehe auch § 162).

§ 61. Um zu beweisen, dass eine Substanz glycosidisch sei, benutzt man die Neigung derselben bei Einwirkung von Fermenten — Speichel, Emulsin, Myrosin, — etc. oder beim Erhitzen mit verd. Säuren sich derart zu zerlegen, dass als eines der

Spaltungsproducte Glycose auftritt. Man thut hier gut, zunächst den möglichst reinen Körper darauf zu prüfen, ob er alkalische Kupferlösung beim Stehen in Zimmertemperatur resp. beim Kochen reducirt oder nicht. Wird keine Reduction beobachtet, so erleichtert das die spätere Untersuchung wesentlich. Man kocht dann in der Regel den fraglichen Bitterstoff mit einer verdünnten d. h. 1—2 procentigen Schwefel- oder Salzsäure und prüft von Zeit zu Zeit, ob sich in der Flüssigkeit durch Fehling'sche Lösung Zucker nachweisen lässt. Die Spaltung der Glycoside vollzieht sich so mit sehr ungleicher Schnelligkeit, während einige schon nach einige Minuten langem Kochen die Zuckerreaction liefern, müssen andere mehrere Stunden gekocht werden, bevor man dieselbe constatiren kann. Bei einigen Glycosiden ist es sogar besser, unter Druck oder anstatt in wässriger, in alkoholischer Solution die Säure einwirken zu lassen. (Vergl. übrigens §§ 153 und 160).

Nicht selten sind die Spaltungsproducte, welche aus Glycosiden neben Glycose frei werden, in Wasser schwer löslich und trübt sich deshalb in dem Maasse, als sie beim Kochen mit säurehaltigem Wasser entstehen, die Flüssigkeit. Man kann auch dies oft als Beweis für den Eintritt der Spaltung verwerthen, namentlich in Fällen, wo das Glycosid schon direct aus alkalischer Kupferlösung Oxydul reducirt. Man kann ferner, nachdem die Zersetzung perfect geworden und nachdem die Flüssigkeit erkaltete, das letzterwähnte Product der Spaltung abfiltriren und weiter untersuchen. Hat man in alkoholischer Solution die Spaltung vorgenommen, so kann man oft durch Wasserzusatz zu dieser das neben Zucker gebildete Product abscheiden. Ist dieses Spaltungsproduct in Wasser löslich, so kann man zum Zweck seiner Abscheidung wiederum den Weg der Ausschüttelung versuchen.

Mit der Glycose, welche man unter den bezeichneten Umständen gewonnen hat, mache man ferner, wo möglich, einen Versuch, das Polarisationsverhalten festzustellen, desgleichen einen Gährungsversuch (§ 204), indem man einen Theil der wässrigen Flüssigkeit, am besten nach Spaltung mit verd. Schwefelsäure und nachdem diese später durch Baryumcarbonat wieder beseitigt wurde, mit etwas Hefe über Quecksilber in ein Eudiometer bringt und beobachtet, ob sich Kohlensäure entwickelt. Da manche aus Glycosiden neben Zucker freiwerdende Spaltungsproducte der alkoholischen Gährung entgegen wirken, so sind sie zunächst wöglich fortzuschaffen.

Dieser Gährungsversuch wird von besonderem Werth in solchen Fällen sein, wenn das Glycosid direct auf alkalische Kupferlösung reducirend einwirkte. Hat man mit dem unveränderten Glycoside die Gährungsprobe mit negativem Erfolge ausgeführt, hat man später nach Einwirkung von Säure dieselbe mit positivem Erfolg wiederholt, so kann dies oft als Beweis für die Gegenwart eines

Glycosides benutzt werden, namentlich wenn man sich überzeuge, dass die Substanz, welche man für ein Glycosid gehalten hat, in (Aether oder) kaltem abs. Alkohol löslich ist. Saccharosen und andere Kohlehydrate, welche in ähnlicher Weise gegenüber der Gährungsprobe wirken würden, wären wegen ihres Verhaltens zu den erwähnten Lösungsmitteln ausgeschlossen.

Dass es zweckmässig ist, im Falle durch Spaltung eines Glycosides Zucker entstanden ist, diesen nach Entfernung des zweiten mit ihm erlangten Productes durch Titiren mit Fehling'scher Lösung etc. quantitativ zu ermitteln, brauche ich wohl kaum hervorzuheben. (Conf. §§ 83 ff. und 200 ff.)

Einzelne Substanzen, welche man in der Regel mit den Glycosiden gemeinschaftlich abhandelt, geben übrigens bei Einwirkung von Säuren nicht Glycosen, sondern zucker- oder mannitartige Producte, welche wie Isodulcit nicht gährungsfähig sind.

§ 62. Manche Glycoside haben die Fähigkeit bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Gemenge mit Gallensäuren ähnlich wie Zucker zu wirken, d. h. eine rothe Färbung der Schwefelsäure zu veranlassen. Wenn man diese Eigenthümlichkeit der Glycoside gewissermassen als Gruppenreaction für sie ausgegeben hat, so wäre dagegen zu bemerken, dass viele Glycoside schon durch Schwefelsäure allein geröthet werden, dass aber andere bei der Gallensäurereaction den Zucker nicht ersetzen können und dass endlich noch andere mit Schwefelsäure allein in so charakteristischer Weise gefärbt werden, dass durch die ihnen zukommende Reaction diejenige der Gallensäure verdeckt wird.

Ueber Glycoside vergl. ferner § 165 ff.

§ 63. Auch einige Alkaloide lassen sich aus den in § 58 angegebenen Gründen durch Ausschütteln nicht isoliren. Man müsste sie nach dem Eindampfen der nach § 57 vorbereiteten Auszüge, aus denen man ausserdem alle durch Ausschütteln entfernbaren Substanzen fortgeschafft hat, gleichfalls in der Weise zu isoliren suchen, dass man die wässrige Lösung verdunstet und erst auf den Trockenrückstand verschiedene Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Chloroform etc. wirken lässt. Sollte der Trockenrückstand schmierig sein, so vertheilt man ihn zweckmässig auf gewaschenem Quarzsand oder Kieselguhr, um später wieder möglichst fein zu pulvern. Nur dann wird eine genügende Erschöpfung erreicht, wenn der Trockenrückstand möglichst feinvertheilt vorliegt. Siehe weiter §§ 65 und 66.

Will man sich, bevor man diese Procedur vornimmt, davon überzeugen, ob überhaupt ein Alkaloid zugegen ist, so kann man die nach § 57 hergestellte Flüssigkeit, die etwas freie Schwefelsäure, aber keinen Alkohol mehr enthält, mittelst solcher Substanzen prüfen, welche als Gruppenreagentien

für Alkaloide Eingang gefunden haben. Ich würde hier wohl namentlich folgende empfehlen können:

Jodjodkalium, d. h. eine Lösung von Jod in wässriger Solution von Kaliumjodid. Es giebt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in wässriger Lösung vorliegen, amorphe dunkel kernesfarbene oder braune Niederschläge und zwar bei so grosser Verdünnung, wie kaum ein anderes Reagens. Setzt man es zur Alkohollösung des Alkaloides, so bleibt häufig der Niederschlag aus oder es entsteht ein Präcipitat mit abweichenden Eigenschaften. Beim Berberin und Narceïn würden z. B. unter diesen Umständen krystallinische Niederschläge entstehen.

Brombromkalium, in analoger Weise hergestellt, fällt gleichfalls einige Alkaloide aus sehr verdünnter Solution, giebt aber auch mit Phenol, Orcin und manchen ihrer Verwandte Niederschläge von gelblicher Färbung. (§ 158.)

Kaliumquecksilberjodid, dargestellt durch Zersetzung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Jodkalium, fällt die meisten Alkaloide als weisse flockige Niederschläge, welche sich bei längerem Verbleiben in der Flüssigkeit z. Th. krystallinisch umlagern. (Siehe auch § 65.) Die Niederschläge fallen mitunter bei ein und demselben Alkaloide verschieden aus, je nachdem man bei Anwesenheit oder Abwesenheit von etwas freier Säure fällt.

Kaliumwismuthjodid, durch Lösen von Jodwismuth in Jodkalium erhalten, giebt noch bei starker Verdünnung in saurer Alkaloidlösung sulfurauratfarbene Niederschläge von grosser Schwerlöslichkeit. Man darf aber nicht vergessen, dass auch Albuminsubstanzen und ähnliche Verbindungen durch dieses Reagens gefällt werden können. (Vergl. § 232.)

Kaliumkadmiumjodid, in analoger Weise aus Cadmiumjodid bereitet, fällt weisse Niederschläge, die wie die des Quecksilbers z. Th. allmählig krystallinische Form annehmen, meistens aber etwas weniger schwerlöslich als die Quecksilberniederschläge sind.

Phosphormolybdänsäure in salpetersaurer Lösung ihres Natriumsalzes fällt die meisten Alkaloide als gelbliche Niederschläge, die bei einzelnen bald durch Reduction bläulich oder grünlich werden. Ammoniaksalze und einfachere amidische Verbindungen geben mit dem Reagens gleichfalls Niederschläge.

Metawolframsäure liefert ähnliche Niederschläge. (§ 177.)

Goldchlorid fällt viele Alkaloide aus sehr verdünnter Lösung gelblich und auch diese Niederschläge werden z. Th. bald reducirt und dann röthlichbraun. Auch die Flüssigkeit färbt sich bei letzterer Gelegenheit mitunter sehr intensiv roth etc. (§ 186). Da Ammoniaksalze und einfacher zusammengesetzte Amide meistens durch Goldchlorid nicht gefällt werden, so sehe ich dieses Reagens als für unsere Zwecke besonders werthvoll an.

Platinchlorid präcipitirt die meisten Alkaloide bräunlich-gelb (einzelne nicht), hat aber weniger Werth als Goldchlorid, weil seine Niederschläge meistens leichter löslich als die des letzteren Reagens sind und weil es auch Ammoniak- und Kalisalze etc. fällt. Auch diese Niederschläge zeigen mitunter Neigung zur Selbstzersetzung.

Quecksilberchlorid. Die weissen Niederschläge, welche es mit Alkaloiden giebt, sind nicht sehr schwerlöslich; da aber auch dieses Reagens Ammoniaksalze und die Salze vieler einfacher Amide nicht fällt, so hat es dennoch einen gewissen Werth. Gleiches gilt von der

Pikrinsäure, welche gelbe Niederschläge giebt und von der Gerbsäure, deren Niederschläge meistens graugelb oder graubraun ausfallen, desgl. vom

Kaliumbichromat, dessen Niederschläge gelb und mitunter krystallinisch sind¹⁾.

Zur Bestätigung dessen, dass ein Alkaloid vorliege, kann man auch von der Thatsache Nutzen ziehen, dass alle diese Substanzen Stickstoff enthalten und dem entsprechend, wenn sie der Probe von Lassaigne unterworfen werden, die Berlinerblaureaction liefern. ca. 1 cg der betreffenden Substanz wird mit einem Stückchen Natrium in eine trockne Glasröhre gebracht und so lange erhitzt, bis unter Erglimmen eine graue oder weissliche Schmelzung entstanden ist. Nach dem Erkalten wird die Glasröhre in eine zweite weitere gesteckt und dann werden vorsichtig in der Weise ca. 2—3 CC. Wasser zugesetzt, dass man die Oeffnung des Glases von sich abwendet (damit, falls etwas Natrium unverbunden blieb und bei Einwirkung von Wasser auf dasselbe Explosionen entstehen, man nicht durch herausgeschleuderte Massen beschädigt werde). Die eventuell filtrirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Eisenoxyduloxylösung gemengt, gut durchgeschüttelt und nach einigen Minuten mit Salzsäure angesäuert. Ist Stickstoff vorhanden gewesen, so muss jetzt ein Niederschlag von Berlinerblau entstehen.

Diese Probe wird namentlich dann von Werth sein, wenn

¹⁾ Ueber die Gruppen-Reagentien gegen Alkaloide siehe auch in meiner „Ermittel. von Giften“. 2. Aufl., p. 123, desgl. Selmi im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874, p. 480, Jg. 1875, p. 341, Jg. 1876, p. 628. Ueber Reaction der Chinaalkaloide gegen Rhodankalium vergl. Schrage im Arch. f. Pharm. B. 7 p. 143 (1874) und B. 13 p. 25 (1878), Hesse ib. B. 12 p. 313 und B. 13 p. 481, Godefroy in der österr. Zeitschr. f. Pharm. Jg. 1878, Nr. 1—12. — Ueber die Wirkung der Silicowolframsäure gegen Alkaloide siehe Laubenheimer im Arch. f. Pharm. Jg. 9 p. 434 (1876), über Antimonchlorid und Zinnchlorür siehe Godefroy ib. p. 147 und Smith im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1879 p. 166, über Arsenmolybdänsäure sowie Selen- und Tellursäure Brandt im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 341. Bei den Versuchen Smith's mit Antimontrichlorid wird dieses erhitzt und in die geschmolzene Masse das Alkaloid eingetragen, wobei Morphin und Codein grünlich, Narkotin olivengrün, Thebain, Brucin und Veratrin roth färben.

eine andere Eigenthümlichkeit, welche den meisten, aber nicht allen Alkaloiden zukommt, diejenige der alkalischen Reaction gegen Lackmus und die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, nicht recht erkannt werden kann (Colchicin), oder wenn einmal eine Verbindung erhalten wird, welche in die Gruppen der amidischen Säuren (Colchicin) und der glycosidischen Alkaloide gerechnet werden muss (Solanin). Uebrigens vergesse man nicht, dass auch einige der schon besprochenen Glycoside stickstoffhaltig sind. (§ 167.)

Viele der bekannteren Alkaloide sind durch Farbenreactionen charakterisirt, welche namentlich bei Anwendung von starken Säuren und Oxydationsmitteln beobachtet werden. Ich will in § 171 einige dieser Reactionen tabellarisch zusammenstellen.

§ 64. In Fällen, wo ein durch Ausschütteln nicht isolirbares Alkaloid in der erst beschriebenen Weise (§ 63) nicht rein erhalten werden kann, namentlich wenn es sich um eine in Wasser sehr leichtlösliche Base handelt, versuche man, dieselbe dadurch zu isoliren, dass man sie durch Kaliumquecksilberjodid aus schwach schwefelsaurer Lösung niederschlägt, das Präcipitat abfiltrirt, auswäscht, noch feucht in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Filtration des Schwefelquecksilbers hat man im Filtrate die Jodwasserstoffverbindung des Alkaloides, eventuell nebst freiem Jodwasserstoff. Indem man so lange Silbersulfat zusetzt als dieses einen Niederschlag bewirkt, entsteht Jodsilber, welches man abfiltrirt, und das Sulfat des Alkaloides (nebst freier Schwefelsäure). Zusatz von Aetzbaryt zum Filtrate fällt die Schwefelsäure und bewirkt Abscheidung des freien Alkaloides, welches von einem Ueberschusse des Baryumhydrates durch Kohlensäure befreit werden soll, indessen auf diesem Wege nicht immer wirklich vollkommen von demselben befreit wird. In manchen Fällen dürfte es deshalb und weil das Carbonat des Baryum weniger leicht zersetzend auf Alkaloide einwirkt, besser sein, statt des Hydrates das Carbonat anzuwenden, um die Schwefelsäure zu entfernen.

Bei Anwendung dieser Methode hat man ferner mitunter mit der Unbequemlichkeit zu kämpfen, dass das Quecksilbersulfuret sich sehr fein vertheilt in der Flüssigkeit befindet und deshalb durch die Filter geht. Man kann versuchen, durch Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit mit Bolus und späteres Wiederlösen in Wasser dieselbe filtrirbar zu machen. Auch das Jodsilber und das Baryumsulfat machen bisweilen bei der Filtration recht grosse Beschwerden, so dass man erst nach Anwendung von Doppelfiltern und mehrmaliger Wiederholung der Filtration klare Lösungen erhält.

Manche Alkaloide zeigen übrigens eine grosse Empfindlichkeit gegen Alkalien, mit denen sie beim Kochen ihrer Lösungen unter Abspaltung von neuen amidischen Complexen und von Säuren zerfallen. Atropin giebt unter diesen Umständen das amidische Tropin

und Tropasäure, auch Hyoscyamin bildet Tropin und Tropasäure (vergl. hierüber § 65), Piperin liefert Piperidin und Piperinsäure, Aconitin giebt Aconin und Benzoësäure, Nepalin (Pseudoaconitin) Pseudoaconin und Dimethylprotocatechusäure etc. Wie sehr dies geeignet ist, Irrthümer zu veranlassen, geht schon daraus hervor, dass eine Anzahl alkaloidischer Substanzen, welche als besondere Pflanzenalkaloide in den Lehrbüchern beschrieben werden (Acolyctin und Nepalin = Aconin, Lycoctonin = Pseudoaconin) im Wesentlichen nichts anderes als solche Zersetzungsproducte sind¹⁾. Zu den von Basen leicht zersetzt werdenden Alkaloiden gehört ferner Curarin.

Auch unter Einfluss siedender verdünnter Säuren werden einzelne Alkaloide zersetzt.

Leistet ein Alkaloid bei Einwirkung von Baryt oder Kalk genügend Widerstand, so kann man auch versuchen, dasselbe durch die in § 63 bezeichneten Gruppen-Reagentien Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure auszufällen, aus diesen Verbindungen wieder durch Baryt- oder Kalkhydrat abzusecheiden und nach Beseitigung des Baryt- oder Kalküberschusses durch Kohlensäure mittelst geeigneter Lösungsmittel aufzunehmen. Wir werden auf einige Einzelheiten dieser Methoden, welche letzteren auch bei der quantitativen Bestimmung einiger Pflanzenbasen Nutzen gewähren, in § 177 zurückkommen.

§ 65. Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung der Alkaloide, so kann man versuchen, diese so auszuführen, dass man die nach § 64 isolirte Substanz trocknet und auf die Wage bringt, oder dass man die unter möglichster Vermeidung von Verlusten nach §§ 55 und 56 ausgeschüttelten Massen wägt²⁾, oder endlich, dass man gewisse aus Wasserlösung gefällte Verbindungen der Alkaloide wägt. Zu letzterem Zwecke lässt sich z. B. die Gold- und mitunter die Platindoppelchloridverbindung benutzen (conf. § 173), da man nach deren Gold- oder Platingehalt einigermaßen berechnen kann, wieviel Chlor und wieviel Alkaloid in der Verbindung gewesen ist. Recht häufig wird zu diesem Zwecke das durch Kaliumqueck-

¹⁾ Ich benutze diese Gelegenheit, auf die neueren Arbeiten über Aconitalkaloide, welche von Wright und Luff veröffentlicht wurden, hinzuweisen. Siehe Jahresh. f. Pharm., Jg. 1872 p. 131, Jg. 1874 p. 135, Jg. 1876 p. 169, Jg. 1877 p. 434, Jg. 1879 p. 189. Ueber des Atesin, das Acon. heterophyllum siehe Wasowicz im Arch. f. Pharm. B. 11 p. 195 (1879).

²⁾ Vergl. meine später zu besprechende Methode der quantitativen Ermittlung von Strychnin und Brucin (§ 174), desgl. die ebendort zu erwähnende Untersuchung auf Veratrin etc. Durch Ausschütteln hat ferner in meinem Laboratorium Günther Atropin quantitativ bestimmt. (Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jg. 1869 p. 89). Auch bei dem Colchicum wäre es wohl rathsam, sein Alkaloid durch Ausschütteln mit Chloroform als durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid zu ermitteln. Hier müsste aber der Pflanzentheil mit säurefreiem Wasser extrahirt werden, und würde es besser sein, das Chloroform auf einen sauren, wie auf einen ammoniakalisch gemachten Auszug wirken zu lassen.

silberjodid aus Alkaloidlösungen gefällte Präcipitat verwendet, und zwar einestheils zur gewichtsanalytischen, andernteils zur titrimetrischen Bestimmung der Pflanzenbasen. (§ 174).

Ueber diesen Gegenstand habe ich mich in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Drogen“¹⁾ ausführlicher ausgesprochen. Ich habe in derselben gezeigt, dass in der That bei vielen Alkaloiden auf diesem Wege recht brauchbare Resultate erhalten werden können, dass aber die bei verschiedenen Alkaloiden entstehenden Präcipitate nicht immer analoge Zusammensetzung haben, demnach der Wirkungswerth für jedes einzelne zunächst ermittelt werden muss. Es hat sich aber ferner herausgestellt, dass bei ein und demselben Alkaloide (Atropin) die Zusammensetzung der Niederschläge je nach der Concentration wechseln kann und dass gleichfalls mitunter der Ausfall des Versuches verschieden sein wird, je nachdem man mehr oder weniger Schwefelsäure in Lösung hat. Einige Alkaloide, wie z. B. Brucin und Coniin können durchaus keinen grösseren Säureüberschuss ertragen, andere, wie z. B. Colchicin, werden nur bei Gegenwart eines solchen völlig präcipitirt, endlich verlangen einzelne Alkaloide wie Atropin, Colchicin etc. Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Reagens, falls die Fällung vollständig sein soll. Will man mit Kaliumquecksilberjodid gewichtsanalytisch fällen, so ist es deshalb bei einigen (Atropin) zweckmässig, einen Ueberschuss des Reagens zuzusetzen, welcher die vollständigere Abscheidung des Niederschlages bewirkt, bei anderen Alkaloiden kann aber auch wieder der Niederschlag durch solchen Ueberschuss des Reagens in Lösung gebracht werden. In Bezug auf das Reagens will ich noch bemerken, dass es nach Mayer in der Regel nicht gut ist, dasselbe durch Lösen von Quecksilberjodid in Jodkalium herzustellen, sondern, dass es besser durch Mischen von Quecksilberchlorid (13,546 g) mit Jodkalium (49,8 g) und Wasser (so viel, dass 1 l Flüssigkeit erhalten wird) zu bereiten ist.

Indem ich in Bezug auf die Einzelheiten des Versuches auf die oben citirte Schrift verweise, will ich hier nur bemerken, dass man zum Zweck der Bestimmung in der Regel den Pflanzentheil mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft und in vielen Fällen in diesem Auszuge direct titirt. Ist dies wegen beigemengter schleimiger Stoffe etc. nicht ausführbar, und muss man durch Alkohol erst einen Theil der letzteren ausfällen, so ist durchaus der Alkohol vor der Titrirung wieder fortzuschaffen. Beim Titriren muss man das Ende des Versuches in der Regel durch Abfiltriren und Zusatz eines Tropfens des Reagens zum Filtrate ermitteln.

1 CC. der oben erwähnten Kaliumquecksilberjodidlösung würde 0,0269 g Aconitin entsprechen und der Niederschlag dieses

¹⁾ St. Petersburg 1874. Schmitzdorff.

Alkaloides würde bei gewichtsanalytischer Untersuchung als $C^{27}H^{40}NO^{10}J^2 + HgJ^2$ anzusehen sein. Bei dieser sind pro CC. der Mischung für gelöst bleibendes Alkaloid 0,00005 g anzurechnen, 1 CC. zeigt ferner 0,0388 g Nepal in (Pseudoaconitin) an.

1 CC. entspricht ferner 0,0097 g Atropin falls die Lösung gegen 1:200 stark war, in Lösungen 1:330 entspricht er nur 0,00829 g. Der mit überschüssigem Reagens aus Lösungen 1:200—300 gefällte Niederschlag ist $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2$ zusammengesetzt. Wenn man aus Lösungen von etwa 1:350—1:500 gefällt hat, so bleibt im CC. Filtrat 0,00005 g Atropin gelöst. (§ 174.)

1 CC. der Quecksilberlösung war ferner gleich 0,00698 g Hyoscyamin, falls die Lösung des Alkaloides ca. 1:200 enthielt. Nach neueren Untersuchungen Ladenburgs haben wir übrigens im Bilsenkraute zwei Alkaloide, deren eines dem Atropin isomer und mit Daturin und Duboisin identisch sein soll. (Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 13 p. 909, p. 1081, p. 1340 und p. 1549 1880). [Als wesentlichen Unterschied des Hyoscyamins vom Atropin giebt L. an, dass ersteres schon bei 108,5° schmilzt (Atropin bei 113,5°), dass sein Goldsalz zwar anfangs ölig fällt, aber unter Wasser viel schneller krystallinisch erstarrt, wie das des Atropins und dass die Goldsalze resp. bei 159° und 135° schmelzen. Uebrigens kommt nach L. auch in der Belladonna mindestens noch ein zweites Alkaloid vor, welches er zum Unterschiede vom gewöhnlichen (schweren) Atropin leichtes Atropin nennt. Letzteres schmilzt bei 107°, sein Goldsalz bei 159°, es ist demnach möglicher Weise mit dem Hyoscyamin identisch. Einen Vergleich mit dem Belladonnin (siehe § 189) hat L. nicht vorgenommen¹). Als zweites Alkaloid des Bilsenkrauts bezeichnet L. das den vorigen isomere Hyoscin (nicht identisch mit dem, was Höhn u. A. so nannten). Das Goldsalz des Hyoscins schmilzt bei 196—198°. (Siehe weiter in § 174.)

1 CC. derselben Lösung correspondirt 0,0189 g Emetin und der Emetinniederschlag ist $C^{20}H^{32}N^2O^5, HgJ^4$ zusammengesetzt.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0125 g Coniin, dies aber nur dann, wenn $\frac{1}{4}$ —1% des Alkaloides in Lösung war, wenn diese möglichst wenig freie Säure enthielt und wenn zu der Lösung ausserdem ca 3—4% Chlorkalium zugesetzt waren. In diesem Falle hat der Niederschlag die Zusammensetzung $(C^8H^{16}NJ)^2 HgJ^2$ (§§ 174 und 180).

1 CC. derselben Lösung entspricht 0,00405 g Nicotin, aber der Niederschlag ist $C^{10}H^{16}N^2, HgJ^4$ zusammengesetzt.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0167 g Strychnin und 0,0197 g wasserfreies Brucin (bei letzterem muss die Lösung möglichst wenig freie Schwefelsäure enthalten). Die Niederschläge

¹) Vergl. über dasselbe Kraut in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13, p. 165.

haben die Zusammensetzung $C^{21}H^{22}N^2O^2HJ + HgJ^2$ und $C^{23}H^{26}N^2O^4HJ + HgJ^2$. (§ 174 und § 180.)

1 CC. derselben Lösung fällt bei einer Concentration der Colchicinsolution von 1:600 und bei Gegenwart von 7–10% Schwefelsäure in derselben 0,0317 g Colchicin. Der Niederschlag scheint auf 4 Aeq. Colchicin 1 Aeq. HgJ^2 zu enthalten.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0213 g Narkotin und 0,02 g krystallisirten Morphins¹⁾. (Siehe weiter § 174.)

1 CC derselben Lösung entspricht nach Masing²⁾ 0,0296 g Veratrin und dazu ist bei Anwesenheit von wenig Schwefelsäure für jeden CC. der Flüssigkeit, in der der Niederschlag entsteht, 0,000068 g Veratrin als in Form des Doppeljodides gelöst bleibend hinzuzuaddiren. Nach demselben Autor ist 1 CC. der Mayer'schen Lösung gleich 0,0374 g Sabadillin und 0,03327 g Sabatrin, wobei für jeden CC. der Mischung noch 0,00005 g Sabadillin und 0,0000408 g Sabatrin hinzugerechnet werden müssen (§ 174).

1 CC derselben Lösung entspricht, gleichfalls nach Masing, 0,01375 g Physostigmin. Die Correctur pro CC. Flüssigkeit wäre 0,000105 g. die Zusammensetzung des Niederschlages wurde zu $C^{15}N^{21}N^3O^2HJ + HgJ^2$ angenommen. (Siehe übrigens § 174.)

1 CC. derselben Lösung fällt nach Beach³⁾ 0,0425 g Berberin. Der Niederschlag soll fast genau 50% des Alkaloides enthalten.

Das Chinindoppelsalz soll nach Prescott⁴⁾ 34,5% Chinin enthalten und in Wasser fast unlöslich sein. Nach den Untersuchungen von Hilbig ist aber schwerlich ein besonderer Nutzen von der Anwendung des Kaliumquecksilberjodids für die Chininbestimmung zu erwarten.

Ich vermuthe ferner nach einigen von Masing ausgeführten Versuchen, dass 1 CC. Mayerscher Lösung 0,01675 g Chelidonin und 0,01485 g Sanguinarin entspreche⁵⁾. (Vergl. weiter in § 174 ff.)

§ 66. In einigen Fällen kann man auch die quantitative Bestimmung von Alkaloiden in der Weise ausführen, dass man das Untersuchungsobject mit Wasser oder etwas schwefelsäurehaltigem Wasser auskocht, den filtrirten oder colirten Auszug mit Magnesia oder Kalk⁶⁾ eindampft, den Rückstand eventuell unter Zusatz einer indifferenten Substanz wie Quarzsand oder Infusorien-

¹⁾ Ueber Anwendung von Kaliumcadmiumjodid zur quantit. Bestimmung der Opium-Alkaloide siehe Lepage im Repert f. Pharm. Jg. 1875 p. 613.

²⁾ Archiv f. Pharm. B. 9 p. 310 (1876).

³⁾ Americ. Pharm. Journ. Vol. 48 p. 386 (1876).

⁴⁾ ib. Vol. 49 p. 482 (1877).

⁵⁾ Vergl. meine „Chem. Werthbestimmung“ p. 101. Vergl. auch Naschold im Journ. f. pr. Chem., B. 106 p. 385 (1869).

⁶⁾ Vergl. Cazeneuve im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 342.

erde, oder Thonerdehydrat etc. austrocknet, fein pulvert und endlich mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Aether oder Chloroform das Alkaloid auszieht, das man nach Verdunsten dieser Auszüge wägt¹⁾. Zur quantitativen Bestimmung des Theïns in den Theeblättern habe ich z. B. ein derartiges Verfahren recht geeignet gefunden (Auskochen ohne Säurezusatz). Auch zur summarischen Bestimmung der Chinaalkaloide hat man ähnliche Methoden in Vorschlag gebracht, sich hier aber überzeugt, dass bei längerer Einwirkung der verdünnten Säure, welches nöthig wäre, um die Alkaloide in Lösung zu bringen, ein Theil derselben zersetzt, demnach die Bestimmung fehlerhaft wird. (Vergl. auch § 176.)

§ 67. Dasjenige Extractionsverfahren, das hier durch eine grössere Versuchsreihe, welche Hilbig²⁾ in meinem Laboratorium ausgeführt hat, als zweckmässigstes erkannt wurde, lässt die verd. Schwefelsäure nur 24 Stunden bei Zimmertemperatur und Abschluss directer Sonnenstrahlen einwirken (auf 25 g Rindenpulver 100 g einer 1:100 verdünnten Säure), dann unter Zusatz von (500 CC) Alkohol wieder 2 Stunden, endlich, nach Zugabe von 25 g Aetzkalk 2 Tage unter Umschütteln maceriren. Schliesslich wird 30 Minuten lang das Gemisch im Wasserbade gekocht. Dem hierauf hergestellten Filtrate fügt man noch den heissen Waschkalk (100 CC.) und die Producte zweier folgender Extraktionen mit je 250 CC. Alkohol und 100 CC. Waschlüssigkeit zu. Durch Zusatz von 25 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:7) werden diese Mischungen übersättigt (bei cinchoninreichen Rinden mehr), 24 Stunden bei Seite gestellt und durch Filtration vom abgeschiedenen Gyps getrennt. Darauf wird vom Filtrate der Alkohol abdestillirt bis die Flüssigkeit (ca. 200 CC.) sich zu trüben beginnt, endlich unter Zusatz von 15 CC. 2 procentiger Schwefelsäure im Wasserbade verdunstet, letzteres jedoch so, dass keine Schwärzung eintritt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die ausgeschiedenen Harze werden abfiltrirt, das Harz mittelst Durchknetens mit zweiprocentiger Schwefelsäure vom anhängenden Alkaloide befreit, aus den wässrigen Filtraten nebst Waschwassern des Alkaloid durch Natriumcarbonat gefällt und die Mischung durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf ca. 20 CC. gebracht. Dann lässt man abkühlen, filtrirt durch ein tarirtes Filter, nimmt den harzigen Alkaloidniederschlag in einen Mörser, agitirt mit Wasser, bis ersterer pulverrig geworden, bringt das Pulver auf das Filter zurück, wäscht aus, trocknet und wägt. Das Filtrat und Waschwasser werden mit Chloroform ausgeschüttelt

¹⁾ Vergl. auch Lösch in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1879 p. 545 und meine Bemerk. im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1879 p. 165.

²⁾ Kritische Beurtheil. der Meth. z. Trennung u. quant. Best. der wichtigeren Chinaalkaloide. Diss. Dorpat 1880.

und der so isolirte Alkaloidrest dem Resultate der Wägung zuaddirt. Ueber die Trennung der wichtigeren Chinaalkaloide siehe in §§ 183 und 184.

§ 68. Hat man mit Alkaloiden zu thun, welche starke Alkalescenz besitzen, so kann man die durch Ausschütteln oder nach §§ 66 und 67 abgetrennten Alkaloide auch wohl auf acidimetrischem Wege, d. h. durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure quantitativ ermitteln. Eine derartige Methode hat Schlössing u. A. z. B. für die quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak in Vorschlag gebracht¹⁾. (Siehe hierüber §§ 179 und 180.)

§ 69. Bei den erwähnten Methoden der Alkaloidbestimmung wurde nur der Fall berücksichtigt, dass im Untersuchungsobjecte eine Pflanzenbase vorhanden ist. Es kommen nun aber auch Fälle vor, wo wir 2 und mehr Alkaloide in ein und derselben Pflanze antreffen, demnach noch eine Trennung dieser vorzunehmen haben. Zu letzterem Zwecke haben wir zunächst wieder auf das verschiedene Verhalten gegen Lösungsmittel hinzuweisen, welches in der That mitunter auch zur quantitativen Trennung benutzt werden kann. Aether lässt sich z. B. zur Trennung von Chinin und Cinchonin, von Narkotin und Morphin, von Delphinin und Delphinoidin einerseits, von Staphisagrin andererseits benutzen. Leider sind wir aber bisher nicht im Stande, überall in solcher Weise unseren Zweck zu erreichen. Chinin und Conchinin lassen sich so nicht trennen, weil mit dem Chinin auch ein Theil des letzteren in Lösung gehen würde. Wir haben hier Veranlassung, uns nach Verbindungen umzusehen, welche bedeutende Differenzen in Bezug auf Löslichkeit etc. darbieten und welche dementsprechend bei der Trennung benutzt werden können. Chinin und Conchinin, werden wir neben einander quantitativ bestimmen können, wenn wir Chinin durch Seignettesalz niederschlagen, Conchinin und Cinchonin wenn wir ersteres mit Jodnatrium präcipitiren, Chinin und Cinchonidin, wenn wir ersteres als Herapathit fällen. Wir werden in anderen Fällen von der ungleichen Sättigungscapacität der einzelnen Alkaloide Nutzen ziehen können (vergl. z. B. im § 174 die Bestimmung von Strychnin neben Brucin) etc. Siehe hierüber §§ 180—183.

Untersuchung auf Glycosen, welche durch Alkohol gelöst worden.

§ 70. In dem Antheile des Alkoholauszuges (§ 48) welcher auch in Wasser löslich ist, können sich Glycosen und Saccharosen be-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. T. 19 p. 230 (1847), siehe ferner Wittstein und Brandl in der Vjschr. f. pr. Pharm. B. 11 p. 351 und B. 13 p. 322, Liecke in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 492 (1865), desgl. Kosutány, „Anal. Best. einiger Bestandth. d. Tabakspflanze“, Diss. Ungar. Altenburg 1873.

finden, die allerdings bei dieser Art der Extraction, bei welcher nur Zimmertemperatur in Anwendung kommt, meistens sehr klein sind, aber doch zur Vermeidung von Fehlern in Rechnung gebracht werden müssen. Fand sich in dem Alkoholextracte keine Gerbsäure und kein Bitterstoff, welche Irrthümer veranlassen könnten, so kann man direct mit dem Wasserauszuge versuchen, ob dieser beim Stehen oder beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung (§ 83) Kupferoxydul abscheidet und in diesem Falle auch quantitativ mittelst desselben Reagens feststellen, wieviel Glycose vorhanden ist.

Die qualitative Untersuchung auf Zucker kann man auch so ausführen, dass man die zu prüfende Flüssigkeit nur mit Kalilauge (ohne Tartrat) mischt und nach und nach unter Umschütteln soviel verdünnter Lösung von Kupfervitriol hinzubringt, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich auch wieder löst. Man hat hier schon in dem Umstand, dass Kupferoxydhydrat gelöst wird, einen Beweis für Anwesenheit zucker- oder mannitartiger Körper. Zweckmässig ist es, so viel wie möglich Kupferlösung zuzufügen, aber nicht so viel, dass ein Theil des Hydrates unlöslich ausgeschieden wird. Die Menge des letzteren, welche von Glycose zunächst aufgenommen wird, kann beim Stehen oder Erwärmen später reducirt werden. Die Kupfermischung wird man in der Regel in 2 Portionen theilen, deren eine man erwärmt, deren zweite man kalt stehen lässt, um zu erfahren, ob im Laufe der Zeit auch schon bei gew. Temperatur eine Reduction erfolgt.

Sollte die Glycose durch Gerbsäuren und dergl. begleitet sein, so ist zur qualitativen und quantitativen Untersuchung auf Zucker das Filtrat der mit Bleiacetat ausgeführten Gerbsäurebestimmung (§ 49 u. 52) oder ein Antheil des Wasserauszuges anzuwenden, aus welchem man durch bas. Bleiacetat alles durch dieses Fällbare niedergeschlagen hat. Diese Flüssigkeiten werden, nachdem die Bleiniederschläge abfiltrirt und nachgewaschen sind, mit Schwefelsäure versetzt, solange noch Bleisulfat niederfällt, filtrirt, durch Nachwaschen mit Wasser auf ein bekanntes Volum gebracht und dann für den Fehling'schen Versuch verwendet. Das Resultat muss zu dem später zu erwähnenden Resultat der Glycosebestimmung im Wasserextracte (§ 83) hinzugerechnet werden. Einen anderen Theil der von Glycosiden und Gerbsäuren befreiten Flüssigkeit kann man unter Zusatz von 1—2 % Schwefel- oder Salzsäure eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung kochen und dann in ähnlicher Weise behandeln. Zeigen sich bei beiden Zuckerbestimmungen Differenzen, so ist das Plus der letzteren als Saccharose anzusetzen. (§ 85.)

V.

Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen:

Schleim, Säuren, Glycosen, Saccharosen u. a. Kohlehydrate, Eisweiss-
substanzen etc.

§ 71. Den in Alkohol unlöslichen Antheil des Untersuchungs-
objectes (§ 47) behandelt man, nachdem man ihn bei höchstens
40° wieder getrocknet und dann in das gleichfalls getrocknete Ex-
tractionsgefäss zurückgebracht hat, bei Zimmertemperatur 48 Stunden
lang unter häufigem Umschütteln mit soviel Wasser, dass auf je
1 g des ursprünglich angewendeten Pulvers mindestens 10 CC.
desselben kommen. Nach vollendeter Maceration wird durch das
schon früher benutzte Filter filtrirt, wobei wiederum die Verdunstung
nach Möglichkeit zu verhindern ist. Nachdem man die vom Filter
abfließende Flüssigkeit zurückgestellt hat, wird aufs Neue mit
Wasser macerirt, ausgewaschen, das Waschwasser aber nicht mit
dem ersten Filtrate gemengt, sondern eventuell nach § 194 weiter
untersucht. Der unlösliche Rückstand wird nicht getrocknet. (§§ 92,
102, 105 ff. und 193 ff.)

§ 72. Auch hier wird dann eine summarische Be-
stimmung der in Wasser löslichen Substanzen derart
vorgenommen, dass man 10 CC. des ersten Filtrates in tarirter Platin-
schale im Wasserbade abdunstet, dann den Rückstand bis zu constantem
Gewicht bei 110° erhitzt und wägt. Vom Gewichte des Rück-
standes wird später die Menge der bei Verbrennung desselben
resultirenden Asche in Abzug gebracht. Es ist zweckmässig, durch
qualitative Versuche sich ein Urtheil darüber zu verschaffen, ob
diese Asche reich an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,
Chlor, Kalk, Magnesia und Kali ist, und es ist nöthig, falls reich-
licher Schwefel- und Phosphorsäure vorhanden ist, diese auch
quantitativ zu bestimmen. (§ 82.)

Bei zuckerreichen Pflanzenauszügen, deren Ver-
dunstungsrückstand glasig ist, wird leicht etwas Wasser zurück-
gehalten. Serrurier räth (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 491,
1871) in diesem Falle vor dem Verdunsten ca. $\frac{1}{2}$ % Alkohol zu-
zusetzen. Der Rückstand soll dann porös sein und schnell con-
stantes Gewicht annehmen.

Untersuchung der durch Alkohol fällbaren Schleime,
Dextrine und verwandter Kohlehydrate.

§ 73. Zu 10—20 CC. des nach § 71 bereiteten Wasseraus-
zuges mischt man 2 Raumtheile abs. Alkohols, stellt das gut be-
deckte Gefäss 24 Stunden an einen kühlen Ort, filtrirt dann auf
zuvor tarirtem Filter, wäscht den Niederschlag mit 66 procentigem

Weingeist nach, trocknet und wägt das Filter mit dem Präcipitate. Beide sind später einzüschern, und es ist die aus dem Niederschlage stammende Aschensubstanz in Rechnung zu bringen (Asche des Filters abzuziehen). Beträgt diese Asche nicht mehr als 5% vom Gewichte des Niederschlages, so kann man annehmen, falls überhaupt die Substanz des letzteren die Eigenschaften des Pflanzenschleimes besitzt (§§ 195 und 196), dass die Asche dem Kalk- und Kaligehalte, welcher in der Regel dem Pflanzenschleime zukommt, entspreche. Ist die Aschenmenge grösser, so hätte man namentlich auf grösseren Gehalt an kohlensaurem Kalk und Kali zu achten und würde bei Anwesenheit derselben meistens auf Gegenwart saurer pflanzensaurer Salze dieser Basen — saures Calcium- oder Kaliumtartrat etc. — seine Aufmerksamkeit richten müssen (§ 74).

Dass dieser Niederschlag in der That Pflanzenschleim enthalte, erkennt man daran, dass er sich in ca. 2 Theilen Wasser leicht wieder auflöst zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche beim Kochen nicht direct reducirend auf alkalische Kupferlösung einwirkt, aber nach längerem Erhitzen mit Salzsäure Zuckerreactionen liefert. In der conc. wässrigen Lösung des Schleimes erhält man durch bas. Bleiacetat käsige Niederschläge. Schleim wird auch mitunter durch Eisenchlorid gefällt und durch Borax oder Wasserglas verdicke. Siehe weiter in §§ 193 bis 196.

§ 74. Sollte sich der vermeintliche Schleimniederschlag in Wasser nicht wieder vollständig lösen wollen, so könnte das auf beigemengtes Pflanzeneiweiss hindeuten. Bei dem hier beobachteten Untersuchungsverfahren wird aber die Menge desselben meistens so klein sein, dass sie übersehen werden kann. (Siehe auch §§ 92 ff. und 95). Ist durch die Probe von Lassaigne ein grösserer Gehalt dieses Niederschlages an Stickstoff nachgewiesen worden, so muss man das Resultat der späteren Legumin- und Albuminbestimmungen von dem Gewichte des Schleimniederschlages in Abzug bringen. Zeigte sich beim Lösen des Schleimniederschlages in wenig Wasser eine krystallinische Masse, welche von Wasser nur langsam und schwer gelöst wird, so könnte man diese auf Calcium- oder saures Kaliumtartrat untersuchen, und falls der Ausfall der Prüfung ein positiver sein sollte, müsste womöglich die Menge der Weinsäure durch Fällung mit neutralem Bleiacetat ermittelt werden, damit sie vom Gewichte des Schleimes abgezogen werde.

§ 75. Hatte man unterirdische Pflanzentheile mehrjähriger Pflanzen aus der Familie der Synantheren oder deren nächsten Verwandten, so könnte, selbst wenn erstere getrocknet waren, das Wasser auch etwas Inulin gelöst haben. Dieses löst sich nach Alkoholfällung nicht wieder in Wasser von gew. Temperatur, leicht aber in solchem von 56°. Es wirkt linksdrehend auf polarisirtes Licht, geht bei kurzer Einwirkung verd. Säuren leicht in Frucht-

zucker über und wird am besten ermittelt, indem man diesen titriert. Die grössere Menge des Inulins würde übrigens noch in dem in Wasser unlöslichen Rückstande sein und nach § 102 aus diesem gewonnen werden.

§ 76. Das Filtrat vom Schleimniederschlage (§ 73) nebst Waschspiritus verdunste man möglichst rasch bei 70—80° bis zur Syrupconsistenz und fälle nun nochmals mit 4 Raumth. abs. Alkohols. Unter diesen Umständen würden einige in verd. Weingeist lösliche Kohlehydrate wie Dextrin, Levulin, Sinistrin, Triticin niedergeschlagen werden, die man so bald als möglich von der überstehenden Flüssigkeit trennt.

Dieselben zeichnen sich, abgesehen von ihrem Verhalten gegen Alkohol, dadurch vor dem Pflanzenschleim aus, dass sie bedeutend leichter wie dieser durch verd. Säuren in Glycosen umgewandelt und dass sie aus ihren wässrigen Solutionen durch bas. Bleiacetat nicht gefällt werden. Dextrin ist in wässriger Lösung rechtsdrehend und giebt bei Einwirkung von Säure Traubenzucker, die drei letzterwähnten liefern unter denselben Umständen Fruchtzucker. Triticin und Sinistrin sind linksdrehend (resp. für $[\alpha]_D - 43,579^\circ$ und $- 32,456^\circ$), Levulin optisch inactiv. Alle 4 Kohlehydrate werden durch Jod weder blau noch roth gefärbt¹⁾. Levulin, Sinistrin und Triticin werden aus Lösungen in ca. 40 procentigem Weingeist durch Aetzbaryt niedergeschlagen und aus der feuchten Baryumverbindung durch Kohlensäure wieder frei gemacht (§ 198).

Die quantitative Bestimmung (§§ 199, 201—204) der in diesem Paragraph vorgeführten Kohlehydrate ist wohl am zweckmässigsten derart zu bewerkstelligen, dass man sie durch Kochen mit Säure in Glycose umwandelt, diese mittelst Fehling'scher Lösung titriert und aus der Glycosemenge diejenige der Muttersubstanz berechnet. Beim Levulin, Triticin und Sinistrin kann man direct den Barytniederschlag mit Säuren erhitzen und die Levulose ermitteln.

Ist Dextrin und zugleich Glycose vorhanden, so fällt in der Regel das Resultat der Bestimmung etwas zu hoch aus, weil bei der Alkoholfällung des Dextrins etwas Zucker mit in den Niederschlag gelangt.

Indessen muss man sich überzeugen, ob nicht der für Dextrin gehaltene Niederschlag bedeutendere Mengen von Stickstoff enthält und ob, falls dies der Fall, nicht die in §§ 101 und 242 zu besprechenden amidischen Säuren anwesend sind.

¹⁾ Wenn man früher annahm, Dextrin müsse sich mit Jod roth färben, so lag das daran, weil man ein mit löslichem Amylum (Erythro-dextrin) verunreinigtes Präparat in Untersuchung genommen hatte.

Untersuchung auf Saponin und verwandte Körper.

§ 77. Hat man den Alkoholniederschlag von § 76 schnell abfiltrirt, so muss Saponin, falls dieses zugegen ist, grossentheils in Lösung geblieben sein, bei deren Verdunstung es hinterbleibt. In heissem Alkohol von 83% löst es sich, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich wieder aus. In abs. Alkohol ist es fast unlöslich. Es wird gleichfalls, und zwar schon aus Wasserlösung, durch Zusatz von Barytwasser niedergeschlagen. Dieser Niederschlag, den man durch gesättigtes Barytwasser auswaschen muss, wird durch Kohlensäure wieder zerlegt, wenigstens soweit, dass nur einige Procente Baryt bei dem Saponin bleiben. Auch durch basisches Bleiacetat wird Saponin gefällt. Das Saponin ertheilt Lösungen, in denen es vorhanden ist, einen unangenehm kratzenden Geschmack und in hohem Grade die Fähigkeit zu schäumen und Fette etc. in Emulsion zu bringen. Beim Ausschütteln der Saponinlösungen geht Saponin in Chloroform über (conf. § 55). Nach Verdunstung dieser Ausschüttelung hinterbleibt es amorph und dieser Rückstand färbt sich, wenn er auf Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure eine Zeit lang an der Luft gestanden hat, roth bis rothviolett. Saponin ist ein Glycosid und giebt bei Einwirkung verdünnter kochender Salzsäure Sapogenin als harziges, in Wasser schwer lösliches Zersetzungsproduct.

§ 78. Zur quantitativen Bestimmung des Saponins in verschiedenen Drogen haben Christophson und Otten folgende beide Methoden in Anwendung gebracht.

A. 10 g der gepulverten Droge wurden 3 Mal mit destillirtem Wasser ausgekocht, die vereinigten Decocte wurden, da sie sehr langsam filtrirten, colirt, auf dem Wasserbade durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit Alkohol versetzt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol von 83% Tr. wiederholt ausgekocht, die alkoholischen Decocte wurden heiss filtrirt und mit dem Filtrate des wässrigen Decoctes vereinigt. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein kleines Volumen verdampft und mit gesättigtem Barytwasser versetzt, gut umgerührt und der ausgeschiedene Saponinbaryt auf einem getrockneten tarirten Filter gesammelt. Dieser Niederschlag wurde so lange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter ging, hierauf wurde er zuerst bei 100° C., hernach bei 110° C. so lange getrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Differenzen zeigten. Die letzte Wägung wurde notirt und ergab nach Abzug des Filtergewichtes die Saponinbarytmenge.

Der Saponinbaryt wurde nun in einen tarirten Porzellantiegel gebracht und so lange geglüht, bis die Asche weiss war, sie bestand

aus kohlensaurem Baryt und wurde nach dem Erkalten über Schwefelsäure und Ermitteln ihres Gewichtes von dem Saponinbaryt in Abzug gebracht. Der Rest repräsentirte, nachdem die im Carbonat vorhandene Kohlensäure ihm zuaddirt war, die Menge des verbrannten Saponins. Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen musste, da die Samen sehr stärkereich sind und ein völliges Erschöpfen durch Wasser zeitraubend ist, das Verfahren etwas modificirt werden. Zu dem Zweck wurde eine gewogene Menge gemahlener lufttrockener Samen mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Decocte wurden heiss filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Aether von fettem Oel befreit und das entfettete Saponin wurde nun in Wasser gelöst, mit gesättigtem Barytwasser gefällt und nun das vorhin beschriebene Verfahren wieder eingehalten.

B. Der durch Barytwasser gefällte Saponinbaryt aus dem nach voriger Methode erhaltenen wässrigen Auszuge wurde mit Hilfe von Salzsäure in Wasser gelöst. Durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure wurde der Baryt herausgefällt, durch Filtriren entfernt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Waschwasser wurde mit dem stark sauren Filtrate vereinigt und eine Stunde unter häufigem Umrühren gekocht. Das ausgeschiedene Sapogenin wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, hierauf sammt dem Filter in einen kleinen Kolben gebracht und mit Alkohol von 83 % Tr. wiederholt ausgekocht. Der Alkohol wurde verdunstet und das zurückgebliebene Sapogenin bei 110° C. so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme zu bemerken war.

Da 100 Theile Saponin bei der Spaltung im Mittel 35,8 Theile Sapogenin gaben, so liess sich aus der erhaltenen Sapogeninmenge der Saponingehalt der Drogue berechnen.

Zur Bestimmung des Saponingehaltes der Kornradesamen wurde wie in voriger Methode die wässrige Lösung des alkoholischen durch Aether entfetteten Auszuges benutzt.

Christophson hat bei vergleichenden Versuchen nach beiden Methoden gefunden:

	Meth. A.	Meth. B.	
in Quillayarinde	8,67 %	8,82 %	Saponin
„ Saponaria levantica	14,59 %	15,0 %	„
„ „ „	13,31 %	13,2 %	„
„ Saponaria rubra	4,78 %	5,09 %	„
„ Kornradesamen	6,67 %	6,51 %	„

Otten fand in verschiedenen Sarsaparillen nach Meth. A. 1,21—3,43 %¹⁾. Siehe auch § 167.

¹⁾ Vergl. Christophson „vergl. Unters. über das Saponin der Gypsophila, Saponaria, Quillaya und Agrostemma Githago“. Diss. Dorpat 1874 und Arch. f. Pharm. B. 6 p. 432 und 481 (1875), Otten, vergl. „histiol. Unters. der Sarsaparillen.“ Diss. Dorpat 1876.

§ 79. Das dem Saponin verwandte *Digotonin* unterscheidet sich von ersterem dadurch, dass es beim Erhitzen verdünnter wässriger Lösungen mit Schwefel- oder Salzsäure eine schön rothe Farbe annimmt. Es ist wie Saponin leichtlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in kaltem abs. Alkohol. (Vergl. §§ 155 u. 167.)

Untersuchung auf Säuren etc.

§ 80. Ein Theil des Filtrates der in § 73 resp. § 76 beschriebenen Versuche wird nach Beseitigung des Alkohols und nachdem die Flüssigkeit ziemlich weit durch Eindampfen concentrirt worden, mit so viel neutralem Bleiacetat versetzt, dass alle dadurch fällbaren Substanzen niedergeschlagen werden (Ueberschuss ist zu vermeiden), der Niederschlag wird 24—48 Stunden in der Flüssigkeit gelassen, dann abfiltrirt und ähnlich behandelt, wie es in § 49 besprochen worden ist. Die Menge der im Niederschlage vorhandenen verbrennlichen Substanzen wird auch hier für Pflanzensäuren und verwandte Substanzen in Anrechnung gebracht. Wäre zu vermuthen, dass durch die frühere Alkoholbehandlung nicht alle Gerbsäure extrahirt worden und dass demnach hier noch ein Rest derselben vorliege, so wäre ferner auch hier noch ein Theil des Filtrates von §§ 73 resp. 76 zu einer Fällung mit Kupferacetat zu verwenden (conf. § 50) und die durch dieses niedergeschlagene Substanz als Gerbsäure abzuziehen.

§ 81. Wurde der ursprünglich amorphe Bleiniederschlag beim Stehen in der Flüssigkeit allmähig krystallinisch, so ist an die Gegenwart der Aepfel- und Fumarsäure zu denken¹⁾. (Siehe weiter §§ 214, 220 und 221.)

Um noch weiter zu untersuchen, was für Säuren hier vorliegen mögen, kann man einen ähnlich wie in § 80 beschrieben hergestellten Bleiniederschlag noch feucht in reinem Wasser suspendiren und mit Schwefelwasserstoff zerlegen. Die vom Schwefelblei abgetrennte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis auf einige CC. verdunstet. Wenn der Rückstand nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, kann man zu einem Theile der erkalteten Flüssigkeit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction geben. Entsteht ein Niederschlag, so ist zu versuchen, ob er ganz oder zum Theil sich in verd. Essigsäure löst. Ist dem nicht so, so kann man auf das Vorhandensein der Oxalsäure²⁾ schliessen. (Siehe weiter in §§ 214, 218

¹⁾ Ueber die Löslichkeit des Bleimalates in warmer verd. Essigsäure und Gewinnung kryst. Salzes durch Abkühlen dieser Lösung siehe Hartsen in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 373 (1875).

²⁾ Bei der Fällung des Calciumoxalates (§§ 110 und 219) zeigt sich meistens der Uebelstand, dass der Niederschlag sich schwer absetzt und durch die Filter geht. Muck hat in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 451 (1870) gezeigt, dass selbst in der Kälte die Fällung oft sehr befriedigend ausfällt, falls kleine Mengen von Thonerdesalz vorhanden sind.

und 219). Löst er sich in Essigsäure auf, so prüfe man weiter das Verhalten eines anderen Antheiles gegen Chlorammoniumsolution; nimmt diese nicht auf, so könnte Traubensäure (§ 218), löst sie, so könnte Weinsäure (§ 217) vorhanden sein. Im ersteren Falle muss man sich aber vor Verwechslungen mit Phosphorsäure in Acht nehmen.

Hat Kalkwasser keinen Niederschlag hervorgerufen, so koche man auf und überzeuge sich, ob etwa nun ein Präcipitat, welches für Citronensäure (§§ 215, 216 und 218) sprechen würde, entsteht.

Aconitsäure würde auch in der Wärme durch Kalkwasser keinen Niederschlag geben, ist aber durch Schwerlöslichkeit ihres sauren Ammoniumsalzes in 50 procentigem Alkohol ausgezeichnet. Man theilt die auf Aconitsäure zu untersuchende Flüssigkeit in 2 Theile, sättigt einen mit Ammoniak, giebt den zweiten hinzu, lässt krystallisiren und wäscht die Krystalle mit 50 procentigem Weingeist ab. Aus dem kryst. sauren Ammoniumsalze kann man die Aconitsäure durch Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether isoliren und ihre Anwesenheit dann durch die Elementaranalyse des Calcium-, Silber- und Ammoniumsalzes bestätigen. (Siehe auch § 216.)

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass das sog. Marattin, welches Russow, als sphärokrystallinische Masse in Stengeln der Marattia-Arten nach Einwirkung von Alkohol auffand, aconitsaurer Kalk ist (§ 102).

Sollte Essigsäure Kalkoxalat angezeigt haben, so könnte man natürlich von diesem die essigsäure Lösung abfiltriren und versuchen, ob in derselben durch Uebersättigung mit Kalkwasser noch Anzeichen für Wein-, Trauben-, Citronensäure etc. erhalten werden. Ebenso könnte man, wenn in der Kälte durch Kalk Weinsäure etc. gefällt wurde, filtriren und das Filtrat aufkochen, um eventuell noch Citronensäure darzuthun. Zur quantitativen Trennung von Citronen- und Weinsäure könnte man auch nach summarischer Ermittlung der Säuren nach Allen¹⁾ in der zwanzigfachen Menge Weingeist lösen, eine conc. Lösung von Kaliumacetat hinzufügen, nach 12 Stunden das saure Kaliumtartrat abfiltriren und die Menge des letzteren entweder gewichtsanalytisch oder durch Titriren mit Normalnatronlauge etc. ermitteln. (Siehe weiter in §§ 214 ff. und 217 ff.)

§ 82. Hatte man nur eine der erwähnten nicht flüchtigen Pflanzensäuren nachweisen können, so könnte man auch aus einer bekannten Menge des Auszuges einen Bleiniederschlag, aus diesem durch Schwefelwasserstoff die Säure abscheiden, die Lösung derselben völlig verdunsten und durch Titriren des wieder aufgelösten Rückstandes versuchen, eine Bestätigung der nach § 80 ermittelten

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 16 (1877) p. 251.

Säuremenge zu erlangen. In diesem Falle müsste aber die nach § 7 zu ermittelnde Menge der Phosphor- und Schwefelsäure in Abzug kommen (§ 214).

Um qualitativ zu untersuchen, ob eine stärkere Mineralsäure in solchen Gemengen vorhanden ist, kann man zu einer kleinen Probe der Flüssigkeit einen Tropfen alkoholischer Lösung von Methylviolett fügen. Mineralsäuren verändern die Färbung des letzteren in Blaugrün.

Bei solchen Pflanzentheilen, in welchen, wie z. B. in manchen Früchten etc., das Vorhandensein freier Säuren erwartet werden kann, kann man ferner direct im Wasserauszuge eine Titrirung der letzteren mit Normalsäure vornehmen. Eine solche Titrirung der letzteren mit Normalsäure ausgeführt werden (§ 47) und man kann, falls beide Säurebestimmungen ungleiche Ergebnisse liefern, d. h. falls die Säuremenge im Wasserauszuge grösser wie im Alkoholauszuge gefunden wird, häufig daraus den Schluss ziehen, dass die Bestimmung im Alkoholauszuge ein richtigeres Bild der Menge wirklich freier Säuren gewährt und dass das im Wasserauszuge ermittelte Plus in der That auf Rechnung saurer Salze zu setzen sei.

Will man speciell untersuchen, ob in einem Pflanzenauszuge neben sauren Tartraten (des Kaliums und Calciums) auch freie Weinsäure vorhanden ist, so kann man den Auszug zur Syrupconsistenz eindampfen und dann entweder Weinsäure durch Aether ausschütteln oder mit abs. Alkohol extrahiren¹⁾. Nach Verdunstung des Aethers oder Alkohols wird in wenig Weingeist aufgenommen, mit alkoholischer Lösung von Kaliumacetat versetzt und die Abscheidung des sauren Kaliumtartrates abgewartet²⁾.

Untersuchung auf Glycosen, Saccharosen etc.

§ 83. Schon in § 70 war davon die Rede, dass kleine Antheile der Glycosen sich bereits in dem Alkoholauszuge des Untersuchungsobjectes befinden können, und dass, falls dies nachweisbar ist, die Mengen derselben zu bestimmen sind. Wie aber gleichfalls schon hervorgehoben wurde, dürfte durch kalten abs. Alkohol in der Regel nicht die Gesamtmenge der Glycose in Lösung kommen und es wäre demnach der Rest derselben im Wasserauszuge aufzusuchen. Zu diesem Zwecke kann man, falls keine Gerbsäuren und sonstige Substanzen vorhanden sind, welche gleichfalls auf alkalische Kupferlösung wirken, einen Theil des nach § 71 hergestellten Wasserauszuges benutzen, dessen Wirkungswerth gegen

¹⁾ Conf. Claus in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 314. (1878.)

²⁾ Siehe auch Nessler in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 230 (1879.)

Fehling'sche Lösung man ermittelt¹⁾. Sollten aber ausser der Glycose noch andere Substanzen vorhanden sein, welche auf die Kupferlösung reagiren, so ist es nöthig, dieselben zunächst zu entfernen. Man wird dementsprechend entweder die Filtrate vom Schleimniederschlage (§ 73), oder die von den Präcipitaten dextrinartiger Körper (§ 76) benutzen, aus denen aber vor dem Titiren der Alkohol abgedunstet werden muss und die dann durch Wasserzusatz wieder auf ein bestimmtes Volum gebracht werden (vergl. auch § 197). Waren Gerbsäuren und ähnliche Substanzen zu beseitigen, so fällt man am besten aus einem Theile des Wasserauszuges durch basisches Bleiacetat das dadurch Fällbare aus und beseitigt auch den Bleiüberschuss aus dem Filtrate vor dem Titiren durch Schwefelsäure.

Statt der von Fehling empfohlenen Kupferlösung (34,639 g kryst. Kupfervitriol, 173 g Seignettesalz, 500–600 CC. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. und soviel Wasser, dass 1 l Flüssigkeit resultirt) wende ich bei der qualitativen und quantitativen Zuckerbestimmung die 3 wesentlichen Ingredienzien derart an, dass sie erst unmittelbar vor dem Versuche gemengt werden. (Siehe auch §§ 84, 88, u. 200 ff.) Bekanntlich soll die Fehling'sche Lösung vor dem Titiren noch mit 4 Raumth. Wasser verdünnt werden. Ich habe nun 3 Lösungen vorräthig, welche auf 1 l resp. 34,639 g Kupfervitriol 173 g Seignettesalz und 120 Aetznatron enthalten. Bringt man je 10 CC. dieser 3 Lösungen und 20 CC. Wasser zusammen, wobei nur die Kupferlösung möglichst genau abgemessen zu sein braucht, so hat man ein Gemisch, welches 10 CC. der mit der nöthigen Menge Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung entspricht und bei welchem den Fehlern, welche bei längerem Aufbewahren durch Zersetzung in der Fehling'schen Solution entstehen können, vorgebeugt ist.

Das Titiren erfolgt hier in der Weise, dass man zu der in einer möglichst weissen, dünnwandigen Porcellanschale zum Kochen gebrachten Kupferlösung aus der Burette, die auf ein bestimmtes Volum gebrachte Glycoselösung treten lässt, bis in der Kupferlösung jeder blaue Farbenton geschwunden und rothes Kupferoxydul abgeschieden worden ist. 10 CC. der Fehling'schen Lösung, resp. die eben angegebenen Mengen der 3 Flüssigkeiten, entsprechen 0,05 g Glycose. Sollte sich das Ende des Versuches durch das Schwinden der Blaufärbung nicht deutlich ermitteln lassen, was bei Gegenwart von Farbstoffen etc. nicht selten der Fall ist, so kann man auch einen kleinen Theil der Flüssigkeit in der Porcellan-

¹⁾ Ueber Kupferlösung zur Bestimmung des Zuckers siehe Fehling, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 106 p. 75 (1858.) Graeger, *N. Jahrb. f. Pharm.* B. 29 (1868) p. 193, O. Schmidt, *ib.* p. 270, Staedeler u. Krause, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 69 p. 94, Pellet im *Journ. de Pharm. et de Chim.* 4. Sér., T. 27 p. 460 (1878).

schale rasch abfiltriren und nach Uebersättigung mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumeisencyanür prüfen, ob das Kupfer gefällt worden. Macht man diesen Versuch mit gelbem Blutlaugensalz, so darf man allerdings nicht immer verlangen, dass dieses absolut negatives Resultat giebt. Soviel Kupfer, dass dieses eine blassröthliche Färbung mit dem Blutlaugensalz liefert, wird in der Regel in Lösung bleiben. Man muss sich damit begnügen, dass innerhalb einiger Minuten kein rothbrauner Niederschlag entsteht.

Dass die Glycoselösung nur sehr verdünnt in Anwendung gebracht werden darf, ist bekannt. Am besten ist es, sich so einzurichten, dass sie möglichst genau $\frac{1}{2}\%$ Glycose enthält. Hat man durch einen vorläufigen Versuch dargethan, dass sie bedeutend von dieser Concentration differirt, so ist es gut, vor den massgebenden Analysen so weit zu verdünnen, dass die bezeichnete Concentration erreicht wird¹⁾.

Man kann diese Bestimmung auch gewichtsanalytisch ausführen, indem man rasch, so lange die Flüssigkeit noch heiss, das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltrirt und dieses in geeigneter Weise auf die Wage bringt. Dies wird namentlich dann sehr empfehlenswerth sein, wenn das Ende der Titrirung schlecht festzustellen war, oder wenn bei Anwendung von 10 CC Kupferlösung das zur Verfügung stehende Quantum der Glycoselösung nicht ausreichte, um alles Kupferoxyd zu reduciren.

Man darf aber in letzterem Falle nicht übersehen, dass alkalische Kupferlösung Zellstoff lösen kann, demnach das Filter an Gewicht verliert. Wollte man direct das Kupferoxydul auf dem zuvor tarirten Filter trocknen und wägen, so könnte dabei, wie Brunner²⁾ gezeigt hat, ein bedeutender Fehler entstehen. Es ist deshalb besser, entweder das auf dem Filter vorhandene Kupferoxydul wieder zu lösen und nach bekannten Methoden dessen Menge festzustellen, oder nach dem Abfiltriren die Quantität des im Filtrate anwesenden Kupferoxydes zu ermitteln³⁾. 317 Th. Kupfer = 357 Th.

¹⁾ Dass die Reductionsverhältnisse zwischen Glycose und Kupferlösung wechselnde sind, je nachdem die Concentrationen der Lösungen verschieden sind, hat Soxhlet gezeigt (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 348. 1878). Man muss demnach beim Titriren sich möglichst genau an die Concentrationen halten, bei denen man die Probeflüssigkeit eingestellt hatte. Will man gewichtsanalytisch unter Anwendung eines Kupferüberschusses die Glycose ermitteln, so können nach Soxhlet die Fehler recht gross werden. Es hat aber Maercker gezeigt, dass auch hier, wenn nur gleiche Verhältnisse eingehalten werden, befriedigende Resultate erlangt werden. Siehe hierüber Zeitschr. f. anal. Chem. B. 18 p. 348 und Ulbricht im Chem. Ctrbl. Jg. 1878 p. 392.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 32 (1872).

³⁾ Vergl. auch Weil ib. p. 284, desgl. Mohr ib. B. 12 p. 296 (1873), Jean ib. p. 111, Lagrange ib. B. 15 p. 111 (1876), Brücke ib. p. 100, Maschke ib. B. 16 p. 425 (1877).

Kupferoxydul = 397 Th. Kupferoxyd entsprechen 180 Th. Glycose = 171 Th. Saccharose = 162 Th. Dextrin, Amylon etc. (§ 200.)

§ 84. Anstatt der Bestimmung mit der Fehling'schen Lösung kann man auch eine Titrirung des Glycose durch das von Sachsse empfohlene Kaliumquecksilberjodid in alkalischer Lösung vornehmen, zu welcher die Glycoselösung in ähnlicher Weise, wie im § 83 angegeben wurde, vorzubereiten ist.

Diese Methode schliesst sich an eine von Knapp empfohlene Bestimmungsweise an, bei welcher eine Mischung von Quecksilbercyanid und Natronlauge als Reagens benutzt wird¹⁾. Knapp stellt seine Probeflüssigkeit aus 10 g Quecksilbercyanid, 100 CC. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. und Wasser bis zum Liter her. 0,4 g des Cyanides = 40 CC. der Mischung entsprechen 0,10 g Traubenzucker. Das Ende des Versuches findet Knapp durch einen Tüpfelversuch mit Schwefelammon, den er auf schwedischem Filtrirpapier ausführt. (§ 200.)

In der Sachsse'schen Probeflüssigkeit wurde, wie gesagt, das Quecksilbercyanid durch Jodid ersetzt, welches mit Jodkalium in Lösung gebracht wurde und welches später einen Zusatz von Aetzkali erhielt. Bei der zuerst von Sachsse empfohlenen Mischung²⁾ war ein Ueberschuss von Alkali, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker die Bestimmung des Trauben- und Fruchtzuckers ungenau machte. Dementsprechend hat Heinrich³⁾ die Vorschrift dahin geändert, dass er das Minimum des Alkalis anwendet; er lässt die Probeflüssigkeit aus 18 g Quecksilberchlorid, 25 g Jodkalium und 10 g Aetzkali auf 1 l herstellen. 40 CC. derselben entsprechen 0,1342 g Glycose. Bei der Ausführung der Bestimmung arbeitet man ähnlich wie beim Fehling'schen Versuche; man kocht die Quecksilberlösung, lässt die Glycoselösung, welche auch wöglich gegen $\frac{1}{2}\%$ Glycose enthält, aus der Burette hinzutreten und findet das Ende durch einen Tüpfelversuch mit Zinnchlorür, welches, so lange noch Quecksilber ungefällt blieb, einen grauen Niederschlag verursacht. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen ist bei diesem Versuche nicht störend. Wenn auch das Nessler'sche Reagens auf Ammoniak aus ähnlichen Bestandtheilen wie die Sachsse-Heinrich'sche Solution besteht, so enthält es doch bedeutend mehr Alkali als diese und das ist für den Nachweis des Ammoniaks wesentlich (§ 97).

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 154 p. 252 (1870). Siehe auch Mertens in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 13 p. 76 (1874) u. Brumme ib. B. 16 p. 121 (1877). Das Knapp'sche Reagens ist bedeutend haltbarer, wie die Fehling'sche Lösung.

²⁾ Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 375. Siehe auch Strohmeyer u. Klauß im Chem. Ctrbl. Jg. 1877 p. 697 u. p. 713.

³⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1878 p. 409.

Hat man sehr geringe Mengen von Invertzucker in Lösung, so kann die Endreaction verzögert werden. Es ist dann gut, die Quecksilberlösung so einzurichten, dass 5 CC derselben 0,0168 g Invertzucker verbrauchen.

Will man die Glycose mit Hülfe von Quecksilberlösungen gewichtsanalytisch bestimmen, so kann man von einem Verfahren Gebrauch machen, bei welchem essigsaures Quecksilberoxyd (auf 1 l 30 g HgO in 25 g conc. Essigsäure gelöst) und Natriumchlorid (30 g) als Probeflüssigkeit angewendet werden, durch den Zucker beim Kochen die Mercuriverbindung reducirt und schliesslich Quecksilberchlorür gewogen werden soll¹⁾. Nach einstündigem Erwärmen der Glycoselösung (die Flüssigkeit muss sauer reagiren) mit dem Reagens, nachdem man sich Gewissheit verschafft, dass überschüssiges Quecksilber in Solution ist, wird der Calomel abfiltrirt und gewogen. 5,88 Th. des letzteren entsprechen 1 Th. Glycose.

Gegen Rohrzucker, Glycerin, Arabin, Dextrin soll das Reagens sich indifferent verhalten.

§ 85. Waren nur Glycosen in der Flüssigkeit und waren diese nicht noch durch Saccharosen oder andere durch Alkohol nicht fällbare Kohlehydrate begleitet, so kann die Bestimmung nach §§ 83 und 84 ziemlich genaue Resultate liefern. Nicht unwesentlich beeinflusst werden aber meistens die Resultate, falls Saccharosen oder verwandte Substanzen gleichfalls zugegen sind. Denn wenn auch manche dieser letzteren Kohlehydrate, wenn sie rein vorliegen, keinen wesentlichen Einfluss auf die Fehling'sche und Sachsse'sche Solution ausüben, so ist das doch anders, sobald sie in Begleitung der Glycosen anwesend sind.

Auch die Gährungsprobe (§ 204), durch welche, wenn Glycose allein vorhanden, diese ziemlich sicher quantitativ ermittelt werden kann, giebt bei Gegenwart von Saccharosen etc. ungenaue Resultate, weil ein Theil dieser Kohlehydrate durch Hefe zu gährungsfähigen Glycosen invertirt wird.

Wir dürfen nicht behaupten, dass wir bereits überall im Stande wären, da, wo solche Gemenge von Glycosen und Saccharosen vorhanden sind, den Versuch zu einem völlig exacten Abschluss zu bringen. Es kommen Fälle vor, wo die Genauigkeit des Versuches wenig zu wünschen übrig lässt, z. B. wenn nur Traubenzucker oder Invertzucker neben Rohrzucker anwesend sind, d. h. wo wir mit einem Gemenge zu thun haben, bei welchem wir die Titrirung mit Polarisationsbestimmungen combiniren können. Aber es giebt auch genug Fälle, wo dem nicht so ist (conf. §§ 208 und 209).

§ 86. In diesen Fällen bleibt nichts Anderes übrig, als in der Lösung, aus welcher wir durch Alkohol (§§ 73 und 76) alle dadurch fällbaren Kohlehydrate entfernt haben, einmal direct mit Fehling'scher

¹⁾ Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 340.

oder Sachsse'scher Lösung zu titriren, dann aber einen anderen Theil derselben Flüssigkeit etwa eine viertel bis eine halbe Stunde lang (wird Mycose erwartet, so muss man einige Stunden kochen) unter Zusatz von 1% Salzsäure unter Rückflusskühlung zu erhitzen und die Titrirung zu wiederholen. Ergab dieser zweite Versuch dasselbe Resultat wie der erste, so kann man annehmen, dass nur Glycosen vorhanden waren, oder doch die Saccharosenbeimengung äusserst klein war. Findet man bei der zweiten Titrirung einen Ueberschuss an Glycose, so hat man ein Recht auf die Gegenwart von Saccharosen etc. zu schliessen und diesen Ueberschuss als „Saccharose oder verwandtes Kohlehydrat“ zu berechnen. Man muss aber, was ich nochmals hervorhebe, zugeben, dass hier Fehler möglich sind. (Vergl. § 207.)

§ 87. Wäre gar keine Glycose, sondern nur Saccharose vorhanden, so würde der Auszug, vorausgesetzt, dass nicht Milchsücker und Maltose vorhanden sind, überhaupt nur nach der Einwirkung der verdünnten Säure auf Fehling'sche Lösung etc. reagiren. Man hat also jedenfalls die Behandlung eines Theiles der Flüssigkeit mit Säure in der oben angegebenen Weise vorzunehmen. (Vergl. § 207.)

Die Inversion des Rohrzuckers gelingt nach Pillitz leicht, wenn man Lösungen mit 12—13 Th. Wasser unter Zusatz von 1,5—2 pro Mille Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. bei 130—135° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt¹⁾, es soll aber in solchen Solutionen die Gährungsprobe (nicht die von Fehling und Knapp) ein etwas zu niedriges Resultat ergeben.

Ich bin im Ganzen mehr dafür, zu solchen Zwecken Salzsäure anzuwenden, muss aber zugeben, dass wenn es darauf ankommt, die Säure später zu beseitigen, Schwefelsäure bequemer anzuwenden ist, da sie durch Baryumcarbonat leicht fortgeschafft werden kann.

§ 88. Die eben angegebenen Reactionen der Glycosen und Saccharosen können auch in Anwendung kommen, falls man den qualitativen Nachweis von der Anwesenheit dieser Substanzen führen will. Soll speciell noch eine weitere Probe auf Glycosen ausgeführt werden, so könnte man die Böttger'sche Wismuthprobe — Erhitzen der Glycosenlösung mit einer Solution von kohlensaurem Natron unter Zusatz von bas. Wismuthnitrat oder von Wismuthhydrat, wobei die ursprünglich farblose Verbindung in graues Wismuthoxydul umgewandelt wird — ausführen. (Siehe auch § 200.)

§ 89. Zur Unterscheidung der verschiedenen Glycosen und Saccharosen benutzt man, wo diese rein vorliegen, vorzugsweise deren Krystallisationsverhältnisse und deren Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch in den hier discutirten

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 456 (1871). Siehe auch Nicol ib. B. 14 p. 177 (1875).

Fällen lassen sich diese Eigenthümlichkeiten mitunter verwerthen, namentlich wenn nur ein Kohlehydrat in Lösung und wenn in dieser überhaupt keine Substanzen anwesend sind, welche die Krystallisation oder Polarisation beeinflussen. Gerade aber diese Bedingungen sind nur selten erfüllt, weshalb wir denn auch in der Mehrzahl der Fälle, wenn wir nicht grosse Mengen an Substanz diesem Versuche opfern können, auf eine genauere Bestimmung der vermutheten Glycosen, Saccharosen, etc. verzichten müssen. (Vergl. §§ 205—207.)

Steht ein grösseres Quantum an Material zur Verfügung, so wird man wohl am besten sich bemühen, zunächst die einzelnen Kohlehydrate durch Ueberführung in verschiedene Lösungsmittel, Behandlung mit Thierkohle und Krystallisation von einander zu trennen. In Bezug auf letztere möge aber bemerkt werden, dass bei einzelnen Kohlehydraten mitunter Monate darüber hingehen, bis sie eintritt. Zu den Momenten, welche die Krystallisation der Glycosen etc. begünstigen, gehören u. A. das directe Tageslicht. Auch die Gegenwart kleiner Mengen einer Mineralsäure (Salzsäure) kann hierbei von Einfluss sein. (Siehe übrigens weiter in §§ 205—207.)

§ 90. Fast bei jeder Pflanzenanalyse wird man, wenn man die Menge der § 72 ermittelten, in Wasser löslichen Substanzen mit der Summe der durch Einzelbestimmungen gefundenen in Wasser löslichen Bestandtheile — Schleim, dextrinartige Körper, Glycosen, Saccharosen, Säuren, Eiweisssubstanzen etc. — vergleicht, ein Deficit zu Ungunsten der Einzelbestimmungen finden. Es müssen demnach in den meisten Pflanzentheilen noch eine oder mehrere ziemlich indifferente, in Wasser lösliche, durch Alkohol, neutr. Bleiacetat etc. nicht fällbare Substanzen vorhanden sein, die sich bisher einer genaueren Untersuchung entzogen haben. Muthmassungen über diese Körper hier auszusprechen, könnte fast bedenklich erscheinen; ich will aber doch die Bemerkung nicht zurückhalten, dass mir in einzelnen Fällen eine Substanz vorzuliegen schien, welche, nachdem man die Solutionen in Wasser oder Weingeist völlig ausgetrocknet hatte, sich in abs. Alkohol nicht wieder gut lösen wollte und welche in einzelnen Eigenschaften mit den Formen des Pflanzenschleimes übereinzustimmen schienen, so wie sie sich bei Diffusion von Gummi etc. mit Säuren bilden. Auch diese werden durch Alkohol mitunter nicht weiter aus wässriger Lösung präcipitirt. Wo ich derartige Uebereinstimmung bei Pflanzenanalysen wahrgenommen, habe ich wohl von einer „löslichen Modification der Arabinsäure“ gesprochen, aber nicht unterlassen, ein Fragezeichen hinzuzufügen¹⁾. Es darf wohl die nähere Unter-

¹⁾ Vergl. meine „Chem. Beiträge z. Pomologie“ Dorpat 1878, Verlag d. Dorpater Naturforscher-Gesellsch. u. Pfeil, „Chem. Beitr. z. Pomologie“, Diss. Dorpat 1880.

suchung dieser Substanz als ein nicht unwichtiges Postulat der Pflanzenanalyse bezeichnet werden.

Auf eine solche „Arabinsäure“ wird man übrigens nur dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit schliessen dürfen, wo nicht die nach § 96 auszuführenden Stickstoffanalysen der in Wasser löslichen und der darin unlöslichen Substanz dem entgegenstehen. Hatte man die Gesammtmenge des Stickstoffs, desgl. den Stickstoffgehalt der mit Wasser erschöpften Substanz ermittelt und ist die Menge des Stickstoffs, welche für Eiweiss, Ammoniak, Salpetersäure, Alkaloide berechnet wird, bedeutend kleiner als die Differenz zwischen den beiden Stickstoffbestimmungen, so hat man auch darauf Rücksicht zu nehmen, dass durch Wasser unter Umständen eiweissartige Substanzen in Lösung gebracht werden, die Alkohol nicht wieder fällt.

§ 91. Eine in Pflanzen nicht selten vorkommende Substanz würde gleichfalls bei Ausführung der bisher besprochenen Versuche mit dem Wasser- und Alkoholauszuge übersehen werden, insofern sie durch kalten abs. Alkohol nicht gelöst, aus Wasserauszügen aber auch nicht mittelst Weingeist, Bleisalz etc. gefällt werden kann. Es ist dies der Mannit. Auch er würde, wo er vorhanden, sich in dem im § 90 erwähnten Deficit eingeschlossen befinden; er würde sich aber doch, wo er vorkommt, weit leichter als die im vorigen Paragraph erwähnten amorphen Substanzen bemerkbar machen, weil er grosse Neigung zur Krystallisation besitzt und, da er in kaltem Wasser und kaltem wasserhaltigen Weingeist ziemlich schwerlöslich ist, recht leicht in langen säulen- und nadelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Wenn es hiernach leicht ist, den Mannit, der optisch inactiv ist, qualitativ darzuthun, so müssen wir doch bedauern, noch über keine Methode zu verfügen, mittelst welcher wir ihn quantitativ bestimmen können. Wir werden versuchen können, seine Menge annähernd zu ermitteln durch Eindampfen der durch Alkohol und bas. Bleiacetat von dadurch fällbaren, vom Blei durch Schwefelwasserstoff, eventuell auch durch schnelle Gährung von Glycosen befreiten Flüssigkeit, Extraction des Rückstandes mit siedendem Weingeist von 90 % und Krystallisation in der Kälte. Aber ein völlig exactes Resultat werden wir auch hier um so weniger erlangen, als bei Gährung von Rohrzucker etc. auch Mannit — oft sogar in bedeutender Menge — entstehen kann¹⁾. Ueber einige dem Mannit verwandte Substanzen ist in § 212 nachzulesen.

Ueber die Untersuchung von Bitterstoffen, Glycosiden und Alkaloiden wurden schon in §§ 58—69 gesprochen. (Siehe auch §§ 165 ff. und 171.)

¹⁾ Vergl. meinen Aufsatz im Arch. f. Pharm. B. 15 p. 47 (1878).

Untersuchung auf in Wasser lösliche Eiweiss-
substanzen, Ammoniaksalze, Salpetersäure.

§ 92. Schon in § 74 ist davon die Rede gewesen, dass eine quantitative Bestimmung von Eiweisssubstanzen in einem Wasserauszuge, welcher nach Einwirkung von Aether und Alkohol auf das Untersuchungsobject hergestellt wurde, meistens ungenaue Resultate ergeben wird. Daraus folgt, dass wir uns zu diesem Zwecke direct einen Wasserauszug aus einer neuen Portion des Untersuchungsobjectes herzustellen haben, oder dass, falls letzteres reich an Fett ist (z. B. bei Samen) der Wasserextraction nur eine Beseitigung des Fettes durch Petroläther vorausgehen sollte. Nachdem also eventuell die zu analysirende Substanz (ca. 10 g) mit Petroleumäther entfettet und nachdem der in diesem unlösliche Antheil wieder bei höchstens 40° getrocknet worden, wird mit Wasser (auf je 1 g der Substanz 10 CC.) angesetzt und unter häufigem Umschütteln 4—6 Stunden ausgezogen. Man kann auch wohl einige Stunden lang die Mischung einer Temperatur von 35° bis höchstens 40° aussetzen. Nach 24 Stunden wird wieder in der in § 71 beschriebenen Weise filtrirt. (Vergl. übrigens § 225 ff.)

Einen Theil des Filtrates benutzt man zu qualitativen Versuchen. Zur Erkennung der eiweissartigen Substanzen dient deren Verhalten gegen Jod, mit welchem sie sich braun färben, gegen eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat — Millon's Reagens —, welche die Albuminsubstanzen gelb und nach Zusatz einer Spur salpetriger Säure schön roth färben soll (für möglichste Abwesenheit von freier Salpetersäure im Reagens ist Sorge zu tragen). Weiter verwendet man deren Eigenschaft, nach dem Mischen mit verd. Kupfervitriollösung durch Kalihydrat blauviolett gefärbt zu werden.

Man kann diese Versuche, wenn nicht sehr viel Albuminsubstanzen in Lösung sind, mit dem Niederschlage ausführen, welcher durch Säuren etc. aus dem Auszuge gefällt wird (§ 93).

Dieselben Reagentien wird man auch bei dem mikrochemischen Nachweis der Albuminsubstanzen verwerthen können, bei welchem man auch von dem Vermögen der letzteren, Farbstoffe wie Anilinviolett (färbt Protoplasma meist blauviolett, Zellkerne meist roth) Karmin, Cochenille, Pikrokarmine etc. aufzuspeichern, Gebrauch machen kann. Man achte bei dieser Gelegenheit auch auf die Form, in der das Eiweiss abgelagert ist, ob krystallinisch oder nicht etc. (Siehe auch §§ 74, 90, 95 und 194.)

Speciell vom Protoplasma mag hier noch bemerkt werden, dass es durch abs. Alkohol und Glycerin coagulirt, durch verd. Kali geklärt, durch Essigsäure getrübt wird. Zellkerne werden durch die erstbezeichneten Färbemittel, auch durch Jod, in der

Regel intensiver gefärbt wie das Protoplasma. Sie werden durch Hämatoxylinlösung (1:30) und Alaunsolution (1:10) tiefblau gefärbt, auch durch Haematoxylin allein, wenn man zuvor den Schnitt mit Pikrinsäure behandelt und den Ueberschuss letzterer wieder völlig beseitigt hatte (Schmitz). Krystalloide lösen sich in verd. Kalilauge, Ammoniak und Essigsäure.

Hat man Eiweisssubstanzen in Lösung, so werden diese in der Regel auch durch Zusatz von Essigsäure und Kaliumeisen-cyanür, desgl. durch wässrige Solution von Richloressigsäure und von xanthogensaurem Kali gefällt. Letzterer Niederschlag wird beim Erwärmen auf 30° flockig (Zöller). (Siehe auch in §§ 95, 231 u. 232).

§ 93. Ein Theil des Filtrates (25—50 CC.) wird kalt mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und es wird beobachtet, ob dadurch eine Abscheidung leguminartiger Substanzen veranlasst wird. Ist dem so, so wird der Niederschlag auf zuvor tarirtem Filter gesammelt, anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser, später mit 40 procentigem Weingeist ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Vom Gewichte des Niederschlages muss später die Menge der in ihm vorhandenen Aschensubstanz in Abrechnung gebracht werden (§ 225 ff.) Hat man durch Säure einen Niederschlag erhalten, so prüfe man weiter in einem anderen Theile der Flüssigkeit, den man mit Kohlensäure sättigt, ob sich Globulin ausscheidet, und eventuell mikroskopisch, ob der Niederschlag krystalinisch ist. (Vergl. §§ 226 und 227.)

§ 94. Das Filtrat vom Leguminniederschlage (aber nicht der Waschweingeist) wird mit soviel Natriumacetat, dass alle Salzsäure an Natrium gebunden werden kann, und mit 5—10 CC. concentrirter Chlornatriumsolution versetzt, aufgeköcht; scheiden sich Flocken von Eiweiss aus, so werden diese auf tarirtem Filter gesammelt, anfangs mit siedendem Wasser, dann mit 40 procentigem Weingeist ausgewaschen, getrocknet, gewogen und auch bei ihnen die Aschensubstanz in Abrechnung gebracht.

War kein Legumin im Auszuge, so bringt man direct auf ca. 25 CC. desselben 5 CC. conc. Chlornatriumlösung, kocht unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und verfährt mit dem abgeschiedenen Albumin wie eben beschrieben wurde (§ 230).

§ 95. Einen anderen Antheil des wässrigen Auszuges (ca. 25 CC.) mengt man mit $\frac{1}{2}$ Vol. gesättigter Chlornatriumlösung und versetzt so lange mit einem Gemische aus 20 g Tannin, 37,5 CC. Eisessig, 400 CC. Alkohol und Wasser bis zum Liter, als dieses noch einen Niederschlag veranlasst. Der Niederschlag wird so rasch als möglich abfiltrirt und einige Male mit Wasser ausgewaschen, dann getrocknet. Um die Menge der in ihm vorhandenen Eiweisssubstanzen zu ermitteln, kann man ihn entweder der Stickstoffanalyse unterwerfen und aus der gefundenen Stickstoffmenge durch Multiplication mit 6,25 % (siehe auch § 224) die Eiweisssubstanzen berechnen.

Oder man kann den feingepulverten Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol von 90 % von Gerbsäure befreien, und die dabei ungelöst bleibenden Eiweisssubstanzen wiederum sammeln und wägen. (Vergl. § 229.)

Die nach § 95 gefundene Menge der Eiweisssubstanzen vergleicht man mit der nach § 93 ermittelten Legumin-, eventuell der nach § 94 gefundenen Albuminmenge. Ergibt sich bei der Tanin-Bestimmung ein Plus, so ist dieses auf Kosten solcher Eiweisssubstanzen zu setzen, welche durch Salzsäure und Kochen mit Essigsäure nicht fällbar sind.

Bei gerbsäurereichereren Drogen wird, wie schon § 51 angegeben worden, die Bestimmung nach § 92 ff. kein völlig befriedigendes Resultat ergeben, weil hier durch die Gerbsäure ein Theil der Eiweisssubstanzen im unlöslichen Rückstande zurückgehalten wird. Man wird diese Menge später nach §§ 96 und 224 feststellen können.

Zu den Substanzen, welche unter Umständen den Uebergang des Albumins in Wasser beeinflussen können, darf man auch wohl das Arabin rechnen. Wenigstens für Thieralbumin hat Günsberg¹⁾ nachgewiesen, dass es durch Gummi aus schwach angesäuerten Lösungen gefällt werden kann. Im Ueberschusse zugesetzt, löst aber das Gummi den Niederschlag wieder auf. Stärkekummi soll sich dadurch vom Arabin unterscheiden, dass der durch dasselbe entstandene Niederschlag im Ueberschuss nicht wieder löslich ist.

§ 96. Es ist zweckmässig, mit einer Probe des Untersuchungsobjectes eine summarische Stickstoffbestimmung auszuführen, desgl. mit dem wiedergetrockneten Rückstande der in § 92 besprochenen Wasserextraction die Stickstoffanalyse zu wiederholen. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen entspricht dem Stickstoffgehalte der in den Wasserauszug übergegangenen Substanzen. Zieht man weiter von dieser Differenz die Stickstoffmenge ab, welche den nach §§ 93—95 ermittelten Eiweisssubstanzen zukommt, so bleibt als Rest das Quantum von Stickstoff, welcher in Form von Ammoniaksalzen, Amidon, Alkaloiden, Nitraten etc. in das Wasserextract gelangt ist. Um auch diesen Stickstoff noch möglichst unterzubringen, ermittelt man

§ 97. Das Ammoniak²⁾ indem man a. einen Theil des Wasserauszuges (§ 92) mit ca. 2 Raumtheilen Weingeist von ca. 90 % mengt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt und Filtrat nebst Waschspiritus unter Zusatz von gebrannter Magnesia destillirt. Das Abdestillirende wird in einer genau gemessenen Menge von Normalschwefelsäure aufgefangen, indem man nach Möglichkeit sowohl einem Ueberspritzen der Magnesiämischung, wie einem Verlust an Ammoniak vorzubeugen sucht. Ich führe den Versuch in

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. B. 88 p. 239 (1863).

²⁾ Vergl. auch Morgen in der Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 20 p. 37 (1881).

einer Kochflasche aus, (Fig. 2 *A*), welche höchstens zur Hälfte von der Magnesiamischung gefüllt wird und in deren Hals ein Bausch Glaswolle gebracht wurde. In dem Kork der Kochflasche befindet sich ausser einer kurzen Glasröhre *b*, welche durch Kautschouk und einen Quetschhahn verschlossen wird, eine zweimal gebogene Glasröhre *c*, deren längerer Schenkel eine birnförmige Erweiterung *d* besitzt. Dieser längere Schenkel reicht bis auf den Boden einer kleinen zweimal tubulirten Woulf'schen Flasche *B*, durch deren zweiten Tubulus eine kleine mit gröberer Glasperlen gefüllte Chlorcalciumröhre *e* reicht. Die vorzulegende Normalsalzsäure wird durch dies Chlorcalciumrohr in die Woulf'sche Flasche gegossen, so dass

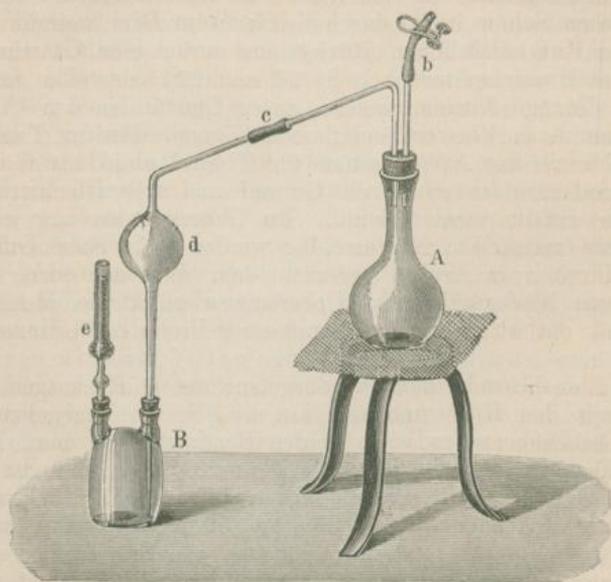


Fig. 2.

die Glasperlen durch dieselbe benutzt werden und etwaige Antheile des Ammoniaks, welche unabsorbirt durch die Flasche gehen, hier zurückgehalten werden. Während der Destillation ist die Vorlegeflasche kalt zu halten; das Ende des Processes erkennt man, indem man von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Quetschhahnes die abdestillirenden Dämpfe an einen Streifen mit Haematoxylinlösung oder Nessler's Reagens¹⁾ getränkten Papiers gelangen lässt und sich überzeugt, dass sie dieses nicht mehr violett resp. braun färben.

Nachdem alles Ammoniak überdestillirt worden, wird durch

¹⁾ Conc. Lösung von 2 Th. Quecksilberchlorid mit $2\frac{1}{2}$ Th. Jodkalium gemengt, später mit 6 Th. Kalihydrat und Wasser auf 36 Th. gebracht.

Rücktitriren die Menge der überschüssigen Säure ermittelt und in bekannter Weise das Ammoniak berechnet.

b) Man kann auch die salzsaure Flüssigkeit im Wasserbade verdunsten und nachdem man den Rückstand noch 2—3 mal wieder mit Wasser benetzt und aufs Neue ausgetrocknet hat, in dem als Trockenrückstand hinterbleibenden Chlorammonium durch Titriren mit Silbernitrat und Kaliumchromat die Chlormenge feststellen, aus welcher dann das Ammoniak berechnet wird.

c) Statt dieser Art der Bestimmung kann man sich hier auch einer Methode bedienen, welche von Schloessing in Vorschlag gebracht worden ist. Einige Gramm des feingepulverten Substanz, noch besser ein möglichst concentrirtes Extract derselben, werden in einer flachen Schale in Wasser zu dicklichem Brei angerührt, dann mit etwas Kalkmilch innig gemengt und unter eine Glasglocke gebracht unter welcher sich in einer flachen Schale eine genau abgemessene Menge Normalschwefelsäure befindet. Nach 2—3tägigem Stehen des Apparates bei niederer und gleichmässiger Temperatur (8—10°) wird das Ammoniak aus dem Brei abgedunstet und von der Normalsäure absorbiert worden sein. Durch Rücktitriren des Säureüberschusses wird sodann die Ammoniakmenge gefunden. Man achte möglichst auf die Temperatur. Kommen Differenzen derselben vor, in Folge welcher sich Wassertropfen an den Wandungen niederschlagen, so werden diese kleine Mengen von Ammoniak enthalten können, die einen Fehler der Bestimmung bewirken.

Bei allen diesen Versuchen ist der Einwand¹⁾ nicht ausgeschlossen, dass durch den Kalk und die Magnesia in der angegebenen Zeit auch Eiweisssubstanzen etc. theilweise zersetzt werden, so dass Ammoniak aus ihnen hervorgeht. Aus diesem Grunde ist es gut, wenn diese Eiweisssubstanzen zuvor durch eine Fällung mit bas. Bleiacetat aus den Wasserauszügen gefällt werden. Asparagin und Glutamin, welche bei dieser Gelegenheit in der Lösung bleiben, werden zwar, wenn sie rein vorliegen, durch Kalk nicht zersetzt, S. glaubt aber für diese Substanzen, wenn sie in Gemischen vorhanden sind, eine theilweise Umwandlung in Ammoniaksalze etc. annehmen zu dürfen. Um den durch sie bewirkten Fehler zu vermeiden, räth Schulze vor Anwendung des Schloessing'schen Verfahrens 1—2stündiges Kochen mit Salzsäure (conf. unter Asparagin § 191). Man findet so die Menge des Ammoniaks, welche a priori im Objecte vorhanden war, plus derjenigen, welche bei Umsetzung von Glutamin und Asparagin in die zugehörigen Aminsäuren resultirte, kann aber diese letzteren auf Grundlage der Sachsse'schen Asparagin- (Glutamin-) Bestimmung in Abzug bringen.

Hat man die erwähnten Vorsichtsmassregeln benutzt, so kann

¹⁾ Vergl. E. Schulze in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 171 (1878).

Dragendorff, Pflanzenanalyse.

man auch in der Regel befriedigende Resultate erwarten, wenn man auf dem Wege der Destillation mit Kalk- oder Magnesiabrei prüft.

§ 98. In Fällen, wo das Untersuchungsobject neben Ammoniakverbindungen auch amidische Substanzen und flüchtige Alkaloide enthält, würde diese Bestimmung ungenau sein, weil auch letztere abdestilliren und einen Theil der Säure sättigen können. Da nun viele dieser Amine etc. eine in Alkohol und Aetheralkohol lösliche Platinchloridverbindung liefern (§ 183), so kann man den Fehler häufig dadurch ausgleichen, dass man bei einem zweiten Versuche anstatt des Rücktitirens der Salzsäure diese unter Zusatz von überschüssigem Platinchlorid im Wasserbade verdunstet und den Rückstand mit Aetheralkohol auf ein zuvor tarirtes Filter bringt, auswäscht, trocknet und wägt. Berechnet sich aus dem ersten und zweiten Versuche eine gleiche Menge von Ammoniak, so kann man ziemlich sicher sein, dass amidische Substanzen nicht oder nur spurweise vorhanden sind. Giebt der zweite Versuch eine geringere Ammoniakmenge an, so ist diese als richtiger zu betrachten und das Plus des ersten Versuches auf sonstige flüchtige amidische Substanzen zu setzen. Wäre endlich das Gewicht des Platindoppelchloridrückstandes grösser, als man nach dem Resultat der ersten Ammoniakbestimmung erwarten konnte, so würde das auf Vorhandensein einer amidischen Substanz schliessen lassen, deren Atomgewicht höher als das des Ammoniaks und deren Platinsalz gleichfalls in Aetheralkohol unlöslich ist. Bei der in § 97 b.) angegebenen Modification des Versuches der Ammoniakbestimmung würden einige salzsaure Salze amidischer und alkaloidischer Substanzen, z. B. Coniin und Nicotin, fast völlig verflüchtigt, demnach nicht mit berechnet werden.

Bei der Trennung von Ammoniak und Aminen kann man mitunter auch den Umstand verwenden, dass die Salzsäure-, Schwefelsäure- und Oxalsäureverbindungen des ersteren in Alkohol bedeutend schwerer löslich sind als die mancher Amine.

Man würde demnach, wenn man die Base selbst zum Zweck näherer Prüfung isoliren wollte, grössere Mengen des Untersuchungsobjectes nach § 97 a) mit Magnesia oder Kalk destilliren, in einer der erwähnten Säuren die ammoniakartigen Körper absorbiren lassen, die Lösung im Wasserbade verdunsten und den Rückstand mit Weingeist behandeln. Nach Verdunstung der Alkohollösung könnte dann wiederum unter Zusatz einer Base destillirt werden, was zweckmässig in einem Strome von Wasserstoffgas ausgeführt wird. (Vergl. weiter § 239.)

§ 99. Die Bestimmung der Salpetersäure nimmt man in einem anderen Theile des wässrigen Auszuges von § 71 vor und

zwar entweder nach der Methode von Fr. Schulze¹⁾ oder nach derjenigen von Wulfert²⁾.

Erstere lässt den Auszug mit reiner Kalilauge erhitzen, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird, darauf ca. 10 Minuten lang mit so viel (salpeterfreiem) Kaliumpermanganat erhitzen, dass auch nach dieser Zeit die Flüssigkeit röthlich gefärbt ist, schliesslich diesen Ueberschuss des Permanganates durch Ameisensäure be-

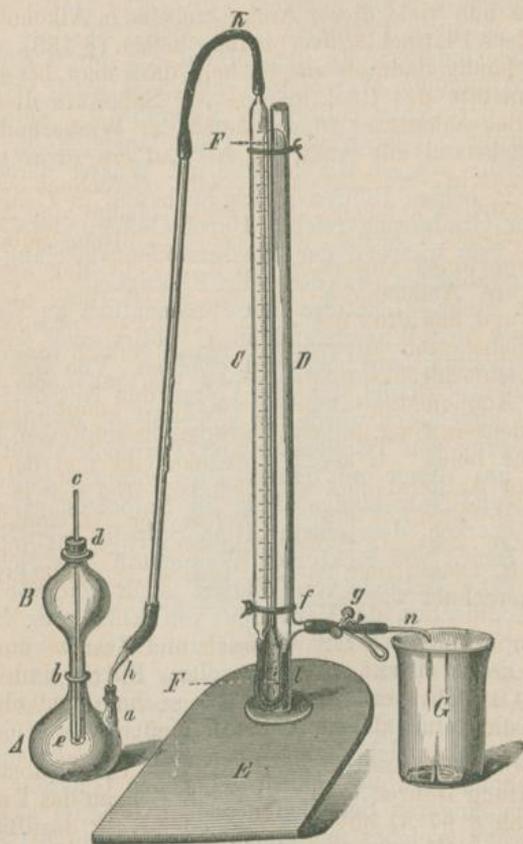


Fig. 3.

seitigen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiren und auf ca. 10 CC. einengen. Letztere werden dann in die Flasche *A* des von Schulze empfohlenen gasvolumetrischen Apparates (Fig. 3) ge-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 392.

²⁾ Landw. Versuchsstationen B. 12 (1869) p. 164.

bracht¹⁾, mit einer gewogenen Menge von Aluminpulver versetzt und die Salpetersäure aus dem nach Einwirkung von reiner Natronlauge beobachteten Wasserstoffdeficit berechnet.

Die Natronlauge wird in einer genau abgemessenen Menge in den birnmörmigen Aufsatz *B* gefüllt. Letzterer ist so eingerichtet, dass er durch den gut eingeschliffenen Glasstab *c* bei *e* verschlossen werden kann und dass erst dann die Natronlauge in *A* gelangt, wenn der Glasstab etwas gehoben wird. Man lässt die Natronlauge langsam in kleinen Portionen einfließen, so dass der Versuch 2—3 Stunden andauert. In dem Masse, als durch Einwirkung des Alkali auf Aluminium Wasserstoff entwickelt wird, verdrängt dieser das Wasser der genau calibrierten Messröhre *C*, welche durch ein Kautschoukrohr mit einer zweiten, gleich langen Röhre *D* verbunden ist und welche ebenso wie letztere mit Wasser derart gefüllt ist, dass dieses in beiden Röhren gleich hoch und in *C* bis zum Theilstrich *O* der Graduierung reicht. Durch Oeffnen des Quetschhahnes bei *g* lässt man während der Wasserstoffentwicklung von Zeit zu Zeit Wasser ablaufen, so dass die Flüssigkeit in beiden Röhren gleich hoch steht. Letzteres muss namentlich zu Ende des Versuches, bevor der Wasserstand in *C* notirt und das entwickelte Wasserstoffquantum berechnet wird, erfolgen. Von dem Gasquantum, welches man in *C* findet, ist das Volum der Natronlösung, welche von *B* in *A* abgelassen wurde, zu subtrahiren, aus dem Rest unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand die Wasserstoffmenge, aus dieser mit Hülfe eines voraufgesandten Versuches mit Alumin und Natronlauge allein die Salpetersäure zu berechnen, wobei zu bemerken, dass einem Atom Salpeter oder Salpetersäurehydrat ein Deficit von 8 Atomen Wasserstoff entspricht.

§ 100. Die Methode von Wulfert stellt eine von Fr. Schulze ersonnene Modification des Verfahrens von Schloessing dar. 0,5—1 g des Pflanzenpulvers wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch ausgekocht, filtrirt, nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser auf ca. 30—40 CC. verdunstet. Nach nochmaliger Filtration wird die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoff gesättigt, in einen Kolben *A* (Fig. 4) gebracht, welcher nach oben stark verengt und hier durch eine Kautschoukröhre mit einem gebogenen Glasrohr *a* verbunden ist. An dem längeren Schenkel desselben befindet sich ein zweites Kautschoukrohr, welches mit einem Quetschhahn bei *b* geschlossen werden kann und ein längeres nach unten hackenförmig gebogenes Glasrohr *c*. Bei geöffnetem Quetschhahn lässt man dann den Kolbeninhalt so lange kochen, bis mindestens $\frac{3}{4}$ des Wassers verdunstet sind und zwar so, dass durch den Wasserdampf alle atm. Luft im Kolben und den Röhren verdrängt wird. Man taucht nun das Ende des zweiten Glasrohres in ein Spitzglas, in welchem sich

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 379 (1863) und B. 6 p. 379 (1867).

ca. 30 CC. conc. Lösung von Eisenchlorür befinden, lässt noch etwas Wasserdampf austreten, drückt den Gummischlauch bei *c* zusammen, entfernt die Lampe unter dem Kolben und lässt, sobald sich ein Vacuum hergestellt hat, durch vorsichtiges Nachlassen des Drucks auf den Kautschoukschlauch 15–20 CC. der Eisenlösung (aber keine Luft) in den Kolben treten. Wiederum schliesst man durch Zusammendrücken mit dem Finger bei *b*, fällt das Spitzglas mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und lässt von dieser 25–40 CC. nachsteigen und zwar so, dass sie (ohne dass Luft mitkommt) alles Eisenchlorür aus der Glasröhre in den Kolben spült. Nun wird über das Ende des Glasrohres ein Gummistöpsel geschoben und dasselbe in eine Quecksilberwanne unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke *B* gebracht, bei *b* der Quetschhahn aufgesetzt, der Kolben über die Lampe gebracht, und erhitzt, bis durch das entwickelte Stickoxyd

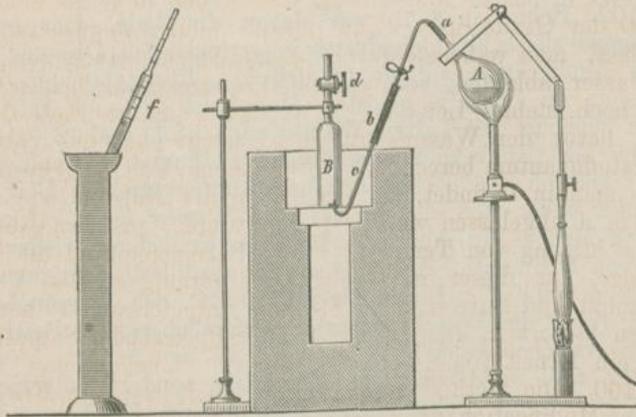


Fig. 4.

etc. der Aussendruck noch nicht vollständig überwunden wird (Quecksilber darf nicht in den Kolben gelangen, wohl aber in das Glasrohr, aus welchem der grössere Theil der Salzsäure in den Kolben gezogen werden soll). Man schiebt dann den Quetschhahn bei Seite, regulirt durch Zusammenknüpfen des Kautschoukrohres *b* das Steigen des Quecksilbers in der Röhre und lässt, wenn der Aussendruck durch die Spannung im Kolben überwunden wird, die Erhitzung derart erfolgen, dass in ca. 8–10 Minuten eine Hälfte des Kolbeninhaltes abdestilliren kann. Man kann dann sicher sein, dass alles Stickoxyd nebst der abdestillirten Flüssigkeit in der Glasglocke sich befindet. Letztere hat an der Spitze einen genau schliessenden Glashahn *d*, auf welchen eine Messröhre *f* luftdicht aufgesetzt werden kann. Nach dem Erkalten der Glocke lässt man das Messrohr, mit Quecksilber gefüllt, an der Glocke befestigen, nach Oeffnen

des Hahnes durch Senken der Glocke aus dieser das Stickoxydgas in die Messröhre gelangen und bestimmt endlich das Volum des Stickoxydgases, aus dem man in bekannter Weise die Salpetersäure berechnet¹⁾.

§ 101. In § 96 war von der Stickstoffmenge die Rede, welche den in das Wasserextract übergegangenen Substanzen entspricht. Vergleichen wir diese mit der Menge des Stickstoffs, welche in Albuminsubstanzen, Alkaloiden, Ammoniak, Nitraten des Wasserzuges angetroffen wird, und bleibt auch nun noch ein Rest an Stickstoff ungedeckt, so können wir wohl annehmen, dass dieser Eiweisssubstanzen, welche nach § 93 und 94 nicht gefällt werden, desgl. gewissen amidischen Säuren, wie Sclerotinsäure, Cathartinsäure etc. zukommt. (Ueber letztere siehe § 242.)

Untersuchung auf Inulin.

§ 102. Schon in § 75 war davon die Rede, dass man die Hauptmenge dieses Kohlehydrates in getrockneten Drogen in unlöslicher Modification antrifft (in frischen Pflanzentheilen ist das Inulin stets im Zellsafte gelöst). Man kann demnach getrocknete Drogen zunächst mit kaltem Wasser nach §§ 71 und 92 extrahiren und dann den Rückstand einer nicht zu kurzen Behandlung mit Wasser bei 55—60° (nicht höher) unterwerfen. Bei dieser Temperatur muss sich das Inulin in Wasser lösen. Aus einer bekannten Menge des Auszuges lässt es sich dann wieder durch Zusatz von 3 Raumth. Alkohol soweit ausfällen, dass man unter Zurechnung von 0,1 g Inulin für je 100 CC. der Wasser-Alkoholmischung (nicht des Waschspiritus) eine ziemlich genaue Bestimmung desselben erreichen kann²⁾.

Inulin fällt nicht schleimig oder käsig, sondern pulverig; dass es in Wasserlösung linksdrehend ist und beim Erhitzen mit verd. Säuren leicht linksdrehenden Fruchtzucker giebt, habe ich schon früher bemerkt. Will man die Menge des Inulins ermitteln, so ist es zweckmässig, dies nach Ueberführung in Fruchtzucker durch Titriren mit alkal. Kupferlösung auszuführen, natürlich unter Hinzurechnen der oben erwähnten Correctur.

Die Extraction des Untersuchungsobjectes bei 55—60° würde ich übrigens nur dann vornehmen, wenn durch eine Vorprobe die Gegenwart von Inulin wahrscheinlich gemacht worden.

Bei mikroskopischer Untersuchung getrockneter Drogen findet man das Inulin meistens in Klümpchen innerhalb

¹⁾ Ueber Salpetersäurebestimmung in Culturpflanzen siehe ferner Schloessing im Journ. f. pract. Chem. B. 52 p. 142, Frühling und Grouven in den Landwirthsch. Versuchsstat. B. 9 p. 9 u. p. 150 (1867), desgl. Reichardt in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 24 (1870).

²⁾ Vergl. meine Material. zu einer Monographie des Inulins. St. Petersburg 1870. Schmitzdorff.

der parenchymatischen Zellen. In frischen Pflanzentheilen kann man es sehr deutlich nachweisen, wenn man diese in starkem Weingeist einige Tage liegen lässt. Unter diesen Umständen bilden sich die so sehr charakteristischen, oft deutlich ähnlich dem Strahlkies etc. geschichteten Sphärokrystallisationen des Inulins, welche sich nicht imbibitionsfähig, mit Alkalien und Säuren nicht quellend, sondern abschmelzend erweisen.

Auch das Inuloid, welches mitunter im Frühjahr an Stelle des Inulins in Synantherenrhizomen etc. vorkommen soll, kann unter ähnlichen Verhältnissen solche Sphärokrystalle bilden, desgl. ein nicht näher untersuchter Bestandtheil der *Acetabularia mediterranea* und das Marattin. (Vergl. § 81.)

Das Inuloid¹⁾ soll sich vom Inulin vorzugsweise durch etwas grössere Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

VI.

Untersuchung der in verdünnter Natronlauge löslichen Pflanzenbestandtheile: Metarabinsäure, Eiweisssubstanzen, Phlobaphene etc.

§ 103. Das bei der Extraction mit Wasser ungelöst Gebliebene (§ 71) wird noch feucht wieder in Wasser suspendirt, welchem man eine genau bekannte Menge — 1—2 promille — Natronhydrat²⁾ zugesetzt hat und zwar am besten wiederum so, dass 10 CC. der Flüssigkeit 1 g des ursprünglich in Arbeit genommenen Pulvers entsprechen. Unter Umschütteln wird 24 Stunden macerirt und dann ein bekannter Theil der Flüssigkeit abfiltrirt (ca. 20—50 CC.), den man sogleich mit Essigsäure sättigt, mit 3 Raumth. Weingeist von 90% mengt und 24 Stunden kalt stellt. Der in dieser Zeit ausgeschiedene Niederschlag wird auf vorher tarirtem Filter abfiltrirt, mit Weingeist von 75% ausgewaschen, getrocknet, gewogen, zuletzt verbrannt, um seine Asche in Abrechnung bringen zu können. In diesem Niederschlage liegt uns in der Regel ein Gemenge von einer Schleimssubstanz (Pectinsubstanz) mit eiweissartigen Verbindungen vor, von denen erstere in der Regel mit der Metarabinsäure Scheibler's übereinstimmt. (§ 195.)

§ 104. Hat man Ursache, anzunehmen, dass die Beimengung eiweissartiger Stoffe keine geringe sei, — eine Stickstoffuntersuchung nach der Methode von Lassaigne giebt darüber Aufschluss — so sind diese in Abrechnung zu bringen. Man fällt zu diesem Zwecke aus einer zweiten Portion des Objectes genau nach § 103 den Niederschlag, trocknet denselben, unterwirft ihn der Stickstoffanalyse, und berechnet durch Multiplication mit dem Eiweissfactor (§ 224) die Menge eiweissartiger Substanzen, welche von dem Nieder-

¹⁾ Vergl. *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 156 p. 190 (1870).

²⁾ Nicht mehr, weil sonst Amylon angegriffen würde.

schlage von § 103 abgerechnet werden müssen. (Siehe §§ 226 ff., 236—238.)

§ 105. Diese letztbezeichnete Menge eiweissartiger Substanzen darf man aber in die summarische Zusammenstellung der Analyseergebnisse nur dann aufnehmen, wenn das Gewicht derselben der Eiweissmenge entspricht, welche aus dem Stickstoffgehalte nach § 96 in dem mit Wasser erschöpften Rückstande des Objectes ermittelt wurde. Ergiebt dieser eine kleinere Menge von Eiweisssubstanzen, so muss diese als die richtigere angesehen werden. Die Erklärung für diese Behauptung ergiebt sich aus der in § 92 ff. bezeichneten Thatsache, dass die nach § 102 behandelte Substanz, bevor sie mit Wasser ausgezogen war, schon mit Aether und Alkohol in Berührung gewesen, dass demnach in das Wasserextract nicht so viel Eiweisssubstanzen übergehen konnten, als bei der Extraction in § 92. Da nun letztere zur Bestimmung der löslichen Eiweisssubstanzen als Material diente, müssen wir hier auch bei Ermittlung der unlöslichen Eiweisssubstanzen ihren Rückstand zu Grunde legen.

Ich will übrigens bemerken, dass man oft nicht mit einer Extraction durch verd. Natronlauge alle hier zu berücksichtigenden Substanzen in Lösung bringt und dass man deshalb gut thut, noch eine zweite und dritte Behandlung mit der Flüssigkeit folgen zu lassen.

§ 106. Es bleibt aber noch zu fragen, ob denn überhaupt es zulässig ist, anzunehmen, dass alle in Wasser unlöslichen eiweissartigen Substanzen bei Behandlung mit der in § 102 erwähnten Natronlauge in Lösung gehen. Ich kann hierauf nur antworten, dass bei einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche die Herren Stackmann, Koroll und Cramer-Dolmatoff¹⁾ auf meine Veranlassung ausgeführt haben und von denen noch weiter gesprochen werden soll, regelmässig controlirt wurde, ob nach Behandlung von Pflanzengewebe mit Wasser, Alkohol und Natronlauge noch Stickstoff im Rückstande zurückbleibe und dass häufig höchstens nur bei sehr suberinreichen Substanzen ein kleiner Rest bleibt. Man hat übrigens ja die Möglichkeit, sich durch die Lassaigne'sche Probe zu überzeugen, ob der mit Natron behandelte Rückstand noch Stickstoff enthält, und kann in den Fällen, wo dem so wäre auch, nach der Natronextraction den Stickstoffgehalt im Rückstande bestimmen, um das so gefundene Quantum als „in verd. Natronlauge unlösliche Stickstoffsubstanzen“ in Ansatz zu bringen. Dass die Menge derselben in einzelnen Fällen sehr gross sein kann, beweist die Untersuchung livländischer Moose, welche Treffner in meinem Laboratorium ausgeführt hat²⁾. In jedem Falle hat man Grund, sobald die

¹⁾ Siehe die später zu erwähnenden Arbeiten.

²⁾ Dissert. Dorpat 1881.

qualitative Stickstoffbestimmung des mit Natronlauge erschöpften Rückstandes ein positives Resultat ergeben hatte, auch eine quantitative Bestimmung auszuführen. (Vergl. §§ 232 u. 238.)

§ 107. Das Filtrat vom Niederschlage von § 103 nebst Waschspritus wird zur Trockne verdunstet und, nach Erlangung constanten Gewichtes, von diesem die Menge von Natriumacetat in Abrechnung gebracht, welche in dieser Flüssigkeit vorhanden sein müsste. (Siehe § 237.) Der Rest, welcher bei dieser Rechnung bleibt, entspricht der Summe von in Natron löslichen Substanzen, welche nach Einwirkung von Essigsäure und Alkohol nicht mehr gefällt werden. Man kann diesen Rückstand mit einigen CC. Wasser behandeln; löst er sich dabei klar, so ist die Abwesenheit von in Alkohol löslichen phlobaphenartigen Substanzen anzunehmen. Mitunter wird dann die organische Substanz welche beim Natriumacetat im Trockenrückstande befindlich war, ein Zersetzungsproduct der Metarabinsäure oder ihr verwandter Schleimsubstanzen sein. Man beobachtet bei letzteren ja nicht nur in den in § 195 angegebenen Fällen, sondern auch bei Einwirkung von Natron Veränderungen, deren Producte durch Alkohol nicht fällbar sind. Häufiger aber noch wird diese nicht wieder fällbare Substanz den Eiweisskörpern angehören. (Siehe hierüber § 236.)

§ 108. Sollte sich bei Einwirkung von Wasser auf den Verdunstungsrückstand eine braune unlösliche Masse zeigen, so würde sie von phlobaphenartigen Körpern herrühren (s. auch § 48), die man auf tarirtem Filter sammelt, auswäscht, trocknet, wägt und von dem Gewichte des Verdunstungsrückstandes von § 106 abzieht, bevor man die ersterwähnten Derivate des Schleimes, Caseïns etc. in Rechnung stellt. (S. auch § 246.)

Auch die von Stahlschmidt¹⁾ in Polyporusarten aufgefundene Polyporsäure, welche in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig unlöslich, in warmem Chloroform, Alkohol und Amylalkohol schwerlöslich ist, aber von ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen wird (violette Lösung), ist hier zu nennen. Sie wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung niedergeschlagen, krystallisirt in rhomb. Tafeln, schmilzt bei ca. 300°.

Ich bin der Ueberzeugung, dass ein Theil der in älteren Pflanzenanalysen erwähnten Humussubstanzen in der That Phlobaphene und deren Zersetzungsproducte waren. In den meisten Pflanzentheilen wird man, wenn diese nicht bereits durch Fäulniss etc. verdorben, Humus nicht antreffen. Höchstens nur einige Rinden mit sehr dicker Borke und verholzte Pilze werden vielleicht Substanzen ergeben, bei denen man an Uebereinstimmung mit dem Humus denken könnte. Diese werden allerdings ein ähnliches Verhalten

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 187 p. 177 (1877).

gegen Lösungsmittel zeigen wie die Phlobaphene, wir werden zu ihrer Charakteristik aber wohl den Umstand benutzen können, dass die meisten sog. Humuskörper neben dem Kohlenstoff Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie diese im Wasser vorkommen, enthalten und dass Humus unter Einfluss schmelzenden Kalis nicht die in § 42 erwähnten Zersetzungsproducte liefert.

VII.

Untersuchung der in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile:
Amylon, Parabin, Calciumoxalat etc.

§ 109. Auch der unlösliche Rückstand des in § 103 beschriebenen Extractionsversuches wird, nachdem er mit Wasser ausgewaschen worden (was am besten durch Decantiren oder in der in § 71 angegebenen Weise ausgeführt wird), wieder in Wasser suspendirt, welchem man 1% Salzsäure zugesetzt hat, und auch hier ist es zweckmässig, das schon früher angegebene Verhältniss zwischen fester Substanz und Flüssigkeit zu beobachten. Die weitere Fortsetzung des Versuches ist wesentlich davon abhängig, ob Stärkemehl, welches sich natürlich durch mikroskopische Untersuchung — Nachweisung der Stärkemehlkörner, die sich mit Jodwasser bläuen müssen etc. — erkennen lässt¹⁾, anwesend ist, weiter, ob statt seiner oder neben ihm noch pararabinartige Körper im Objecte der Analyse vorhanden sind oder nicht.

§ 110. Nehmen wir zunächst einmal den einfacheren Fall an, dass beide nicht anwesend sind, so würde die Behandlung mit verd. Salzsäure namentlich den Zweck haben, Calciumoxalat zu extrahiren. Man würde, um dies zu erreichen, 24 Stunden mit der Salzsäure bei ca. 30° digeriren, filtriren und einen bekannten Antheil des Filtrates (ca. 25—50 CC.) entweder mit Ammoniak neutralisiren oder mit einer bekannten Quantität von Natriumacetat mischen. Letztere muss hinreichen, die Salzsäure in Chlornatrium umzuwandeln. Das sich abscheidende, in Essigsäure unlösliche Calciumoxalat lässt man sich zu Boden setzen, erst wenn die Flüssigkeit völlig klar geworden, entferne man dieselbe und bringe den Niederschlag auf ein möglichst feinporiges Filter. Nach dem

¹⁾ Nur wenn Stärkemehl in Gemeinschaft mit grossen Mengen Schleim vorhanden ist, wird dieses beim directen Betupfen von Pflanzenschnitten mit Jodwasser nicht gebläuet. Man muss in diesem Falle den Schleim durch Maceration mit sehr verdünnter (1 promille) Natronlauge in Lösung bringen. Concentrirtere Natronlauge nimmt auch Stärkemehl auf und darf deshalb nicht angewendet werden. Will man den hier vorliegenden Rückstand der Extraction von § 103 auf Amylum untersuchen, so ist eine solche Behandlung mit Alkali nicht mehr nöthig. Ueber Eintheilung der Stärke nach den Formen der Körnchen siehe Nägeli's „Monographie der Stärkekörner“ Basel 1858 und Vogl in der Zeitschr. des österr. Apoth.-Ver. Jg. 1866 p. 290 und p. 310.

Auswaschen wird getrocknet und das Oxalat entweder durch schwaches Glühen in Carbonat oder durch starkes Glühen in Aetzkalk umgewandelt und aus einer dieser Verbindungen der Gehalt an Oxalat berechnet. Das Filtrat und Waschwasser vom Oxalatniederschlage kann man zur Trockne bringen und den Rückstand wägen. Da man weiss, wie viel Chlornatrium und unzersetztes Natriumacetat in demselben sein müssen, so hat man hier eine Controle dafür, ob neben dem Calciumoxalate noch andere Substanzen — Eiweisskörper § 233 ff. — durch Salzsäure dem Untersuchungsobjecte entzogen worden sind.

Statt der Bestimmung in Form von Calciumcarbonat oder Aetzkalk kann man auch derart verfahren, dass man den ausgewaschenen Oxalatniederschlag wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser löst und durch Titriren mit Kaliumpermanganat die Menge der Oxalsäure ermittelt. (Vergl. auch §§ 81 und 219.)

Das Calciumoxalat findet sich in den Pflanzen wohl immer krystallinisch abgelagert und seine Gegenwart kann demnach durch mikroskopische Untersuchung bestätigt werden. Die Krystalle müssen in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich, in salzsäurehaltigem Wasser löslich sein.

Durch das Mikroskop hat man sich auch davon zu überzeugen, ob die in § 109 vorgeschriebene Behandlung alles Oxalat in Lösung brachte oder ob erstere wiederholt werden muss.

§ 111. Wäre neben dem Calciumoxalate noch Pararabin, aber kein Stärkemehl vorhanden, so wird gleichfalls mit der Salzsäure 24 Stunden macerirt, dann aber schnell einmal unter Rückflusskühlung aufgeköcht. Auch hier wird ein bestimmter Bruchtheil der Flüssigkeit und zwar heiss filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und dann mit 2—3 Raumtheilen Weingeist von 90 % gemengt. Der hier entstehende Niederschlag enthält neben Calciumoxalat Pararabin, er wird auf zuvor gewogenem Filter abfiltrirt und mit Weingeist von 60—70 % ausgewaschen, getrocknet und gewogen, später eingeäschert. In der Asche ermittle man sodann den Calciumgehalt und rechne diesen auf Calciumoxalat über.* Durch Subtraction des letzteren von dem Gewichte des Niederschlages berechne man endlich die Menge des Pararabins.

Auch hier kann das Filtrat vom Pararabinniederschlage eingedampft, sein Rückstand gewogen und wie in § 107 zur Controle dafür benutzt werden, ob noch andere Substanzen in den Salzsäureauszug übergangen. Unter diesen beachte man wieder eiweissartige Substanzen, von denen ein Theil wohl auch schon dem Pararabin beigemischt sein könnte und im Niederschlage desselben durch Stickstoffanalyse ermittelt würde. (Conf. auch § 233.)

§ 112. Wäre einmal kein Calciumoxalat, sondern nur Pararabin¹⁾ zugegen, so bliebe die Untersuchung ziemlich dieselbe wie in § 111 angegeben worden, nur fiel natürlich die Ermittlung des Calciumoxydes resp. Oxalates fort. Pararabin quillt nach Alkoholfällung in Wasser auf, löst sich in demselben aber erst nach Zusatz von Säuren. Durch Alkalien wird es gefällt, mit verd. Schwefelsäure giebt es keine Arabinose.

§ 113. Ist Calciumoxalat neben Stärkemehl aber bei Abwesenheit von Pararabin zu ermitteln, so muss das Untersuchungsobject mit 1% Salzsäure ca. 4 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht (nicht nur im Wasserbade digerirt) werden. Man tarirt vor dem Beginn des Erhitzens die Kochflasche und überzeugt sich nach Beendigung der Saccharification davon, ob Wasser durch Verdunstung verloren ging, welches letztere dann ersetzt wird. Man filtrirt sodann, unterwirft auch hier eine bestimmte Menge des Filtrates der in § 110 beschriebenen Ermittlung des Calciumoxalates und titrirt in einem anderen Theile mit Fehling'scher Solution die entstandene Glycose, aus welcher man in bekannter Weise das Stärkemehl berechnet. (§ 83.)

Die Modificationen dieses Versuches, welche eintreten müssen, im Falle kein Calciumoxalat, sondern nur Stärkemehl vorhanden wäre, ergeben sich von selbst.

§ 114. Hatte ich Calciumoxalat, pararabinartige Körper und Amylon in ein und demselben Untersuchungsobjecte zu bestimmen, so verfuhr ich so, dass ich zunächst auf je 1 g der nach § 109 in Arbeit genommenen Substanz 10 CC. reines Wasser brachte und mit diesem einmal aufkochte. Die Flüssigkeit liess ich wieder auf 40—50° abkühlen und brachte nun ein oder einige Centigrammrecht wirksamer Diastase hinzu, die ich beiderangegebenen Temperatur bis zur Verflüssigung des Stärkekleisters wirken liess. Dann wurde filtrirt und mit dem wieder ausgewaschenen Rückstande des Objectes nach § 111 verfahren. Von der abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher die unter Einfluss von Diastase entstandenen Zersetzungsproducte des Amylons sich befinden, misst man einen bestimmten Antheil ab, versetzt mit Chlorwasserstoff und kocht unter Rückflusskühlung wie in § 113, um dann die Glycosetitrirung vorzunehmen und aus dem Resultate derselben das Stärkemehl zu berechnen.

§ 115. Soll ein Pflanzentheil, welcher nicht zuvor mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurde, direct auf Stärkemehl untersucht werden, so kann man, namentlich in Fällen, wo das Object reich an Schleim, Metarabinsäure, Pararabin, Glycosiden etc. ist, eine Methode benutzen, durch welche diese Beimengungen

¹⁾ Vergl. Reichardt in den Ber. d. d. chem. Ges. B. S. p. 807 (1875).

unschädlich gemacht werden und welche ich im Jahre 1861 veröffentlicht habe¹⁾.

Der gepulverte Pflanzentheil wird mit ca. 30 Th. einer Lösung von 4 Th. Kalihydrat in 100 Th. Alkohol in einen Autoclaven gebracht und 1—2 Tage bei 100° erwärmt. Dann wird filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen, so lange dieser noch alkalisch reagirend abläuft, darauf wird der Filterinhalt auch mit Wasser erschöpft, am besten, nachdem er wieder in ein Becherglas zurückgebracht worden, endlich wird das in kaltem Wasser Unlösliche mit dem salzsäurehaltigen Wasser wie in § 113 gekocht und weiter untersucht. Durch die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge werden die fremden Substanzen, welche die Stärkemehlbestimmung ungenau machen, theils in Lösung gebracht, theils soweit verändert, dass sie sich in Wasser lösen, während Stärkemehl von derselben nicht afficirt wird. (Siehe weiter § 243.)

VIII.

Ermittelung des Lignins und verwandter Stoffe, sowie des Zellstoffs.

§ 116. Den Antheil des Pulvers, welcher nach Behandlung mit den einzelnen Lösungsmitteln ungelöst geblieben und welchen man nach der in § 109 beschriebenen Procedur wieder mit Wasser ausgewaschen hat, trocknet man und wägt ihn. Nachdem er dann wieder möglichst fein gepulvert worden, bringt man ihn in frisch bereitetes Chlorwasser (auf 1 g ca. 100 CC.), mit welchem man so lange macerirt, bis die Masse blassgelblich geworden ist. Sollte dies nach 2—3 Tagen nicht zu erreichen sein, so muss das Chlorwasser entfernt und durch eine neue ebenso grosse Menge ersetzt, es muss diese Behandlung auch wohl noch ein drittes Mal vorgenommen werden. Endlich wird auf tarirtem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, dann das Auswaschen mit einer sehr verdünnten Kalilauge (3 pro mille) so lange diese noch braun gerärbt wird, und zuletzt wieder mit reinem Wasser fortgesetzt, zuletzt der Filterinhalt getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem vorhandenen Lignin, sog. incrustirenden Substanzen, dem grösseren Theile des Suberins und der Cuti-

¹⁾ Journ. f. Landwirthsch. Mai 1862 und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1 p. 41. Ueber die Bestimmung der Stärke als Traubenzucker, nach der Einwirkung von verd. Schwefelsäure siehe Musculus, Chem. Ctrbl. Jg. 1860 p. 602 und Philipp, Zeitschr. f. Chem. N. F. B. 3 (1867) p. 400. Dass bei der Inversion besser Salzsäure angewandt wird (1% vom Gewichte der Flüssigkeit) hat Sachsse gezeigt Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 231 (1878). Sachsse fand auch, ebenso wie Nägeli, dass die Analysen des Stärkemehles besser auf eine Formel des letzteren = $6 C^6 H^{10} O^5 + H^2 O$ passen, als auf die gewöhnlich angenommene = $C^6 H^{10} O^5$.

cularsubstanzen. (Vergl. weiter in § 247.) Anstatt des Chlorwassers hat man zu diesem Zwecke auch Bromlösung empfohlen, die aber doch nicht so energisch wie das Chlorwasser zu wirken scheint. Für die mikrochemische Analyse will ich bemerken, dass die verholzten Gewebe leicht aus wässrigen Lösungen Fuchsin absorbiren und dasselbe dann recht fest halten, so dass sie auch nach Einwirkung von Glycerin tiefroth gefärbt bleiben, während die unverholzten Gewebtheile den Farbstoff wieder abgeben. Nach Russow¹⁾ nimmt man die Tinction am besten in der Weise vor, dass man auf dem Objectgläschen mit verdünnter wässriger Fuchsinlösung benetzt, dann mit dem Deckgläschen bedeckt, endlich von der Seite einen Tropfen Glycerin hinzutreten und ca. 24 Stunden wirken lässt. Styler²⁾ legt zunächst in schwache Chloralkalilösung (1:60), dann eine Stunde lang in eine Lösung von Natriumhyposulfit (1:32), wäscht sodann mehrmals aus, legt kurze Zeit in Weingeist und endlich in alkoholische Lösung von essigsaurem Rosanilin (1:960), deren Ueberschuss durch Alkohol entfernt wird. Auch Anilinblau (0,0325 g in 3,88 g Wasser, 0,5 g Salpetersäure und so viel Alkohol, dass 48 g Flüssigkeit entstehen) soll eine gute blaue Färbung des Holzgewebes hervorrufen.

Eine qualitative Reaction auf Holzsubstanz hat auch Wiesner beschrieben³⁾. Die verholzten Gewebe nehmen nach Benetzen mit einer halbprocentigen Lösung von Phloroglucin, falls die betreffende Stelle mit Salzsäure behandelt wird, eine rothe bis violette Färbung an.

§ 117. Was nach § 116 zurückblieb und gewogen wurde, stellte in Gemenge von Zellstoff, Substanz der Mittellamelle, Resten der Cuticularsubstanzen etc. und geringen Mengen von Aschensubstanzen (eventuell Sand) dar. Um auch diesen Rückstand noch möglichst zu zerlegen, nimmt man ihn vom Filter, welches man für den nächsten Versuch aufhebt, bringt ihn, fein gepulvert, in Salpetersäure von 1,16—1,18 spec. Gew., mengt 1—2 g Kaliumchlorat hinzu und macerirt unter zeitweisem Umschütteln, bis die Masse fast weiss erscheint. Ist dies nach einigen Tagen nicht erreicht, so kann man das Gefäss 1—2 Stunden lang auf ca. 40° erwärmen (nicht höher) und später wieder kalt stellen. Erreicht man auch so seinen Zweck noch nicht, so verstärke man durch Zusatz von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. die Flüssigkeit etwas, aber nicht über die Concentration von 1,2 spec. Gew. Nachdem die Säure genügend eingewirkt hat, wird mit kaltem Wasser soweit verdünnt, dass filtrirt werden kann und die Filtration auf dem Filter von § 116 so vorgenommen, dass so lange wie möglich der Niederschlag im Becherglase bleibt, also nur die

¹⁾ Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1880 p. 419.

²⁾ Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 p. 741 (1876).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 511 (1878).

abgestandene Flüssigkeit auf das Filter gebracht wird. Nachdem alle Säure ausgewaschen worden, wird mit ammoniakhaltigem Wasser (1:50) behandelt, solange dieses sich bräunlich färbt, schliesslich mit Alkohol und — falls dieser noch etwas aufnehmen sollte — auch mit Aether ausgewaschen. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht in den meisten Fällen der Substanz der Mittellamelle und einigen dem Zellstoff nahestehenden¹⁾, aber weniger Widerstand leistenden Kohlehydraten (Hydrocellulosen) etc. (Vergl. §§ 245 und 246). Auf dem Filter haben wir Zellstoff plus etwas Aschensubstanzen (Kieselsäure, eventuell Sand etc.) die man durch Verbrennen ermittelt und vom Zellstoff in Abrechnung bringt. (Siehe weiter in § 248.)

R ü c k b l i c k .

§ 118. Bei Bearbeitung des vorstehenden Ganges der Analyse hatte ich die Absicht, zu zeigen, wie mit Aufwand von ca. 30—50 g einer zu untersuchenden Substanz ein Einblick in die Zusammensetzung derselben erlangt werden könne, derart, dass wenigstens die An- oder Abwesenheit der wichtigeren Pflanzenbestandtheile erkannt werde. Ich hatte ferner die Absicht, zu zeigen, dass sich mit den bezeichneten Mengen des Objectes nicht nur ermitteln lasse, welche wichtigeren Bestandtheile derselben anwesend sind, sondern auch in welchen Mengen sie vorkommen. Es handelte sich gewissermassen für mich um eine Verbindung der qualitativen und quantitativen Analyse. Eine Berechtigung hiezu haben wir in der Thatsache, dass eine grössere Anzahl von Bestandtheilen in der Mehrzahl der Pflanzen vorkommen.

Wie man im Falle, dass es sich um Substanzen handelt, welche nur einzelnen Pflanzen oder doch kleineren Gruppen des Pflanzenreiches zukommen, zu verfahren hat, ist gleichfalls schon in soweit angegeben worden, als Mittel und Wege bezeichnet wurden, die uns auf solche Pflanzenbestandtheile aufmerksam machen. Dass wir hier nur eine Anleitung haben, deren weitere Verwerthung und Durchbildung für jeden einzelnen Fall dem Experimentator überlassen bleiben muss, ist klar. Für einzelne der in einer oder wenigen Pflanzen vorkommenden Bestandtheile, namentlich solche, welche von grösserer praktischer Wichtigkeit für Medicin, Landwirtschaft etc. sind, sind gleichfalls schon Methoden der quantitativen Bestimmung empfohlen worden, für andere soll dies in der zweiten Abtheilung dieses Buches geschehen.

§ 119. Dass manche der hier aufgestellten Methoden der qualitativen und quantitativen Bestimmung nicht den Grad der

¹⁾ Vergl. Stackmann a. a. O., Koroll a. a. O. und König in den Landw. Vers.-Stat. B. 16 p. 415.

Genauigkeit besitzen, den wir bei der Analyse einiger mineralischer Substanzen erlangen können, musste zugegeben werden. Aus dem Grunde kann ich namentlich Anfängern, welche nicht selten die Gewohnheit haben, ihre Analysen bis in die vierte und gar fünfte Decimale zu berechnen, nur rathen, davon abzustehen. Solche Berechnungen verleiten nicht selten den wenig Bewanderten dazu, den einzelnen Bestimmungen eine Wichtigkeit beizulegen welche ihnen nicht zukommt. Ich halte es in der Regel für vollauf genügend, die Analysen nur bis in die zweite Decimale zu berechnen.

Denen aber, welche die Frage aufwerfen, wozu Analysen nützen, deren Genauigkeit ich soeben selbst bestritten, glaube ich entgegen halten zu können, dass häufig, wenn eine Analyse mit einem Pflanzentheile, z. B. Mutterkorn, ausgeführt wird, dieselbe nicht so sehr den Zweck hat, die genaue Zusammensetzung gerade des vorliegenden Objectes, d. h. des in dem und dem Jahre auf einem bestimmten Felde, in einer bestimmten Roggenähre gewachsenen Pilzes erkennen zu lehren, sondern dass uns das Object bei der Analyse nur als Repräsentant des Mutterkornes selbst gilt und dass uns demnach die Analyse nur die ohngefähre Zusammensetzung des Mutterkornes überhaupt finden lassen soll. Dass in verschiedenen Jahren in verschiedenen Gegenden etc. Mutterkorn in Bezug auf die Mengenverhältnisse seiner Bestandtheile gewisse Schwankungen zeigt, muss hier besonders in Erinnerung gebracht werden.

Handelt es sich in der That nicht hierum, sondern um genauere Vergleiche etwa auf verschiedenen Feldern gesammelten Materiales, so muss berücksichtigt werden, dass es sich hier in der Regel nur um einzelne praktisch verwerthbare Bestandtheile handelt, für die nicht selten auch eine genauere Bestimmung erlangt werden kann. Hier sind wir schon deshalb in den meisten Fällen dazu im Stande, weil wir das erforderliche Untersuchungsverfahren weiter ausbilden und die Fehlergrösse resp. die anzubringenden Correctionen feststellen, auch weiter mit ein und demselben Material mehrere Versuche ausführen können, aus denen sich Mittelwerthe berechnen lassen.