

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 Nügeli'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 Oxalatniederschlag 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 ermittele 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 Pararabinniederschlag eingedampft, sein Rückstand gewogen und wie in § 107 zur Controle dafür benutzt werden, ob noch andere Substanzen in den Salzsäureauszug übergingen. Unter diesen beachte man wieder eiweissartige Substanzen, von denen ein Theil wohl auch schon dem Pararabin beigemischt sein könnte und im Niederschlag 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 titirt 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 Centigramm recht wirksamer Diastase hinzu, die ich bei der angegebenen 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. 8 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 gefärbt 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 = $C^6 H^{10} O^5$.