

durch Alkali extrahirten. Es ist demnach ein Theil der letzteren im Filtrate zu suchen, welcher beim Eindampfen denn auch neben Natriumacetat Schleim- oder Eiweisssubstanzen etc. erhalten wird (§ 107). In den hier vorhandenen Eiweisskörpern können wir nach dem in §§ 234 und 235 Mitgetheilten namentlich die dort besprochenen Kleberbestandtheile (incl. Glutencasein), resp. deren nächste Umwandlungsproducte erwarten. Wir können sie, nachdem wir den grösseren Theil des Weingeistes abdestillirt haben, durch Kupferacetat ausfällen und nach § 231 ihre Menge berechnen.

Was durch dieses Reagens nicht niedergeschlagen wird, werden meistens wohl Verwandte resp. Abkömmlinge des Pflanzenschleimes sein, deren Summe man bestimmt, indem man das Filtrat zur Beseitigung des Kupferüberschusses mit Schwefelwasserstoff behandelt, eindampft, bis zu constantem Gewicht trocknet, wägt und vom Gewichte des Rückstandes das Natriumacetat abzieht.

In Bezug auf letzteres will ich weiter noch bemerken, dass man es nicht aus der Menge zugesetzter Natronlauge berechnen darf, sondern dass man es feststellen muss, indem man einen Theil des Trockenverlustes einäschert und die Menge des Natriumcarbonates in der Asche auf Acetat umrechnet. Bei manchen in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen ergab sich die Natronmenge in der Flüssigkeit bedeutend kleiner, wie sie nach der Rechnung erwartet wurde. Es wurde demnach von Bestandtheilen des in der Flüssigkeit unlöslichen Rückstandes Natron zurückgehalten.

§ 238. So gut wie gar nichts wissen wir über die Stickstoffsubstanzen, welche von Wasser, Alkohol, verd. Natronlauge nicht aus Pflanzentheilen extrahirt werden. Dass sie mitunter z. Th. noch durch Salzsäure und Pepsin in Lösung gebracht werden, habe ich in § 234 gesagt, dass dem aber auch nicht so sein kann, beweisen die schon § 106 citirten Untersuchungen Treffner's über die chemische Zusammensetzung der Moose. Ich will hier nur darauf aufmerksam machen, dass es nicht zulässig ist, sie ohne Weiteres bei Beurtheilung des Nährwerthes eines Pflanzentheiles als Eiweisssubstanzen in Rechnung zu bringen.

Aminverbindungen.

§ 239. Um zu erkennen, ob eine Aminbase ein Monamin sei, kann man nach A. W. Hofmann die sog. Isonitrilprobe benutzen. Beim Erwärmen mit alkohol. Kalilauge und Chloroform geben nur die Monamine den charakteristischen Geruch des Isonitrils.

Eine andere Reaction für Monamine beruht darauf, dass dieselben, in Alkohollösung mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, das sulfocarbaminsaure Salz der Base liefern und dass diese beim Erwärmen

mit wässriger Quecksilberchloridlösung (Ueberschuss zu vermeiden) den Geruch des Senföles, welches dem in der Basis vorhandenen Radical entspricht, entwickelt ¹⁾).

§ 240. Ueber Trennung des Aethylamin vom Di- und Triäthylamin mit Hilfe von wasserfreiem Aethyloxalat siehe A. W. Hofmann ²⁾. Die Methode hat Verf. auch später zur Trennung der Methylbasen verwerthet. Trennung der Aethylbasen durch Pikrinsäure empfiehlt Carey Lea ³⁾.

Bei ersterer Methode wird das Aethylamin in Diäthylamid umgewandelt, welches krystallinisch ist, durch Wasser gelöst und aus demselben umkrystallisirt werden kann und welches bei Destillation mit Kali wieder Aethylamin bildet.

Diäthylamin liefert unter denselben Umständen öligen diäthyloxaminsauren Aether, welcher durch Destillation (Siedepunkt 260°) gereinigt und durch Kali in Diäthylamin zurückverwandelt wird.

Triäthylamin wird durch Aethyloxalat nicht verändert und lässt sich durch Destillation (Siedep. 91°) leicht von dem ersterwähnten Diäthyloxamid und diäthyloxaminsauren Aether trennen.

Ganz ähnlich ist es bei den drei entsprechenden Methylbasen, von denen Trimethylamin bei 4–5° siedet, also leicht durch Destillation von dem krystallinischen Methyläthyloxamid und dem flüssigen bei 240–250° siedenden dimethyloxaminsauren Aethyl befreit werden kann.

§ 241. Eine Methode zur approximativen quantitativen Bestimmung der Amide veröffentlichten Sachsse und Kormann ⁴⁾. Dieselbe basirt auf der Zersetzung der Amide durch salpetrige Säure, bei welcher bekanntlich Stickstoff frei wird. Letzterer wird gemessen und aus seiner Menge diejenige des Amides berechnet.

Der zur Zersetzung erforderliche Apparat ist in Fig. 10 dargestellt. Er besteht aus dem Entwicklungsgefäss *A*, welches ca. 50–60 CC. fasst und durch einen dreimal durchbohrten Kautschoukkork verschlossen wird. Durch letzteren geht ausser den beiden Trichterröhren *a* und *b* ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr *c*, welches nach Aussen einen längeren Kautschoukschlauch und an diesem ein hakenförmig gekrümmtes, in eine Spitze ausgehendes Glasrohr *d* trägt. In das Entwicklungsgefäss bringt man 6 CC. einer conc. wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (dasselbe muss kohlenstofffrei sein) und soviel Wasser, dass die Flüssigkeit 10 bis

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. B. 3 p. 767 (1870).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Jg. 83 p. 191 (1861) u. Compt. rend. T. 55 p. 749 (1862).

³⁾ Chem. Ctrbl. Jg. 1863 p. 76.

⁴⁾ Landwirthsch. Versstationen Jg. 17 p. 321 und Ztschr. f. anal. Chem. B. 14 p. 380 (1875).

12 CC. ausmacht. Man füllt ferner den unteren Theil der Trichter-
röhren soweit mit Wasser, dass bis über den Hahn hinaus, etwa
bis *e* alle Luft verdrängt wird, und giebt dann in eine der Trichter-
röhren verd. Schwefelsäure, in die andere die abgewogene und in
etwas Wasser gelöste amidische Substanz, wobei gleichfalls dafür
zu sorgen ist, dass nicht an den Wandungen der Trich-
terröhren Luft adhärirt.

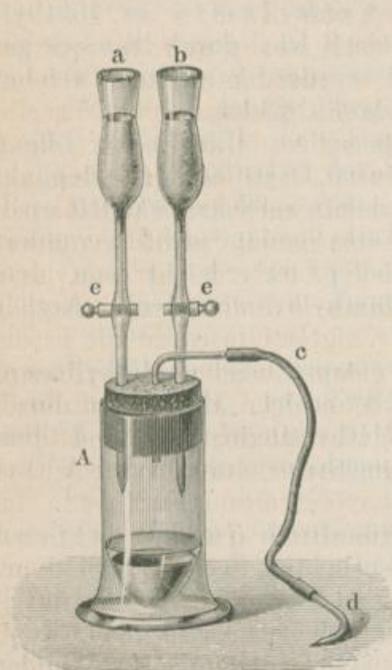


Fig. 10.

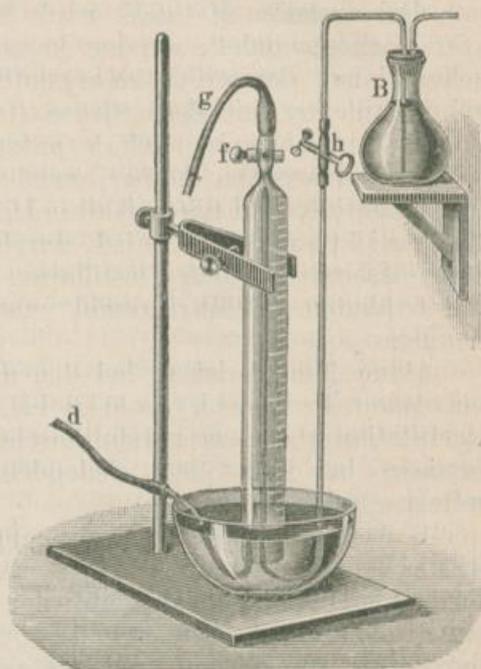


Fig. 11.

Aus dem so beschickten Apparate ist nun zunächst die athmo-
sphärische Luft zu verdrängen, was man erreicht, indem man aus
der einen Trichterröhre kleine Portionen Schwefelsäure eintreten
lässt, die salpetrige Säure und durch weiteren Zerfall derselben
Stickoxyd in Freiheit setzt. Um zu ermitteln, dass alle Luft durch
letzteres deplacirt wurde, bringt man das Rohr *d* in eine pneu-
matische Wanne und lässt in der in Fig. 11 abgebildeten Mess-
röhre, welche zuvor mit Eisenvitriollösung gefüllt war, ca. 5–10 CC.
aus dem Entwicklungsgefäße aufsteigen. Man überzeugt sich, ob
alles Gas durch die Eisenvitriollösung absorbirt wird, wobei man,
falls nöthig, in der später zu beschreibenden Weise noch neue
Eisenlösung aus dem Kolken *B* eintreten lassen kann. Erst wenn
das Gas soweit absorbirt wird, dass nur etwa 0,1 CC. zurückbleiben,
welche als unvermeidlicher Fehler anzusehen sind, kann der eigent-
liche Versuch beginnen.

Man füllt zunächst die durch einen Glashahn verschliessbare, ca. 50—60 CC. fassende und in $\frac{1}{5}$ CC. getheilte Messröhre, welche in einer pneumatischen Wanne steht, indem man den Quetschhahn *h* öffnet und aus dem Kolben *B*, welcher nach Art der Spritzflaschen eingerichtet ist, durch Blasen an den einmal gebogenen Glasrohr Eisenvitriollösung in die Wanne treibt, weiter aber an dem Kautschoukschlauch *g*, welcher am oberen Ende der Messröhre sich befindet, bei geöffnetem Hahn *f* saugt. Sobald die Messröhre mit der Eisenlösung gefüllt ist, schliesst man *f*.

Nachdem dann auch der Quetschhahn *h* wieder angelegt worden, schiebt man *d* unter die Messröhre, lässt aus der zweiten Trichter-röhre (Fig. 10) die Lösung des Amides in *A* abfliessen, spült dieselbe nochmals mit Wasser nach, welches nur bis *e* abfliessen darf, lässt, wenn die Gasentwicklung langsamer wird, von Zeit zu Zeit aus der ersten Trichter-röhre kleine Mengen Schwefelsäure nachfliessen und sorgt dafür, dass im Messrohre stets genügende Mengen von conc. Eisenvitriollösung vorhanden sind. Letzteres erreicht man durch häufiges Oeffnen des Quetschhahnes *h*, wobei aus dem in die Messröhre geleiteten, nach oben verjüngten Glasrohre die Eisenlösung springbrunnenartig ausfliesst. Das Ende der Zersetzung erkennt man daran, dass die in *A* befindliche Flüssigkeit durch überschüssige salpetrige Säure dauernd blau gefärbt wird. Ist dies erreicht, so treibt man den Rest des Gases durch Wasser aus, welches man durch das zweite Trichterrohr einfliessen lässt, bis der ganze Apparat *A* gefüllt ist und bis durch *d* das Wasser auch in die Messröhre gelangt. Sodann wird *d* aus der Messröhre entfernt, man absorbirt durch neu zugelassene Eisenlösung den Rest des Stickoxydes, schliesst den Quetschhahn *h*, zieht auch das Rohr, durch welches die Eisenlösung austrat, aus dem Messcylinder, bringt diesen mit Hülfe eines kleinen Schälchens in einen tiefen Cylinder, entfernt aus letzterem soviel wie möglich die Eisenlösung, lässt in der Messröhre Natronlauge aufsteigen, um Kohlensäure zu absorbiren, und liest, nachdem dies geschehen und nachdem die Messröhre so tief in die Flüssigkeit des äusseren Cylinders getaucht worden, dass innen und aussen das Niveau der Flüssigkeit gleich hoch ist, die Stickstoffmenge ab. Das Volum der letzteren wird auf 0° reducirt und daraus die Menge des Amides berechnet, wobei man als unvermeidlichen Fehler 1 CC. Luft, welche dem Stickstoff beigemischt ist, in Ansatz bringt. 28 Gewth. Stickstoff werden 150 Gewth. krystallisirten Asparagins, 131 Gewth. Leucins, 181 Gewth. Tyrosins entsprechen (§ 191 und 192).

§ 242. Die in § 101 erwähnten amidischen Säuren sind in Wasser leichtlöslich, werden auch nicht durch Weingeist von 50%, sondern erst durch grössere Mengen stärkeren Alkohols niedergeschlagen, so dass sie sich letzterem gegenüber etwa wie Dextrin, Levulin etc. verhalten. Sie werden dementsprechend, wo

sie vorhanden sind, mit oder anstatt dieser dextrinartigen Körper aus den Wasserauszügen niedergeschlagen, unterscheiden sich von denselben aber durch ihren Stickstoffgehalt. Man würde demnach bei der Untersuchung auf Dextrin etc. (vergl. §§ 76, 198 und 199) auf diesen Stickstoffgehalt zu achten und, wo derselbe bedeutender, weitere Versuche anzustellen haben, ob sich etwa eine der unten zu nennenden Substanzen findet. Die Menge derselben wird sich, wenn man vorher die Wasserlösung mit soviel Alkohol gemengt hatte, dass eine 50—60 procentige Weingeistmischung resultirte, dann filtrirte, das Filtrat zur Syrupdicke verdunstete und nun mit 5—6 Raumth. abs. Alkohols ausgefällt hatte, mitunter annähernd aus dem Stickstoffgehalt dieses letzten Niederschlages berechnen lassen.

Die Cathartinsäure¹⁾, wie dieselbe in den Senneblättern, der Rhamnusrinde, wahrscheinlich auch im Rhabarber vorkommt, gehört zu den glycosidischen Substanzen. Bei ihrer Zersetzung mit Säuren erhielt Kubly 34,1% Glycose neben der in Wasser sehr schwerlöslichen Cathartogeninsäure. Ihr Stickstoffgehalt²⁾ macht nach Kubly 1,48—1,51% aus, derjenige der Cathartogeninsäure 2,46%. Letztere bildet sich leicht, wenn Cathartinsäure in Wasserlösung längere Zeit an der Luft erhitzt wird, wie denn überhaupt diese zu den leichtzersetzlichen Substanzen gehört, welche besonders bei Gegenwart von Basen und Luft schnell zerfallen. In der Senna und im Rheum kommt sie grossentheils in Salzverbindungen vor, die sich im Alkoholniederschlage finden (4—5% Asche), in der Frangularinde scheint sie z. Th. auch frei vorzuliegen. Cathartinsäure wirkt stark purgirend.

Wenn Husson empfohlen hat, den Werth einer Rhabarbersorte nach der Menge von Jod zu beurtheilen, welche ein Auszug des Rhabarbers absorbiren kann³⁾, so hat Greenish gezeigt, dass auf diesem Wege brauchbare Resultate nicht erhalten werden.

Die Sclerotinsäure⁴⁾ des Mutterkornes enthält gegen 4,2% Stickstoff, aber keinen Schwefel; sie ist nicht glycosidisch und verliert auch durch kurze Einwirkung mit Säuren etc. ihre Wirksamkeit nicht. Sie gleicht aber in ihren Löslichkeitsverhältnissen ziemlich der Cathartinsäure. Wir erhielten sie geschmack-

¹⁾ Vergl. Kubly „Ueber d. wirksame Princip und einige andere Bestandtheile der Senneblättern“. Diss. Dorpat 1865, desgl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 4 p. 429 u. p. 465, ferner über Rhamnus Frangula ib. Jg. 5 p. 160 (1866), über Rheum ib. Jg. 6 p. 603 (1867) und Jg. 17 p. 65 u. 97 (1878), Pharm. Journ. and Trans. Vol. 9 p. 813 u. p. 933 (1879).

²⁾ Wahrscheinlich enthält sie auch Schwefel als wesentlichen Bestandtheil. Die aus Frangularinde isolirte Cathartinsäure enthielt weniger Stickstoff.

³⁾ Union pharmaceut. Jg. 1875 p. 99.

⁴⁾ Vergl. Dragendorff u. Podwyssotzki im Arch. f. exper. Path. u. Pharmacol. B. 153 (1876), Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf. Ges. Jg. 1877 p. 109 und p. 392.

los; sie wirkt auf Frösche und andere Thiere nach Subcutaninjection sehr giftig ¹⁾. Durch Tannin und bas. Bleiacetat wird sie gefällt, aus conc. Lösung auch durch Chlorwasser, desgl. durch Phenol. Die in § 92 angegebenen Reactionen der Eiweisssubstanzen theilt sie nicht.

Bei längerem Aufbewahren des Mutterkornes scheint ein Theil der Sclerotinsäure in eine andere verwandte Substanz überzugehen, welche 6,6 % Stickstoff enthält und welche wir Scleromucin genannt haben. Dieses kann durch warmes Wasser gleichfalls aus Mutterkorn extrahirt werden, es wird aber schon durch weniger Weingeist gefällt. Noch feucht vertheilt es sich in Wasser zu schleimiger Flüssigkeit, einmal getrocknet, wird es von kaltem Wasser nicht, von warmem nicht leicht aufgenommen. In den übrigen Eigenschaften, auch in der Wirkung, stimmen Scleromucin und Sclerotinsäure mit einander überein.

Stärkemehl, Lichenin, Holzgummi etc.

§ 243. Dass das Stärkemehl nichts Homogenes darstellt, ist bekannt. Trotzdem ist es Usus und praktisch auch vollkommen gerechtfertigt, dass wir nach den in §§ 113—115 angegebenen Methoden die Gesamtmenge der dasselbe ausmachenden Kohlehydrate bestimmen. In der Regel unterschied man früher im Wesentlichen drei Arten von Bestandtheilen des Stärkemehles, deren einer bei längerem Zerreiben desselben mit Glaspulver und kaltem Wasser von letzterem zu jodbläuender Solution aufgenommen wurde — lösliche Stärke, Amidulin und ϵ Amylon (Bechamp) —, deren zweiter — Granulose (Amylin, Amylogen, α Amylon Bechamp) — den Hauptbestandtheil aller Stärkemehlarten ausmacht und sich durch Unlöslichkeit in kaltem Wasser, Löslichkeit in Speichel und nicht zu concentrirter kalter Mineralsäure, in 1—2-procentiger Natronlauge, conc. Jodkaliumlösung und gleichfalls durch die Fähigkeit Jod zu bläuen auszeichnet, während der dritte — Cellulose — in Form von Membranen vorkommt, welche die Gestalt der Stärkekörner bedingen, durch Jod zunächst nur gelb, erst nach dem Kochen mit Wasser violett gefärbt werden und sich auch durch Einwirkung von Chlorzink in Jod blaufärbende Substanz umsetzen.

¹⁾ 0,03—0,04 g bewirken bei Fröschen Anschwellung der Haut, fast vollständige Lähmung, welche mit den hinteren Extremitäten beginnt. Das Thier reagirt nicht auf Reize, zeigt überhaupt kein anderes Lebenszeichen, als nur seltene und schwache Contractionen des Herzens. Tritt nach 5—7 Tagen allmählig eine scheinbare Besserung ein, so ist diese nicht immer von Bestand, sondern das Thier erliegt mitunter noch einem Rückfall.