

schlag, der in vielen Fällen auf Zusatz von Kalilauge von 1,13 spec. Gew. wieder gelöst wird. Basisches Bleiacetat fällt; meistens wird der Niederschlag aber durch einen Ueberschuss ganz oder z. Th. wieder gelöst.

§ 197. In dem Verhalten des bas. Bleiacetats zu den in Wasser löslichen Schleimsstoffen haben wir ein Mittel, um diese fortzuschaffen für den Fall, dass in Pflanzenauszügen optische oder chemische Versuche zum Nachweis von Glycosen, Saccharosen, dextrinartigen Substanzen, Triticin etc. vorzunehmen sind (conf. §§ 76 und 83); man beachte dabei aber, dass kein grosser Ueberschuss des Reagens angewendet werden darf. Thut man dies, so kann, wie ich glaube, auf dem bezeichneten Wege eine vollständigere Trennung z. B. von Arabin und Dextrin erreicht werden, wie mit der in §§ 75 und 76 empfohlenen Alkoholfällung. Dass übrigens bei dieser der Aethylalkohol auch durch Holzgeist ersetzt werden kann, habe ich bereits im Jahre 1866 gezeigt.<sup>1)</sup>

#### Dextrin, Triticin, Sinistrin, Levulin.

§ 198. Die in der Ueberschrift genannten Kohlehydrate werden sämmtlich unter Einfluss verd. Säuren leicht in Glycosen, über welche schon in § 76 gesprochen worden ist, umgewandelt. Dass Dextrin Traubenzucker, die übrigen Levulose liefern, dient zur Unterscheidung des ersteren vom Triticin, Sinistrin und Levulin, die auch durch das schon früher angegebene Verhalten gegen Barythydrat charakterisirt sind. (Siehe auch § 77.) Levulin<sup>2)</sup> ist weiter vom Triticin und Sinistrin<sup>3)</sup> durch seine optische Indifferenz verschieden, während die beiden letzteren durch die Grösse der Ablenkung von einander differiren. Auch darin, dass das Levulin und Sinistrin erst nach sehr langem Kochen Fehling'sche Lösung reducirt (Levulin erst nach 1½ stündigem Erhitzen), während Triticin in der Wärme schnell die Abscheidung von Kupferoxydul bewirkt, haben wir ein Unterscheidungsmittel derselben. Endlich ist noch auf die ungleiche Neigung dieser drei Kohlehydrate aufmerksam zu machen, mit welcher sie beim Erhitzen ihrer Lösungen mit reinem Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zu Glycose werden. Triticin erfährt hier in kürzester Zeit eine theilweise Umwandlung zu Fruchtzucker. Durch Hefe wird von den drei letzterwähnten Kohlehydraten am schnellsten das

<sup>1)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 4 p. 152 Anm. (1866).

<sup>2)</sup> Vergl. Weyher v. Reidemeister, „Ein Beitrag z. Kenntniss des Levulins, Triticins, Sinistrins.“ Diss. Dorpat 1880.

<sup>3)</sup> Ueber Mykodextrin und Mykinulin siehe Ludwig u. Busse im Arch. f. Pharm. B. 189 p. 24 (1869).

Levulin derart verändert, dass es Kohlensäure und Alkohol bildet, dann folgt Triticin und Sinistrin.

§ 199. Wenn man mit Hülfe starken Alkohols Levulin, Triticin und Sinistrin niederschlägt, so halten sie bedeutende Mengen von Alkohol derart fest, dass man auf das Vorhandensein besonderer Alkoholate schliessen muss. Selbst nach dreimonatlichem Stehen über Schwefelsäure hatte diese Levulinverbindung noch einen Rückhalt von Alkohol, während bei Luftverdünnung schon nach 2 Monaten der Alkohol verschwunden war. Auch durch längeres Erhitzen auf  $110^{\circ}$ , wobei das Alkoholat schmilzt, wird allmählig der Alkohol ausgetrieben.

Will man nach Einwirkung von Säuren die aus den vier vorliegenden Kohlehydraten entstehende Glycose ermitteln, um aus ihr die Menge der vorhanden gewesenen Muttersubstanz zu berechnen, so hat man zu berücksichtigen, dass die Analysen des (bei  $100^{\circ}$  getrockneten) Dextrins, Sinistrins und Levulins die Zusammensetzung  $= C^6 H^{10} O^5$  vermuthen lassen, dass aber Triticin nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  die Zusammensetzung der Saccharosen  $= C^{12} H^{22} O^{11}$  besitzt.

Die Bestimmung der Glycose (§ 76) führt man hier besser durch Titriren mit Fehling'scher Lösung (§ 83) wie durch Polarisiren aus (§ 208). Wenn man auch nur mit verdünnten Säuren invertirt hat, so zeigt die aus dem Triticin, Levulin und Sinistrin gewonnene Lösung den Drehungswinkel  $= 106-107^{\circ}$  (vergl. § 205) selbst dann mitunter nicht, wenn man nach Neutralisation der Säure eindampft, später wieder in kaltem Wasser auflöst und sogleich im Polaristrobometer prüft. Polarisirte man<sup>1)</sup> direct nach der Einwirkung der Säure und dem Abkühlen der Flüssigkeit, so wurde der Ablenkungswinkel beim Levulin im günstigsten Falle  $= 81^{\circ}$ , beim Triticinzucker  $= 94^{\circ}$ , beim Sinistrinzucker  $= 96^{\circ}$  beobachtet. Nur als Reidemeister Triticin durch Kochen mit Wasser im Autoclaven invertirt hatte, hatte der erhaltene Zucker den Drehungswinkel  $106,5^{\circ}$ , welcher für Vorhandensein reinen Fruchtzuckers spricht.

Zur vollständigen Umwandlung von Triticin, Levulin und Sinistrin genügt ein Zusatz von 5–6 Tropfen 33% HCl enthaltender Salzsäure auf 35 CC. Wasser und 1–1,3 g des Kohlehydrates. Mit dieser Flüssigkeit liess Reidemeister das Levulin 2–2½ Stunden, das Triticin 25–30 Minuten kochen. Triticin wurde bei einem Verhältniss von 8 Tropfen obiger Salzsäure auf 20–30 CC. Wasser und 0,25 g Substanz schon in 15 Minuten invertirt.

Jedenfalls muss man, wenn man genaue Resultate erlangen will, die Säure möglichst verdünnt und möglichst kurze Zeit ein-

<sup>1)</sup> Vergl. Reidemeister a. a. O.

wirken lassen und hier, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen, scheint Salzsäure vor der Schwefelsäure einen Vorzug zu haben. Berücksichtigt man die ebenerwähnten Erfahrungen nicht, so können die Bestimmungen der vorliegenden Kohlehydrate äusserst ungenau werden. Man wird durch Secundairzeretzung grössere Mengen von Glycose (20—30 %) verlieren können.

Ueber die Titirung der Glycose siehe in §§ 83 und 84.

Ueber Dextrin siehe auch §§ 200, 201, 202.

### Glycosen, Saccharosen etc.

§ 200. Zur qualitativen Erkennung des Traubenzuckers (§§ 70, 83 bis 88) benutzt Mulder<sup>1)</sup> dessen Vermögen, Indigblau zu reduciren. Man macht die Glycoselösung mit einigen Tropfen Indigblauschwefelsäure schwach blau und giebt dann, tropfenweise bis alkalische Reaction eingetreten, eine Lösung von Natriumcarbonat hinzu, mit der man einige Secunden kocht. Ist Traubenzucker vorhanden, so muss Violettfärbung und darauf Entfärbung eintreten, man darf aber nicht umschütteln, weil Einwirkung von Luft schnell das Indigblau restituir<sup>2)</sup>. Lackmustinctur, welche A. Vogel statt der Indigolösung anwendet<sup>3)</sup>, ist weniger empfindlich.

Braun macht<sup>4)</sup> auf das Verhalten der Glycose gegen Pikrinsäure aufmerksam und empfiehlt zum Unterschied von Traubenzucker und Rohrzucker die Fähigkeit des ersteren, bei Gegenwart von etwas Natronlauge und Kochen Pikrinsäure in die blutroth gefärbte Pikraminsäure umzuwandeln. Wie Traubenzucker wirken auch Frucht- und Milchzucker, nicht aber Mannit und Rohrzucker.

Ueber das Verhalten des Traubenzuckers gegen Ferridcyankalium siehe Gentele<sup>5)</sup>, desgl. Lenssen<sup>6)</sup>, wo auch die von Knapp empfohlene Reduction des Cyanquecksilbers durch Glycose<sup>7)</sup> (§ 84) besprochen und darauf aufmerksam gemacht wird, dass beide Methoden zur exacten Unterscheidung der Glycosen von Saccharosen, Dextrin etc. nicht gebraucht werden können.

Zur Unterscheidung von Traubenzucker und Rohrzucker empfiehlt O. Schmidt Zusatz von Bleiessig und Ammoniak zu der betr. Lösung. Namentlich leicht beim Erwärmen soll sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag röthlich färben, falls

<sup>1)</sup> Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 176 aus Scheik. Onderz. D. 3 p. 25.

<sup>2)</sup> Conf. Neubauer in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 1 p. 378 (1862).

<sup>3)</sup> N. Repert. f. Pharm. B. 11 p. 62 (1862).

<sup>4)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 185 (1865).

<sup>5)</sup> Chem. Ctrbl. Jg. 1861 p. 91 und Stahl Schmidt in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1861 p. 141.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. B. 9 p. 453 (1870).

<sup>7)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 154 p. 252.