

## 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 einzuäschern, 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 kohlen-saurem 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 titirt. 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 gefärbt<sup>1)</sup>. 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 titirt 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.

<sup>1)</sup> 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 kohlen-saurem Baryt und wurde nach dem Erkalten über Schwefel-säure 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.	Saponin
in Quillayarinde	8,67 %	8,82 %	
„ 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 %<sup>1)</sup>. Siehe auch § 167.

<sup>1)</sup> 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 denken<sup>1)</sup>. (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 Oxalsäure<sup>2)</sup> schliessen. (Siehe weiter in §§ 214, 218

<sup>1)</sup> 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).

<sup>2)</sup> 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 Allen<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> 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 im Alkoholauszuge ausgeführt werden (§ 47) kann auch weiter noch im Alkoholauszuge 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 extrahiren<sup>1)</sup>. Nach Verdunstung des Aethers oder Alkohols wird in wenig Weingeist aufgenommen, mit alkoholischer Lösung von Kaliumacetat versetzt und die Abscheidung des sauren Kaliumtartrates abgewartet<sup>2)</sup>.

#### 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 Gesammtmenge 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

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

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

Fehling'sche Lösung man ermittelt<sup>1)</sup>. 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 Titriren 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 Wasserausgusses durch bas. Bleiacetat das dadurch Fällbare aus und beseitigt auch den Bleiüberschuss aus dem Filtrate vor dem Titriren 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 Titriren 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 Titriren 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-

<sup>1)</sup> 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 wird<sup>1)</sup>.

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 Titirung 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 Brunner<sup>2)</sup> 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 ermitteln<sup>3)</sup>. 317 Th. Kupfer = 357 Th.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 32 (1872).

<sup>3)</sup> 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 wird<sup>1)</sup>. 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 Mischung<sup>2)</sup> war ein Ueberschuss von Alkali, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker die Bestimmung des Trauben- und Fruchtzuckers ungenau machte. Dementsprechend hat Heinrich<sup>3)</sup> 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).

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876 p. 375. Siehe auch Strohmeyer u. Klaus im Chem. Ctrbl. Jg. 1877 p. 697 u. p. 713.

<sup>3)</sup> 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 soll<sup>1)</sup>. 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

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresb. f. Pharm. Jg. 1877 p. 340.

oder Sachsse'scher Lösung zu titiren, 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 Milchzucker 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 erhitzt<sup>1)</sup>, 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 kohlen-saurem 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

<sup>1)</sup> 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 hinzuzufügen<sup>1)</sup>. Es darf wohl die nähere Unter-

<sup>1)</sup> 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 Gesamtmenge 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 kann<sup>1)</sup>. 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.)

<sup>1)</sup> 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 abscheidet, 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 oben 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. Ergiebt 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 Günsberg<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass es durch Gummi aus schwach angesäuerten Lösungen gefällt werden kann. Im Ueberschusse zugesetzt, löst aber das Gummi den Niederschlag wieder auf. Stärkegummi soll sich dadurch vom Arabin unterscheiden, dass der durch dasselbe entstandene Niederschlag im Ueberschusse 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, Amiden, Alkaloiden, Nitraten etc. in das Wasserextract gelangt ist. Um auch diesen Stickstoff noch möglichst unterzubringen, ermittelt man

§ 97. Das Ammoniak<sup>1)</sup> 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 Magnesiamischung, wie einem Verlust an Ammoniak vorzubeugen sucht. Ich führe den Versuch in

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. B. 88 p. 239 (1863).

<sup>2)</sup> 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 vorzuliegende Normalsalzsäure wird durch dies Chlorcalciumrohr in die Woulf'sche Flasche gegossen, so dass

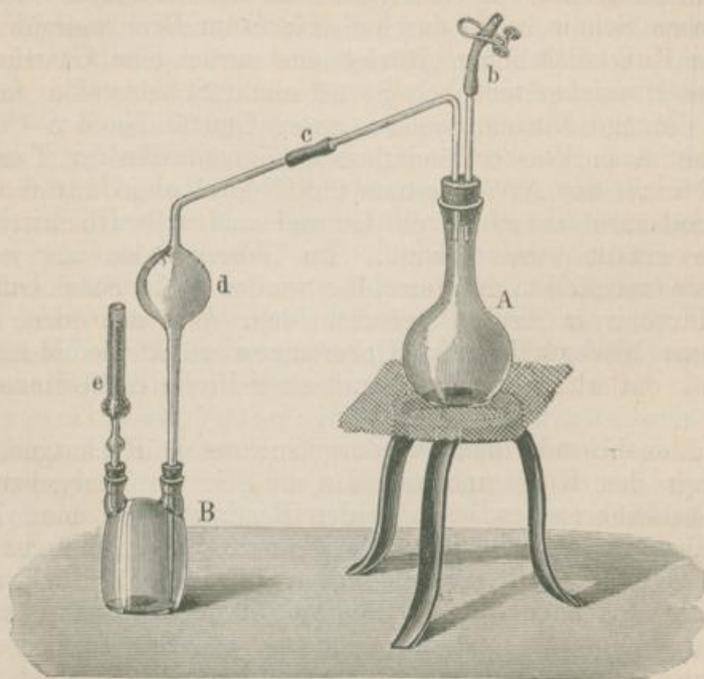


Fig. 2.

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 Reagens<sup>1)</sup> getränkten Papiers gelangen lässt und sich überzeugt, dass sie dieses nicht mehr violett resp. braun färben.

Nachdem alles Ammoniak überdestillirt worden, wird durch

<sup>1)</sup> 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—3 tägigem 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 Einwand<sup>1)</sup> 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, rath Schulze vor Anwendung des Schloessing'schen Verfahrens 1—2 stündiges 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

<sup>1)</sup> Vergl. E. Schulze in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 171 (1878).  
Dragendorff, Pflanzenanalyse. 6

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. Schulze<sup>1)</sup> oder nach derjenigen von Wulfert<sup>2)</sup>.

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-

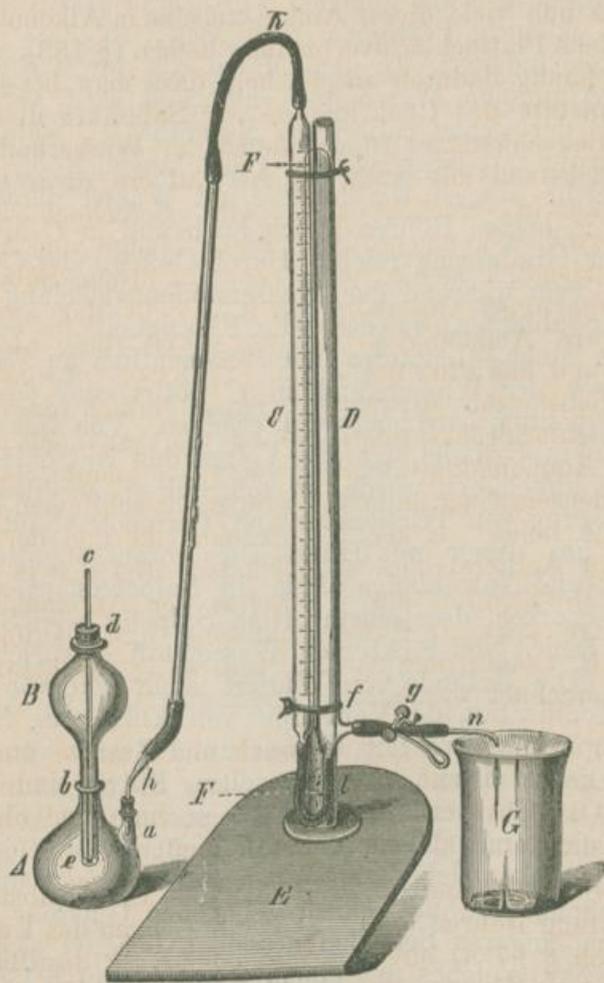


Fig. 3.

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-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 392.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsstationen B. 12 (1869) p. 164.

bracht<sup>1)</sup>, 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 birn förmigen 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 vorausgesandten 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

<sup>1)</sup> 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*, füllt 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

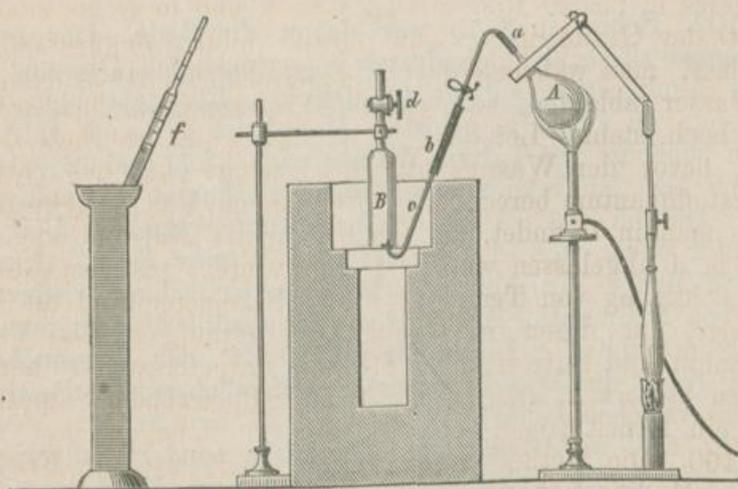


Fig. 4.

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 gesogen werden soll). Man schiebt dann den Quetschhahn bei Seite, regulirt durch Zusammenkneifen 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 berechnet<sup>1)</sup>.

§ 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 kann<sup>2)</sup>.

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

<sup>1)</sup> 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).

<sup>2)</sup> 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 Frühjahre 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 Inuloid<sup>1)</sup> 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 — Natronhydrat<sup>2)</sup> 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-

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

<sup>2)</sup> Nicht mehr, weil sonst Amylon angegriffen würde.