HANDBUCH DER PFLANZENANALYSE

HERAUSGEGEBEN VON

G. KLEIN

WIEN UND HEIDELBERG

ZWEITER BAND

SPEZIELLE ANALYSE

ERSTER TEIL

ANORGANISCHE STOFFE

ORGANISCHE STOFFE

I

SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1932

SPEZIELLE ANALYSE

ERSTER TEIL

ANORGANISCHE STOFFE

ORGANISCHE STOFFE

I

BEARBEITET VON

R. BRIEGER · O. DALMER · F. FRHR. v. FALKENHAUSEN
M. HADDERS · H. P. KAUFMANN · G. KLEIN · H. KLEINMANN
M. KOBEL · D. KRÜGER · J. LEIBOWITZ · C. NEUBERG
H. PRINGSHEIM · D. N. PRJANISCHNIKOW · A. RIPPEL
J. SCHMIDT · A. A. SCHMUCK · E. SIMON · K. G. STERN
W. SUTTHOFF · W. THIES · C. WEHMER · A. WINTERSTEIN
E. H. WINTERSTEIN

MIT 164 ABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH
1932

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1932 BY SPRINGER-VERLAG WIEN
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN VIENNA 1932
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1932

ISBN 978-3-7091-5261-4 ISBN 978-3-7091-5409-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-7091-5409-0

Inhaltsverzeichnis.

I. Anorganische Stoffe.

Seite

1. Analyse der wichtigsten Kationen und Anionen und von gelegentlich auffindbaren Elementen. Von Professor Dr. A. RIPPEL, Göttingen. (Mit 24 Abbildungen) 1

A. Vorbemerkungen 1
B. Kationen 3
a) Kalium 3
b) Natrium 8
c) Calcium 12
d) Magnesium 19
e) Mangan 22
f) Eisen 24
g) Aluminium 29
C. Anionen 33
a) Kohlensäure 33
b) Chlor 36
c) Jod 41
d) Brom 45
e) Schwefelsäure 45
f) Phosphorsäure 47
g) Kieselsäure 54
D. Gelegentlich auffindbare Elemente 58
a) Arsen 58
b) Kupfer 63
c) Zink 65
d) Kobalt 67
e) Nickel 69
Literatur 69
E. Zur Physiologie der Mineralstoffe 72
Literatur 76

2. Analyse der anorganischen Stickstoffverbindungen NH_3, NO_2, NO_3. Von Professor Dr. D. N. PRJANISCHNIKOW, Moskau und Professor Dr. A. A. SCHMUCK, Krasnodar. (Mit 9 Abbildungen) 77

A. Nitrate und Nitrite 77
a) Qualitative Bestimmung von Nitraten und Nitriten in den Pflanzen . . 77
b) Quantitative Bestimmung von Nitraten in den Pflanzen 79
Literatur 88
B. Bestimmung von Ammoniak 88
Literatur 96

3. Bestimmung und Analyse der Asche. Von Dr. W. SUTTHOFF, Münster i. W. (Mit 3 Abbildungen) 98

A. Einleitung 98
B. Herstellung und Untersuchung der Pflanzenasche 99
a) Bestimmung etwa noch vorhandenen Kohlenstoffs und des Sand- und Kieselsäuregehalts der Asche 99
b) Bestimmung von Eisen und Aluminium 100
c) Bestimmung des Zinks 104

Seite

d) Bestimmung des Mangans 104
e) Bestimmung des Calciums 105
f) Bestimmung des Magnesiums 106
g) Bestimmung der Alkalien 106
h) Bestimmung der Kohlensäure 108
i) Bestimmung der Phosphorsäure 109
k) Bestimmung der Schwefelsäure 110
l) Bestimmung des Chlors 111
m) Bestimmung der Alkalität der Asche 112
n) Histochemisches 112
Literatur 114

4. Gas- und Mikrogasanalyse. Von Privatdozent Dr. HANS KLEINMANN und Dr. KURT G. STERN, Berlin. (Mit 53 Abbildungen) 114

Allgemeiner Teil.

A. Allgemeine Vorschriften über das Arbeiten mit Gasen 115
a) Analysenzimmer 115
b) Reinigung der Apparate 115
c) Zusammensetzung der Apparate 116
d) Reinigung des Quecksilbers 116
e) Abschlußflüssigkeiten 116
f) Entnahme und Aufbewahrung von Gasproben 117
g) Abmessen von Gasen 118
h) Absorptionsgefäße 119
i) Allgemeines über Absorptionsmittel für Gase 120
k) Kulturgefäße für pflanzenphysiologische Untersuchungen 122
B. Reduktion der Gasvolumina 123
a) Berechnungsweise 123
b) Reduktionstabellen 124
C. Analysenformen 124
a) Chemische Methoden 125
b) Physikalische Methoden 127

Spezieller Teil.

A. Makromethoden 128
a) Analyse der atmosphärischen Luft 128
b) Spezielle Analyse der Kohlensäure und CO_2-haltigen Gasgemische 142
c) Methoden zur Sauerstoffbestimmung 167
d) Bestimmung des Stickstoffs 176
e) Bestimmung des Kohlenmonoxyds 177
f) Stickoxyd: NO 178
g) Bestimmung des Wasserstoffs 179
h) Methan: CH_4 180
i) Bestimmung des Ammoniaks 181
B. Mikrogasanalytische Systeme 182
a) Verschiedene Apparaturen 182
b) Manometrie 192
Literatur 202

II. Organische Stoffe.

1. Alkohole. Von Dr. FRIEDRICH Frhr. v. FALKENHAUSEN, Zürich und Professor Dr. CARL NEUBERG, Berlin-Dahlem. (Mit 6 Abbildungen) 205
A. Einteilung und Vorkommen 205
a) Aliphatische Alkohole 205
b) Hydroaromatische Alkohole 206
c) Aromatische Alkohole 206
d) Mehrwertige Alkohole 206
B. Biochemische Bildung der Alkohole 206
C. Eigenschaften und chemische Reaktionen der Alkohole 208
a) Allgemeine Eigenschaften 208
b) Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole 209
c) Chemische Reaktionen der Alkohole 210

Seite

D. Isolierung der Alkohole 211
E. Identifizierung der Alkohole 211
F. Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe 215
G. Beschreibung der einzelnen Alkohole 218
Literatur 243
Systematische Verbreitung und Vorkommen der Alkohole. Von Professor Dr. C. Wehmer, Dr.-Ing. W. Thies und Magdalene Hadders, Hannover . . 245

2. Aldehyde und Ketone. Von Dr. Ernst Simon und Professor Dr. Carl Neuberg, Berlin-Dahlem 255
a) Allgemeines 255
b) Allgemeine Eigenschaften 256
c) Erkennung der Carbonylgruppe 256
d) Farbenreaktionen 257
e) Fällungsreaktionen 258
f) Additionsreaktionen 260
g) Kondensationsreaktionen 260
h) Beschreibung der einzelnen Aldehyde und Ketone 262
Literatur 285
Systematische Verbreitung und Vorkommen der Aldehyde und Ketone. Von Professor Dr. C. Wehmer, Dr.-Ing. W. Thies und Magdalene Hadders, Hannover 286

3. Phenole und Chinone. Von Dr. Richard Brieger, Berlin. (Mit 1 Abbildung) 299
A. Einleitung 299
B. Phenole 300
a) Farbreaktionen 304
b) Fällungsreaktionen 309
c) Histochemischer Nachweis freier Phenole in der Pflanze 310
d) Darstellung von gut krystallisierten Phenolderivaten mit charakteristischem Schmelzpunkt 313
e) Reaktionen zur Konstitutionsermittlung von Phenolen 314
f) Quantitative Bestimmungen 316
g) Einzelne Phenole und Phenoläther 319
C. Chinone 340
Literatur 345
Systematische Verbreitung und Vorkommen der Phenole und Chinone. Von Professor Dr. C. Wehmer, Dr.-Ing. W. Thies und Magdalene Hadders, Hannover 345

4. Die organischen Säuren. Von Dr. Jürgen Schmidt, Breslau. (Mit 40 Abbildungen) 362

Allgemeiner Teil.

A. Allgemeines über Säure und Säurecharakter 362
a) Nachweis der Carboxylgruppe 362
b) Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe 362
c) Allgemeines über die Darstellung von Salzen organischer Säuren 363
d) Darstellung der freien Säure aus den Salzen 365
B. Allgemeine Richtlinien für die Isolierung der Säuren aus Pflanzen 365
C. Allgemeines über die Trennung von Säuren 367
D. Bestimmung der Gesamtsäure 370
a) Bestimmung der freien Säure 370
b) Bestimmung der gebundenen Säure 371
c) Bestimmung der flüchtigen Säure 373
d) Allgemeines über titrimetrische Bestimmungen einzelner Säuren 374

Spezieller Teil.

A. Aliphatische Carbonsäuren 375
a) Monocarbonsäuren 375
1. Gesättigte Carbonsäuren 375
2. Ungesättigte Monocarbonsäuren 393
3. Trennungen der flüchtigen Säuren 401

Seite

b) Mehrbasische Carbonsäuren 413
1. Allgemeines 413
2. Gesättigte Dicarbonsäuren 414
3. Ungesättigte Dicarbonsäuren 422
4. Dricarbonsäuren 424
5. Trennung der Dicarbonsäuren 424

c) Oxycarbonsäuren 425
1. Allgemeines 425
2. Monooxymonocarbonsäuren 425
3. Polyoxymonocarbonsäuren 438
4. Oxypolycarbonsäuren 440
5. Trennungen der Fruchtsäuren 463

d) Aldehydsäuren und Ketonsäuren 476

B. Aromatische Säuren 479
a) Allgemeines 479
b) Aromatische Carbonsäuren 479
c) Aromatische Oxysäuren 485
Literatur 493

Systematische Verbreitung und Vorkommen der organischen Säuren. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover 496

5. Phosphorsäure-Ester des Kohlehydratstoffwechsels. Von Dr. MARIA KOBEL und Professor Dr. CARL NEUBERG, Berlin-Dahlem 546
A. Glycerin-phosphorsäure 546
a) Natürliche Glycerin-phosphorsäure 546
b) Synthetische Glycerin-phosphorsäure 547
c) Glycerin-α-phosphorsäure 548
d) Glycerin-β-phosphorsäure 550

B. Zucker-phosphorsäure-ester 553
a) Hexose-di-phosphorsäure 553
b) ROBISONsche Hexose-mono-phosphorsäure 557
c) NEUBERGsche Hexose-mono-phosphorsäure 561
d) Trehalose-mono-phosphor-säureester 562
e) Angenäherte Trennung der vier bei der Gärung entstehenden Phosphorsäureester 564
f) Analytisches 565
g) Vorkommen und biochemische Zusammenhänge 566

C. Phytin 569
a) Calcium-Magnesium-Salz der Inosit-hexa-phosphorsäure $C_6H_6O_{24}P_6Ca_5Mg + H_2O$ nach CLARKE und SHIMODA 570
b) Hepta-barium-inosit-hexa-phosphat, $(C_6H_{11}O_{24}P_6)_2Ba_7 + 14H_2O$ nach ANDERSON 571
c) Tetra-barium-inosit-hexa-phosphat, $C_6H_{16}O_{27}P_6Ba_4$ nach P. A. LEVENE . 571
d) Inosit-hexa-phosphorsaures Natrium $= C_6H_{12}O_{27}P_6Na_{12} + 44H_2O$ nach POSTERNAK 572
e) Inosit-tetra-phosphorsäureester, $C_6H_6(OH)_2(H_2PO_4)_4$ 573
Literatur 574

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Phytin. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover . . 577

6. Allgemeines über „Lipoide". Von Dr. ALFRED WINTERSTEIN, Heidelberg . . 578
a) Definition 578
b) Klassifikation nach BLOOR 579
c) Quantitative Bestimmung 581
d) Darstellung der ätherlöslichen Substanzen aus Kohlblättern 586
e) Darstellung der Lipoide aus Mycobacterium phlei 587
Literatur 589

Seite

7. Fette und Wachse. Von Professor Dr. H. P. KAUFMANN, Münster i. W. (Mit 14 Abbildungen) 590
A. Allgemeine Chemie der Fette und Wachse 591
a) Fette 591
b) Wachse 592
B. Analyse. 592
Vorarbeiten und Vorproben 595
a) Beweis der Fettnatur 595
1. Histologischer Nachweis 595
2. Isolierung zum Vorversuch und Prüfung auf Fettnatur 596
b) Erkennung der Herkunft und Art des Fettes 597
1. Untersuchung tierischer und pflanzlicher Fette 597
2. Spezielle Reaktionen von Tierfetten 599
3. Spezielle Prüfung auf Pflanzenfette 600
c) Prüfung auf Anwesenheit artfremder Substanzen 601
Analysengang 602
Abscheidung des Fettes und Vorbereitung zur Analyse 602
1. Physikalische Konstanten 604
2. Qualitative Analyse 613
3. Quantitative oder angenähert quantitative Analyse 627
Literatur 673
Biologische Fettsynthese 674
Literatur 676

8. Phosphatide. Von Professor Dr. E. H. WINTERSTEIN, Zürich und Dr. ALFRED WINTERSTEIN, Heidelberg. (Mit 1 Abbildung) 677
a) Allgemeines 677
b) Vorkommen 683
c) Eigenschaften 684
d) Umwandlungen 686
e) Nachweis und Bestimmung 687
f) Darstellung 691
g) Reinigung der Phosphatide über die Cadmiumchloridverbindungen . . . 697
h) Spaltung der Phosphatide 700
i) Lysolecithin 705
k) Phosphatidsäuren (Diglyceridphosphorsäuren) 706
Literatur 709
Systematische Verbreitung und Vorkommen der Phosphatide. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover 710

9. Phytosterine. Von Dr. OTTO DALMER, Darmstadt. (Mit 7 Abbildungen) . . . 712
Einleitung 712
a) Sitosterin 721
b) Isomere Sitosterine 728
c) Dihydrositosterin 729
d) Stigmasterin, $C_{30}H_{49}OH$ 730
e) Brassicasterin, $C_{28}H_{46}O + H_2O$ 731
f) Mycosterine 732
g) Ergosterin, $C_{27}H_{42}O$ 732
h) Fungisterin, $C_{25}H_{40}O$ 739
i) Sterine der Hefe 740
k) Zymosterin, $C_{27}H_{44}O$ 740
l) Neosterin, $C_{27}H_{44}O$ 741
m) Faecosterin, $C_{27}H_{46}O$ 741
n) Ascosterin, $C_{27}H_{46}O$ 742
o) Anthesterin (Taraxasterin), $C_{29}H_{48}O$ 742
p) Homotaraxasterin, $C_{25}H_{40}O$ 743
Literatur 749

Seite

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Phytosterinen. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover 749

10. Zuckeralkohole. Von Professor Dr. HANS PRINGSHEIM, Berlin und Dr. DEODATA KRÜGER, Berlin-Dahlem 764

A. Pentite 764

a) Erythrit 764
b) Adonit 765

B. Hexite 765

a) Dulcit 765
b) d-Ilit (Sorbierit) 766
c) d-Sorbit 766
d) d-Mannit 768

C. Heptite 770

a) Volemit (Primulit) (α-Sedoheptit) 770
b) Perseit (d-Mannoheptit) 770

Literatur 770

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Zuckeralkohole. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover 771

11. Einfache Kohlehydrate (Mono- und Disaccharide. Zucker). Von Professor Dr. HANS PRINGSHEIM, Berlin und Dr. J. LEIBOWITZ, Köln. (Mit 5 Abbildungen) 774

Stoffumgrenzung und Literatur 774

a) Allgemeine Eigenschaften 774
b) Allgemeine Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung nach Reduktionsverfahren 781
781
c) Gruppenreaktionen des Zuckers 804

1. Allgemeine Farbenreaktionen 804
2. Triosenreaktionen 804
3. Pentosenreaktionen 806
4. Methylenpentosenreaktionen 810
4. Hexosenreaktionen 811
6. Heptosenreaktionen 814
7. Unterscheidung von Aldosen und Ketosen 814
8. Unterscheidung von Mono- und Disacchariden 817

Literatur 818

d) Histochemie 819
e) Biochemie 820

Literatur 821

12. Charakterisierung, Bestimmung und Darstellung der einzelnen Zucker. Von Professor Dr. HANS PRINGSHEIM, Berlin und Dr. DEODATA KRÜGER, Berlin-Dahlem. 821

A. Monosaccharide 822

a) Pentosen 822
b) Methylpentosen 824
c) Hexosen 827

B. Disaccharide 836

a) Pentosidohexosen 836
b) Hexosidohexosen 837
c) Disaccharide unbekannter Konstitution 845

C. Trisaccharide 845

a) Raffinose (Gossypose, Melitriose) 845
b) Melecitose 847
c) Gentianose 847
d) Verbascose 847
e) Rhamninose 847
f) Manninotriose 848

Seite

D. Tetrasaccharide 848
Stachyose 848
Literatur 849

Systematische Verbreitung und Vorkommen der einzelnen Zucker. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover 850

13. Polysaccharide (Inulin, Glykogen und Stärke). Von Professor Dr. HANS PRINGSHEIM Berlin und Dr. DEODATA KRÜGER, Berlin-Dahlem. (Mit 2 Abbildungen) 866

A. Inulin 866
1. Nachweis des Inulins 866
2. Quantitative Bestimmung 867
3. Gewinnung des Inulins 868
4. Reinigung von Rohinulin 869
Literatur 870

Andere Lävulosane 870
1. Inulide 870
2. Lävulosane aus verschiedenen Monocotyledonen 871
Literatur 872

B. Glykogen 873
Gewinnung des Glykogens aus Hefe 875
Literatur 876

C. Stärke 876
Literatur 884

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Inulin, Glykogen und Stärke. Von Professor Dr. C. WEHMER, Dr.-Ing. W. THIES und MAGDALENE HADDERS, Hannover 884

Sachverzeichnis 889

I. Anorganische Stoffe.

1. Kationen, Anionen und gelegentlich auffindbare Elemente[1].

Von **A. Rippel**, Göttingen.

Mit 24 Abbildungen.

A. Vorbemerkungen.

Zur Ausführung der quantitativen Bestimmung der anorganischen Stoffe in der Pflanze seien einige allgemeine Gesichtspunkte vorausgeschickt. Keine Methode ist als absolut richtig anzusehen, sondern jede stellt mehr oder weniger eine „Konventionsmethode" dar, welche sich dem absolut Richtigen allerdings weitgehend nähert. Im allgemeinen ist wichtig, daß die gegebenen Vorschriften, Konzentrationsverhältnisse der Reagenzien usw., genau einzuhalten sind. Es sei hierbei jedoch darauf hingewiesen, daß auch die genaueste Beschreibung niemals die Übung ersetzen kann. *Jeder* Analysengang hat seine oft durch Worte nicht auszudrückenden Besonderheiten. Man arbeite sich also, zunächst mit reinen Salzen von bekanntem Gehalt, dann mit Pflanzenmaterial in die Analyse ein. In besonders schwierigen Fällen (Jod etwa) dürfte es sich weiter empfehlen, etwa aus reinstem Zucker und Salzen in entsprechender Zusammensetzung ein künstliches Pflanzenmaterial herzustellen und daran die Methode auszuprobieren.

Wenn nun auch ganz exakt gearbeitet werden muß, so darf jedoch die Bedeutung der Genauigkeit hier nicht *über*schätzt werden. Ein biologischer Versuch ist meist mit solchen Schwankungen bei Anstellung und Durchführung des Versuches selbst und Gewinnung des Materials belastet, daß oft eine *übergroße* Genauigkeit keinen besonderen Zweck hat. Man soll in dieser Hinsicht nicht allzu ängstlich sein. Das gilt z. B. für die Verwertung der Versuchsergebnisse. Es wird hier unnötig sein, bei Berechnung der prozentischen Zusammensetzung der Pflanzenmasse etwa seine Zahlen auf die vierte Dezimale genau anzugeben. Anstatt 0,5488 % genügt es vollständig, 0,549 anzugeben. Sogar Angabe auf die zweite Dezimale, also 0,55, würde hier vollauf genügen. Denn die Abrundung (bei 0,545 auf 0,55) würde höchstens einen Fehler von noch nicht 1 % ausmachen, während der eigentliche Versuch vielleicht einen solchen von 10 % aufweist. Man soll sich also hüten, durch Angabe anscheinend genauster Zahlen eine Genauigkeit vorzutäuschen, welche in Wirklichkeit nicht besteht. Daß dies oft der Fall ist, zeigt ein Blick in die Literatur. Bei einem Stoff, dessen Menge erst in der zweiten Dezimale beginnt, würde man natürlich auch die dritte anzugeben haben, z. B. 0,036 %.

Ähnlich verhält es sich auch mit den anzuwendenden Analysenmethoden. Es ist durchaus möglich, daß eine Methode, die der Chemiker als absolut nicht

[1] Abgeschlossen Anfang Januar 1930; auf spätere Literatur ist z. T. kurz hingewiesen.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

genau genug etwa für die Bestimmung einer Molekularzusammensetzung ablehnt, dem Biologen wegen ihrer einfachen Handhabung die wertvollsten Dienste leistet. Das gilt insbesondere für colorimetrische und nephelometrische Methoden. Wenn, wie im obigen Beispiel, der Fehler des Versuches selbst 10% betragen würde, so würde es wenig Zweck haben, eine mit 1% Bestimmungsfehler behaftete einfache Methode zugunsten einer erheblich umständlicheren aber bis auf 0,1% genauen Methode aufzugeben.

Selbstverständlich soll damit nicht gesagt sein, daß man nun weniger exakt arbeiten soll; man muß sich nur darüber klar sein, daß die Genauigkeit der Analyse oft durch die Fehler des Versuches selbst sehr in ihrem Wert herabgedrückt wird. Natürlich gilt das nicht für die Bestimmung eines Elementes in reinen Substanzen usw., wobei selbstverständlich äußerste Genauigkeit erzielt werden muß und kann.

Die im folgenden beschriebenen Methoden sind teils solche, die allgemein angewendet werden, teils weniger gebräuchliche. Sie sind für jedes Element im allgemeinen so angeordnet, daß die Empfindlichkeit zunimmt, zuerst also die gröberen Methoden geschildert sind.

Die Auswahl muß, bei der Fülle des Bekannten, teilweise etwas willkürlich erscheinen. Es ist unbedingt anzuraten, sich nicht durchaus nur auf diese Angaben zu stützen, sondern nach Möglichkeit auch selbst die chemisch-analytische Literatur (141) zu Rate zu ziehen. In vielen Fällen dürften für besondere Zwecke Methoden aus anderen angewandten Gebieten geeignet sein[1]. Ein Grund aber dafür, daß die Eignung nicht ohne weiteres vorausgesagt werden kann, also auch manche vielleicht geeignet erscheinende Methoden nicht aufgenommen werden können, liegt in folgendem:

Der Chemiker prüft seine Methoden zunächst an reinen Salzen und begnügt sich oft damit. Aber auch wenn die Analyse sich in Gegenwart verwandter Elemente relativ einfach gestaltet, so kommt doch bei der Pflanzenanalyse ein für den Chemiker meist nicht in Betracht kommender Umstand hinzu, nämlich die großen Phosphorsäuremengen. Die Phosphorsäure bringt infolge der Schwerlöslichkeit der meisten Phosphate in den Analysengang fast stets eine ganz erhebliche Störung und verhindert eine bei ihrem Fehlen mögliche Vereinfachung. Die Entfernung ist zwar ohne weiteres möglich, führt aber dazu, daß der Niederschlag andere Bestandteile mitreißt. Besonders dann, wenn es sich um Spuren von Metallen etwa handelt, dürfte dieser Umstand zu der Schwierigkeit der Bestimmung kleinster Mengen überhaupt erheblich ins Gewicht fallen, da größere Substanzmengen verascht werden müssen und dadurch sehr große Phosphorsäuremengen diesen Spuren gegenüberstehen, wodurch sich die Verhältnisse möglichst ungünstig gestalten. Ein weiterer Faktor von ähnlicher Auswirkung ist die in der Pflanze fast stets vorhandene Kieselsäure, die allerdings auf einfache Weise, ohne weitere Komplikation, entfernt werden kann (vgl. S. 54).

Ein weiterer Umstand kommt noch hinzu: Die in der Pflanze vorhandenen und die durch die Entfernung der Phosphorsäure in die Analyse hineingebrachten Salzmengen können die Löslichkeitsverhältnisse von Niederschlägen weitgehend

[1] Es sei an dieser Stelle auch noch darauf hingewiesen, daß z. B. Mikromethoden zur quantitativen Bestimmung der anorganischen Stoffe namentlich in der Human- und Tierphysiologie weitgehend ausgebaut sind, in der Pflanzenphysiologie dagegen noch kaum verwendet werden. Auch hier liegt noch eine große Entwicklungsmöglichkeit. Ferner sei hier noch darauf hingewiesen, daß hier im wesentlichen nur die alterprobten „klassischen" Methoden behandelt werden konnten. Zur Zeit scheint sich ein gewisser Umschwung vorzubereiten durch Verwendung anderer Fällungs- und Trennungsmittel usw.

verändern, so daß die Analyse entweder nicht auszuführen ist oder ihre Durchführung doch sehr erschwert wird.

Endlich liegt die Eigenart der Pflanzenanalyse in den im Vergleich zu den in der Pflanze enthaltenen anorganischen Stoffen äußerst großen Menge organischer Substanzen, die durch trockene oder feuchte Veraschung entfernt werden müssen. Gerade diese Manipulation aber bedingt unter Umständen außerordentliche Fehlerquellen, die noch nicht überwunden sind, wie namentlich die Verhältnisse bei Jod und Arsen (S. 43 und 59) zeigen.

Wie schon oben erwähnt, ist es daher in gewissen Fällen nicht zu umgehen, zunächst Kontrollbestimmungen mit Material von bekanntem Gehalt auszuführen.

B. Kationen.

a) Kalium.

Qualitativ weist man Kalium mit der Flammenfärbung nach: es färbt die nicht leuchtende Gasflamme violett; diese Reaktion tritt mit jeder Pflanzenasche ein. Bei Gegenwart von Natrium, auch nur in geringen Mengen, überdeckt die gelbe Natriumflamme die Kaliumflamme, die jedoch sichtbar wird beim Betrachten der Flamme durch ein Kobaltglas oder eine Indigolösung: die gelben Natriumstrahlen werden ausgelöscht, die rosavioletten des Kaliums gehen hindurch. Ferner kann man Kalium als Kaliumchloroplatinat nachweisen gemäß der auch für die quantitative Bestimmung ausgearbeiteten Methode.

Bei der *quantitativen* Kaliumbestimmung dürfen nur die Kationen der Alkalien zugegen sein, und zwar als Chloride, wenigstens bei den nachfolgend beschriebenen Methoden. Die Bestimmung erfolgt gewichtsanalytisch als *Kaliumhexachloroplateat*, K_2PtCl_2, als *Kaliumperchlorat*, $KClO_4$, ferner als *Kaliumkobaltnitrit*, welche Methoden aber auch titrimetrisch, gasanalytisch und colorimetrisch ausgebaut sind (s. unten). Beide erstgenannten gewichtsanalytischen Methoden beruhen auf der Löslichkeit des Natrium-, der Unlöslichkeit des Kaliumsalzes in Alkohol. Lithium kommt bei Pflanzenmaterial nicht in Frage; auch Ammonium nicht, das stören würde, da sich das letztgenannte nicht in der Asche findet bzw. die im Analysengang zugefügten Ammoniaksalze vor der Bestimmung vertrieben werden.

Das Pflanzenmaterial wird vorsichtig, höchstens bis zu beginnender Rotglut, verascht, da Kalisalze bei stärkerer Erhitzung etwas flüchtig sind; man nimmt 5—12 g Ausgangsmaterial. Die Asche wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure aufgenommen, diese zur Abscheidung der Kieselsäure auf dem Wasserbade verjagt, der Vorgang wiederholt, der Rückstand $^1/_2$ Stunde bei 110—120° getrocknet, damit die Kieselsäure völlig unlöslich wird, dann mit einem Tropfen Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen und in einem 250er Meßkolben gespült. Hat man feucht nach NEUMANN verascht, so muß die Schwefelsäure, nachdem man die Lösung quantitativ in eine Platin- oder Porzellanschale gebracht hat, abgeraucht werden, da sonst zu große Mengen von Schwefelsäure ausgefällt werden müßten, was die Bestimmung stören würde. Der trockene Rückstand wird wie die normale Asche behandelt. Zur Abscheidung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan, fügt man wenig festes, kaliumfreies Bariumhydroxyd hinzu und einige Tropfen Phenalphthaleinlösung; sobald die Lösung rot geworden ist (ist dies nicht der Fall, so war zu wenig Bariumhydroxyd hinzugegeben; es muß dann eine weitere Menge hinzugefügt werden), wird zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert. Ein aliquoter Teil des Filtrates, 200 cm^3, wird in einen zweiten 250er Meßkolben pipettiert und zur Abscheidung von Barium und Calcium mit Ammoniumcarbonatlösung (10proz., zunächst etwa 10 cm^3, Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung!) und Ammoniak ver-

setzt. Ammoniak muß zugegeben werden, damit die Lösung alkalisch bleibt; das käufliche Ammoniumcarbonat besteht aus Ammoniumbicarbonat und carbaminsaurem Ammoniak und reagiert schwach sauer. Jedenfalls muß die Farbe der Lösung, auch bei dem nachfolgenden Erhitzen, rot bleiben; andernfalls setzt man noch Ammoniak hinzu.

Man läßt dann den Kolben bei 80° auf dem Wasserbad stehen und prüft, wenn der Niederschlag sich krystallinisch abgesetzt hat, durch vorsichtigen Zusatz von wenig ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung zu der klaren über dem Niederschlag stehenden Lösung, ob noch eine Fällung eintritt; zutreffendenfalls muß weiter Ammoniumcarbonatlösung zugesetzt werden. Tritt keine Fällung mehr ein, so läßt man 2 Stunden bei 80° stehen, läßt erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter ab. Ein aliquoter Teil, wieder 200 cm^3 in dem angenommenen Falle, wird in einer geräumigen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand im Lufttrockenschrank weitere 20 Minuten bei 150° getrocknet (um ein Verspritzen der Substanz beim späteren Glühen zu vermeiden), darauf die Ammoniumsalze durch vorsichtiges sich auch auf die Seitenwände erstreckendes Glühen verjagt. Wegen der Flüchtigkeit der Alkalichloride darf die Schale dabei höchstens schwach rotglühend werden. Wenn keine weißen Nebel, die sublimierenden Ammoniumsalze, mehr aufsteigen, ist der Vorgang beendet. Das Verjagen der Ammoniumsalze ist notwendig, da sie die gleiche Reaktion geben wie das Kalium. Darauf wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen, noch einmal mit *wenig* Ammoniumcarbonatlösung und Ammoniak versetzt zur Entfernung der letzten Spuren von Barium und Calcium (auch Kohleteilchen vom Phenolphthalein können anwesend sein), wieder durch glattes Filter quantitativ filtriert und ausgewaschen, das Filtrat mit etwas Salzsäure versetzt, eingedampft, getrocknet und die Ammoniumsalze durch gelindes Glühen verjagt. Will man gleichzeitig neben Kalium auch Natrium bestimmen, so stellt man die geglühte Schale in einen Exsiccator und wiegt nach Erkalten die Gesamtchloride: $KCl + NaCl$ (oder man verfährt etwas anders, wie unten bei Natrium angegeben ist).

Das Filtrat versetzt man mit Hexachloroplatesäure (Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6) oder Überchlorsäure ($HClO_4$), und zwar mit so viel, daß die Menge ausreichen würde, alles Salz auszufällen, wenn die gesamte Menge nur aus Kaliumsalz bestehen würde. Es darf jedenfalls kein Chlornatrium zurückbleiben, sondern auch dies muß in Natriumchloroplateat bzw. Natriumperchlorat übergeführt werden, da sonst die Alkoholtrennung unsicher wird. Im allgemeinen genügen von beiden Lösungen 5 cm^3. Von diesen beiden Methoden ist die Perchloratmethode insofern überlegen, als sie billiger arbeitet, sie wird auch heute allgemein angewendet; für Mikrobestimmungen dürfte die Platinmethode vorzuziehen sein.

Bei dem *Kaliumplatinchlorid*verfahren werden die mit wenig Wasser aufgenommenen Chloride in eine weiße Porzellanschale gespült, die Platinchlorwasserstoffsäure hinzugegeben und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der goldgelbe Krystallbrei mit einem am Ende breitgedrückten Glasstab gut zerrieben und dabei allmählich 25 cm^3 80proz. Alkohol zugesetzt und wenigstens 10 Minuten unter häufigem Umrühren stehengelassen. Hierauf filtriert man durch einen vorher getrockneten und gewogenen (s. unten) Filtertiegel, indem man zuerst abdekantiert und einige Male mit 80proz. Alkohol nachwäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist; dann erst bringt man den Niederschlag gänzlich in den Filtertiegel. Darauf wird der Tiegel $^1/_2$ Stunde bei 130° getrocknet (unter Umständen Gewichtskonstanz prüfen!), nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Der Tiegel wird dann mehrmals mit heißem

Wasser ausgewaschen, wie eben angegeben getrocknet und wieder gewogen. Da der Niederschlag oft geringe Verunreinigungen enthält, so ist es zweckmäßig, den Tiegel in der angegebenen Weise nachher *zurück*zuwiegen. Der Vorsicht halber wiege man ihn aber auch *vor* dem Filtrieren. Die Differenz gibt die Menge des Niederschlages an. Der Faktor der Umrechnung auf K_2O ist 0,1931, derjenige auf K ist 0,1603. Bei der Berechnung der Analyse ist natürlich die Verwendung aliquoter Teile zu berücksichtigen. In dem beschriebenen Falle würden beispielsweise bei Veraschung von 10 g Pflanzenmaterial die gewogene Niederschlagsmenge 6,4 g Pflanzenmaterial entsprechen. Man kann natürlich auch von vornherein so viel Pflanzensubstanz veraschen, daß der erhaltene Niederschlag einer glatten Zahl entspricht. Soll diese z. B. 5 g sein, so müßten in dem beschriebenen Analysengang 7,813 g Pflanzensubstanz abgewogen und verascht werden.

Die Platinmethode ist auch colorimetrisch ausgebaut worden (vgl. S. 7).

Bei der *Perchloratmethode* wird der aus den Chloriden bestehende Rückstand nach der Verjagung der Ammoniumsalze, wie das für die vorige Bestimmung angegeben ist, in eine dunkelgrün oder schwarz glasierte Porzellanschale (damit der später herzustellende weiße Niederschlag des Kaliumperchlorats besser zu sehen ist) filtriert, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und nach Zusatz der Überchlorsäure (s. oben) auf dem Wasserbad eingedampft, bis die Überchlorsäure sich zu verflüchtigen beginnt, was am Aufsteigen weißer Nebel kenntlich ist, und bis kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrzunehmen ist. Dann versetzt man mit 15 cm^3 96proz., 0,2 % Überchlorsäure enthaltendem Alkohol[1] und zerreibt, wie oben bei der Platinmethode angegeben ist. Dann dekantiert man durch einen gewogenen Filtertiegel und wiederholt den Zusatz von 15 cm^3 96proz., überchlorsäurehaltigem Alkohol, zerreibt und dekantiert ab; das Ganze wird noch einmal wiederholt. Hierauf bringt man den Niederschlag durch eine 96proz. Alkohol + 0,2 % Überchlorsäure enthaltende Spritzflasche in den Tiegel, wäscht noch einmal nach und spült schließlich mit wenigen Kubikzentimetern überchlorsäure*freiem* Alkohol nach. Im ganzen soll man in dem Filtrat nicht mehr als 75 cm^3 Flüssigkeit haben. Dann wird der Tiegel getrocknet und gewogen, darauf ausgewaschen und zurückgewogen, wie oben bei der Platinmethode angegeben ist. Zu beachten ist, daß bei dem Auswaschen des Tiegels zwecks Zurückwiegen sehr heißes und viel Wasser verwendet werden muß, da das Kaliumperchlorat darin sehr schwer löslich ist. Der Umrechnungsfaktor auf K_2O ist 0,3399, auf K 0,2822. Für die Berücksichtigung der aliquoten Teile gilt das bei der Platinmethode Gesagte.

Eine *titrimetrische* Bestimmung des Kaliums, die sich anscheinend namentlich für sehr geringe Mengen eignet, sei ebenfalls noch angeführt, und zwar nach der Vorschrift von MITSCHERLICH (92, 93). Im übrigen vergleiche man die weiteren Bemerkungen dazu und beachte, daß diese Methode noch nicht völlig gesichert ist. Es handelt sich um die titrimetrische Bestimmung der Kaliumfällung als *Kaliumnatriumkobaltnitrit*, $Alk_3Co(NO_2)_6$. Bei Nachprüfung, die nach den weiter unten angegebenen Gesichtspunkten konstante Zusammensetzung des Niederschlages gewährleistet, würde die Methode zweifellos ein schnelleres, bequemeres Arbeiten ermöglichen. Nach MITSCHERLICH soll damit 1 mg K_2O auf ± 1 % genau bestimmt werden können.

Die Lösung von der feuchten Veraschung oder das mit Salzsäure aufgenommene und, wegen der kohligen Bestandteile, quantitativ abfiltrierte und

[1] Man kann auch (nach freundlicher Angabe von Herrn Kollegen UNGERER) 96proz. mit Kaliumperchlorat gesättigten Alkohol verwenden.

ausgewaschene Filtrat der Asche wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, dann einige Tropfen kaliumfreie Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion hinzugesetzt, mit wenig Wasser aufgenommen, wieder eingedampft, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, nochmals etwas Wasser hinzugefügt und wieder eingedampft, bis alle freie Säure verschwunden ist. Dann nimmt man mit etwa 5 cm^3 heißem Wasser auf, setzt 5 cm^3 10proz. Natriumnitritlösung ($NaNO_2$), 3 cm^3 10proz. Kobaltchloridlösung ($CoCl_2$) und 5 cm^3 kaliumfreie konzentrierte Kochsalzlösung hinzu. Dieser Kochsalzzusatz soll nach CHRISTENSEN-FEILBERG (18) den Niederschlag möglichst krystallin ausfallen lassen. Nach JANDER-FABER (64) aber dürfte dadurch weiter eine gleichmäßige Zusammensetzung des Niederschlages gewährleistet werden, in dem sonst der Kalium- und Natriumgehalt wechselt, weshalb die Methode lange als wenig brauchbar galt (s. STRECKER-JUNGCK 136). Nach JANDER-FABERS vorläufiger Annahme soll der Niederschlag, der in Gegenwart konzentrierter Kochsalzlösung erzielt wird, ein Maximum an Natrium besitzen und die Zusammensetzung haben $K_3Na_3[Co(NO_2)_6]_2$ aqu.

Nach dem Zusatz der Kochsalzlösung wird eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit 3 cm^3 10proz. Essigsäure versetzt (über Tartratfällung s. WIKUL 151) und mit einem breitgedrückten Glasstab zerrieben, wobei das überschüssige Natriumkobaltnitrit in Lösung geht. Dann wird durch einen Porzellanfiltertiegel, dessen Boden mit einer Scheibe gehärteten Filtrierpapiers (dieses stört bei der nachfolgenden Permanganattitration nicht) bedeckt ist, filtriert und mit geringen Mengen einer 2proz. Natriumsulfatlösung (etwa sechsmal je 3 cm^3) ausgewaschen. Der Tiegel wird hierauf in ein Becherglas gelegt und auf dem Wasserbad mit 100 cm^3 Wasser und einer bekannten Menge n/50 Kaliumpermanganatlösung behandelt, bis der Niederschlag gelöst ist. Es muß natürlich etwas mehr Permanganat zugesetzt werden, als zur Oxydation des Nitrits notwendig ist. Sobald sich Braunstein abscheidet, gibt man tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu. Hierauf wird ein Überschuß von n/50 Oxalsäurelösung in bekannter Menge hinzugesetzt und die unverbrauchte Oxalsäure mit n/50 Permanganatlösung zurücktitriert (über die Methode vgl. S. 15). Aus dem bekannten Titer der zugesetzten Permanganat- und Oxalsäuremengen ergibt sich die Anzahl der zur Oxydation des Nitrits verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung. Der Umrechnungsfaktor auf K_2O wird von MITSCHERLICH auf 0,000161 je 1 cm^3 verbrauchter n/50 Permanganatlösung angegeben, während CHRISTENSEN eine bessere Übereinstimmung für 0,000154 findet, und WIKUL den Faktor 0,000157 angibt.

Die gleiche Kaliumnatriumkobaltnitritmethode ist von JANDER in der obenerwähnten Arbeit zu einer gasvolumetrischen Schnellmethode ausgebaut worden auf Grund folgender Reaktion:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_2 = 2H_2O + 2NO + Fe_2(SO_4)_3.$$

Das Stickoxyd, das sich in der Kälte in überschüssigem Ferrosalz mit brauner Farbe löst, wird dann in der Hitze ausgetrieben und gasvolumetrisch abgelesen. Bezüglich Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen.

Die Kaliumkobaltnitritmethode ist sehr aussichtsreich, wenn auch noch keine unbedingte Sicherheit über die Konstanz des Niederschlages herrscht. Man arbeite jedenfalls unter immer völlig gleichen Verhältnissen und kontrolliere seine Methode mit bekannten Kaliummengen (reinem KCl).

Die Methode ist von LEBERMANN (81) colorimetrisch ausgebildet worden und gestattet so noch die Bestimmung von 0,005 mg K. In dieser Form hat sie auch den Vorzug der Unabhängigkeit von der konstanten Zusammensetzung

des Niederschlages, da ja mit bekannten Mengen K verglichen wird. Sie beruht darauf, daß der Kaliumkobaltnitritniederschlag in starke Salzsäure mit intensiv grüner bis grünblauer Farbe in Lösung geht unter Entstehung von Kobaltchlorür ($CoCl_2$). Der Analysengang ist folgender: Kobaltnitritreagens nach KRAMER-TISDALL (77): Lösung 1 : 25 g Kobaltnitratkrystalle [$Co(NO_3)_2$, Nitrat, nicht Nitrit!] werden in 50 cm³ destilliertem Wasser gelöst und mit 12,5 cm³ Eisessig versetzt. Lösung 2 : 120 g Natriumnitrit ($NaNO_2$, in Stangen) werden in 180 cm³ destilliertem Wasser, evtl. unter gelindem Erwärmen, gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 210 cm³ von Lösung 2 zur ganzen Lösung 1. Mittels der Wasserstrahlpumpe wird 2—3 Stunden Luft durchgeleitet zur Entfernung der sich entwickelnden Stickoxyddämpfe. Die Lösung ist im Eisschrank etwa 1 Monat haltbar. Vor Gebrauch ist zu filtrieren. Vergleichsfarbenskala: Von einer Stammlösung reinen Kaliumchlorids, die in 1 cm³ 1,0 mg Kalium enthält (1,9069 KCl auf 1 l Wasser), stellt man von 0,1 bis herunter zu 0,005 mg Kalium in Abstufungen von je 0,005 mg oder bei etwas höherem Gehalt von 1,0 bis zu 0,1 mg Kalium in 1 cm³ Verdünnungen her. Je 1 cm³ dieser Verdünnungen wird in einem ziemlich langen und engen Zentrifugenglas tropfenweise mit dem Nitritreagens versetzt so, daß etwa auf 0,1 mg Kalium 1 cm³ kommt. Nach mehrmaligem Umschütteln läßt man $^1/_2$ Stunde stehen, gibt bei Mengen unter 0,25 mg K noch 1—2 cm³ Wasser hinzu und zentrifugiert mindestens $^1/_2$ Stunde bei 500 Touren. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag wird vorsichtig abgesaugt. Dann läßt man an der Glaswand 3—10 cm³ Wasser hineinlaufen, zentrifugiert 5—10 Minuten, saugt das Wasser ab und wiederholt das Auswaschen, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig farblos ist.

Der Rest der Flüssigkeit, der nicht abgesaugt werden kann, wird dadurch entfernt, daß man die Zentrifugiergläser im Trockenschrank bei 100° (am besten, indem man sie in ein kleines Sandbad stellt) bis zum völligen Eintrocknen (aber nicht länger!) stehen läßt. Der trockene abgekühlte Niederschlag wird in nicht ganz 5 cm³ 27proz. Salzsäure gelöst unter Erwärmen. Dann füllt man diese Lösung in kleine (unten flache) mit Marken im Abstand von je 1 cm versehene Colorimeterröhrchen (9 mm Durchmesser; bei Firma Höpfner, Nürnberg, zu beziehen) und spült mit wenig Salzsäure nach, so daß das Flüssigkeitsvolumen 5 cm³ beträgt. In diese Skala wird dann die zu prüfende und auf gleiche Weise behandelte Substanz (1 cm³ Lösung) eingeordnet. Selbstverständlich kann die Bestimmung auch im Colorimeter erfolgen.

Über weitere neuere colorimetrische Methoden zu dieser Fällung, wobei der Nitritanteil des Niederschlages ermittelt wird, vergleiche man die Literatur (25, 60, 139, 158).

Die *colorimetrische* Anwendung der *Platinmethode* geschieht nach GEDROIZ-NĚMEC (47, 96) folgendermaßen: Abscheidung und Auswaschen des Niederschlages von Kaliumplatinchlorid wird wie oben S. 4 angegeben vorgenommen. Der Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst, in einen 100er Meßkolben und zunächst auf 80 cm³ gebracht. Hierzu fügt man 3 cm³ einer Zinnchlorürlösung (75 g Zinnchlorür in 400 cm³ konzentrierter Salzsäure) und mischt durch. Die Lösung färbt sich nun durch Reduktion braun. Nach 20 Minuten wird auf 100 cm³ aufgefüllt und nach weiteren 15 Minuten mit der Standardlösung verglichen. Als solche kann eine Platinchloridlösung verwendet werden, die 2,496 mg Pt = 1 mg K in 50 cm³ enthält. 50 cm³ dieser Lösung werden ebenso behandelt wie oben angegeben ist. Die Standardlösung ist in brauner Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufzubewahren und hält sich, vor Staub und reduzierenden Stoffen geschützt, mehrere Wochen. Die Empfindlichkeit dieser Methode bewegt sich in ähnlichen Grenzen wie die der erstgenannten colorimetrischen Methode.

Histochemischer Nachweis.

(**1. Reaktion mit Platinchlorid.** Mit einer 10proz. Lösung von Platinchlorid geben Kaliumverbindungen sofort oder nach etwas Eindunsten lebhaft gelbgefärbten, krystallinischen Niederschlag. Es sind gelbe, stark lichtbrechende Krystalle von tesseralem Kaliumchloroplatinat (K_2PtCl_6), meist Oktaeder, Hexaeder oder kompliziertere Formen (s. Abb. 1). E.G. = 0,3 γ.

Abb. 1. Kristalle von Kalium- bzw. Ammoniumchloroplatinat. Vergr. 285.

Da das käufliche Platinchlorid häufig kalihaltig ist, ist unbedingt vor der Reaktion ein Tropfen des Reagens durch Eintrocknenlassen auf Kalium zu prüfen.

Im Schnitt verfährt man am besten so, daß man das Präparat etwas antrocknen läßt und mit einem Tropfen 10proz. alkoholischen Platinchlorid überdeckt.

Die alkoholische Lösung dringt sofort ins Gewebe ein, die Krystalle entstehen an Ort und Stelle, wenn auch kleiner, und sind in Alkohol absolut unlöslich.

2. Kalium neben Ammonium. Dieselbe Reaktion wie Kalium gibt allerdings auch Ammonium. Eine positive Reaktion sagt also noch nicht, ob K oder Ammon oder beides vorliegt. Vom Ammonnachweis wird später zu sprechen sein. Man kann aber die Prüfung auf K trotzdem eindeutig gestalten, wenn man so verfährt. Man macht mit einem Schnitt die Reaktion. Einen gleichen Schnitt verascht man (dabei verflüchtigt sich das Ammon) und prüft die mit 1proz. Salzsäure versetzte Asche wieder.

Die Probe zeigt nur K, und ein Vergleich des intakten und veraschten Präparates die K- bzw. aus der Differenz die Ammonmenge.

2. Ein sehr guter Nachweis auf Kalium ist der als Kalium-Kupfer-Bleinitrit. E.G. = 0,15 γ (Abb. 2).

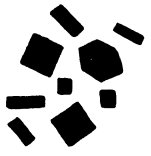


Abb. 2. Kristalle von Kalium-Kupfer-Blei-Nitrit. Vergr. 285.

Als Reagens dient eine Lösung von 200 g Natriumnitrit, 9,1 g Kupferacetat, 16,2 g Bleiacetat und 2 cm³ Essigsäure in 150 cm³ Wasser, die in gutschließenden kleinen Flaschen aufbewahrt werden muß. Auch dann hält sie sich nur ca. 2 Wochen. Auf Zusatz der grünen Flüssigkeit erscheinen am Rande des Tropfens und dann auch im Schnitt schwarze Würfel, die sich speziell auch im grünen Gewebe sehr scharf abheben. Ganz dünne Krystalle erscheinen gelbbraun bis dunkelrot. Ammonium stört nicht, evtl. aber organische Basen.

Bei diesbezüglichen Ernährungsversuchen wird immer unter allen Elementen Kalium am stärksten aufgenommen.

Vorkommen. Das Kalium ist in jeder Pflanze vorhanden und nachweisbar.

Besonders reich an Kali sind alle jungen, alle lebenstätigen Gewebe und die Reserveorgane. Deshalb ist es besonders gehäuft in den Vegetationspunkten, dem lebenstätigen Parenchym (Blätter, lebendes Holz und Rinde), in Knollen (Kartoffel) und Rhizomen (Rübe) und im Samen. Die Samen enthalten meist über 20 % Kali in der Asche, manche Hölzer noch mehr (Tanne bis 40 %). Manche Pflanzen sind überhaupt besonders reich an Kali (z. B. Kartoffel, Zuckerrübe, Tabak, Hopfen, Wermut).)

b) Natrium.

Qualitativ kann Natrium an der gelben Flammenfärbung erkannt werden. Ferner können die beiden unten angegebenen quantitativen Methoden der Fällung als Natrium-Magnesium-Uranylacetat oder als Natrium-Zink-Uranylacetat hierzu herangezogen werden. Man mischt 2 cm³ der wäßrigen, phosphatfreien Lösung der Chloride mit 2 cm³ Reagens und 2 cm³ 96proz. Alkohol und sieht zu, ob in $^1/_4$ Stunde ein hellgelber Niederschlag entsteht. Man kann so noch bis wenigstens 25 mg Na im Liter nachweisen.

Bis zum Ausbau der eben genannten Methoden erfolgte die *quantitative* Natriumbestimmung indirekt. Man verfährt dabei zunächst wie oben beim Kalium angegeben. Nach dem Abrauchen der Ammoniaksalze nimmt man, um die allerletzten Spuren Calcium und Barium niederzuschlagen, mit 5 cm^3 Wasser auf, versetzt mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung und Ammoniak, läßt über Nacht stehen, filtriert in eine Platinschale und wäscht das Filter quantitativ mit heißem Wasser aus. Hierauf dampft man ein und verjagt wieder durch gelindes Erhitzen bis höchstens zur schwachen Rotglut die Ammoniaksalze, fügt wieder einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, trocknet im Trockenschrank $^1/_2$ Stunde bei 150°, glüht dann vorsichtig bei höchstens bis zu ganz schwacher Rotglut, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Trocknen im Trockenschrank vor dem Glühen ist unbedingt notwendig, da namentlich die Kochsalzkrystalle nichtmolekular gebundenes Wasser mechanisch einschließen und bei dem Glühen krepieren (Knistern von Kochsalz!), wodurch Verluste entstehen können. Die Gewichtsdifferenz der gewogenen zur leeren Schale ergibt die Menge KCl + NaCl. Man führt nun die Kaliumbestimmung aus, rechnet auf KCl um und zieht diese Menge von der Summe KCl + NaCl ab, womit man NaCl erhält. Der Umrechnungsfaktor von $KClO_4$ auf KCl ist 0,5381, derjenige von K_2PtCl_6 auf KCl 0,3057, der Umrechnungsfaktor von NaCl auf Na_2O beträgt 0,5299, auf Na 0,3934.

Daß eine solche Differenzmethode namentlich dann, wenn die Menge des Natriums im Vergleich zu derjenigen des Kaliums sehr gering ist, sehr unsicher werden muß, liegt auf der Hand.

Das gilt in gleicher Weise auch für weitere indirekte Methoden [vgl. z. B. A. MEYER (90)], die zum Teil nur ganz kurz angedeutet seien: Man bestimmt in den Gesamtchloriden NaCl + KCl das Chlor nach einer der S. 36 ff. angegebenen Methoden. Aus der Chlormenge und der Menge NaCl + KCl läßt sich dann der Na- und K-Anteil berechnen, und zwar auf folgende Weise. Wir kennen die Menge der Chloride (A):

$$NaCl + KCl = A,$$

ferner die Menge des Chlors (B):

$$Cl(Na) + Cl(K) = B,$$

woraus sich ergibt:

$$Na + K = A - B. \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Nun ist in den Chloriden das Chlorverhältnis zum Natrium bzw. Kalium 1,5418 Na bzw. 0,9069 K, woraus sich ergibt, daß sich die gefundene Chloridmenge B folgendermaßen verteilen muß:

$$B = 1{,}5418\,Na + 0{,}9069\,K. \qquad \text{(Gl. 2)}$$

Nach Gleichung 1 ist nun:

$$Na = A - B - K.$$

Diesen Wert für Na setzen wir in die Gleichung 2 ein und erhalten somit:

$$B = 1{,}5418(A - B - K) + 0{,}9069\,K \quad \text{oder}$$
$$B = 1{,}5418\,A - 1{,}5418\,B - 1{,}5418\,K + 0{,}9069\,K \quad \text{oder}$$
$$0{,}6349\,K = 1{,}5418\,A + 2{,}5418\,B,$$

also:

$$K = 2{,}4284\,A - 4{,}0034\,B,$$

nach welcher Formel wir also aus der Summe der Kalium-Natrium-Chloride und dem gefundenen Chlor das Kalium berechnen können. Das so berechnete Kalium ergibt mit dem Faktor 1,9069 multipliziert die entsprechende Menge KCl. Die weitere Berechnung gestaltet sich dann, wie oben bei Bestimmung der Gesamtchloride angegeben ist.

Oder man führt die Chloride durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate über und kann dann aus dem Verhältnis $Na_2SO_4 + K_2SO_4$ zu NaCl + KCl in analoger Weise den Na- und K-Anteil berechnen, worauf hier nicht eingegangen sei.

Sehr wesentlich ist nun, daß in neuerer Zeit Methoden zur *direkten* Fällung des Natriums und gewichtsanalytischer Bestimmung ausgearbeitet wurden, die aber auch noch einer eingehenden Überprüfung bedürfen. Es handelt sich um

direkte Fällung als *Magnesium-* bzw. *Zink-Natrium-Uranylacetat*. Diese Salze sind im Fällungsreagens und hochprozentigem Alkohol sehr schwer löslich.

Im Falle der Fällung als *Magnesium-Natrium-Uranylacetat*:

$$3\,UO_2(CH_3 \cdot CO_2)_2 \cdot Mg(CH_3 \cdot CO_2)_2 \cdot Na(CH_3 \cdot CO_2) \cdot 9\,H_2O$$

verfährt man nach WEILAND (148) folgendermaßen. Da Phosphorsäure und Eisen stören, behandelt man die Asche wie oben bei der Kalium- bzw. Natriumbestimmung angegeben, nimmt die Chloride mit möglichst wenig Wasser auf und versetzt mit etwa der 15fachen Menge des Reagenzes. Durch Reiben mit einem Glasstab an der Glaswandung befördert man das Ausfallen des hellgelben Niederschlages. Ein Mitausfallen von Kalium (s. unten) verrät sich dadurch, daß der Niederschlag mehr orange bis rotgelb wird.

Nach 2—3 Stunden kann durch Filtertiegel abgesaugt werden. Es wird zweimal mit je 5 cm^3 Reagens, dann 4—5mal mit je 6—8 cm^3 96proz. Alkohol ausgewaschen, 1—2 Stunden bei 110—125° getrocknet, nach dem Erkalten gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Na_2O ist 0,0224, auf Na 0,0166. Ein Übermaß an Kalium stört; es fällt dann ein Teil der Kaliumverbindung mit aus, was sich durch eine mehr rötlichgelbe Farbe des Niederschlages kenntlich macht. Man kann von der Hauptmenge des Kaliums durch starken Alkohol trennen, indem man die Chloride unter gutem Zerdrücken mit einem Pistill mit etwa 20 cm^3 80proz. Alkohol auskocht, absitzen läßt und noch zweimal mit je 5 cm^3 Alkohol nachspült. Natrium geht hierbei in Lösung; bei viel Natrium muß unter Umständen mehr Alkohol angewendet werden; die alkoholische Lösung wird eingedampft und dann die Natriumfällung vorgenommen wie oben angegeben ist.

Das zur Fällung benutzte Reagens ist wie folgt herzustellen:

I

Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$	100 g
Eisessig	60 g
Destilliertes Wasser	1000 g

II

Magnesiumacetat $Mg(C_2H_3O_2)$ wasserfrei	333 g
Eisessig	60 g
Destilliertes Wasser	1000 g

Beide Lösungen mischt man zu gleichen Teilen und filtriert von Zeit zu Zeit. Als Aufbewahrungsgefäß verwende man Jenenser Glas, kein schlechtes, Natrium abgebendes Glas.

KOLTHOFF (76) verwendet eine ähnliche Fällung als Zink-Natrium-Uranylacetat, welche Verbindung der Magnesiumverbindung analog ist. Die Reaktion,

$$3\,UO_2\,(CH_3 \cdot CO_2)_2 \cdot Zn\,(CH_3 \cdot CO_2)_2 \cdot Na(CH_3 \cdot CO_2) \cdot 9\,H_2O$$

die zum qualitativen Nachweis angegeben ist (s. oben), soll noch empfindlicher sein als die ersterwähnte. Das quantitative Verfahren würde im übrigen das gleiche sein. Auch hier muß Phosphorsäure abgeschieden werden, und es stört ein Zuviel an Kalium. Das zugesetzte Reagens soll zur Lösung im Verhältnis 10 : 1 stehen. Die Empfindlichkeit der Fällung ist am größten in 50proz. Alkohol. Das Reagens ist folgendermaßen zusammengesetzt:

I		II	
Uranylacetat	10 g	Zinkacetat	30 g
Essigsäure (30proz.)	6 g	Essigsäure	3 g
Destilliertes Wasser	bis 50 g	Destilliertes Wasser	bis 50 g

Die warmen Lösungen werden zu gleichen Teilen gemischt, 24 Stunden stehen gelassen, abfiltriert.

Beide Methoden sind sicherlich sehr wertvoll für die quantitative Natriumbestimmung, müssen jedoch, wie schon erwähnt, zu diesem Zweck noch eingehender geprüft werden. NAU (94) hat dann diese Methode volumetrisch ausgebaut; sie beruht darauf, daß das ausgefällte Uranylsalz mit Zink und Schwefelsäure zur Uranoverbindung reduziert und diese mit Permanganat wieder oxydiert wird.

Man verfährt zunächst wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung und löst dann den getrockneten Niederschlag in Wasser von 50—60°. Dann fügt man 10 g reines granuliertes Zink und 5 cm^3 reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt etwa $^1/_2$ Stunde lang bei 50—60°. Unter Dekantieren gießt man von dem ungelösten Zink ab, wäscht mehrere Male mit destilliertem Wasser aus, fügt noch 2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzu und titriert mit n/20 Kaliumpermanganatlösung bis eben zu bleibender Rotfärbung. 1 cm^3 dieser verbrauchten n/20 Permanganatlösung entspricht 0,000195 g Natrium (Na) bzw. 0,000263 g Na_2O. Die Umsetzung verläuft folgendermaßen:

$$(UO_2)SO_4 + H_2SO_4 + 2H = U(SO_4)_2 + 2H_2O$$
$$U(SO_4)_2 + O + H_2O = (UO_2)SO_4 + H_2SO_4.$$

Zweifellos läßt sich die Methode auch für mikrotitrimetrische Bestimmungen verwenden, indem im Zentrifugenglas gefällt und ausgewaschen wird unter Verwendung entsprechend geringer Mengen. Da die Empfindlichkeit bis mindestens 25 mg Na im Liter heruntergeht, müßten also bei Verwendung von $^1/_2$ cm^3 Lösung noch 0,01 mg Na quantitativ erfaßt werden können.

Eine weitere Verfeinerung dieser Methode bedeutet die *colorimetrische* Natriumbestimmung, wie sie von BARRENSCHEEN-MESSINER (9) ausgearbeitet und von POULSSON (103) verbessert wurde. Sie beruht darauf, daß der Natrium-Zink-Uranylacetat-Niederschlag mit Ferrocyankalium zu Kalium-Uranyl-Ferrocyanid umgesetzt wird und die braunrote Färbung zum colorimetrischen Vergleich benutzt wird:

$$K_4(FeCN)_6 + UO_2(CH_3COO)_2 = UO_2K_2(FeCN)_6 + 2CH_3COOK.$$

Die Erstgenannten führen die Fällung in 50proz. Alkohol im Zentrifugenglas aus (1 cm^3 zu untersuchende Lösung, 3 cm^3 96proz. Alkohol, 2 cm^3 Fällungsreagens) und waschen durch dreimaliges Zentrifugieren mit 50proz. Alkohol. Nach dem Auswaschen wird in verdünnter (10proz.) Essigsäure gelöst, in ein 50er Meßkölbchen übergeführt, 0,5 cm^3 20proz. Ferrocyankaliumlösung hinzugefügt und colorimetriert. POULSSON hat mit der Methode keine sehr guten Erfahrungen gemacht, sondern filtriert durch ein Mikrofilter und wäscht viermal mit je 1 cm^3 99—100proz. Alkohol aus; bei geringerem Alkoholgehalt der Wachsflüssigkeit geht der Niederschlag teilweise in Lösung[1]. Doch dürfte auch das Auswaschen durch Zentrifugieren mit Alkohol von dieser Stärke anzuwenden sein, wenn Mikrofilter nicht zur Verfügung stehen.

Histochemischer Nachweis.

(Zum Nachweis verwendet man am besten Uranylacetat (4 g in 100 cm^3 Wasser + 4 Tropfen Essigsäure), das mit Natriumverbindungen die charakteristischen Krystalle von Natriumuranylacetat bildet. Das Reaktionsprodukt zeigt schön ausgebildete Tetraeder und dreistrahlige Krystallskelette (s. Abb. 3), deren größere lichtgelb erscheinen und dunkle Flecken zeigen. Wo viel Magnesium zugegen ist — und das ist relativ häufig — bilden sich die rhomboedrischen Krystalle des Tripelsalzes Natrium-Magnesium-Uranylacetat.

[1] Beim Fällen ist dies nicht der Fall, da die Lösung durch den Überschuß der Fällungsreagens verhindert wird.

Die Natriumuranylverbindungen haben den Nachteil, daß sie relativ leicht wasserlöslich sind, also nur aus konzentrierten Lösungen ausfallen. E.G. ca. 0,5 γ.

Man muß daher den Lösungstropfen oder Schnitt möglichst antrocknen und dann mit dem Reagens ohne Deckglas in der Gaskammer abdunsten lassen. Die Krystalle bilden sich immer außerhalb des Schnittes am Rande des Tropfens. Ist sehr wenig Natrium vorhanden, so daß neben dem beim Eindunsten krystallisierenden Uranylacetat nur wenig Reaktionsprodukt ausfällt, das schwer zu erkennen ist, so verascht man, nimmt die Asche in wenig Essigsäure auf und prüft. Man vergesse nie das Reagens durch Eindunstenlassen auf Na-Verunreinigungen zu prüfen (auch aus dem Aufbewahrungsgefäß wird mit der Zeit Na herausgelöst).

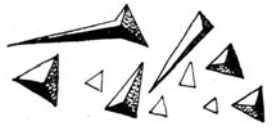


Abb. 3. Kristalle von Natriumuranylazetat. Vergr. 180.

Noch besser (E.G. = 0,1 γ), besonders bei geringen Na-Mengen, wirkt Uranylammoniumacetat, von dem eine Spur des Pulvers direkt an den Rand des eingeengten Tropfens gebracht wird. Es entstehen fast sofort die Tetraeder.

Versuchsobjekt: Blätter von Kohl oder Spinat oder Kartoffelknollen.

Vorkommen. Das Natrium ist im Pflanzenreich recht weit verbreitet. Am meisten enthalten immer die Pflanzen, die im natriumhaltigen Wasser oder Boden stehen, Meeres- (Algen) und Strandpflanzen (Salicornia, Salsola, Halophyten), aber auch die Pflanzen, welche von Strandpflanzen stammen oder mit ihnen verwandt sind (Rübe, Spinat, Kohl). Bei den Landpflanzen hängt, abgesehen von ihrer Verwandtschaft und erblichen Fähigkeit, Natrium aufzunehmen und zu speichern, der Natriumgehalt sehr von der Beschaffenheit des Bodens und seinem Natriumgehalt ab. Bezüglich der Verteilung im Organismus zeigen die Blätter und auch Samen (2%) den höchsten Gehalt.)

c) Calcium.

Qualitativ weist man Calcium am einfachsten als Calciumoxalat nach: in essigsaurer Lösung erhält man mit Ammoniumoxalat (beide Flüssigkeiten sind heiß zu verwenden) eine weiße Fällung. Die essigsaure Lösung ist vorher von ausfallendem Eisen- und Aluminiumphosphat (s. unten bei der quantitativen Analyse) abzufiltrieren. Der Calciumoxalatniederschlag kann noch weiter dadurch identifiziert werden, daß man ihn abzentrifugiert, auswäscht, in dem Zentrifugierröhrchen trocknet und konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt. Es entsteht Calciumsulfat, das in dieser konzentrierten Lösung unlöslich ist und an seinen charakteristischen Krystallnadeln leicht zu erkennen ist.

Zur *quantitativen* Bestimmung benutzt man ebenfalls die *Calciumoxalatfällung*. Man verascht etwa 5 g Substanz und scheidet die Kieselsäure ab, wie bei der Kaliumbestimmung oben S. 3 angegeben ist. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird mit Salzsäure aufgenommen, von der Kieselsäure abfiltriert und quantitativ ausgewaschen.

Liegt eine feuchte Veraschung nach NEUMANN vor, so raucht man, wie beim Kalium angegeben ist, die Schwefelsäure ab und verfährt weiter wie bei der trockenen Asche. Man kann hier aber auch (s. v. D. HEIDE und GUTMANN [57]) noch einfacher durch Alkohol das Calciumsulfat (neben Eisen, Phosphorsäure, Magnesium, Kieselsäure) abscheiden. Man gießt die aufgeschlossene klare Lösung nach Erkalten in die gleiche Menge Wasser, zersetzt durch Aufkochen die Nitrosylschwefelsäure, läßt abkühlen, versetzt unter Umrühren mit der vierfachen Menge 96proz. Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbad. Nach Abkühlen läßt man 4—5 Stunden in der Kälte stehen, filtriert durch einen GOOCH-Tiegel und wäscht zweimal mit 70proz. Alkohol nach. Dann löst man den Rückstand in wenig heißer konzentrierter Salzsäure und wäscht mehrere Male mit heißem Wasser nach. Das Filtrat behandelt man genau so wie das

Filtrat der trockenen Veraschung nach dem Abscheiden der Kieselsäure, die hier nicht mehr besonders entfernt zu werden braucht[1].

Im Filtrat werden dann Eisen, Aluminium und Phosphorsäure ausgefällt. Man macht mit Ammoniak alkalisch, dann wieder *schwach* essigsauer, fügt etwa 20 cm^3 20proz. Natrium- oder Ammoniumacetatlösung hinzu, verdünnt mit heißem Wasser stark und fügt einige Tropfen 10proz. Eisenchloridlösung hinzu, bis die Lösung rotbraun gefärbt ist. Die rotbraune Farbe des Eisenacetats zeigt an, daß die Fällung der Phosphorsäure vollständig war. Da in der Pflanzenasche stets die Phosphorsäure über Eisen und Aluminium überwiegt, so ist diese angegebene Methode notwendig; ohne den Eisenzusatz würden zwar das in der Pflanze vorhandene Eisen und Aluminium ausfallen, aber die Hauptmenge der Phosphorsäure zurückbleiben, die aber entfernt werden muß, damit kein Calciumphosphat in den Oxalatniederschlag übergeht[2].

Es wird nun zum Sieden erhitzt, wobei das überschüssige Eisen als basisches Eisenacetat ausfällt:

$$\underset{\text{Eisenacetat}}{Fe(C_2H_3O_2)_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Essigsäure}}{2C_2H_4O_2} + \underset{\text{bas. Eisenacetat}}{Fe(OH)_2C_2H_3O_2}.$$

Man filtriert heiß, da in der Kälte basisches Eisenacetat wieder in Lösung geht; man läßt am besten die zu filtrierende Flüssigkeit während des Filtrierens auf dem Wasserbade stehen, damit sie nicht erkaltet; es ist das notwendig, da das Filtrieren ziemlich langsam vor sich geht. Man wäscht gut mit heißem, natriumacetathaltigem Wasser aus, ohne daß das Filter trocken werden darf; muß man einige Zeit unterbrechen, so deckt man mit einem Uhrglas zu. Das Filtrat muß völlig klar sein; ist es trübe, so ist es nicht zu verwenden. Solche Trübungen können bei ungeeigneter Behandlung auftreten, z. B. bei zu viel Eisenchloridzusatz, zu stark essigsaurer Lösung usw. Der Rückstand wird nun wieder in verdünnter warmer Salzsäure, die man auf das Filter gibt, gelöst, da er noch gewisse Mengen Calcium eingeschlossen enthält[3], das in einem Becherglas aufgefangene Filtrat mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak alkalisch und mit Essigsäure wieder ganz schwach sauer gemacht, Ammoniumacetatlösung hinzugefügt, aufgekocht und filtriert wie oben. Dieses zweite Filtrat wird, nachdem es etwas eingeengt ist, mit dem ersten vereinigt.

In diesem vereinigten Filtrat, das aber (s. unten S. 22) unter Umständen noch von Mangan befreit werden muß, fällt man das Calcium als Calciumoxalat, indem man der siedenden Flüssigkeit siedende Ammoniumoxalatlösung zusetzt, wobei man sich vor Siedeverzug zu hüten hat. Im allgemeinen wird diese abgekürzte Methode der Fällung genügen. Doch enthält der Calciumoxalatniederschlag namentlich bei größeren Magnesiummengen stets etwas Magnesiumoxalat eingeschlossen. Man kann diesen Fehler beseitigen, indem man das geglühte Calciumoxalat (s. unten) wieder in Salzsäure löst, erhitzt, mit Ammoniak

[1] Wie neuere Versuche des Verfassers (112a) gezeigt haben, können bei kieselsäurereichem Material Ca und Mg (nicht K und P) intensiv von der Kieselsäure festgehalten werden (Silicatbildung bei der Veraschung?). Es ist dann notwendig, die Kieselsäure nach S. 54 abzurauchen, ebenso die überschüssige Schwefelsäure, wie oben angegeben ist. In einem Falle bei Schachtelhalm wurden bei gewöhnlicher Verbrennung nur 79,3 % des Calciums und 69,2 % des Magnesiums gefunden im Vergleich zum Aufschluß durch Abrauchen der Kieselsäure. Selbst bei *ganz vorsichtiger* Veraschung über dem Pilzbrenner wurden doch nur 94% des Calciums und 91% des Magnesiums gefunden.

[2] In diesem Niederschlag kann durch Lösen in warmer verdünnter Salpetersäure die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 47) bestimmt werden; natürlich muß in diesem Falle die Veraschung gemäß den unten angegebenen Gesichtspunkten erfolgen.

[3] Über die Beeinflussung der Calcium-Bestimmung durch den Fe-Al-Niederschlag vergleiche man Wileg (152).

schwach alkalisch macht, evtl. filtriert und das Calcium mit Ammoniumoxalat fällt. Bei nachfolgender Magnesiumbestimmung muß das Filtrat dieser zweiten Calciumfällung natürlich mit der ersten vereinigt werden.

Eine völlige Trennung des Calciums und Magnesiums in einer Fällung hat RICHARDS angegeben: Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung hinzugefügt. Hierauf gibt man eine heiße Lösung von 0,5 g Oxalsäure in 10 cm^3 10proz. Salzsäure (spez. Gew. 1,05) hinzu. Unter dauerndem Kochen und Umrühren wird mit 1proz. Ammoniak neutralisiert, aber so allmählich, daß die Neutralisation (Farbumschlag von Rot in Gelb) erst in $^1/_2$ Stunde beendet ist. Da das Methylorange beim Kochen unter Umständen zerstört wird, muß gegebenenfalls neuer Indicator zugesetzt werden. Dann gibt man 50 cm^3 heiße 5proz. Ammoniumoxalatlösung hinzu, entfernt die Flamme, läßt 4 Stunden stehen und filtriert. Der Sinn dieser Methode ist der, daß das entstehende Ammoniumchlorid die Bildung von nicht dissociiertem Ammoniumoxalat begünstigt, dessen Molekül mit dem Magnesiumoxalat ein leicht lösliches Komplexsalz bildet, das nicht vom Calciumsalz eingeschlossen wird[1].

Den Calciumoxalatniederschlag dekantiert man zuerst durch ein quantitatives, aschefreies Filter oder durch einen Filtertiegel dreimal mit ammoniumoxalathaltigem Wasser, bringt ihn aufs Filter und wäscht mit derselben Flüssigkeit aus[2].

Filter und Niederschlag werden im Platintiegel verbrannt, über der gewöhnlichen Flamme etwas geglüht und dann noch unter Bedeckung 5—10 Minuten vor dem Gebläse geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator als CaO gewogen. Der Umrechnungsfaktor von CaO auf Ca ist 0,7148. Durch nochmaliges Glühen kann die Gewichtskonstanz kontrolliert werden. Oder nach dem Verbrennen des Filters läßt man den Tiegel erkalten, setzt etwas konzentrierte Schwefelsäure zu, raucht die überschüssige Schwefelsäure ab, glüht bis zu schwacher Rotglut und wägt als $CaSO_4$. Umrechnungsfaktor von $CaSO_4$ auf CaO 0,4119, auf Ca 0,2944.

Der Niederschlag muß reinweiß sein. Eine bräunliche Färbung kann daher rühren, daß die Eisenausfällung bzw. die Filtration des Niederschlages nicht genügend war. Oder sie kann, namentlich wenn der Calciumoxalatniederschlag zwar weiß aussieht, aber nach dem Glühen braun wird, von *Mangan* herrühren, das am besten vor der Calciumbestimmung auszufällen ist, wie S. 22 angegeben ist. Bei größeren Mengen *muß* dies geschehen. Die Menge des Mangans ist aber nach dem Pflanzenmaterial sehr verschieden.

Noch einfacher ist es, wenn auch bisher weniger üblich, nach GOY (48) den Niederschlag direkt als Calciumoxalat zur Wägung zu bringen, der in einem Filtertiegel (nicht auf Papierfilter) bei 103—105° völlig seine Zusammensetzung $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ behält. Man filtriert also durch einen Filtertiegel, wäscht 3—4mal mit heißem Wasser aus und trocknet bei 103—105° bis zur Gewichtskonstanz (etwa 4 Stunden). Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Umrechnungsfaktor auf CaO: 0,3838, auf Ca: 0,2743. Man entferne natürlich auch vorher das Mangan. Eine weitere Vereinfachung ist nach DICK (23) dadurch möglich, daß der Calciumoxalatniederschlag im Filtertiegel nach dem Dekantieren mit ammonoxalathaltigem Wasser einige Male mit reinem Wasser, dann gründlich mit 96proz. Alkohol, schließlich gut mit wasserfreiem Äther nach-

[1] Eine neueste Untersuchung über die Calcium-Magnesium-Trennung mittels der Oxalat-Methode findet sich bei HERRMANN (59).

[2] Calciumoxalat ist in Wasser merklich löslich, fast unlöslich dagegen in ammonoxalathaltigem Wasser.

gewaschen wird; er wird dann einige Minuten im Vakuum getrocknet und kann dann gewogen werden[1]. Das Wiegen als Ca-Oxalat hat auch den Vorteil, daß mehr Niederschlag zur Wägung kommt, also Wägungsfehler verringert werden.

Eine weitere Vereinfachung der Calciumbestimmung ist die *volumetrische Bestimmung* des Oxalatniederschlages durch Kaliumpermanganatlösung. Man darf in diesem Falle natürlich den auf ein (möglichst kleines) Papierfilter gebrachten Niederschlag nicht mit ammonoxalathaltigem Wasser auswaschen wie bei den oben angegebenen Verfahren, sondern wäscht mit heißem Wasser aus, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hat. Das Auswaschen muß so lange geschehen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Oxalsäurereaktion mehr gibt (Entfärbung eines Tropfens Permanganatlösung in Gegenwart von Schwefelsäure beim Erhitzen). Dann wird das Filter auf ein ERLENMEYER-Kölbchen gesetzt, vorsichtig durchstoßen, daß keine Papierfasern in den Ablauf gelangen, der Niederschlag nach Möglichkeit heruntergespritzt und das Filter mehrere Male mit heißer verdünnter Schwefelsäure (Schwefelsäure/Wasser = 1/4) durchspült, schließlich noch mit heißem Wasser nachgewaschen. Bei größeren Mengen dauert es unter Umständen etwas länger, bis der Niederschlag in Lösung geht. Es handelt sich dann aber um das relativ schwer lösliche Calciumsulfat, das durch die Schwefelsäure aus dem Oxalat gebildet wird. Die Lösung wird dann erhitzt und mit n/10 Kaliumpermanganatlösung bis zu bleibender Rotfärbung titriert. Bei sehr kleinen Mengen verwendet man zweckmäßigerweise eine schwächere Permanganatlösung (n/100). Bei sehr kleinen Mengen kann man dann auch Fällung, Auswaschen und Titrieren mit möglichst kleinen Flüssigkeitsmengen im Zentrifugierglas vornehmen. Bei sehr geringen Ca-Mengen (0,2—1,5 mg CaO) kann dadurch ein Fehler entstehen, daß der Niederschlag von Ca-Oxalat in Wasser nicht absolut unlöslich ist. 100 cm^3 Wasser lösen bei 25° 0,68 mg Ca-Oxalat. Man bringt dann entweder eine Korrektur an (MESTREZAT [89]) oder noch besser, man wäscht den Niederschlag nach STANFORD-WHEATLEY (133) mit Wasser aus, das einen Bodensatz von Calciumoxalat enthält und vor dem Gebrauch abfiltriert wird, das also mit Ca-Oxalat gesättigt ist, so daß kein neues aus dem Niederschlag in Lösung gehen kann. Der Umrechnungsfaktor für n/10 Permanganatlösung auf CaO ist 2,804 mg, auf Ca 2,004 mg.

Nach HAHN-WEILER (53) ist es noch exakter, das Calcium durch Rücktitrieren im Überschuß zugesetzter Oxalsäure zu bestimmen. Man fällt also wie angegeben mit einer bekannten gegen Kaliumpermanganatlösung eingestellten Lösung von Ammoniumoxalat in geringem Überschuß in einem Meßkolben, füllt nach Erkalten bis zur Marke auf, schüttelt durch, filtriert ab und titriert in einem aliquoten Teil des klaren Filtrates die unverbrauchte Oxalsäure mit Permanganatlösung. Subtrahiert man diesen auf die ganze Flüssigkeitsmenge umgerechneten Permanganatverbrauch von dem Permanganattiter der zugesetzten Oxalsäuremenge, so erhält man den der Calciumoxalatmenge entsprechenden Permanganatverbrauch. Der Faktor ist natürlich wie oben.

Zur Methodik der Permanganattitration sei noch folgendes angeführt: Eine n/10 Permanganatlösung enthält 3,1606 g Permanganat im Liter. Die Umsetzung vollzieht sich folgendermaßen, wenn das Beispiel der Oxalsäurezersetzung genommen wird:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$
$$CaC_2O_4 + O + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + 2\,CO_2.$$

[1] Die Brauchbarkeit des Verfahrens ist von MOSER-v. ZOMBORG bestritten worden; doch dürfte das Versagen nach DICK [23 (1931)] auf ungenügendes Auswaschen mit Alkohol und Äther zurückzuführen sein.

Man sieht, daß ein Überschuß an freier Schwefelsäure notwendig ist. Ist zu wenig Schwefelsäure vorhanden oder die Lösung bei der Titration nicht heiß genug, so scheidet sich Braunstein MnO_2 ab. Bei Beginn der Titration entfärbt sich die Lösung sehr langsam, dann aber schnell. Für die Berechnung ergibt sich aus obiger Gleichung, daß $2KMnO_4$ 5 Sauerstoff- oder 10 Wasserstoffwerten entsprechen; somit enthält eine Normallösung von Kaliumpermanganat $\frac{158,3}{5}$ g Kaliumpermanganat = 31,606 g. Eine Normallösung von Calciumoxalat würde also 20,04 g Ca = 28,04 g CaO im Liter enthalten.

Bei äußerst geringen Calciummengen kann, von der Löslichkeit des Calciumoxalats abgesehen, noch der Umstand stören, daß man gezwungen ist, mit sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung (n/100) zu arbeiten, um einen gehörigen Ausschlag zu bekommen. Hierbei wird aber der Endpunkt der Titration schlecht erkennbar. Man kann ihn dadurch schärfer erfassen, daß man abgemessene Permanganatlösung im Überschuß hinzusetzt, hierauf einige Kryställchen Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod nach S. 43 zurücktitriert mit etwa n/100 Thiosulfatlösung. Man braucht dazu die Thiosulfatlösung nicht genau einzustellen; es genügt, ihren Titer gegenüber der verwendeten Permanganatlösung zu kennen. Dieser abzüglich der zurücktitrierten Menge ergibt umgerechnet die verbrauchte Menge Permanganat.

Die Schwierigkeit, den genauen Umschlagspunkt bei Titration mit sehr verdünnten Permanganatlösungen zu erkennen, hat JANSEN (65) veranlaßt, ein titrimetrisches Verfahren auszuarbeiten, das noch 0,1 mg Ca gut zu bestimmen gestattet. Man fällt als Calciumoxalat, das im Platintiegel zu CaO geglüht wird, und spült in ein Becherglas. Dann fügt man 15—30 cm^3 n/100 Salzsäure in abgemessener Menge hinzu, die auf 500 cm^3 15 Tropfen einer alkalisch gesättigten Lösung von Methylrot enthält, und titriert mit n/100 Natronlauge, welche die gleiche Menge Methylrot enthält, bis die Indicatorfarbe von Rot zu Gelb umschlägt. Der Unterschied der verbrauchten Natronlauge gegenüber dem Titer der beiden Lösungen gibt die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten Kubikzentimeter Säure. 1 cm^3 Säure dieser n/100 Normallösung entspricht 0,2 mg Ca bzw. 0,28 mg CaO.

Noch empfindlicher ist eine *nephelometrische Methode*, welche nach der Magnesiumbestimmung besprochen werden soll.

Histochemischer Nachweis.

(Der Nachweis aller in der Zelle gelösten und ungelösten Ca-Verbindungen wird am einfachsten mit Schwefelsäure durch Überführen in Gips geführt.

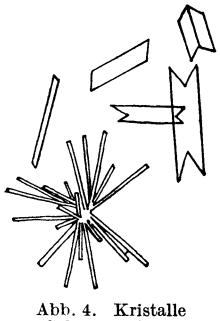


Abb. 4. Kristalle von Calciumsulfat (Gips). Vergr. 285.

Bedeckt man einen Tropfen kalkhaltiges Leitungswasser oder einen Gewebeschnitt mit einem Tropfen 2proz. Schwefelsäure und läßt ohne Deckglas eindunsten, so bilden sich bald (bei wenig Kalk) die charakteristischen Einzeltafeln oder Karlsbader Zwillinge, (bei viel Kalk) Nadelbüschel von Gips; noch in einem Tropfen Wiener Leitungswasser (Abb. 4).

Die Reaktion gelingt auch noch mit den kleinsten Mengen (0,04 γ) und läßt sich auch zum lokalen Nachweis (in der Mittellamelle der Zelle bilden sich direkt kleinste Gipsbüschel) gut verwenden. Bei der angegebenen Konzentration der Schwefelsäure lagern sich z. B. Oxalatdrüsen unterm Zusehen an Ort und Stelle in Gipsbüschel um, ein Teil des Reaktionsproduktes bildet sich allerdings immer infolge Herausdiffundieren des gelösten Ca außen am Präparat.

Bei sehr verdünnten Lösungen oder geringem Ca-Gehalt verwendet man 2proz. alkoholische Lösung, in der der Gips wegen seiner Schwerlöslichkeit sofort und quantitativ ausfällt.

2. Ebenso auf gelöste und ungelöste Kalkverbindungen reagiert eine Mischung von gleichen Teilen einer halbgesättigten Lösung von Kalilauge und einer gesättigten von Kalicarbonat (Pottasche).

Es entstehen unter Deckglas sechsseitige Plättchen und aus solchen zusammengesetzte Rosetten von einem Ca-K-Doppelsalz. Man läßt die Präparate (um das Ausfallen der Lauge zu vermeiden) nicht eintrocknen, beobachtet sofort oder stellt sie für einige Zeit in die feuchte Kammer oder umrandet das Deckglas sofort mit Paraffinöl (Abb. 5).

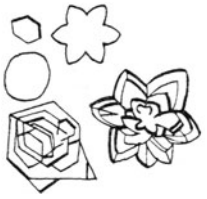


Abb. 5. Kalknachweis als Kali-Kalk-Doppelsalz (nach MOLISCH). Vergr. 285.

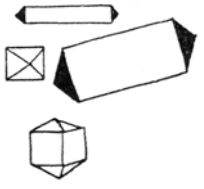


Abb. 6. Kristalle von Calciumoxalat. Vergr. 285.

Abb. 7. Kristalle von Calciumtartrat. Vergr. 180.

3. Ausschließlich gelöstes Ca kann man mit 5proz. Oxalsäure, der etwas Essigsäure zugesetzt ist, nachweisen. Es bildet sich ein feiner unlöslicher Niederschlag von kleinen Calciumoxalatkryställchen. E.G. = 0,06 γ (s. Abb. 6).

4. 10proz. wäßrige Lösung von Seignettesalz (mit etwas Essigsäure) gibt mit gelösten Ca-Verbindungen nach einigem Stehen ohne Deckglas große rhombische Prismen von Calciumtartrat. E.G. = 0,03 γ (s. Abb. 7).

Zur Diagnose der einzelnen Ca-Verbindungen sei noch die Löslichkeit bemerkt: Oxalat ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Salzsäure (3—5%) glatt löslich (in Schwefelsäure löslich unter Umwandlung in Gips), Carbonat löst sich schon in Essigsäure unter Aufbrausen (Entweichen der Kohlensäure), Sulfat in Wasser, in Essigsäure nicht (beim Glühen unverändert) und Phosphat schon in Wasser und Essigsäure langsam, in verdünnter Salz- und Schwefelsäure (Gips) schnell.

Abb. 8. Asche von der Rinde der Quillaja Saponaria. Pseudomorphosen von Kalkkarbonat nach Kalkoxalat mit Kohleteilchen. Vergr. 180.

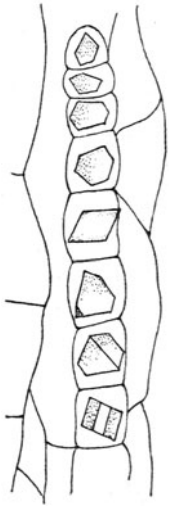


Abb. 9. Einzelkrystalle von Kalkoxalat in einer Krystallreihe aus einer Deckschuppe von Fagus silvatica. Vergr. 285.

Zur Übersicht über die Kalkabscheidungen in einem Gewebe legt man Schnitte in Chloralhydrat (5 T. Chloralhydrat in 2 T. Wasser). Das Gewebe wird dabei so durchsichtig, daß man einen wunderbaren Überblick über die Kalkablagerungen erhält. Da Form, Lagerung und Verteilung fast für jede Pflanze spezifisch sind, erhält das Verfahren diagnostischen Wert zur Beurteilung der Herkunft von Pflanzenteilen.

Dasselbe gilt von Aschenpräparaten. Da die festen Kalkverbindungen beim Glühen unverändert bleiben — Kalkoxalat wandelt sich in Kalkcarbonat, bei

längerem Glühen in Kalkoxyd um, ohne seine Form zu ändern — und da auch die Membranen fast durchweg mit Kalk oder Kieselsäure (s. S. 57) inkrustiert sind, bleibt beim Veraschen der Gewebezusammenhang erhalten und gibt ein veraschtes Gewebestück, in Anilin oder Kanadabalsam eingelegt, einen guten Überblick über Lagerung und Verteilung der Kalkabscheidung in der Pflanze (s. S. 112).

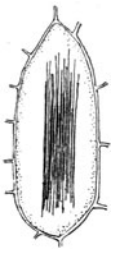


Abb. 10. Raphidenbündel in einer Zelle von Amaryllis. Vergr. 180.

Vorkommen. Nach dem Gesagten ist klar, daß das Calcium das Element ist, dem man immer in irgendeiner auffälligen Form und auch in den relativ größten Mengen in der Pflanze begegnet.

Es findet sich gelöst, soweit es aus dem Boden aufgenommen ist und in der Pflanze (als Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Oxalat, Malat, Tartrat usw.) tätig kreist, aber auch vielfach angehäuft, zu unlöslichen Verbindungen umgewandelt, als Calciumoxalat, -carbonat, -phosphat, -sulfat und -tartrat, daneben auch in organische Moleküle eingebaut (z. B. die Globoide im Aleuron der Samen als Ca-Mg-Inosit-Phosphorsäure aufbauend und als Ca-Verbindung der Pektinsubstanzen, die die Zelle zusammenkittenden Mittellamellen bildend).

Calciumoxalat. Mit Ausnahme der Diatomeen (Kieselpanzeralgen, s. S. 57), der Cyanophyceen (Blaualgen s. unten) und Equiseten (s. S. 113) ist diese Verbindung fast bei allen Pflanzen im festen Zustande zu finden, und zwar in einer Form und Verteilung durch die Pflanze, die fast für jede Art oder Gattung charakteristisch ist (s. S. 112).

Die Form ist sehr mannigfaltig. Es liegt entweder in Form von Einzelkrystallen des monoklinen (Quillajarinde, Abb. 8 und 9) oder tetragonalen Systems (Begonia) oder in Form von Raphiden (Bündeln von nadelförmigen, schmalen Blättchen, die parallel geordnet wie Pakete liegen, Abb. 10) bei Liliaceen und Orchideen oder von Drusen (Opuntia und andere Kakteen, Abb. 11) oder endlich als feiner Krystallsand ganze Zellen erfüllend (Tabak, Atropa Belladonna, Abb. 12) vor. Das Oxalat liegt meist im Zellinnern, selten in der Membran (Dammara, Thuya, Dracaena).

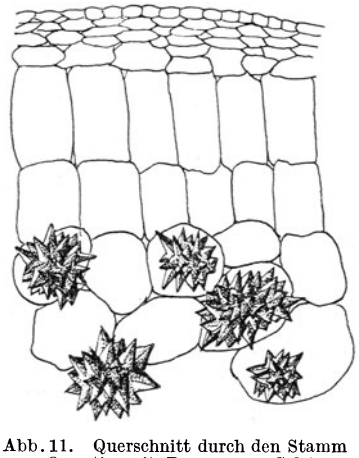


Abb. 11. Querschnitt durch den Stamm von Opuntia mit Drusen von Calciumoxalat. Vergr. 325.

Calciumcarbonat. Gelöst und in fester Form vorkommend. Als solches der Membran außen aufgelagert: bei Kalkalgen in solchen Mengen, daß sie gesteinsbildend wirken (Lithothamnienkalk), bei Blaualgen, bei Wasserpflanzen (Chara) und Wüstenpflanzen (Tamarix); in die Membran eingelagert; in den Haaren der Borragineen usw.,

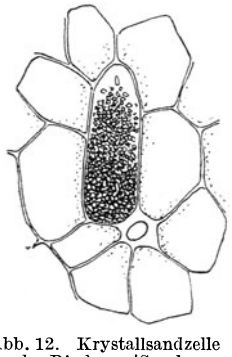


Abb. 12. Krystallsandzelle aus der Rinde von Sambucus niger. Vergr. 180.

Abb. 13. Aschenbild (nach Molisch). Aus dem Blatt von Strobilanthes isophylla (Cystolithen). Vergr. 60.

in den Cystolithen (in die Zelle ragenden Membranlamellen, die dicht mit Kalkcarbonat inkrustiert sind, Ficus, Urtica, Abb. 13), in der Fruchtschale von Celtis und Lithospermum) und *in den Zellen* (die Holzelemente vieler Hölzer — Celtis, Ulmus, Fagus usw. — wie ein Ausguß erfüllend).

Calciumsulfat. Als Gips selten. Bisher gefunden in den „Endbläschen" der Zieralgen (Desmidiaceen) als kleine tanzende Kryställchen und im Parenchym von Tamaricaceen.

Calciumphosphat. Häufig gelöst und beim Liegen der Objekte in Alkohol in Form von Sphärokrystallen (kugeligen Drusen, aus feinen radial angeordneten Nadeln zusammengesetzt), z. B. in den Knollen von Dahlien neben Inulin, in Agave und manchen Euphorbien.)

d) Magnesium.

Qualitativ weist man Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat nach vorheriger Ausfällung von Eisen, Aluminium, Calcium, Phosphorsäure in derselben Weise nach, wie man die quantitative Bestimmung ausführt. Doch sind in neuerer Zeit einige empfindliche *Farbreaktionen* aufgefunden worden. Es handelt sich um sog. Adsorptionsindicatoren an Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$. Es sei hier genannt Titangelb, das auch zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung verwendet werden kann (s. unten S. 20); bei Ausführung der Farbreaktion hat man im pflanzlichen Material lediglich für Entfernung des Aluminiums zu sorgen. Bezüglich weiterer Farbreaktionen sei auf die Literatur verwiesen (28, 35, 54, 130, 159). Eine weitere sehr empfindliche Reaktion hat PETRASCHENJ (107) angegeben, die erwähnt sei, weil es sich um ein viel gebrauchtes Reagens handelt: dunkelroter Niederschlag mit Jod-Jodkalium in Gegenwart von Hydroxylionen in geringen Mengen; stärkere Konzentration daran verhindert die Reaktion. Man stellt eine etwa n/10 Jodlösung her, in dem man das Jod in möglichst wenig Jodkalium auflöst (ist zuviel Jodkalium zugegen, wird die Reaktion schwächer). Zu dieser Lösung gibt man vorsichtig sehr verdünnte Natronlauge (etwa n/10 bis n/5), bis die Jod-Jodkaliumlösung nur mehr eben ganz schwach gefärbt ist. Zur wäßrigen Lösung seiner Substanz gibt man von dieser Lösung. Bei einer Magnesiumkonzentration von stärker als n/500 tritt sofort ein dunkelroter Niederschlag auf, bis zur Mg-Konzentration herunter zwischen n/1500 bis n/3000 tritt erst nach wenigen Minuten eine im letzten Fall nur mehr schwer erkennbarer Niederschlag bzw. eine Bräunlichfärbung auf. Man kann also in 10 cm^3 mindestens 0,1 mg Mg nachweisen. Ammoniumsalze stören, ebenso Mangan, Eisen, Aluminium, die zu entfernen sind, Calcium stört nicht. Man fällt also wie zur Calciumbestimmung Eisen, Aluminium, Phosphorsäure aus, dampft etwas von dem mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzten Filtrat ein und prüft auf Mg in der wäßrigen Lösung wie angegeben.

Die *quantitative* Bestimmung von Magnesium geschah bisher fast ausschließlich als *Ammoniummagnesiumphosphat*, NH_4MgPO_4. Die äußerst empfindliche Reaktion hat eine Fällungsempfindlichkeit von 6—10 γ, also 0,01 mg je 1 cm^3. Der Analysengang ist zunächst wie S. 12 für die Calciumbestimmung beschrieben[1]. Nach Ausfällung des Calciums versetzt man, nach dem Verfahren von B. SCHMITZ, mit 20 cm^3 einer 20proz. Natriumphosphatlösung und, falls nicht schon in chlorammoniumhaltiger Lösung gearbeitet wurde, noch mit 10 cm^3 einer gesättigten Chlorammoniumlösung, kocht auf und neutralisiert unter Umrühren durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Ammoniaklösung (Rotfärbung durch zugesetzte alkoholische Phenolphthaleinlösung). Dann wird ein großer Überschuß von Ammoniak zugesetzt, einige Stunden stehen lassen, durch Filtertiegel abfiltriert, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und weiter verfahren wie bei der Phosphorsäurebestimmung S. 49 angegeben ist. Der Umrechnungsfaktor auf MgO ist 0,3621, auf Mg 0,2184.

Nach FISCHER (44) soll nicht bei Kochtemperatur gearbeitet werden, sondern bei etwa 80°, da sich bei viel Magnesium übersättigte Lösungen von Magnesiumoxalat bilden können, die bei 70—90° beständig sind, bei Siedehitze aber ausfallen. Neue Arbeitsvorschriften geben auch HAHN usw. (52). Die Fällung ist nicht so völlig festgelegt, wie das für ganz exakte Untersuchungen notwendig wäre. Doch genügt die oben angegebene Arbeitsvorschrift für die vorliegenden Zwecke durchaus.

In einer neusten Untersuchung teilt MAYDEL (88) mit, daß bei wenig Chlorammonium die Mg-Werte zu niedrig ausfallen, ebenso bei viel Chlorammonium, wenn dieser letzte Fall auch weniger schadet. Eine ganz exakte Bestimmung soll nur möglich sein durch Eindampfen, Verjagen der Ammonsalze, Lösen in Salzsäure und Zugabe von 2—2,5 g Ammonchlorid auf 250 cm^3. Im übrigen ist dann wie angegeben zu verfahren.

Sind nur *sehr* kleine Magnesiummengen vorhanden, so bietet die Wägung naturgemäß Schwierigkeiten, wenn keine Mikroeinrichtungen zur Verfügung

[1] Auch hier ist die Anm. 1 S. 13 betreffs der Wirkung größerer Mengen von Kieselsäure zu beachten.

stehen. Man kann dann den Phosphorsäuregehalt des Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlages bestimmen und die Umrechnung auf Mg vornehmen (vgl. CRONHEIM [21]). Man nimmt die Fällung im Zentrifugenglas vor, indem man die Flüssigkeitsmengen der Reagenzien analog den obigen Angaben vermindert; die heiße Fällung nimmt man im Wasserbad vor. Damit der Niederschlag völlig ausfällt, läßt man am besten 24 Stunden stehen, zentrifugiert ab und wäscht durch mehrmaliges Zentrifugieren mit 2proz. Ammoniak aus. Zuletzt wäscht man mit einer Mischung aus 20 Teilen 25proz. Ammoniak und 80 Teilen 96proz. Alkohol aus und stellt dann das Zentrifugierglas in ein siedendes Wasserbad, bis die Flüssigkeit verdunstet ist. Den trockenen Niederschlag löst man und behandelt ihn wie bei der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure S. 52 angegeben ist. 0,1 mg P_2O_5 entspricht 0,0342 mg Mg bzw. 0,0575 mg MgO.

Kurz sei hier noch darauf hingewiesen, daß Magnesium mit Hilfe der o-Oxychinolinfällung gravimetrisch und titrimetrisch bestimmt werden kann, ein Verfahren, das voraussichtlich wertvoll werden wird (vgl. NEHRING [95]).

Eine *colorimetrische* Bestimmung des Magnesiums[1] mit *Titangelb* (Titangelb A von GRÜBLER) hat KOLTHOFF (74) ausgearbeitet [vgl. weiter BEČKA (11)]. Dieser Farbstoff ruft als „Adsorptionsindicator" eine dunkelrote Färbung von Magnesiumhydroxyd hervor, das in seiner Gegenwart gefällt wird. Gibt man zu 10 cm^3 Flüssigkeit 0,2 cm^3 0,1proz. wäßrige Indicatorlösung und 0,25 bis 0,5 cm^3 4/n Natronlauge, so nimmt magnesiumfreie Lösung eine gelbbraune Farbe an. Enthält die Lösung 5 mg Mg im Liter, so wird die Flüssigkeit schön rot gefärbt, mit 2 mg im Liter orangerosa, mit 1 mg im Liter orange. Die Empfindlichkeit geht beim Vergleich mit einem Blindversuch bis zu 0,2 mg im Liter; die Reaktion ist also ganz außerordentlich empfindlich. Bei über 10 mg im Liter flockt das gefärbte Magnesiumhydroxyd aus.

Geringe Mengen Aluminium stören, ebenso Zinn und Zink, mit welch beiden letzten man allerdings in Pflanzen nicht oder nicht in störenden Mengen zu rechnen hat. Sollte doch Zink vorhanden sein, so kann es vorher durch einen Überschuß von Natriumsulfid ausgefällt werden. Calciumsalze verstärken die Farbtiefe. Danach kann man also die colorimetrische Bestimmung in Pflanzenmaterial folgendermaßen ausführen:

Man entfernt, wie bei der Calciumbestimmung angegeben ist, Eisen, Aluminium und Phosphorsäure, filtriert und wäscht aus, macht die Lösung neutral, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und fügt zu 10 cm^3 Lösung die oben angegebenen Mengen Indicator und Lauge. Man stellt sich dann Vergleichslösungen her von 4—0,4 mg Mg im Liter, die gleichzeitig 100 mg Calcium im Liter (als Calciumacetat) enthalten. Dieser mit den gleichen Mengen Reagenzien behandelten Skala ordnet man die zu prüfende Lösung ein. Man muß also darauf achten, daß man in seiner Lösung nicht mehr als die angegebenen Mg-Mengen hat; unter Umständen muß man entsprechend verdünnen. Die Methode eignet sich natürlich nur für geringe Mg-Mengen; bei größeren Mengen verwendet man besser die oben beschriebene gewichtsanalytische Methode, um die Fehler der Verdünnungsumrechnung zu vermeiden.

Eine *nephelometrische* Methode gestattet ebenfalls den quantitativen Nachweis äußerst geringer Magnesiummengen mit der unten angegebenen Einschränkung. Diese Methode kann nach KRISS (78) leicht mit einer nephelometrischen *Calcium*bestimmung verbunden werden und sei daher hier zusammen mit dieser beschrieben. Die Calciumbestimmung, nach der Ausarbeitung von RONA-KLEINMANN (116) beruht darauf, daß durch Natriumsulforicinat eine Trübung

[1] Weitere Farbreaktionen auf Magnesium geben an BARNES (8) und RUIGH (117).

erzeugt wird, die mit dem Nephelometer gemessen wird. In Gegenwart von Chlorammonium entsteht dagegen durch Magnesium keine Trübung. Auf diese Weise kann also das Calcium bestimmt werden. Nun ergibt weiter Ferrocyanid in 50proz. alkoholischer Lösung nach FEIGL-PAVELKA (37) (und älteren Untersuchern) eine Fällung von Calcium und Magnesium von sehr großer Empfindlichkeit (für Calcium $1 : 10^6$, empfindlicher noch als die Oxalatfällung). Führt man also diese zweite Bestimmung ebenfalls nephelometrisch nach der ersten aus, so ergibt die Differenz die Menge des Magnesiums (vgl. dazu jedoch diese Seite unten).

Man benötigt folgende Lösungen: 1. Natrium sulforicinicum nach BERLIOZ-HERYNG (Merck). 10 cm^3 des geschmolzenen Salzes werden abgemessen und in einem Becherglas mit 112 cm^3 optisch reiner n Natronlauge gut vermischt, mit destilliertem Wasser auf 125 cm^3 aufgefüllt. Es wird in Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.

2. n Chlorammoniumlösung.

3. Eine Standardlösung, welche 3,5695 g $CaCO_3$ in 100 cm^3 n Salzsäure gelöst enthält und mit destilliertem Wasser auf 2 l aufgefüllt wird. 1 cm^3 dieser Lösung enthält 1 mg CaO.

Da in schwach alkalischer Lösung gearbeitet wird, so wird die Phosphorsäure (außerdem Eisen und Aluminium) ausgefällt wie zur Calciumbestimmung angegeben ist, nach dem Filtrieren neutralisiert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von dieser Lösung, die so verdünnt ist, daß sie 0,02—1,0 mg Ca entspricht, werden 10 cm^3 mit 10 cm^3 96proz. Alkohol versetzt, durch Schütteln vermischt, ein kleiner Überschuß von festem Ammoniumferrocyanid hinzugegeben und nach dessen Lösung im KLEINMANNschen Nephelometer verglichen mit der obigen Standardlösung, von der man eine entsprechende Verdünnung herstellt so, daß das Verhältnis nicht größer als 1 : 2 ist, was durch Ausprobieren gefunden werden muß. Ein anderer Teil der ursprünglichen Lösung wird mit Chlorammoniumlösung versetzt (so daß etwa 10 Mol Chlorammonium auf 1 Grammion Magnesium kommen, 0,4 cm^3 des Sulforicinatreagens hinzugegeben und auf 15 cm^3 Wasser aufgefüllt. Nephelometrisch mit der ebenso behandelten Standardlösung verglichen ergibt sich der Gehalt an Calcium. Dieser Gehalt von dem vorher ermittelten Gesamtgehalt abgezogen ergibt die dem Magnesium entsprechende Calciummenge. Die Umrechnung von CaO auf MgO erfolgt dann mit dem Faktor 0,7191.

Zu dieser noch nicht voll ausgebauten Methode sei noch bemerkt, daß sie als Differenzmethode natürlich um so unsicherer werden muß, je weniger Magnesium neben Calcium vorhanden ist. Man wird dann besser das Calcium allein bestimmen und das Magnesium etwa nach der oben angegebenen Titanmethode. Auch dürften noch Zweifel geäußert werden, ob wirklich das Magnesium bzw. die Summe Magnesium + Calcium einfach durch eine Calciumstandardlösung mit völliger Sicherheit bestimmt werden können. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß man beim Herstellen der Standardvergleichslösung am besten so viel Natriumacetat hinzufügt, wie dem Gehalt der zu untersuchenden Lösung entspricht, die ja dieses Salz von der Phosphorsäurefällung besitzt. Das dürfte jedenfalls eine bessere Vergleichbarkeit des Trübungsniederschlages gewährleisten, dessen Verteilungsgrad sicher durch Salze beeinflußt wird. Die Methode ist für pflanzliche Objekte noch nicht ausprobiert, sei aber wegen der großen Empfindlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung erwähnt.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß durch Extraktion des Pflanzenmaterials mit Aceton usw. das organisch im Chlorophyll und Protochlorophyll gebundene Magnesium nach Eindampfen und Verbrennen des Extraktes bestimmt werden kann (113, 112).

Histochemischer Nachweis.

(Der Nachweis wird mit höchster Empfindlichkeit (0,012 γ) durch Bildung von *Ammonmagnesiumphosphat* geführt.

Die Schnitte kommen in ein Tröpfchen 0,1proz. Natriumammonphosphatlösung ($NaHNH_4PO_4 + 12H_2O$) und werden unbedeckt in die feuchte Kammer,

in der ein Schälchen mit konzentriertem Ammoniak (zur Erzeugung einer Ammoniakatmosphäre) steht, gebracht. Oder man bringt das Präparat über den Hals einer Ammoniakflasche. In wenigen Minuten entstehen die charakteristischen Schneeflockenkrystalle, Kreuze und Einzelkrystalle in Dachform (Abb. 14).

Zum Nachweis auch des organisch gebundenen Mg in grünen Organen (Chlorophyll) und Samen (Globoide) kann man die Schnitte veraschen, die Asche mit 10proz. Salzsäure aufnehmen und den Lösungstropfen wie oben behandeln.

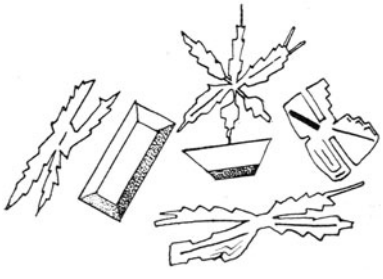


Abb. 14. Krystalle und Zerrformen von Magnesiumammoniumphosphat. Vergr. 285.

Viel eleganter gelang der Nachweis im intakten Gewebe (Klein, Bd. I, S. 324) so:

Der Objektträger wird mit dem Schnitt oder Tropfen unterm Abzug auf den gereinigten Hals einer Bromflasche verkehrt aufgelegt (1—2 Stunden), dann mit etwas verdünntem Ammoniak versetzt (zur Entfärbung des Schnittes durch Bindung des Broms als Ammoniumbromid). Durch diese Behandlung wurde das Magnesium fast quantitativ aus seinen organischen Bindungen abgespalten und gibt nun mit Natriumammonphosphat die prächtigen Fiedern von Ammonmagnesiumphosphat. Gelingt mit jedem chlorophyllhaltigen Schnitt.

Mit Hilfe dieser Methode läßt sich auch das anorganische neben dem organisch gebundenen Mg schön nachweisen.

Einige Schnitte werden der Probe unterworfen. *Anorganisches Mg.*

Parallelschnitte werden in siedendem Wasser getötet, so lange in wiederholt gewechseltem destillierten Wasser (24 Stunden) belassen, bis sie keine Mg-Reaktion mehr geben, dann der Brombehandlung unterworfen und wieder auf Mg geprüft. *Organisches Mg.*

Übungsobjekt: Milchsaft, grüne Blätter.

Vorkommen. Das Magnesium liegt in anorganischer, gelöster Form und organisch gebunden (maskiert) in den Globoiden (s. S. 18), sonst in Eiweißkörpern und speziell im Chlorophyllmolekül vor.

Besonders die jugendlichen Gewebe sind reich an Magnesium. Im Holz ist der Gehalt hoch (5—10 %, Birke und Eiche bis 25 % der Asche), die Rinde enthält weniger, manche Blätter wenig, andere viel (Kartoffel 28 %) anorganisches Magnesium, sehr viel enthält der Milchsaft von Ficus.)

e) Mangan.

Qualitativ kann Mangan durch zwei Reaktionen erkannt werden. Mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech geschmolzen wird die Anwesenheit von Mangan durch Grünfärbung der Schmelze angezeigt. Es können Bruchteile von Milligramm damit angezeigt werden. Die Grünfärbung ist der Entstehung von Mangansäure bzw. einem Alkalisalz derselben zuzuschreiben: K_2MnO_4. Sehr manganreiche Asche kann ohne weiteren Zusatz schon grün gefärbt sein. Die zweite Reaktion ist die Überführung durch Kochen mit Bleisuperoxyd und konzentrierter Salpetersäure in Übermangansäure bzw. Permanganat: $KMnO_4$, kenntlich durch Violettfärbung der Flüssigkeit, nachdem man etwas mit Wasser verdünnt und abfiltriert hat. Die Filtration hat durch Asbest zu geschehen, nicht durch Papierfilter, da sonst das Permanganat reduziert wird. Besser noch führt man jedoch die Reaktion nach der unten zur quantitativen Bestimmung angegebenen Methode mit Perjodat aus. Die Reaktion versagt jedoch in Gegenwart von viel Chlorionen, da dann die Übermangansäure zerstört wird. Man nimmt also die Asche, mit der man die Reaktion anstellt, mit konzentrierter Salpetersäure auf, verdampft bis zur Trockene, wiederholt diesen Vorgang und stellt dann erst die eigentliche Reaktion an.

Quantitativ kann Mangan auf gewichtsanalytischem Wege folgendermaßen bestimmt werden: Das essigsaure Filtrat von der Calciumbestimmung

nach S. 13, in dem das Calcium bestimmt werden soll, enthält das Mangan gelöst, das bei der Calciumbestimmung mit ausfallen würde. Man fällt es also vor der Calciumbestimmung. Die Lösung wird auf dem Wasserbad erhitzt, darauf tropfenweise Bromwasser hinzugefügt, wobei dunkelbraune bis schwarze höhere Manganoxyde ausfallen. Unter Umständen färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Permanganat rot; man setzt in diesem Falle unter Umrühren einige Tropfen Alkohol zu, wobei Reduktion eintritt zu braunem Mangandioxydhydrat, $MnO(OH)_2$. Dieser Niederschlag enthält noch Calcium und Natrium eingeschlossen; er wird daher gereinigt, indem man ihn nach Durchstoßen des Filters mit einem Glasstab in ein Becherglas spritzt und das Filter mit 25proz. heißer Salzsäure nachspült, so daß der Niederschlag in Lösung geht; das Filter wird mit Wasser nachgewaschen. Dieser Lösung setzt man etwas Natriumsulfit (Na_2SO_3) zu, um alles Mangan zu reduzieren; dann wird auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale eingedampft, bis die Salzsäure vertrieben ist, mit wenig Wasser in ein Becherglas übergespült, mit einigen Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit Ammoniak übersättigt. Es fällt braunschwarzes Mangandioxydhydrat aus: $MnO(OH)_2$, das durch ein quantitatives Filter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, im Porzellantiegel[1] verbrannt, über dem Gebläse geglüht und als Manganomanganioxyd Mn_3O_4 gewogen wird. Der Umrechnungsfaktor auf MnO ist 0,9301, auf Mn 0,7203.

Falls das Filtrat der Manganbestimmung weiter auf Calcium und Magnesium verarbeitet wird, sind natürlich die Filtrate der ersten Manganfällung und der Reinigung des Niederschlages zu vereinigen.

Nach Newcomb (99) wird Mangan von Kieselsäure hartnäckig adsorptiv festgehalten; es ist dann notwendig, die Kieselsäure nach der Veraschung mit Schwefelsäure und Flußsäure abzurauchen, wie S. 54 bei der Kieselsäurebestimmung angegeben ist.

Kleinere Manganmengen bestimmt man *colorimetrisch* nach Oxydation zu Permanganat. Auch hier raucht man vorher die Kieselsäure ab (s. oben Newcomb), um die Festlegung von Mangan zu verhindern. Hierbei werden auch evtl. vorhandene und störende (s. oben) Chloride entfernt. Zur Oxydation soll nach Willard u. Greathouse (153) Perjodat verwendet werden; das öfter benutzte Persulfat-Silbernitratverfahren soll nicht so zuverlässig sein, während nach Wester (149) bei Verwendung von Bleisuperoxyd (s. qualitative Probe) auch bei Filtrieren durch Asbest Verluste auftreten sollen. Man verfährt dann folgendermaßen: Nach Abrauchen der Flußsäure bringt man die Substanz mit Wasser in ein Meßkölbchen, fügt konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure hinzu so viel, daß nach dem Auffüllen auf 100 cm^3 je 10 cm^3 jeder dieser Säuren auf diese Flüssigkeitsmenge entfallen, fügt 0,2—0,4 g KJO_4 oder $NaJO_4$ hinzu, kocht 1 Minute und füllt nach dem Erkalten auf. Man vergleicht colorimetrisch mit ebenso behandelter Vergleichslösung. Der Mangangehalt der Lösung soll nicht höher sein als 1 mg Mn in 50 cm^3.

Nach Newcomb kann man das Abrauchen mit Flußsäure dadurch umgehen, daß man die Kieselsäure, nachdem man zur Entfernung der Chloride die Asche einmal mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht hat, durch Schmelzen mit Na_2CO_3 löst und die wäßrige Lösung in überschüssige verdünnte Salpetersäure hineingießt, wobei die Kieselsäure kolloidal gelöst bleibt und

[1] Alle Manganoxyde entwickeln mit Salzsäure Chlor; es darf daher hier kein Platin verwendet werden. Ein gleiches gilt bei der Veraschung, wenn viel Mangan vorhanden ist. Verascht man im Platintiegel, so spült man die Asche mit Wasser in ein Becherglas, dampft ein und scheidet dann erst die Kieselsäure mit HCl ab, führt diese Manipulation also nicht in der Platinschale aus.

nicht ausfällt. Man fügt dann 1 g Ammoniumpersulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, hinzu und einen Tropfen Silbernitratlösung (diese als Oxydationskatalysator), erhitzt 1 Minute, läßt erkalten und füllt auf ein bestimmtes Volumen auf; die Lösung bleibt klar und kann colorimetrisch verglichen werden. Doch dürfte das vorgenannte Verfahren vorzuziehen sein.

Histochemischer Nachweis.

(Mangan wird analog dem Magnesium als Ammoniummanganphosphat gefällt. Schnitte oder mit Salzsäure aufgenommene Asche wird mit einem Tröpfchen 0,5proz. Natriumammonphosphatlösung versetzt und in die Ammoniakkammer übertragen. Es bilden sich die entsprechenden Verbindungen von Mg, Mn und auch Fe.

Die Manganverbindungen unterscheiden sich von den anderen durch zwei Merkmale. Einmal bleiben seine Krystalle beim Abwaschen im Gegensatz zu den anderen am Deckglas (dieses muß durch Waschen mit Alkohol, Salzsäure und Wasser fettfrei sein) haften, und dann geben nur sie mit n/10 Kaliumpermanganatlösung tiefbraune Färbung, die sehr auffällig ist, wenn man den Permanganattropfen mit Wasser wegwäscht.

Um auch schwerer lösliche Mn-Verbindungen im Schnitt nachzuweisen, legt man diesen vor der Behandlung auf kürzere Zeit in 0,1proz. Salzsäure.

Vorkommen. Mangan findet man fast überall, bei manchen Pflanzen in riesigen Mengen, so bei Coniferen (Tannenholz 28%, -rinde 40% der Asche). Auch Wasserpflanzen und Eisenbakterien (in den Scheiden) speichern Mangan in großen Mengen.)

f) Eisen.

Qualitativ weist man in Pflanzenasche Eisen am besten nach durch die Reaktion von Ferri-Eisen mit Ferrocyankalium: intensive Blaufärbung, Berlinerblaureaktion oder, noch empfindlicher, durch die blutrote Färbung mit Rhodankalium, nach den angegebenen

$$3\,[Fe(CN)_6K_4] + 4\,FeCl_3 = 12\,KCl + [Fe(CN)_6]_3Fe_4$$
$$FeCl_3 + 3\,KCNS = 3\,KCl + Fe(CNS)_3$$

Formeln. Es entstehen das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure bzw. Ferrirhodanid. In beiden Fällen muß also das Eisen in der dreiwertigen Ferriform vorliegen. Man gibt zu der salzsauren Lösung infolgedessen zur Oxydation einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure. Starke Salpetersäurelösung darf nicht verwendet werden, da diese mit Kaliumrhodanid allein eine blutrote Färbung gibt. Zu beachten ist noch, daß namentlich die Rhodanreaktion äußerst empfindlich ist und auch den sehr geringen Eisengehalt auch ziemlich reiner Reagenzien anzeigt. Auch bei der qualitativen Probe ist daher eine Blindprobe unerläßlich, die mit der gleichen Menge von Reagenzien, aber ohne die zu prüfende Substanz angestellt wird. Eine im Vergleich zur Blindprobe intensivere Färbung zeigt qualitativ das Eisen an.

Quantitativ bestimmt man Eisen maßanalytisch und colorimetrisch in Pflanzensubstanz. Eine *gewichtsanalytische* Methode kommt wegen der geringen Mengen, um die es sich handelt, der Umständlichkeit und teilweisen Unsicherheit (es handelt sich um die Trennung von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure) für vorliegende Zwecke keine Bedeutung zu, so daß sie hier übergangen werden kann.

Maßanalytisch verfährt man folgendermaßen: Die mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommene Asche, in der nach S. 3 die Kieselsäure abgeschieden ist[1], wird quantitativ abfiltriert und ausgewaschen, dann mit Natriumcarbonatlösung vorsichtig versetzt so lange, bis eben eine schwache Trübung entsteht,

[1] Auch hier dürfte das Abrauchen der Kieselsäure notwendig sein, wie die Angabe von Heczko (S. 54) zeigt; es ist nicht ausgeschlossen, daß sich die Festlegung hier noch stärker auswirkt als beim Ca und Mg (S. 13).

die nicht wieder verschwindet. Man setzt dann nur eben so viel verdünnte Salzsäure zu, bis diese Trübung gerade wieder verschwindet, fügt dann etwa 5 g festes Natriumacetat hinzu, verdünnt mit Wasser und kocht $^1/_2$—1 Minute lang auf. Eisen und Aluminium fallen aus der ganz schwach essigsauren Lösung (Natriumacetat setzt sich mit der geringen Salzsäuremenge zu Kochsalz und Essigsäure um) als Phosphate aus, da ja in der Pflanzenasche stets erheblich mehr Phosphorsäure vorhanden ist, als der Bindung an Eisen und Aluminium entsprechen würde. Sonst würden diese Elemente als basische Acetate (S. 13) ausfallen. Calcium- und Magnesiumphosphate werden in Lösung gehalten; doch könnte Calciumphosphat bei zu langem Kochen infolge Austreibung der Essigsäure ausfallen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem, ammonacetathaltigem Wasser ausgewaschen. Da er noch etwas Mangan- oder Calciumphosphat enthalten kann, wird er in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und noch einmal in der beschriebenen Weise gefällt und abfiltriert. Verbindet man mit dieser Bestimmung die Bestimmung von Calcium und Magnesium, so sind beide Filtrate natürlich zu vereinigen bzw. beide zu dem Filtrat der Ausfällung der Phosphorsäure (S. 3) hinzuzufügen.

Diesen Niederschlag löst man in warmer verdünnter Schwefelsäure auf, indem man mit dieser das Filter durchspült, und wäscht mit heißem Wasser gut aus; das Filtrat fängt man in einem ERLENMEYER-Kolben auf. In dieser Lösung reduziert man nun das Eisen und titriert es dann mit *Kaliumpermanganatlösung* oder *jodometrisch*. Zur *Kaliumpermanganattitration* gibt man in die schwefelsaure Lösung einige Schnitzel von chemisch reinem Zink in *abgewogener Menge*, setzt ein Bunsenventil[1] auf und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Lösung des zugegebenen Zinks. Zur Vorsicht kann man prüfen, ob ein Tropfen der Lösung mit Rhodankalium und verdünnter Salzsäure (eisenfrei! vgl. unten S. 29) noch eine Rotfärbung ergibt. Tritt eine solche nicht mehr ein, so ist die Reduktion beendet. Die Lösung wird hierauf noch heiß mit n/50 Kaliumpermanganatlösung bis zu bleibender Rotfärbung titriert.

Es vollzieht sich dabei folgende Umsetzung:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Bei dem Übergang von der Ferro- zur Ferristufe nimmt ein Atom Eisen also eine halbe Sauerstoffwertigkeit = eine Wasserstoffwertigkeit auf. Es entspricht somit 1 cm³ Normallösung Kaliumpermanganat 0,0559 g oder 55,9 mg Eisen.

Bei dieser Permanganatbestimmung ist eine blinde Bestimmung unbedingt notwendig, hauptsächlich wegen des evtl. Eisengehaltes des Zinks, das natürlich nicht mit Messer usw. zerkleinert werden darf. Man führt die blinde Bestimmung mit der *gleichen genau abgewogenen* Menge von Zinkschnitzeln und der gleichen abgemessenen Menge von Schwefelsäure aus. Den bei der Titration gefundenen Permanganatverbrauch zieht man von demjenigen der eigentlichen Eisenbestimmung ab.

Die *jodometrische* Bestimmung des Eisens, die noch empfindlicher ist, weil der Umschlag genauer ist, und die den Übelstand des Eisengehaltes des Zinks vermeidet, beruht auf folgendem Prinzip:

$$2\,FeCl_3 + 2\,HJ = 2\,HCl + 2\,FeCl_2 + J_2.$$

[1] Ein Bunsenventil besteht aus einem einmal durchbohrten Gummistopfen, durch den ein kurzes Glasrohr führt, dem oben ein kurzer Gummischlauch aufsitzt, dessen oberes Ende durch einen Glasstab verschlossen ist. Das freie Gummirohrstück zwischen Glasrohr und Glasstab hat einen etwa 1 cm langen Längsschnitt. Beim Erwärmen können somit die Gase oder Dämpfe von innen nach außen treten, während der Schlitz gegen außen schließt, somit dem oxydierenden Luftsauerstoff keinen Zutritt gewährt.

Durch Jodwasserstoff wird also unter Abscheidung von elementarem Jod Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert; da die Reaktion aber umkehrbar ist, so muß stets ein großer Überschuß von Jodwasserstoff zugegen sein. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ\,.$$

Man nimmt die von der Kieselsäure und den kohligen Bestandteilen abfiltrierte Asche, besser noch den Rückstand nach Abrauchen der Kieselsäure und der überschüssigen Schwefelsäure, mit 5 cm³ verdünnter Salzsäure (Salzsäure/Wasser = 1 : 10) auf, filtriert und wäscht quantitativ aus in eine verschließbare Flasche, verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlensäure, gibt 5 g Jodkalium hinzu und verschließt die Flasche. Das Verschließen und Einleiten von CO_2 ist notwendig, damit keine Reoxydation eintritt. Man läßt 20 Minuten in der Kälte stehen, verdünnt auf etwa 200 cm³ und titriert das ausgeschiedene Jod wie bei der Jodbestimmung S. 43 angegeben ist. Sobald die Jodfärbung verschwunden ist, leitet man wieder Kohlensäure ein, verschließt die Flasche und beobachtet, ob nach einigen Minuten eine erneute Bläuung eintritt. Ist dies der Fall, so war zu wenig Jodkalium vorhanden. Die Bestimmung muß dann mit 1—2 g mehr Jodkaliumzusatz wiederholt werden. Eine zu hohe Säurekonzentration soll vermieden werden, man halte sich an die angegebenen Mengen. Ist bei Verwendung dieser Methode der Eisengehalt sehr gering, unter 2 mg, so verläuft die Reaktion sehr langsam. Zur Beschleunigung setzt man daher der zu untersuchenden Lösung eine kleine, genau bekannte Menge Eisen, etwa 2 mg, als Eisenchloridlösung zu, die dann bei der Berechnung wieder in Abzug gebracht werden muß. 1 cm³ Normalthiosulfatlösung entsprechen 0,0559 g oder 55,9 mg Fe bzw. 0,07992 g oder 79,92 mg Fe_2O_3, verdünntere entsprechend geringeren Mengen. Wie stark man eine Thiosulfatlösung wählt, hängt von der Eisenmenge ab. Im allgemeinen wird man es mit geringen Mengen zu tun haben und daher eine n/250 Lösung wählen (s. unten S. 27). Über die Herstellung einer Eisenlösung vergleiche man ebendort[1].

Für die *Säuregemischveraschung* hat Neumann (98) einen besonderen Analysengang zur Eisenbestimmung ausgearbeitet, wobei das Eisen ebenfalls jodometrisch bestimmt wird, das Wesentliche jedoch die vorherige Abscheidung des Eisens ist, die in der unten beschriebenen Weise mit Zinkphosphat erfolgt. Es darf dabei aber der Eisengehalt nicht größer sein als 6 mg. Es darf aber auch nicht mehr als die angegebene Menge von 20 cm³ Zinkreagens verwendet werden.

Die Veraschungslösung wird mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und 10 Minuten gekocht zur Zerstörung der Nitrosylschwefelsäure. Sind sehr geringe Eisenmengen vorhanden, so gibt man aus dem obenerwähnten Grunde noch etwa 2 mg Eisen als Eisenchloridlösung hinzu und läßt erkalten. Man versetzt dann mit 20 cm³ Zinkreagens und neutralisiert unter dauerndem Kühlen erst mit konzentriertem Ammoniak bis annähernd zum Neutralpunkt, dann weiter mit verdünntem Ammoniak und gibt schließlich noch einen kleinen Überschuß von Ammoniak hinzu, wobei sich der entstehende Niederschlag eben lösen soll. Dieser Indicator wird jedoch in Pflanzensubstanz im allgemeinen versagen wegen eines bleibenden Niederschlages von Calciumphosphat. Man muß daher den Ammoniakzusatz durch Lackmuspapier bis zur schwach alkalischen Reaktion

[1] Wenn man bei der jodometrischen Bestimmung nicht unter CO_2-Atmosphäre arbeiten will, was zweifellos die Analyse kompliziert, so kann man nach Hahn-Clos (49) die sonst wegen des Luftsauerstoffs unvermeidlichen Fehler vermeiden, wenn man in konzentrierterer Lösung arbeitet ohne stärkeren Säurezusatz. Auch empfehlen die genannten Autoren Benzol als Indicator des freien Jods.

kontrollieren. Sehr große Mengen von Calciumphosphat sollen jedoch nach LOCKEMANN (82) die ganze Bestimmung überhaupt ungenau machen. Es wäre dann zu prüfen, ob man nicht besser nach anderer Methode verfährt; in den Pflanzen wird ja im allgemeinen relativ viel Calcium vorhanden sein.

Die schwach ammoniakalische Lösung wird auf einem BABO-Trichter erhitzt und 10—15 Minuten im Sieden erhalten, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag von Zinkammoniumphosphat (neben dem schon ausgefallenen Calciumphosphat) abscheidet, in dem alles Eisen enthalten ist. Man läßt absitzen und dekantiert durch ein aschefreies Filter. Das Filtrat prüft man mit etwas Salzsäure und Rhodankalium auf Eisen. Erhält man eine stärkere Rotfärbung, so muß das Filtrat zurückgegeben und wieder erhitzt werden, bis das Filtrat eisenfrei bleibt. Kann man jedoch eine solche Eisenfreiheit des Filtrates nicht erzielen, so war zu viel Eisen vorhanden, mehr als 6 mg, und die Bestimmung muß mit entsprechend weniger Substanz wiederholt werden. Der Niederschlag wird dann mindestens dreimal mit heißem Wasser dekantiert, bis 5 cm^3 des Filtrates mit einigen Krystallen Kaliumjodid, etwas Stärkelösung und einem Tropfen Salzsäure versetzt, keine Blaufärbung mehr ergeben (Reaktion auf salpetrige Säure usw.).

Nun gibt man das dreimal mit heißem Wasser ausgewaschene Filter zu dem im Kolben zurückgebliebenen durch das Dekantieren ausgewaschenen Niederschlag, fügt 25 cm^3 25proz. Salzsäure hinzu, erwärmt unter vorsichtigem Umschwenken auf dem Wasserbad etwa 10 Minuten und filtriert in einem 250-cm^3-Meßkolben. Den anderen Kolben mit dem ersten Filter und dem gelösten Niederschlag spült man mehreremal mit heißem Wasser aus und filtriert das Spülwasser ebenfalls durch das zweite Filter in den Meßkolben. Die letzte Spülung darf natürlich keine Eisenreaktion mehr mit Rhodankalium und Salzsäure ergeben. Zur Titration darf die Lösung nur ganz schwach sauer sein; man neutralisiert deshalb die Lösung in dem Meßkolben mit Natronlauge, bis eben ein weißer Niederschlag entstanden ist, den man unter Erhitzen auf dem Wasserbade durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure eben wieder in Lösung bringt. Nach dem Erkalten füllt man auf 250 cm^3 auf.

Zur Eisenbestimmung verwendet man 100 cm^3 und titriert mit Natriumthiosulfatlösung, wie oben angegeben. NEUMANN verwendet n/250 Thiosulfatlösung.

Lösungen zur Eisenbestimmung nach NEUMANN:

Eisenchloridlösung. Sie soll 2 mg Fe in 10 cm^3 enthalten. Es ist nicht notwendig, sie genau einzustellen; der Eisengehalt einer annähernd so starken Lösung kann durch Titration einer eingestellten Thiosulfatlösung nach dem oben beschriebenen jodometrischen Verfahren ja leicht ermittelt werden. Eine so verdünnte Eisenchloridlösung ist jedoch nicht haltbar, erst durch Zusatz von 2 cm^3 konzentrierter Salzsäure (1,19 spez. Gew.) auf 1 Liter hält sie sich längere Zeit. Man bewahrt sie in brauner Flasche auf und kontrolliert natürlich jedesmal, wenn sie nach längerer Zeit wieder benutzt wird.

n/250 Natriumthiosulfatlösung. Am besten stellt man sich eine n/10 Thiosulfatlösung her, die man bei jedesmaligem Gebrauch auf das 25fache verdünnt, da sie in stärkerer Konzentration besser haltbar ist. Auch sie ist in brauner Flasche aufzubewahren.

Zinkphosphatlösung. 25 g Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) und 100 g Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) werden getrennt in Wasser gelöst, dann zusammengegossen, so viel verdünnte Schwefelsäure zugefügt, daß sich der Niederschlag löst, auf 1 Liter aufgefüllt.

Selbstverständlich müssen alle verwendeten Substanzen frei von Eisen sein, was jedoch nie der Fall ist. Man macht am besten mit den gleichen Mengen an Reagenzien einen Blindversuch und berücksichtigt den erhaltenen Wert.

Ist der Eisengehalt *sehr* gering[1], so wendet man am besten die *colorimetrische Bestimmung* mittels der Rhodanreaktion an. Namentlich auch bei geringen

[1] Vgl. auch die Bemerkung S. 63 beim Kupfer.

Substanzmengen wird man sie mit Vorteil anwenden können. Man arbeitet nach WILLSTÄTTER (154) und RIPPEL (111) folgendermaßen: 1 g Substanz, evtl. weniger, wird mit 10 cm^3 Schwefel-Salpetersäure-Gemisch aufgeschlossen, auf 50 cm^3 aufgefüllt, davon 5 cm^3 mit 1 cm^3 konzentrierter eisenfreier (man destilliere sie vorher) Salzsäure versetzt, mit 10proz. Rhodanammoniumlösung auf 50 cm^3 aufgefüllt und mit einer aus Eisenammoniumsulfat hergestellten und mit gleichen Säuremengen ebenso behandelten Lösung von bekanntem Eisengehalt im Colorimeter oder durch Reagensglasvergleich verglichen. Da der Farbton allmählich etwas abnimmt, so muß die Vergleichslösung immer frisch und gleichzeitig bereitet werden. WILLSTÄTTER arbeitet mit 40proz. Lösung; je stärker die Ammoniumrhodanidlösung nämlich ist, um so intensiver ist der Farbton; doch dürfte eine 10proz. Lösung oft genügen, wenn die Eisenmengen nicht zu gering sind.

Wesentlich ist auch, daß die Eisenmengen nicht zu groß sind, da sonst der colorimetrische Vergleich unsicher wird. 0,05 mg Fe in 50 cm^3 eignet sich sehr gut zum Vergleich. Man bemesse seine zu analysierenden Substanzmengen danach.

Bei äußerst geringen Eisenmengen, also zu schwacher Färbung der Reaktionsflüssigkeit, kann der quantitative Nachweis noch weiter verfeinert werden: Das Eisenrhodanid ist ätherlöslich. Man kann also in einem Reagensglas mit eingeschliffenem Stöpsel zu der Reaktionsflüssigkeit eine abgemessene Menge Äther geben, etwa im Verhältnis 5 : 1, verschließen, schütteln, sich entmischen lassen und mit ebenso behandelten Vergleichslösungen vergleichen, wobei natürlich auf Gleichheit der verwendeten Gläser zu achten ist. In der über dem Wasser stehenden Ätherschicht ist dann die Farbe angereichert und kann colorimetrisch besser verglichen werden. RUHNEHJELM (118) schüttelt mit Äthylacetatlösung aus.

Lösungen zur colorimetrischen Eisenbestimmung:

Rhodanammonium. Rhodanammonium enthält immer geringe Eisenmengen. Eine starke Lösung ist infolgedessen schwach rot gefärbt. Diese Rotfärbung verschwindet durch kurzes Aufkochen. Bevor man die Reaktion durchführt, muß die Rhodanlösung natürlich wieder abgekühlt werden.

Eisenammonsulfatlösung, MOHRsches Salz; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Dieses Salz kann zur Herstellung der Vergleichslösung verwendet werden. Es enthält fast genau ein Siebentel seines Gewichtes an Eisen. Man wiegt 0,7032 g in einen 500er Meßkolben ab, löst in Wasser, fügt 5 cm^3 eisenfreie Salzsäure hinzu und füllt auf. Von dieser Lösung pipettiert man nach Umschütteln bei Anstellen des Versuches 25 cm^3 in einem 500er Meßkolben ab, füllt auf und behandelt 5 cm^3 davon genau in der gleichen Weise wie die zu untersuchende Substanz mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch, gleicher Erhitzungszeit in gleichen Aufschlußkölbchen. Diese 5 cm^3 enthalten dann 0,05 mg Eisen. Durch Abpipettieren anderer als der angegebenen Menge können natürlich Lösungen von verschiedenem Eisengehalt hergestellt und mit der Versuchslösung verglichen werden.

Für gewöhnlich und für vergleichende Versuche dürfte die Genauigkeit der Herstellung dieser Lösung genügen. Kommt es auf äußerst exakte Feststellungen an, so stellt man am besten den genauen Eisengehalt seiner Lösung jodometrisch fest. Hierzu muß die Eisenammonsulfatlösung natürlich ebenfalls erst oxydiert werden, was so geschieht, daß man die zu titrierende Lösung auf 100 cm^3 mit einigen Tropfen Perhydrol und 2 cm^3 Salzsäure versetzt, einige Minuten kocht, abkühlen läßt und weiter verfährt, wie oben angegeben ist.

Statt der Eisenammonsulfatlösung kann man auch eine Eisenchloridlösung verwenden wie oben S. 27 angegeben. In dieser muß jedoch der Eisengehalt unbedingt analytisch bestimmt werden, da das Salz keine konstante Zusammensetzung hat, was ebenfalls jodometrisch geschehen kann.

Eisenfreiheit aller Reagenzien ist natürlich gerade hier besonders wichtig. Immerhin sind *geringe* (und kaum zu vermeidende) Eisenverunreinigungen nicht

allzu schlimm, da ja die Vergleichslösung auch gleichzeitig ein Blindversuch ist. Werden sie jedoch größer, so leidet natürlich die colorimetrische Bestimmung, falls die Verunreinigungen eben einen zu hohen Anteil an dem Gesamtgehalt ausmachen. Man achte jedenfalls auf möglichste Reinheit der Reagenzien.

Salzsäure und Salpetersäure prüft man nach Verdünnen auf die 5fache Menge Wasser mit Rhodan auf Eisengehalt. Man schaut am besten von oben in das Reagensglas hinein, da die Farbe so besser zu sehen ist. Sind sie nicht eisenfrei, so destilliert man sie in eine durch Wasser gekühlte Vorlage, unter Umständen mehrmals, wobei der Destillationskolben nur Glasverbindungen haben darf. Am einfachsten ist eine Glasretorte mit langem Hals, der in die Vorlage eingeführt werden kann. SAKUMA (120) benutzt einen Quarzkolben mit seitlichem Ansatzrohr, der oben durch eine Quarzkappe verschlossen ist. Die Schwefelsäure prüft man, indem man zuvor die Verdünnung mit etwas Kaliumpersulfat (VAN URK [143])[1], das natürlich ebenfalls zu prüfen ist, kocht, um das Ferroeisen zu oxydieren, und dann Rhodan zusetzt. Die Säuren bewahrt man am besten in Jenaer Glas oder glasierten Porzellanflaschen auf.

Histochemischer Nachweis.

(Ferriverbindungen werden durch die überaus empfindliche Berlinerblauprobe mittels gelbem Blattlaugensalz nachgewiesen. E.G. = 0,07 γ. Das gebildete Berlinerblau bleibt an Ort und Stelle eingelagert und zeigt so die Lokalisation des Eisens in der Zelle. Zarte Objekte und Schnitte kommen in einem Tropfen 2proz. gelbes Blutlaugensalz, dem man nach einiger Zeit einen Tropfen 5proz. Salzsäure zufügt. Die Färbung tritt sofort ein. Größere Objekte legt man nach dem Quellen in Wasser (24 Stunden), in Schälchen auf mehrere Stunden ins Blutlaugensalz und dann kurz in Salzsäure. Um sie durchsichtiger und die Eisenverteilung übersichtlicher zu machen, überträgt man nach der Behandlung in Chloralhydrat.

Ferroverbindungen weist man analog mit rotem Blutlaugensalz als Turnbullsblau nach.

Starke Säuren scheiden aus gelbem Blutlaugensalz allein schon Berlinerblau ab!

Legt man je eine Probe in gelbes und rotes Blutlaugensalz, so erhält man ein Bild, ob anorganisches Eisen und in welcher Form es vorhanden ist.

Durch Veraschung und nachträgliche Reaktion mit gelbem Blutlaugensalz erhält man vergleichsweise die Menge des organisch gebundenen Eisens.

Beim Nachweis des Fe ist sehr rein zu arbeiten (Verunreinigungen durch das überall gegenwärtige Eisen!); es dürfen nur blanke Rasiermesser, besser Messer aus Messing usw. und nur Glasnadeln zum Hantieren mit den Präparaten verwendet werden.

Vorkommen. Das Eisen ist wohl in kleinsten Mengen in jeder Zelle enthalten. Nur ein Teil des Eisens liegt in anorganischer Form vor, der andere ist organisch gebunden.

Sehr gute Objekte zum Eisennachweis sind Eisenbakterien, Algen (besonders die Zieralgen, Closterium usw.) und viele Samen, z. B. der weiße Senf.)

g) Aluminium.

Der *qualitative* Nachweis von Aluminium ist bisher wenig ausgebaut gewesen. Es kommt hierzu, wenn man von dem spektroskopischen Nachweis absieht, eigentlich nur der Nachweis mit Hilfe einiger Farbstoffe (Bildung eines Farblackes) in Betracht, wie man sie auch zur colorimetrischen Bestimmung verwendet (s. unten S. 32).

Als *quantitativer* Nachweis war am verbreitetsten die *indirekte* Methode, die als *Differenzmethode* naturgemäß sehr unsichere Werte geben muß. Sie wird

[1] In stark sauren Lösungen von Schwefelsäure treten nach diesem Autor Schwierigkeiten in der Oxydation von Ferroeisen auf, die bei Verwendung von Kaliumpersulfat sehr gut vor sich geht.

folgendermaßen vorgenommen: Der nach S. 25 hergestellte Niederschlag, wie er zur Eisenbestimmung verwendet wird, besteht aus Eisen- und Aluminiumphosphat[1]. Man filtriert diesen Niederschlag durch ein quantitatives Filter ab, wäscht mit ammoniumacetathaltigem Wasser aus, bringt den Niederschlag durch warme verdünnte Salzsäure wieder in Lösung und wäscht gut mit Wasser nach. Dann scheidet man die Phosphate ein zweites Mal ab, in derselben Weise wie das erste Mal, setzt aber einige Kubikzentimeter Natriumphosphatlösung (etwa 10proz.) hinzu, weil sonst Gefahr vorliegt, daß der zweite Niederschlag, namentlich beim Auswaschen, Phosphorsäure verliert und die Differenzbestimmung fehlerhaft wird (BALLS [7]).

Den so hergestellten Niederschlag benutzt man zu drei verschiedenen Bestimmungen: 1. Gesamtsumme der Phosphate, $FePO_4 + AlPO_4$, indem man das mit ammoniumacetathaltigem Wasser ausgewaschene Filter trocknet, und in einem Porzellan- oder Platintiegel erst über gewöhnlicher Flamme, dann vor dem Gebläse glüht. Besser ist es noch, zuerst nur zu veraschen und schwach zu glühen, dann erkalten lassen und einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzuzufügen, vorsichtig abzurauchen und dann erst richtig zu glühen. Es wird so durch die Kohle etwa reduziertes Phosphat wieder oxydiert.

2. wird in dem Niederschlag eine Eisenbestimmung ausgeführt nach S. 25 und 3. nach einer der S. 47 angegebenen Methoden eine Phosphorsäurebestimmung, nachdem man im letzten Falle den Niederschlag in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter gut ausgewaschen hat. Zieht man von 1. die bei 2. und 3. gefundenen Werte ab, also $(FePO_4 + AlPO_4) - (Fe_2O_3 + P_2O_5)$, so erhält man Al_2O_3 [2].

Genauer noch dürfte es sein, nach folgender *direkten* Methode zu arbeiten, wie sie bisher wenig verwendet wurde (s. NYDEGGER-SCHAUS [101]). Sie beruht darauf, daß Aluminiumphosphat sich leicht in Kali- oder Natronlauge löst unter Bildung von Aluminat, während Eisenphosphat ungelöst bleibt; beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt Aluminiumphosphat wieder aus.

$$AlPO_4 + 6NaOH = Al(ONa)_3 + Na_3PO_4 + 3H_2O.$$

Man stellt, wie oben angegeben, den Eisen-Aluminiumphosphat-Niederschlag her, filtriert ihn durch ein möglichst kleines Filter ab, wäscht kurz mit ammonacetathaltigem Wasser aus, löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter heißer Salzsäure und wäscht mit warmem Wasser nach. Dann fügt man einige Kubikzentimeter 10proz. Natriumphosphatlösung hinzu, neutralisiert, fügt so viel Natronlauge hinzu, daß die Lösung daran etwa 5proz. wird und kocht 5 Minuten. Vom Eisenphosphatniederschlag[3] wird abfiltriert und mit natronlaugehaltigem Wasser ausgewaschen. Den Eisenphosphatniederschlag behandelt man noch einmal auf dieselbe Weise. Beide alkalische Filtrate, in denen das Aluminium als Aluminat vorhanden ist, werden vereinigt, etwas verdünnt, mit Essigsäure eben angesäuert und vom Niederschlag abfiltriert, der nach Auswaschen mit ammonacetathaltigem Wasser und Trocknen verbrannt und geglüht wird, wie oben für den Eisen-Aluminiumphosphat-Niederschlag angegeben ist. Der Umrechnungsfaktor von dem erhaltenen $AlPO_4$ auf Al_2O_3 ist 0,4178.

---

[1] Auch hier sind die oben S. 13 und unten S. 54 gemachten Angaben über die Festlegung durch Kieselsäure zu beachten! Ferner befindet sich Titan in diesem Niederschlag, was die Differenzbestimmung weiter unsicher macht.

[2] Nach SCHMIDT-HOAGLAND u. BERG (125, 13) kommt noch ein weiterer Fehler dadurch hinein, daß der Niederschlag bei dieser Fällung Kieselsäure aus dem Glase enthält, die durch Zurückwägen nach Lösung des Niederschlages bestimmt und in Abzug gebracht werden muß.

[3] Er kann natürlich nach Trocknen (bei 120°) zur gewichtsanalytischen oder nach Lösen zur maßanalytischen Bestimmung des Eisens verwendet werden.

Bei der Unsicherheit der Aluminiumbestimmungen ist es wertvoll, daß in neuerer Zeit neue gewichtsanalytische gefunden wurden, die allerdings noch eingehenderer Prüfung bedürfen, aber wegen ihrer Wichtigkeit doch hier gebracht seien. Es handelt sich um die *Fällung mit o-Oxychinolin*[1], kurz Oxin[2] genannt

(51). Es käme hier vor allem die Trennung von Eisen in Betracht,

die mit Hilfe dieses Reagenses in malonsäurehaltiger essigsaurer Lösung erfolgen kann, wobei Eisen ausfällt, Aluminium in Lösung bleibt, das seinerseits wiederum in ammoniakalischer Lösung ausgefällt werden kann. Diese Methode gestattet die Bestimmung geringer Mengen Aluminium in Gegenwart größerer Eisenmengen, z. B. 0,5 mg Al und 50 mg Fe. Die Phosphorsäure muß bei diesem Verfahren aber jedenfalls entfernt werden. Es sei hier vorgeschlagen folgendermaßen zu verfahren: Man fällt Eisen und Aluminium als Phosphate aus, löst in wenig warmer verdünnter Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure nach S. 47 mit Ammoniummolybdat aus, filtriert ab, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und macht das Filtrat ammoniakalisch, wobei Eisen und Aluminium als Hydroxyde ausfallen, Molybdän in Lösung bleibt. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak, filtriert ihn ab, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus und löst in 10proz. Essigsäure und wäscht kurz mit warmem Wasser nach, so daß die Essigsäurekonzentration des Filtrates nicht unter 5% sinkt. Das Filtrat versetzt man mit 0,5—1,5 g malonsaurem Natrium und fällt mit Oxin aus.

Es wird dabei diese Lösung, etwa 100 cm^3, bei 50° tropfenweise mit 2proz. wäßriger Oxychinolinacetatlösung in geringem Überschuß (Gelbfärbung der Flüssigkeit) versetzt. Das Reagens wird hergestellt durch inniges Zerreiben von 3 g o-Oxychinolin mit 3 cm^3 Eisessig, verdünnen auf 100 cm^3 mit heißem Wasser, tropfenweise Zugabe von verdünntem Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, erkalten lassen, Abfiltrieren vom Ungelösten. Der Eisenchinolatniederschlag wird abfiltriert und bis zur Farblosigkeit des Filtrates mit heißem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit 5—10 g Chlorammonium versetzt, auf 70° erwärmt und tropfenweise mit Ammoniak neutralisiert, darauf tropfenweise, falls notwendig, noch etwas Oxychinolinacetatlösung hinzugefügt; jedenfalls muß die Lösung orangegelb gefärbt sein. Dann gibt man noch 0,5 bis 1,0 cm^3 konzentriertes Ammoniak hinzu, läßt noch 5 Minuten bei 70° stehen und filtriert. Der Niederschlag wird erst mit heißem (bis zur Farblosigkeit des Filtrates), dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Al ist 0,0587, auf Al_2O_3 0,1109.

Noch genauer ist die Titration dieses Niederschlages, die mit Bromatbromidlösung vorgenommen werden kann, wobei der Chinolinrest bestimmt wird. Man bringt den Niederschlag durch alkoholische Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure + 1 Teil Alkohol) in Lösung (in reiner Salzsäure löst er sich nur schwer), wäscht aus und titriert mit n/10 Kaliumbromatbromidlösung. Diese Lösung enthält genau 2,7837 g $KBrO_3$ und etwa 11 g KBr im Liter gemäß der Beziehung

$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O.$$

[1] Analysenreines o-Oxychinolin stellt her: Vanillinfabrik Hamburg-Billbrook.

[2] Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß mit Hilfe dieses Reagenzes auch noch sehr viele andere Kationen getrennt werden können; hier ist nur auf die Bedeutung für die Aluminiumbestimmung hingewiesen, da die Methode für diese von besonderer Wichtigkeit werden dürfte. (Vgl. auch die Bemerkung S. 20 hinsichtlich des Magnesiums.)

Man setzt einige Tropfen Methylrot (0,2proz. alkoholische Lösung) als Indicator zu, welches sich beim Titrieren von Rot über Orange nach Gelb verfärbt und damit das Ende der Reaktion anzeigt. Um den Umschlag besser zu erkennen, setzt man zweckmäßigerweise gegen Ende der Reaktion noch etwas Indicator zu. Sicherer ist es jedoch, 1—2 cm³ Bromatlösung im Überschuß hinzuzusetzen und den Überschuß jodometrisch (s. unten) zurückzutitrieren. 1 cm³ verbrauchter Bromatlösung entspricht nur 0,000225 g Aluminium. Bei diesem Vorgang wird der Chinolinrest bromiert,

$$C_6H_7 \cdot ON + 4Br = C_6H_5Br_2OH + 2HBr,$$

das überschüssige Brom entfärbt den Indicator.

Die genaue Einstellung der Bromatlösung erfolgt (nach Ansäuern!) jodometrisch, wie auch die Rücktitration. Man setzt dabei je 10 cm³ n/10 Bromatlösung, 2 cm³ Jodkaliumlösung (20proz.) und 0,5 cm³ Stärkelösung (S. 44) zu und titriert mit n/10 Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung der Stärke. Der Vorgang vollzieht sich folgendermaßen:

$$HBrO_3 + 5HBr + 6HJ = 3J_2 + 6HBr + 3H_2O.$$

Äußerst wertvoll ist ferner, daß in neuerer Zeit auch *colorimetrische Methoden* zur Aluminiumbestimmung ausgearbeitet wurden. Die empfindlichste und spezifischste Reaktion ist zwar der schon lange bekannte Nachweis mit *Morin* (grüne Fluorescenz), aber leicht beeinflußbar durch Eisen; das letzte gilt auch für *Alizarin S* und *Alizarinrot PS*. Dagegen gestattet *Eriochromcyanin* R konzentriert ebenfalls einen Nachweis geringster Mengen Aluminium neben viel Eisen, z. B. 0,001 mg Al neben 0,1 mg Fe nach EEGRIWE (1, 4, 12, 29, 55, 86, 91, 122, 138, 155). Es dürfte sich also besonders gut zur colorimetrischen Bestimmung eignen. Die Färbung ist bei Abwesenheit von Cu, Ti, Zr für Al spezifisch.

Man würde, da auch hier die Phosphorsäure stören dürfte, zunächst diese entfernen, wie bei der Oxinbestimmung angegeben ist, und verfährt dann weiter folgendermaßen: Der Al-Fe-Niederschlag wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, dazu 1 Tropfen Reagens hinzugesetzt (0,1 g Eriochromcyanin in 100 cm³ Wasser) durch tropfenweisen Zusatz von 2 n NaOH alkalisch gemacht (Auftreten einer blauvioletten Färbung), noch ein Überschuß von 1—2 Tropfen Alkali hinzugefügt und dann *tropfenweise* (der tropfenweise Zusatz von Essigsäure ist wichtig, da sonst Eisen die Reaktion stören kann) unter Schütteln zum Abspülen der Glaswandung n/2 Essigsäure bis zur Gelbfärbung und noch einige weitere Tropfen bis zum Auftreten eines weiteren Farbumschlages. Sofort auftretende Violettrosa- bis Violettfärbung zeigt die Gegenwart von Aluminium an. Durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt kann colorimetrisch auf diese Weise der Aluminiumgehalt ermittelt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es sich unter Umständen empfehlen kann, auch das Eisen vorher zu entfernen, wenn es im Vergleich zum Aluminium zu sehr überwiegt, was so geschehen kann, daß der Niederschlag der Hydroxyde mit Natronlauge behandelt wird, wobei Aluminium in Lösung geht analog dem oben S. 30 angegebenen Verfahren.

Histochemischer Nachweis.

(Aluminium läßt sich sehr gut und empfindlich (0,08 γ) als Caesiumalaun nachweisen. Versetzt man eine Aluminiumlösung oder einen Schnitt mit einem Tropfen eines Gemisches von gleichen Teilen einer 33proz. Lösung von Caesiumchlorid und einer 39proz. Schwefelsäure, so bilden sich in wenigen Minuten farblose, lichtbrechende Oktaeder der genannten Verbindung. Gilt auch für den Nachweis in Alaunpapier.

Versuchsobjekte. Sporenstände von Equisetum.

Vorkommen. Manche Pflanzen speichern große Mengen, so die meisten der nicht auf Bäumen lebenden Angehörigen der Lycopodiaceen bis 40 %.)

C. Anionen.

a) Kohlensäure.

Ein Teil der Pflanzenasche, falls die Substanz auf trockenem Wege und ohne Zusatz von Säure verascht wurde, besteht aus Carbonaten, die allerdings nicht nur die ursprünglich in der Pflanze vorhandene Bindungsform darstellen bzw.

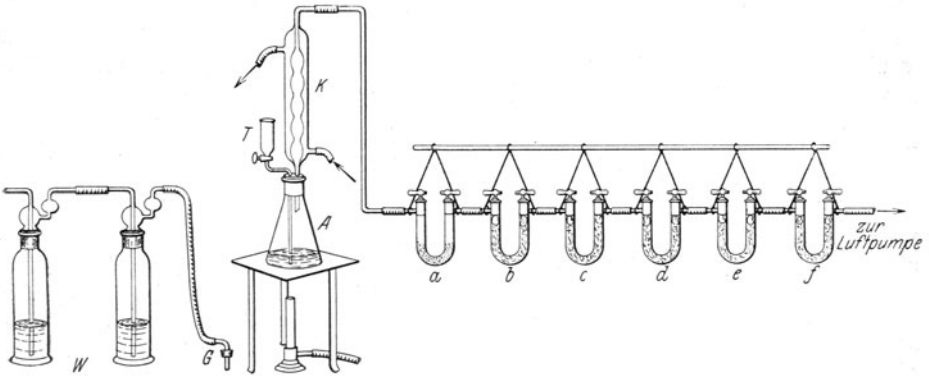


Abb. 15. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure nach FRESENIUS-CLASSEN (nach WIESSMANN [150]).

aus Bicarbonaten entstanden sind, sondern teilweise erst im Veraschungsprozeß entstehen. So ergeben die Salze organischer Säuren beim vorsichtigen Glühen Carbonate. Von den Methoden der Kohlensäurebestimmung ist diejenige von FRESENIUS-CLASSEN die exakteste und geeignetste für vorliegende Zwecke. Es wird hierbei durch Säure Kohlendioxyd ausgetrieben, quantitativ aufgefangen

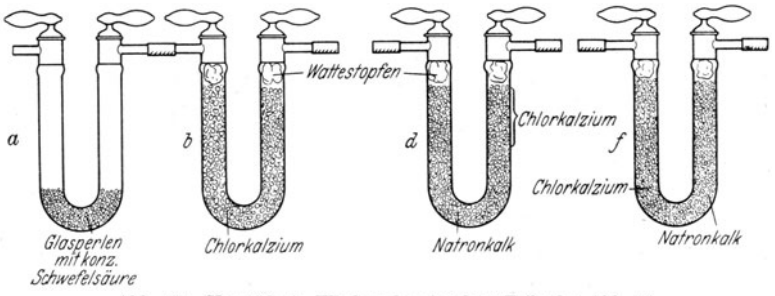


Abb. 16. Vergrößerte Wiedergabe einzelner Teile der Abb. 15.

und zur Wägung gebracht. Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 15 und 16 (nach WIESSMANN [150])[1].

A ist das Gefäß zur Kohlensäureentwicklung, ein ERLENMEYER-Kolben von etwa 300 cm^3 Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. In der einen Durchbohrung sitzt ein Trichterrohr *T*, das bis fast zum Boden des Kolbens *A* reicht. Das Trichterrohr kann mit einem ein-

[1] Der Apparat kann selbstverständlich auch für andere Kohlensäurebestimmungen, nicht nur in der Pflanzenasche, verwendet werden.

fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden, der mit zwei je bis zu etwa ein Drittel Höhe mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Waschflaschen *W* durch Glasansatz und Gummischlauch in Verbindung steht. Die zweite Durchbohrung des Gummis von Kolben *A* trägt einen Kühler *K*, der mit sechs an einem Glas- oder Metallstab aufgehängten U-Röhren verbunden ist, die ihrerseits wiederum an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen sind. Von diesen U-Röhren, die in Abb. 16 nochmals vergrößert dargestellt sind, ist die erste (*a*), dem Kolben *A* zunächststehende in der unteren Biegung mit Glasperlen gefüllt, welche mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind. Die beiden nächsten (*b* und *c*) sind mit körnigem Chlorcalcium gefüllt bis fast zur Durchbohrung; zwischen diese und das Chlorcalcium wird zweckmäßig ein Wattepfropf geschoben. Das Füllen geschieht am besten mit Hilfe eines selbst verfertigten Papiertrichters. Es ist dabei auf möglichste Sauberkeit zu achten. Da Chlorcalcium stets etwas Calciumoxyd enthält, daher Kohlensäure binden würde, so muß es nach dem Einfüllen mit Kohlensäure gesättigt werden, indem man aus einem KIPPschen Apparat etwa 30 Minuten lang einen durch zwei dazwischen geschaltete mit konzentrierter Schwefelsäure versehene Waschflaschen geleiteten Kohlensäurestrom hindurchschickt und danach wieder etwa 30 Minuten mit der Wasserstrahlpumpe einen durch Kalilaugewaschflaschen von Kohlensäure befreiten und danach durch Schwefelsäurewaschflaschen getrockneten Luftstrom hindurchströmen läßt. Die beiden nächsten Röhren (*d* und *e*) sind ebenso mit Natronkalk gefüllt, wobei aber das obere Drittel des dem Kolben *A* abgewandten Schenkels mit Chlorcalcium gefüllt sein soll (s. unten). Das letzte U-Rohr endlich (*f*) ist in seinem linken, dem Kolben *A* zugewandten Schenkel mit Chlorcalcium, im rechten mit Natronkalk gefüllt.

Der Zweck dieser Anordnung ist folgender, wobei wir gleich den Analysengang schildern: in den Kolben *A* spült man mit Hilfe eines Trichters die mit *Wasser* (natürlich nicht mit Säure!) aufgenommene Asche, setzt den Gummistopfen auf und verbindet das Trichterrohr *T* mit den Waschflaschen *W* und den Kühler *K* mit den 3 Röhren *a*—*c*. Das Rohr *c* schließt man an eine konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche, verbindet mit der Wasserstrahlpumpe, und saugt etwa 20 Minuten einen langsamen Luftstrom (3—4 Blasen je Sekunde durch Röhre 1) hindurch, wodurch die in Kolben und Röhren befindlichen Kohlensäurespuren entfernt werden. Die Luftkohlensäure wird durch die beiden Waschflaschen mit Kalilauge *W* entfernt. Inzwischen nun wägt man die beiden Natronkalkröhren, unterbricht dann den Luftstrom und schaltet die beiden Natronkalkröhren *d* und *e* und das Schutzrohr *f* hinter Rohr *c*. Nun gibt man in das Trichterrohr *T*, nachdem man die Verbindung mit den Waschflaschen W gelöst hat, bei geschlossenem Verbindungshahn verdünnte Salzsäure (konzentrierte Salzsäure/Wasser = $^1/_3$) und öffnet dann den Hahn, so daß etwas Säure in den Kolben *A* fließt, schließt aber den Hahn sofort wieder. Es entwickelt sich Kohlensäure, die durch die Schwefelsäure und das Chlorcalcium der Röhren *a*—*c* getrocknet und vom Natronkalk der Röhren abgefangen wird. Natronkalk ist ein mechanisches Gemenge von Calciumoxyd, CaO, und Natriumhydroxyd, NaOH. Da sich hierbei neben $CaCO_3$ und Na_2CO_3 auch Wasser bildet, so ist in den Natronkalkröhren der rechte obere Schenkel mit Chlorcalcium gefüllt (s. oben), zum Zurückhalten des so gebildeten Wassers.

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

Man reguliert nun den Zufluß der Salzsäure durch das Trichterrohr *T* so, daß in der Sekunde 3—4 Blasen durch das Schwefelsäurerohr *a* gehen, und fährt so lange damit fort, als in dem Kolben *A* bei vorsichtigem Umschwenken noch

sichtbare Kohlensäureentwicklung stattfindet. Zu diesem Zeitpunkt läßt man das Kühlwasser des Kühlers laufen, verbindet das Trichterrohr T mit den beiden Waschflaschen W, welche die Luftkohlensäure zurückhalten und schaltet die Wasserstrahlpumpe an das Sicherheitsrohr f an. Dann erhitzt man Kolben A langsam zum Sieden und saugt während dieser Zeit einen langsamen Luftstrom durch die ganze Apparatur hindurch. Sobald die Flüssigkeit im Kolben A siedet, dreht man die Flamme aus und saugt noch etwa 20 Minuten lang einen etwas stärkeren Luftstrom hindurch. Der Kühlaufsatz bewirkt, daß bei dem Erhitzen kein Wasserdampf übergeht bzw. die geringen Mengen davon leicht von den drei Trocknungsröhren zurückgehalten werden. Dann unterbricht man die Verbindung zwischen dem Schlauch der Wasserleitung und dem Schutzrohr f und dreht dann erst die Wasserleitung ab. Weiter dreht man dann die beiden Natronkalkröhren d und e zu, nimmt sie vorsichtig ab, läßt sie $^1/_2$ Stunde an der Waage stehen und wägt; die Gewichtszunahme ist CO_2. War viel Kohlensäure vorhanden, so erwärmt sich das erste Natronkalkrohr infolge der Reaktion; das zweite bleibt kalt, weil im allgemeinen keine Kohlensäure mehr zu ihm gelangt. Zur Sicherheit wiege man aber *beide* Rohre. Die Rohre können wiederholt benutzt werden, am besten in derselben Reihenfolge. Ergibt das zweite Rohr ebenfalls erheblichere Gewichtszunahme, so ist das erste Rohr erschöpft und muß erneuert werden.

Zur exakten Bestimmung der Kohlensäure ist die geschilderte Apparatur nicht zu umgehen. Eine für viele Zwecke ausreichende Vereinfachung und Verbesserung früherer Vereinfachungen bedeutet der kleine in Abb. 17 wiedergegebene Apparat nach WITTIG (156):

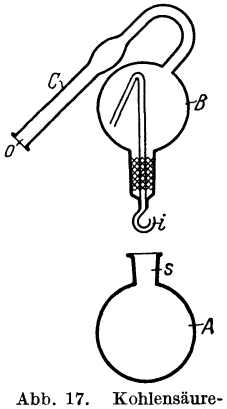


Abb. 17. Kohlensäurebestimmungsapparat nach WITTIG (156).

Das Röhrchen C wird mit fein gekörntem, mit Kohlendioxyd gesättigtem Chlorcalcium (s. oben) gefüllt, das nach vier Bestimmungen auszuwechseln ist. Es wird mit einem durchbohrten Kork verschlossen. Durch Ansaugen bei o füllt man die Kugel B zur Hälfte mit etwa 2n Salzsäure, die durch die feine Öffnung i und den im Innern der Kugel B befindlichen Heber einströmt. In das Rundkölbchen A spült man die Asche mit möglichst wenig Wasser (etwa 4 cm³). Hierauf setzt man die Kugel B auf das Kölbchen A (eingeschliffen!) und wägt den Apparat. Zur Bestimmung verbindet man nun den Apparat bei o mit einem Chlorcalciumrohr und drückt durch Anblasen innerhalb 3 Minuten die Salzsäure in das Kölbchen A. Dann evakuiert man den Apparat und wiederholt dies bis zur Gewichtskonstanz, die durchschnittlich bei der achten Wiederholung eintritt. Die Gewichtsdifferenz ist CO_2. Es ist zweckmäßig, zwischen den Apparat und die Wasserstrahlpumpe ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Peligotrohr und ein Manometer zu schalten. Ein Erwärmen des Kölbchens A ist bei dieser Versuchsanordnung im Gegensatz zu früheren nicht nötig.

Histochemischer Nachweis.

(Ob ein Carbonat vorliegt, kann man leicht erweisen, indem man die Kohlensäure durch eine stärkere Säure aus dem Molekül verdrängt und aus der Lösung austreibt. Man behandelt das Präparat mit konzentrierter Salzsäure oder 5 bis 10proz. Essigsäure und sieht alsbald unterm Mikroskop an den Stellen, wo Carbonate lagen, die Gasblasen von Kohlensäure entweichen; z. B. Cystolithen (Ficus, Urtica, Strobilanthes, s. Abb. 13).

Kohlenstoff. Daneben hat der Mikrochemiker öfter mit reinem Kohlenstoff in Form von Ruß zu tun, der als Verunreinigung oder als alte Tinte auf alten Schriften, Papyrus usw. zu agnoszieren ist.

Man verwendet zum Nachweis Chromschwefelsäure (1 Teil Kaliumbichromat, 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure + 6 Teile Wasser — vorsichtig zufügen!), in der alle organischen Substanzen mit Ausnahme von Kohle in einiger Zeit gelöst

werden. Von schwarzer Rußschrift bleiben schließlich nur die in der Flüssigkeit schwimmenden Schriftzüge übrig.

Dasselbe gilt für Kohle und Graphit, also Bleistiftschrift. Braunkohle wird nach einiger Zeit gelöst.

Über kohlenartige Stoffe in Pflanzenmembranen (Phytomelane, s. Bd. III).

Vorkommen. Während der Kohlenstoff in organischer Form in überwältigender Fülle und Menge als Gerüst aller organischen Verbindungen und damit aller Lebewesen beherrschend auftritt, kommt er in anorganischer Form im Organismus selten greifbar vor, und zwar in Form von Kohlensäure in den Carbonaten (Calciumcarbonat, s. S. 18).)

b) Chlor.

Qualitativ weist man in der nach Angabe der quantitativen Bestimmung hergestellten Asche Chlor nach durch Lösen in warmen Wasser, abfiltrieren, Ansäuern mit Salpetersäure, Fällen mit Silbernitrat: weiße, bei größeren Mengen käsige Fällung von Silberchlorid, die sich in Überschuß von Ammoniak löst. Jodide und Bromide kommen praktisch in der Regel nicht in Frage. Ihre Silbersalze sind gelblich, Silberjodid ist in Ammoniak unlöslich. Auch kann das Jodid durch vorheriges Kochen mit Nitrit und Schwefelsäure (s. unten) ausgeschaltet werden.

Zur *quantitativen* Bestimmung werden im allgemeinen (für Makrobestimmungen) 3—5 g Substanz in einer Platinschale mit 5 cm^3 15proz. chlorfreier Kaliumcarbonatlösung innig vermischt, getrocknet und über einem Pilzbrenner vorsichtig verascht; die Schale darf höchstens ganz schwach rotglühend werden wegen der Flüchtigkeit der Chloride. Infolge des Zusatzes verkohlt die Masse jedoch nur. Man läßt erkalten, zerreibt mit einem breit gedrückten Glasstab die knolligen Partikelchen, feuchtet mit wenig Wasser an und verascht wiederum. Dann nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert durch ein quantitatives Filter und wäscht aus. Den immer noch erheblichen kohligen Rückstand samt Filter verascht man nach Trocknen vorsichtig weiter, nimmt mit heißem Wasser auf und filtriert zu dem ersten Filtrat.

Zur *gewichtsanalytischen* Bestimmung wird das Filtrat mit Salpetersäure schwach angesäuert, dann tropfenweise aus einer Tropfflasche oder aus einer Bürette mit n/10 Silbernitratlösung in geringem Überschuß versetzt. Glaubt man, daß genügend Silbernitrat zugesetzt sei, so erhitzt man, wobei der Niederschlag flockig wird, läßt etwas stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, und prüft durch vorsichtigen Zusatz eines Tropfens Silbernitrat, ob die Fällung vollständig war. Zur Vorsicht prüfe man auch später das Filtrat des Niederschlages. Ein großer Überschuß an Silbernitrat soll vermieden werden, da dieses sonst leicht von dem ausfallenden Chlorsilber eingeschlossen wird. Nach dem Erkalten dekantiert man erst einige Male mit salpetersäurehaltigem Wasser durch einen Filtertiegel, bringt den Niederschlag dann in den Tiegel, wäscht mit dem salpetersäurehaltigen Wasser aus und trocknet bei 130° bis zur Gewichtskonstanz. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Diese Methode des Wiegens ist bedeutend einfacher als das früher übliche Glühen des durch Papierfilter filtrierten Niederschlages.

Der Umrechnungsfaktor von AgCl auf Cl ist 0,2474.

Zu beachten ist bei diesem Verfahren noch, daß Silberchlorid lichtempfindlich ist; im Lichte scheidet sich, durch die Schwarzfärbung erkennbar, Silber ab; es muß also bei schwacher Beleuchtung gearbeitet werden, unter Umständen kann das Becherglas, in dem gearbeitet wird, mit schwarzem Papier umwickelt werden. Eine ganz geringe, stets vorkommende Verfärbung des trockenen Niederschlages hat keine Bedeutung.

Von *maßanalytischen Methoden* der Chlorbestimmung sind folgende beiden gebräuchlich: Titration mit Silbernitrat in Gegenwart von Kaliumchromat

(K_2CrO_4) als Indicator nach MOHR. Sobald die Chlorfällung beendet ist, bildet sich braunrotes Silberchromat (Ag_2CrO_4). Die wie schon oben angegeben hergestellte wäßrige Lösung wird mit Salpetersäure neutralisiert; viel Alkalicarbonat stört nämlich die Reaktion durch Bildung von unlöslichem Silbercarbonat. Doch darf die Lösung auch nicht sauer sein. RUOSS (119) säuert mit Salpetersäure an und gibt dann kohlensauren Kalk im Überschuß hinzu, der die Titration nicht stört und die Lösung neutral macht. Hierauf setzt man einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titriert mit n/10 Silbernitratlösung. An der Einlaufstelle entsteht die braunrote Farbe des Silberchromats, die jedoch beim Umschwenken wieder verschwindet. Man titriert dann unter dauerndem Umschwenken so lange, bis diese braunrote Farbe erhalten bleibt und liest dann die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter ab. 1 cm^3 n/10 Silbernitratlösung entspricht 0,003546 g Chlor. Die Silbernitratlösung stellt man mit der gleichen Methode ein gegen NaCl-Lösung, indem man für n/10 Lösung 0,5846 g NaCl in destilliertem Wasser löst und auf 1000 auffüllt. Man verwendet chemisch reines Kochsalz, das man umkrystallisiert, trocknet und schwach glüht.

Die zweite Methode nach VOLHARD, die empfindlicher ist als die vorgenannte, beruht ebenfalls auf der Fällung mit Silbernitratlösung, die im Überschuß zugesetzt und dann mit Kaliumrhodanid (KCNS) bei Gegenwart von Ferriammonsulfat [$NH_4Fe(SO_4)_2$] zurücktitriert wird. Die rote Farbe des Eisenrhodanids [$Fe(CNS)_3$] zeigt das Ende der Reaktion an. Man verfährt wie folgt (nach DRECHSEL, s. TREADWELL [141], S. 614): Man filtriert die Aschelösung in eine 200er Meßkolben, säuert mit Salpetersäure schwach an, setzt einen Überschuß von n/10 Silbernitrat in abpipettierter Menge hinzu, verschließt den Kolben und schüttelt, bis der Niederschlag sich zusammenballt, absetzt und die überstehende Flüssigkeit klar ist. Dann füllt man zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Die ersten 10—20 cm^3 gießt man weg und verwendet erst von dem folgenden Filtrat einen aliquoten Teil zur Titration mit n/10 Kaliumrhodanidlösung, nachdem man 2—3 Tropfen Eisenammonsulfat (gesättigte Lösung) hinzugesetzt hat, bis zur Rotfärbung. Würde man sofort nach dem Silbernitratzusatz mit Kaliumrhodanid titrieren, so bekäme man keinen scharfen Umschlag infolge Reaktion zwischen Eisenrhodanid und Silberchlorid (Bildung von Silberrhodanid). Das Filtrieren soll diesen Übelstand vermeiden. Das gleiche soll man ohne Filtration erreichen durch Zusatz von 5 cm^3 Äther nach dem Silbernitratzusatz, Verschließen des Kolbens und Schütteln. Das Chlorsilber ballt sich dann sofort zusammen, setzt sich ab und ist dann nicht mehr reaktionsfähig. Danach kann nach Eisenammonsulfatzusatz mit Kaliumrhodanid titriert werden.

Die Berechnung erfolgt so, daß man den Titer der zugesetzten Menge Silbernitratlösung gegen Kaliumrhodanid mit Eisenammonsulfat als Indicator feststellt und davon die Anzahl Kubikzentimeter abzieht, welche die Titration mit der Aschelösung ergeben hat. Das ergibt die Anzahl Kubikzentimeter der zur Chlorfällung verbrauchten Silbernitratlösung. Der weitere Umrechnungsfaktor ist dann der gleiche wie bei der vorigen Methode. Hat man filtriert und einen aliquoten Teil titriert, so ist das natürlich beim Umrechnen auf die Menge der Ausgangssubstanz zu beachten.

Reagenzien zur Chlorbestimmung.
n/10 Silbernitratlösung: 16,989 g $AgNO_3$ im Liter.
n/10 Kaliumrhodanidlösung: 9,718 g KSCN im Liter.
Gesättigte Ferriammonsulfatlösung: Auflösen von 100 g Ferriammonsulfat $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in 300 cm^3 Wasser bei Zimmertemperatur.

Für äußerst geringe Chlormengen ist diese Methode der Rücktitration weiter verfeinert worden durch Anwendung der *Jodometrie*, die einen schärfer erkenn-

baren Umschlag gewährleistet, und Verwendung von Mikrobüretten[1]. In Ausbau früherer noch gewisse Fehler enthaltender Methoden verwenden Prikladowizky-Apollonow (108) Jodjodkaliumlösung zur Titration. Es fällt hierbei AgJ aus, solange noch Ag-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Sind diese jedoch ausgefällt, so tritt die Blaufärbung der Stärke ein. Mit der Jodjodkaliumlösung allein tritt nämlich die Blaufärbung der Stärke in Gegenwart von Ag-Ionen nicht ein, da diese sich zu AgJ umsetzen und sofort die entsprechende Menge von freiem Jod infolge Gleichgewichtsverschiebung in HJ und HJO_3 übergeht, so daß die Blaufärbung erst nach völliger Ausfällung der Ag-Ionen eintreten kann:

$$J + H_2O \rightleftarrows HJ + HJO$$
$$3\,HJO \rightleftarrows 2\,HJ + HJO_3.$$

Die Jodjodkaliumlösung wird so hergestellt, daß sie in Hinsicht auf Jod etwa n/100 ist bei Überschuß von Jodkalium; man löst also etwa 5,0 g Jodkalium in 100 cm^3 kaltem Wasser, darin weiter 1,37 g Jod und füllt auf 1000 auf; die Lösung muß in einem dunklen Gefäß aufbewahrt werden.

Bei der Analyse verfährt man nun so, daß die wie oben angegeben hergestellte salpetersaure Lösung mit einem Überschuß von n/100 Silbernitratlösung in abgemessener Menge versetzt, im Wasserbad erwärmt, damit das Chlorsilber ausflockt, durch ein Wattefilter (Wattepfropf im Trichterablauf; der Wattepfropf ist vorher wegen geringen Cl-Gehaltes gut mit heißem Wasser auszuwaschen) filtriert und das Filter ausgewaschen wird. Im Filtrat wird das unverbrauchte Silbernitrat mit der Jodlösung, unter Zusatz von Stärkelösung, zurücktitriert (vgl. S. 43). Man stellt ferner den Titer dieser n/100 Silbernitratlösung gegen die Jodkaliumlösung fest und erhält durch Abzug der im Versuch verbrauchten Jodkaliummenge von dem Titer der ganzen zugesetzten Silbernitratmenge die zur Chlorfällung verbrauchte Menge Silbernitrat. Einstellen der Silbernitratlösung s. oben S. 37.

Für *Bestimmung kleinster Chlormengen* ist die Chlorsilberfällung weiterhin zu einer colorimetrischen und nephelometrischen Methode ausgebaut worden, die beide auf der Silberausfällung des im Überschuß zugesetzten Silbernitrates durch Schwefelwasserstoff beruhen. Sie seien hier kurz angedeutet, da eine ausführliche Vorschrift sich mangels Erfahrungen an pflanzlichem Material sowieso nicht geben läßt.

Calatroni-Tschopp (17) arbeiten folgendermaßen *colorimetrisch:* Aus der schwach salpetersauren Lösung wird durch Zusatz von überschüssiger n/200 Silbernitratlösung das Chlor ausgefällt, am besten im Meßkölbchen, auf dem Wasserbad erwärmt, abfiltriert (bei ganz geringen Mengen kann natürlich auch zentrifugiert werden). Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil mit Schwefelwasserstoffwasser (Sättigen von chlorfreiem, eisgekühltem Wasser mit gewaschenem Schwefelwasserstoff; die Lösung muß öfters frisch bereitet werden) und $^1/_2$proz. chlorfreier Gelatinelösung versetzt so, daß auf 10 cm^3 1 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser und 1 cm^3 Gelatinelösung entfallen. Hierbei wirkt die Gelatine als Schutzkolloid für das ausfallende Silbersulfid. Die entstehende braune kolloidale Lösung wird dann kolorimetrisch mit gleich behandelten Lösungen von Silbernitrat mit bekanntem Gehalt verglichen. Der erhaltene Wert wird von der ganzen zugesetzten Silbernitratmenge (unter eventueller Berücksichtigung der Verwendung aliquoter Teile) abgezogen und die so erhaltene zur Chlorfällung verbrauchte Silbernitratmenge auf Chlor umgerechnet (Faktor s. oben S. 37).

Nephelometrisch arbeitet v. Heidlberg (58) mit fast der gleichen Methode. Die Trübung durch den Chlorsilberniederschlag ist zu dieser Methode (nach

[1] Die nachgenannten Autoren arbeiten mit 0,05 oder 0,1 cm^3 Blut (= etwa 0,2—0,4 mg Cl).

KLEINMANN) nicht brauchbar, da infolge der Koagulation die Fehler häufig sehr groß werden. v. HEIDLBERG fällt in einem 1,5 cm^3 fassenden Nephelometergläschen das Chlor mit einem Überschuß von n/1000 Silbernitratlösung aus, zentrifugiert 1 Stunde, um nach Möglichkeit eine neue Fehlerquellen enthaltende Mikrofiltration zu vermeiden, die aber unter Umständen nicht vermieden werden kann, setzt Schwefelwasserstoffwasser (s. oben) zu, mischt durch vorsichtiges Neigen, ohne den Bodensatz aufzurühren, und vergleicht nephelometrisch mit der ebenso behandelten Vergleichslösung 4—20 Minuten nach Anstellen der Reaktion. Das Innehalten gleicher Zeiten ist von großer Wichtigkeit. Das zugesetzte Schwefelwasserstoffwasser bemißt man so, daß der Schwefel dem Silber in der Lösung etwa äquivalent ist, damit nicht zu viel Ionen in der Lösung vorhanden sind und Ausflockung eintritt; aus demselben Grunde darf die $AgNO_3$-Menge nicht über 0,1 mg betragen. Ferner soll, wieder aus dem gleichen Grunde, das Schwefelwasserstoffwasser in die Lösung gegossen werden, nicht umgekehrt. Die Berechnung gestaltet sich, wie bei dem colorimetrischen Verfahren angedeutet ist.

Eine wesentliche Vereinfachung der Chlorbestimmung bedeutet die Anwendung der feuchten Veraschung nach NEUMANN (98). Es handelt sich darum, daß einfach das Chlor in eine abgemessene Silbernitratlösung überdestilliert, die nicht verbrauchte Silbernitratlösung, wie oben angegeben, nach VOLHARD zurücktitriert wird. Es kann hierbei jedoch nicht mit konzentrierten Säuren gearbeitet werden, weil sonst molekulares Chlor übergeht, das in der Vorlage zum Teil Silberchlorat ergibt, das löslich ist; die Werte würden also zu niedrig ausfallen. Sondern es wird mit einem Gemisch von gleichen Raumteilen Wasser, konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) und konzentrierter Schwefelsäure überdestilliert, wobei HCl übergeht. Man destilliert aus einer Retorte mit luftdicht eingeschliffenem Tropftrichter und etwa 500 cm^3 Fassungsvermögen, deren langer Hals in einen die Vorlage-Silbernitratlösung enthaltenden 500-cm^3-Kolben taucht. Die Vorlage bringt man durch Verdünnen mit Wasser auf etwa 125 cm^3. Man läßt das Säuregemisch langsam zutropfen und erwärmt und destilliert etwa $^1/_2$ Stunde über. Geht, nach Prüfung, keine Salzsäure mehr über, bricht man ab, kocht das Destillat $^1/_2$ Stunde zur Vertreibung der Stickoxyde und der Blausäure, die bei der Titration stören würden, und führt diese dann nach VOLHARD (S. 37) aus. NEUMANN gibt diese Methode allerdings zur Bestimmung von Chloriden an. Da aber möglicherweise das ganze in den Pflanzen enthaltene Chlor in dieser mineralischen Form vorliegt (vgl. z. B. RIPPEL [111a]), so ergibt die Methode unter Umständen richtige Werte für das Gesamtchlor. Jedenfalls verdient sie wegen der Einfachheit der Veraschung weitergehende Beachtung und ist deshalb hier erwähnt. Es wäre auch zu prüfen, wie sich organische Chlorverbindungen bei dieser Destillation verhalten.

Trennung des Chlors von Jod und Brom. Im allgemeinen wird man bei Pflanzen auf *Jod* und *Brom*, die ebenfalls ein unlösliches Silbersalz bilden, keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da gewöhnlich deren Menge im Vergleich zu derjenigen des Chlors äußerst gering ist und praktisch vernachlässigt werden kann. Sollte sich in gewissen Fällen (Meerespflanzen!) eine Trennung als notwendig erweisen, so kann man folgendermaßen verfahren: Man bestimmt zunächst die Gesamtmenge der Silbersalze, indem man verfährt, wie oben bei der Chlorbestimmung angegeben. Nun ermittelt man in einer Parallelprobe das Jod entweder direkt durch Fällung als Palladiumjodür (PdJ_2), indem man die Lösung der Jodide schwach mit Salzsäure ansäuert, eine Lösung von Palladiumchlorür, am besten als Natriumpalladiumchlorür (Na_2PdCl_4), hinzugibt, solange noch eine Fällung entsteht, 1—2 Tage an einem warmen Orte stehen läßt,

durch einen Filtertiegel den braunschwarzen Niederschlag abfiltriert, mit warmem Wasser auswäscht, bei 100° trocknet und als PdJ_2 wiegt. Der Umrechnungsfaktor auf J ist 0,7040, auf AgJ 1,3025. Oder man kocht die zu untersuchende Jodidlösung unter Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumnitrit (s. S. 41). Hierbei wird nur Jod in Freiheit gesetzt und durch das Kochen ausgetrieben. Die Lösung muß jedoch sehr verdünnt sein während des Kochens, da sonst auch Chlor entweichen kann. Man arbeite so, daß man auf 600—700 Wasser etwa 0,5 g Halogenide hat. Dieser Flüssigkeit fügt man 0,5—1,0 g halogenfreies Kaliumnitrit und 2—3 cm^3 verdünnte Schwefelsäure zu und kocht etwa $^3/_4$ Stunden. Bei weniger Halogen kann man entsprechend weniger Flüssigkeit nehmen; man bringe dann aber eine Wasserstandsmarke an und fülle während des Einkochens auf, damit die Lösung nicht konzentrierter wird. Die Silbernitratfällung ergibt dann Chlorsilber + Bromsilber, die durch ein Asbestfilterrohr von schwer schmelzbarem Glas abfiltriert, getrocknet und gewogen werden.

Zur Bestimmung von Chlor und Brom wird das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt, indem man durch das Filterrohr mit dem Niederschlag einen trocknen Chlorstrom hindurchleitet. Während des Durchleitens erwärmt man die Röhre, und steigert dann langsam die Erhitzung, bis sie nach etwa $^1/_2$ Stunde so hoch ist, daß der Niederschlag eben zu schmelzen beginnt, was vorher nicht der Fall sein soll. Nach Verdrängung des Chlors durch einen trockenen Luftstrom läßt man erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme (Differenz) gegenüber der vorigen Wägung zeigt die Umwandlung des Bromids in das Chlorid an. Diese Zahl multipliziert mit 4,2241 ergibt die Menge des ursprünglichen Silberbromids. Denn AgBr — AgCl = Differenz. In Atomgewichten geschrieben 187,8 — 143,34 = 44,6. Die Differenz ist also der 4,2241ste Teil des Silberbromids. Will man seine Differenzzahl gleich auf Br umrechnen, so ist der Multiplikationsfaktor 1,7976. Zieht man die Menge des Silberbromids von der Summe des Chlor- und Bromsilbers ab, so ergibt sich die Menge des Chlorsilbers. Im übrigen kann Brom colorimetrisch nach der unten S. 45 beschriebenen Methode bestimmt werden.

Histochemischer Nachweis.

(Am besten ist der Nachweis des Chlors als Silberchlorid. Man verwendet eine 1proz. Lösung von Silbernitrat in einer 10proz. Ammoniaklösung. Silbernitrat allein gibt einen weißen, amorphen Niederschlag, der nichts sagt; das Ammoniak verzögert die Ausfällung und gibt im offenen Tropfen schöne, stark lichtbrechende Oktaeder und Hexaeder von Silberchlorid in wenigen Minuten (Abb. 18). Sie werden an der Luft bald blauviolett und schließlich schwarz. Um ja nicht irre zu gehen, kann man dem Reagens Methylenblau (1 : 5000) zusetzen, das die Krystalle von Silberchlorid und unter diesen Bedingungen nur diese lichtblau gefärbt entstehen läßt. E.G. = 0,05 γ.

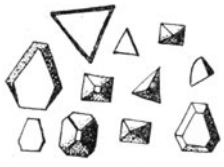


Abb. 18. Krystalle von Silberchlorid. Vergr. 400.

Versuchsobjekt. Primula obconica, Brennessel oder eine Meeresalge, die man vorher in destilliertem Wasser abgespült hat, um das anhaftende Meerwasser mit den Salzen zu entfernen.

Vorkommen. Chlor ist so ziemlich allgemein im Pflanzenreich vorhanden, nur in ganz verschiedener Menge. Die am Meeresstrand wachsenden Pflanzen und auch die mit ihnen verwandten Inlandpflanzen führen Chlor in großen Mengen. So sind Statice und Tamarix von Chloriden so überschwemmt, daß diese an der Blattoberfläche in Krusten ausgeschieden werden. Auch Schachtelhalme, Hanf, Brennessel, Wolfsmilch, Umbelliferen und Lilien führen größere Mengen; Süßwasseralgen, Flechten, Moose und Nadelhölzer wenig.

In der Pflanze steigt der Chlorgehalt von der Wurzel zur Spitze, die Blätter sind besonders in Parenchym reich an Chlor (Anhäufung als Ballaststoff im Gegensatz zu Nährelementen, die in der Pflanze von unten nach oben abnehmen).)

c) Jod[1].

Qualitativ (und quantitativ) weist man Jod am besten als *freies* Jod nach. Es geht dann in Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. mit violetter Farbe in Lösung und kann so auch colorimetrisch quantitativ bestimmt werden. Freies Jod hat ferner die Eigenschaft, in Gegenwart von Jodiden, Stärkelösung blau zu färben; es kann so titrimetrisch bestimmt werden. Da freies Jod in den hier interessierenden Fällen nicht vorliegt, so muß es erst in diese Form übergeführt werden. Das geschieht auf verschiedene Weise, je nach der Vorbehandlung des Materials. Liegen Jodide vor, so wird durch Zusatz von salpetriger Säure ($H_2SO_4 + KNO_2$) Jod in Freiheit gesetzt:

$$2HJ + 2HNO_2 = 2H_2O + 2NO + J_2.$$

Liegen Jodate vor, so wird durch Zusatz von Jodwasserstoff (KJ + HCl) Jod in Freiheit gesetzt:

$$5HJ + HJO_3 = 3J_2 + 3H_2O.$$

Den qualitativen Nachweis führt man dann ganz analog dem unten angegebenen quantitativen, natürlich unter entsprechender Vereinfachung, ohne Rücksicht auf die quantitativen Verhältnisse.

Sehr wesentlich für die *quantitative* Bestimmung ist die Veraschung bzw. die Zerstörung der organischen Substanz. Es ist bisher jedoch noch keine Methode allgemein anerkannt; wenigstens die älteren, einschließlich der trockenen Veraschung nach v. FELLENBERG (40, 43, 46), scheinen nicht genügend vor Jodverlusten zu schützen. Wieweit neueste Methoden, bei denen in geschlossener Apparatur gearbeitet wird, das leisten, muß zur Zeit noch dahingestellt bleiben. Im folgenden sind zwei Methoden beschrieben, unter dem eben gemachten Vorbehalt zunächst die von SCHWAIBOLD (127). Sie ist deshalb zu empfehlen, weil sie besonders wenig Reagenzien verlangt, also die Fehler des Jodgehaltes der Reagenzien, die beträchtlich sein können (vgl. S. 44), nach Möglichkeit vermeidet.

Die Substanz wird dabei in reinem Sauerstoff verbrannt und etwa entweichendes Jod in Kaliumcarbonatlösung aufgefangen. Als Verbrennungsraum dient eine etwa 90 cm lange Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glas; der Durchmesser beträgt 2—3 cm; das eine Ende ist auf etwa 3 mm Durchmesser ausgezogen. Davor befindet sich ein Platinkontakt. Die trockene Substanz wird nun in ein Porzellan- oder Nickelschiffchen eingewogen (Flüssigkeiten werden im Schiffchen selbst zuvor eingetrocknet, saure unter Zusatz von Kalilauge) und in die Verbrennungsröhre eingeführt. Dann wird das ausgezogene Ende mit zwei Waschflaschen verbunden (Verbindung Glas an Glas), welche eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat enthalten, im allgemeinen in der ersten 20, in der zweiten 10 Tropfen einer gesättigten Lösung, bei jodreichem Material entsprechend mehr. Das andere Ende der Verbrennungsröhre wird mit einer Sauerstoffbombe verbunden. Bei Beginn der Verbrennung bringt man, nach Einleiten des Sauerstoffes, den Platinkontakt auf Rotglut und erhitzt langsam die Substanz auf der dem Kontakt zugewandten Seite. Es erfolgt sofort Entzündung und Abbrennen oder die Substanz verbrennt allmählich ohne Entzündung. Man reguliert den Gasstrom so, daß in der Sekunde etwa 3—4 Gasblasen übergehen; unter allen Umständen dürfen keine Ver-

[1] Zusammenfassende Übersichten findet man u. a. bei v. FELLENBERG (39), LUNDE und Mitarbeiter (85 a), SCHARRER (124).

brennungsgase entweichen. 2—3 g sind so in 2—$2^1/_2$ Stunden verascht; größere Mengen erfordern entsprechend mehr Zeit.

Ist die Verbrennung beendet, so werden die beiden Vorlagen vereinigt, das Schiffchen darin ausgekocht, die Röhre ausgespült und das Spülwasser damit vereinigt, alles zusammen eingedampft. Aus dieser Lösung wird nun das Jod von der Hauptmenge der Salze durch Extraktion mit Alkohol befreit; die Jodide, in welcher Form das Jod vorliegt, gehen hierbei in Lösung. Man kann dadurch auch mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen arbeiten. Man verfährt nach v. FELLENBERG am besten so, daß man die eingedampften Salze mit einigen Tropfen K_2CO_3-Lösung anfeuchtet, dann etwas 96proz. Alkohol darauf gießt und mit einem breit gedrückten Glasstab zerreibt; der überstehende Alkohol wird in eine kleine Platinschale gegossen und der Rückstand noch 3—4mal mit einigen Kubikzentimetern Alkohol zerrieben. Das Zerreiben hat natürlich den Zweck, das Herauslösen zu befördern. Die angegebene Menge ist nicht feststehend, sondern richtet sich etwas nach der Menge der Asche. Der Alkoholextrakt wird in einer sehr dünnwandigen Platinschale zur Trockne verdampft, über einen Mikrobrenner oder einer Sparflamme, ohne zu glühen, erhitzt, wodurch er in wenigen Minuten reinweiß wird. Dieses Erhitzen ist aber notwendig, da besonders bei Verbrennen größerer Substanzmengen noch organische Stoffe in den Alkoholextrakt gelangen.

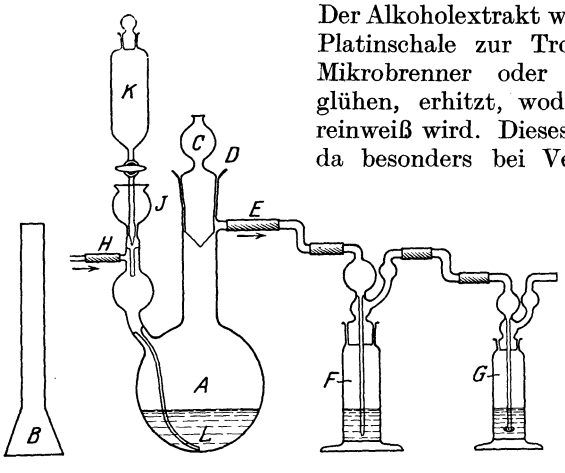


Abb. 19. Verbrennungsapparat zur Jodbestimmung nach PFEIFFER.

Die zweite hier zu erwähnende Methode von PFEIFFER (104) verbrennt in geschlossener Apparatur mit Perhydrol und Schwefelsäure. Der Vorteil liegt in der Schnelligkeit der Ausführung; der Nachteil in den großen Mengen zur Verwendung kommender Reagenzien mit ihrem nicht ganz zu eliminierenden Jodgehalt. Die Apparatur ist in Abb. 19 wiedergegeben.

Das feingepulverte, trockene Material, im Höchstfalle 30—40 g Substanz, wird mittels des Trichters *B* in den Verbrennungskolben *A* (von Jenenser Glas 1,5—2 l Inhalt) gebracht und dieser mit dem Schliffstopfen *C* verschlossen; auf den Halsrand *D* wird etwas Wasser gegeben. Dieser Stopfen hat nach unten einen verjüngten Ansatz, der Säuretröpfchen verhindert, in das Austrittsrohr *E* zu gelangen, und der weiter das Abtropfen des Kondenswassers befördert. *E* verbindet mit zwei schmalen hohen Waschflaschen *F* und *G*, die mit je 100 cm^3 Kalilauge gefüllt sind, 15proz. in *F*, 10proz. in *G*. Das Eintrittsrohr *H* verbindet den Aufschlußkolben mit einem Gasometer von 25 l Inhalt; vorher läßt man die Luft eine Waschflasche mit Natronlauge passieren, um den Jodgehalt der Atmosphäre auszuschalten.

Nachdem die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft ist, füllt man den Trichter *J* mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt diese durch Anheben des Aufsatztrichters *K* langsam durch das Zuflußrohr *L* auf den Boden des Aufschlußkolbens fließen, indem man öfter den Aufschlußkolben umschüttelt. Im ganzen wird man für die Verbrennung obiger Substanzmengen 250—300 cm^3 Schwefel-

säure gebrauchen. Ist die Zufuhr der Schwefelsäure beendet, so läßt man durch *H* einen langsamen Luftstrom durchstreichen und erhitzt nun den auf einer Asbestschale stehenden Aufschlußkolben mit einem Brenner. Ist die Schwefelsäure genügend erhitzt, so beginnt man mit der Perhydrolzufuhr. Die genügende Erhitzung erkennt man daran, daß eine intensive, meist hörbare Reaktion eintritt und oberflächlich sich bildende Schaumblasen sofort verschwinden, die bei nicht genügender Erhitzung bestehen bleiben und sehr störend werden können. Die Perhydrolzufuhr geschieht durch den Tropftrichter *K*, der ziemlich lang ist, damit zum Ablaufen des Perhydrols ein genügender Druck vorhanden ist. Wenn sich das Ablaufrohr *L* durch Luftblasen etwa verstopfen sollte, so kann das durch kurzes Wegnehmen der Flamme behoben werden. Die Zufuhr soll bis gegen Ende der Verbrennung ununterbrochen langsam vor sich gehen, damit kein Überhandnehmen der Bildung von schwefliger Säure eintritt. Färbt die Schwefelsäure sich dunkelbraun, so ist die Perhydrolzufuhr abzustellen, während Luftzufuhr und Erhitzung natürlich weitergehen, damit gebildetes Jodat in Jodid übergeführt wird. Wird die Schwefelsäure wieder durch Kohleausscheidung schwarz, so läßt man wieder kurz Perhydrol zuströmen und fährt so fort. Schließlich spült man gründlich mit Luft durch, wenn die Schwefelsäure allmählich hellgelb geworden ist. Die Dauer der Verbrennung beträgt im Maximalfalle 1 Stunde. Die Aufarbeitung der beiden Vorlagen erfolgt dann wie bei der vorigen Methode.

Eine eigenartige Verbrennung im geschlossenen Rohr ist von CLENDON-REMINGTON (19) angewendet; man vergleiche dazu weiter v. FELLENBERG (41) und REITH (109). Neuerdings wendet man Kombination von offener und geschlossener Verbrennung an (PFEIFFER [105]); die ganze Frage der besten Methodik ist noch im Fluß.

Die eigentliche Jodbestimmung erfolgt dann *colorimetrisch*, wie an anderer Stelle beschrieben ist (Bd. IV, Beitrag UNGERER), oder *titrimetrisch*.

Die *titrimetrische* Bestimmung des Jods kann zur Kontrolle der *colorimetrischen* ausgeführt werden oder allein, namentlich wenn größere Mengen vorliegen; bei sehr geringen Mengen dagegen wird die titrimetrische Methode ungenau; man kann dann lediglich die colorimetrische verwenden. Das bei der colorimetrischen Messung vorliegende freie Jod muß zunächst zu Jodat oxydiert werden durch Zusatz von Chlor- oder besser noch von Bromwasser. Das Chlorwasser soll nicht älter als 1 Tag sein. Man setzt dem Ausschüttelungsröhrchen 0,5—1 cm^3 zu, was in der Regel für kleinere Mengen genügt, schüttet den Inhalt in ein 50er ERLENMEYER-Kölbchen, spült mit wenig Wasser nach, fügt ein Stückchen mit verdünnter Salpetersäure ausgekochten und schwach geglühten Bimsstein (als Siedestein) hinzu und kocht auf freier Flamme auf 1—2 cm^3 ein, jedenfalls bis alles Chlor bzw. Brom entfernt ist. Nach dem Abkühlen setzt man ein Kryställchen Kaliumjodid und einen Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert mit Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Bei sehr geringen Mengen verwendet man diese in der Stärke n/1000 oder n/500, evtl. unter Verwendung von Mikrobüretten mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ cm^3-Einteilung, sonst in der Stärke n/100 oder n/10. Die Berechnung auf Jod erfolgt nach dem Umsatz:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_2O_6$$
$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Es entspricht 1 cm^3 n/100 Thiosulfatlösung 0,00127 g Jod, von welcher Menge aber laut obiger Gleichung nur ein Sechstel, nämlich die des Jodats, auf das Jod des Materials entfallen. Der Faktor für 1 cm^3 ist demnach 0,000212.

Man kann so gut bis herunter zu 1 γ[1] Jod bestimmen; darunter wird die Genauigkeit zu gering.

Führt man die colorimetrische Bestimmung nicht aus, sondern nach der Veraschung gleich die titrimetrische, so verfährt man ganz wie bei der colorimetrischen Bestimmung angegeben, nimmt aber den Eindunstungsrückstand der alkoholischen Erschöpfung mit wenig Wasser auf, oxydiert und gibt vor dem Einkochen 2 Tropfen n Salzsäure hinzu, was bei der colorimetrischen Bestimmung unterbleiben konnte, da dort ja vorher Schwefelsäure zugesetzt war. Weiter verfährt man wie oben angegeben[2].

Die verdünnten Thiosulfatlösungen zur Jodbestimmung halten sich nicht; man muß sie jedesmal frisch durch Verdünnung einer n/10 Lösung (24,82 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ im Liter) herstellen. Man stellt sie jedesmal durch gleiche Behandlung, wie oben angegeben, auf Jodidlösungen von bekanntem Gehalt ein. Die Stärkelösung stellt man folgendermaßen her: 5 g Stärke werden mit wenig Wasser gleichmäßig zerrieben, dann in 1 l kochendes Wasser gegossen und noch 2 Minuten weiter gekocht zur klaren Lösung. Dann läßt man 24 Stunden stehen und filtriert. Die Lösung muß natürlich steril verschlossen aufbewahrt werden wegen der Infektion.

Für die Ausführung der Titration bei sehr geringen Mengen seien noch folgende Angaben nach SCHWAIBOLD gemacht: Man titriert sofort nach Zugabe der Reagenzien. Ist man nahe an die Entfärbung gelangt, so bringt man nur noch Bruchteile von Tropfen in das ruhig gehaltene Kölbchen und schüttelt erst durch, nachdem man diese mit einem dahintergehaltenen Stück weißen Papiers in Augenhöhe gebracht hat und beobachtet vor neuerlicher Zugabe etwas länger, da häufig bei Gegenwart von Salzen das Verschwinden der Blaufärbung langsamer vor sich geht. Eine Nachfärbung durch Luftoxydation tritt nur ein, wenn aus der zu analysierenden Substanz katalytisch wirkende Stoffe eingeschleppt worden sind. Sie tritt erst nach einigen Minuten auf und bleibt unberücksichtigt. Die Messung kleinster Mengen (unter 5 γ) verlangt sorgfältiges Arbeiten, einwandfreie Büretten und gute Lichtverhältnisse.

Unter allen Umständen ist bei der Jodbestimmung eine Blindanalyse auszuführen mit der gleichen Menge der verwendeten Reagenzien, welche von dem endgültigen Ergebnis abzuziehen ist. Im übrigen ist selbstverständlich auf äußerste Reinheit der Reagenzien zu achten.

Für die Reinigung, die jedoch die Blindbestimmung nicht überflüssig macht, gelten nach v. FELLENBERG folgende Vorschriften: *Kaliumcarbonat* kann man dadurch reinigen, daß man 1 kg reines Kaliumcarbonat in 810 cm³ Wasser löst und diese nahezu gesättigte Lösung sechsmal mit je 500 cm³ reinem 95proz. Alkohol ausschüttelt und zum Schluß filtriert. Das Jodid geht in den Alkohol in Lösung. Der Alkohol kann zurückdestilliert werden. Liegt sehr jodhaltiges Kaliumcarbonat vor, so kann die Reinigung mit Alkohol ungenügend sein, weil unter Umständen Jodate vorhanden sind, die mit Alkohol nicht in Lösung gehen. Man reinigt dann so, daß man eine gesättigte wäßrige Lösung von 1 kg Kaliumcarbonat herstellt, 30 cm³ n/10 Silbernitratlösung hinzufügt, kräftig schüttelt und aufkocht. Von der Trübung wird durch Kolloidfilter abfiltriert oder nach 1—2 Wochen Stehen abgehebert.

Alkohol kann durch Destillation bei Gegenwart von wenig Kaliumcarbonat gereinigt werden.

Salzsäure reinigt man so, daß man konzentrierte Säure aus einer Glasretorte sorgfältig überdestilliert unter Zusatz von etwas Chlorwasser, welches Jodwasserstoff zu Jodsäure oxydiert, die dann im Rückstand bleibt. Das Destillat wird unter guter Kühlung im gleichen Volumen Wasser aufgefangen und zum Schluß mit 2 g Natriumbisulfit versetzt (auf 500 cm³ konzentrierte Säure).

Schwefelsäure reinigt man so, daß man sie mit etwas Zucker im Aufschlußkolben zum Sieden erhitzt, bis die Lösung wieder völlig klar ist. Jodide werden hierbei ausgetrieben, Jodate reduziert, so daß sie ebenfalls flüchtig gehen.

---

[1] 1 γ = 0,001 mg, 1 mg = 1000 γ.

[2] Weitere Angaben zur titrimetrischen Bestimmung s. bei SCHWAIBOLD (127).

Gravimetrisch kann Jod nach der oben S. 39 angeführten Methode bestimmt werden; diese Methode dürfte nur bei sehr hohem Jodgehalt, etwa bei Meeresalgen, in Frage kommen.

Bezüglich der Bestimmung verschiedener Jodformen sei auf SCHWAIBOLD (127) verwiesen.

d) Brom[1].

Qualitativ und *quantitativ* weist man Brom im allgemeinen colorimetrisch nach, da einer gewichtsanalytischen Bestimmung, wie sie oben beschrieben wurde, zumeist die zu geringe Menge entgegensteht. Hat man nach dem oben beschriebenen Gang das Jod in die Chloroformausschüttelung (teilweise wird Tetrachlorkohlenstoff als noch besser empfohlen) und das Jod durch Chlor oxydiert[2], so färbt sich das Chloroform bei Anwesenheit von Brom, das in elementarer Form zurückbleibt, gelb bis bräunlich. Es kann so durch colorimetrischen Vergleich quantitativ bestimmt werden. Doch geht dieser Vergleich nicht so gut wie bei der Jodbestimmung, da sich die gelbliche Farbe hierzu weniger eignet. Nach v. FELLENBERG ist auch zu beachten, daß das Chlor, wenigstens bei größeren Mengen, mit grünlichgelber Farbe in das Chloroform übergehen kann. Es ist also in möglichst geringen Mengen zuzusetzen, und durch einen Blindversuch ist festzustellen, ob die zugegebene Menge nicht stört.

Histochemischer Nachweis.

(Legt man ein Stückchen oder einen Schnitt einer Laminaria auf den Objektträger in einen Wassertropfen, dem etwas Weizen- oder Kartoffelstärke zugesetzt wurde, fügt einen Tropfen verdünnte Salpetersäure zu und bedeckt mit Deckglas, so sieht man die Stärke blau werden. Die Blaufärbung ist die bekannte Jodstärkereaktion, die durch das in Freiheit gesetzte Jod an der Stärke auftritt (s. Bd. III, Kap. Stärke). Brom gibt dabei eine orangegelbe bis braune Färbung.

Vorkommen. Das Vorkommen dieser beiden Elemente ist nur auf Meeresalgen und unter diesen fast ausschließlich auf Braunalgen beschränkt, aus denen es ja im großen gewonnen wird (in Laminaria ca. 12 mg Jod auf 100 g frische Algen). Außerdem kommt Jod auch in Süßwasser- und Landpflanzen in Spuren vor, ebenso wie überall im Wasser, Erde und Tieren.

Es ist zum Teil in anorganischer Form, zum Teil aber organisch gebunden. Aus dieser Bindung kann es vorläufig nur durch Veraschung befreit und nachgewiesen werden.)

e) Schwefelsäure.

Qualitativ weist man in der Pflanzenasche das SO_4-Ion in salzsaurer Lösung mit Chlorbarium nach, entsprechend der quantitativen Bestimmung.

Zur *quantitativen* Bestimmung hat die Veraschung (2—5 g) sehr sorgfältig zu geschehen gemäß den oben S. 36 für die Chlorbestimmung gemachten Angaben. Der gesamte Schwefel liegt nunmehr in Sulfatform vor und kann als Bariumsulfat bestimmt werden:

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl.$$

Der Niederschlag von Bariumsulfat schließt stets Bariumchlorid und auch Eisen, Aluminium, Calcium usw. ein, wenn sie vorhanden sind, was ja in der Pflanzenasche stets der Fall ist. Um ganz genaue Werte zu erhalten, ist daher darauf zu achten. Das geschieht einmal durch Abscheiden von Eisen usw. Man scheidet zunächst nach S. 3 die Kieselsäure ab, versetzt das Filtrat mit Am-

[1] Sammelbericht über Brombestimmung gibt KOGAN (73).

[2] Die oben S. 43 erwähnte Oxydation des Jods durch Brom ist hierbei natürlich nicht möglich.

moniumcarbonat und Ammoniak im Überschuß, filtriert, wäscht aus, kocht das Ammoniak weg, verdünnt mit Wasser auf 200 cm^3 [1] und säuert mit Salzsäure an, daß die Lösung etwa 0,25proz. daran ist. Dann erhitzt man zum Sieden und gibt unter Umrühren *heiße* 5proz. Chlorbariumlösung *tropfenweise* hinzu; das möglichst langsame Zugeben der Chlorbariumlösung verhindert oder erschwert, daß Chlorbarium vom ausfallenden Bariumsulfat eingeschlossen wird[2]. Nach Hintz-Weber soll jedoch in Gegenwart von Alkali oder Ammoniumsulfaten, wie es hier ja stets der Fall ist, das Chlorbarium in *einem* Guß zugegeben werden, da bei tropfenweisen Zugeben dann zu wenig gefunden wird und die Okkludierung bei raschem Zugeben diesen Fehler kompensiert. Ein Überschuß von Chlorbarium ist zu vermeiden. Glaubt man, daß genügend zugesetzt sei, so läßt man auf dem Wasserbad stehen und prüft nach Absitzen des Niederschlages durch Einlaufenlassen von heißer Chlorbariumlösung an der Wandung des Becherglases in die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf Vollständigkeit der Fällung. Dann läßt man unter Bedeckung des Becherglases wenigstens 12 Stunden in der Wärme (bei etwa 80°) stehen, dekantiert mehrmals mit heißem Wasser, filtriert schließlich durch einen Filtertiegel oder ein quantitatives Filter und wäscht mit heißem Wasser gut aus (bis zum Verschwinden der Bariumreaktion; Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure!). Das Filter wird dann getrocknet verbrannt und bei gerade beginnender Rotglut (Platintiegel) geglüht. Den Porzellanfiltertiegel erhitze man im Schutztiegel. Nach Dick (23) kann der $BaSO_4$-Niederschlag in der gleichen Weise ohne Glühen mit Alkohol und Äther getrocknet werden, wie das S. 14/15 für den Ca-Oxalatniederschlag angegeben ist. Der Umrechnungsfaktor von $BaSO_4$ auf SO_3 ist 0,3430, auf SO_4 0,4116, auf S 0,1372. Die Löslichkeitsgrenze des Bariumsulfates, also die Empfindlichkeitsgrenze der Fällung, beträgt etwa 1 Teil $BaSO_4$ in 400000 Teilen Wasser = 1 mg $BaSO_4$ in 400 cm^3 Wasser.

Für kleinste Schwefelsäuremengen ist Fällung im Zentrifugenglas mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen und Auswaschen des Niederschlages durch Abzentrifugieren zu empfehlen, evtl. unter Berücksichtigung des durch die verwendeten Flüssigkeitsmengen gelösten Anteils. Nach dem Auswaschen kann der Niederschlag mit destilliertem Wasser in ein Schälchen gespült und nach Eindampfen und Trocknen bzw. schwachem Glühen gewogen werden. Man würde so einen bei geringen Mengen möglichen Verlust beim Filtrieren vermeiden.

Sehr kleine Mengen können auch durch *Trübungsmessung* bestimmt werden (vgl. Lorber [85]). Man fällt Bariumsulfat aus, wie oben angegeben ist, und vergleicht in einem Gläschen mit flachem Boden mit Lösungen von bekanntem Gehalt in einem Colorimeter oder so, daß eine darunter gelegte Schrift bei Durchsicht von oben gleich gut sichtbar ist, analog anderen colorimetrischen bzw. nephelometrischen Methoden.

Neben diese klassische Methode der SO_4-Bestimmung sind, namentlich in neuerer Zeit, eine ganze Reihe weiterer getreten; es sei hier jedoch nur auf einige Literatur verwiesen, da diese Methoden in ihrer Zuverlässigkeit noch weiter zu prüfen sind. Ebenfalls eine *Trübungsmessung* ist die *Palmitatmethode* (6, 161), *titrimetrisch* arbeitet die *Chromatmethode* (67, 71, 72, 75), ferner die *Benzidinmethode* (15, 66, 100), die auch anders angewendet werden kann, endlich die Methode mit *rhodizonsaurem Natrium* (135). *Colorimetrisch* arbeitet die *Methylenblaumethode* (84), wobei Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduziert und als Methylenblau nachgewiesen wird. Vgl. ferner (79).

[1] Wegen der Okkludierung soll in möglichst verdünnter Lösung gearbeitet werden.

[2] Eine Diskussion der Fehler bei der Schwefelsäurebestimmung findet sich z. B. bei H. R. Jensen (68).

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß durch direkte Fällung im Pflanzenauszug der in Sulfatform vorliegende Schwefel bestimmt werden kann (111a), während durch die Veraschung ja der Gesamtschwefel bestimmt wird. Labil gebundenen Schwefel in Eiweiß bestimmen SHEPPARD-HUDSON (129).

Histochemischer Nachweis.

(Nachweis. Sulfat weist man nach meinen Erfahrungen am besten als Gips nach. Die Schnitte werden etwas antrocknen gelassen, dann mit einem Tropfen einer 1proz. Calciumchloridlösung überdeckt und ohne Deckglas eindunsten gelassen. In 12—24 Stunden zeigen sich am Rande des Tropfens die charakteristischen Krystalle von Calciumsulfat. E.G. $= 2\gamma$ (Abb. 4).

Von den vielen guten Reaktionen auf reines Sulfat hat sich im Gewebe sonst keine bewährt.

Versuchsobjekt. Keimlinge von Bohne, Kürbis usw.

Der Nachweis des anorganischen Sulfats neben organisch gebundenem S läßt sich ebenso wie beim Magnesium (s. S. 22) in Parallelpräparaten führen.

Versuchsobjekt. Keimlinge oder Blätter.)

f) Phosphorsäure[1].

Der *qualitative* Nachweis der Phosphorsäure erfolgt am besten in salpetersaurer Lösung durch Zusatz von Ammoniummolybdat, wie unten bei dem quantitativen Nachweis angegeben, nach Abscheidung der Kieselsäure, die ähnliche Reaktion gibt. Gelbe krystallinische in Ammoniak lösliche Fällung zeigt Phosphorsäure an. Man entfernt vorher Kieselsäure und Chlor, das ebenfalls stören würde, durch Eindampfen und Aufnehmen des Trockenrückstandes mit konzentrierter Salpetersäure, wieder Eindampfen, Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure, Erwärmen im Reagensglas, Zusatz von Ammoniummolybdat.

Zum *quantitativen* Nachweis ist diese Reaktion unentbehrlich; sie ist äußerst empfindlich und zeigt noch sehr geringe Mengen von Phosphorsäure an; es kommt hinzu, daß der Phosphoranteil des Niederschlages sehr gering ist (s. unten), welcher Umstand die Genauigkeit der Wägung wesentlich erhöht. Die trockene Veraschung erfolgt unter Zusatz von Natriumcarbonat analog der Chlorbestimmung (S. 36). Dieser Zusatz ist notwendig wegen evtl. vorhandener flüchtiger Phosphorverbindungen und wegen des möglichen Verlustes, der beim Veraschen durch Reduktion der Phosphorsäure durch die Kohle zu flüchtigen Phosphorverbindungen entstehen kann.

Die Asche wird mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Vorgang wiederholt, endlich folgt noch Trocknen im Trockenschrank bei 110—120° 1—2 Stunden lang. Hierdurch wird die die spätere Reaktion störende Kieselsäure abgeschieden und etwa entstandene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure übergeführt. Salzsäure darf dabei nicht verwendet werden, da Chlorionen bei der Molybdänfällung stören. Den Rückstand feuchtet man mit etwas Salpetersäure an, gibt heißes Wasser hinzu, spült quantitativ in einen Meßkolben über, füllt nach Erkalten auf und filtriert durch Faltenfilter ab. Von dem Filtrat wird zur Analyse ein aliquoter Teil verwendet, der bei der späteren Berechnung entsprechend zu berücksichtigen ist.

Die Fällung der Phosphorsäure im Filtrat geschieht mit Ammoniummolybdat, wird aber in etwas verschiedener Weise ausgeführt. Am einfachsten ist es, in dem salpetersauren Filtrat unmittelbar mit Ammoniummolybdatlösung zu fällen, indem man erhitzt, bis die ersten Blasen aufsteigen, dann von der Flamme ent-

[1] Eine Besprechung von Phosphorsäurebestimmungsmethoden findet sich bei ISHI BASHI (69).

fernt, vorsichtig umschwenkt, um die Glaswände abzukühlen, in die Mitte des Becherglases vorsichtig und langsam die Ammoniummolybdatlösung hineingießt und noch einige Zeit umschwenkt. Es fällt dann gelbes, krystallinisches Ammoniumphosphormolybdat aus: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Frühestens nach 2 Stunden, bei geringer Niederschlagsmenge nach längerer Zeit, dekantiert man durch einen gewogenen Filtertiegel[1], wäscht mit Wasser, das 1% Salpetersäure und 5% Ammoniumnitrat enthält, aus, bringt den Niederschlag schließlich in den Tiegel und wäscht weiter mit dem genannten Waschwasser aus, bis das Filtrat durch Ferrocyankalium nicht mehr braun gefärbt wird (Reaktion des Ferrocyankaliums mit Ammoniummolybdat). Hierauf wäscht man noch zweimal unter Abspülen der Tiegelwände mit einigen Kubikzentimetern Alkohol nach, trocknet den Tiegel auf einer Asbestplatte über kleiner Flamme, stellt ihn dann in einen größeren, bedeckten Porzellantiegel und erhitzt allmählich bis zu voller Flamme. Oder man erhitzt im elektrischen Ofen bis zur Rotglut. Der gelbe Niederschlag verfärbt sich erst grünlich und wird schließlich blauschwarz. Zu diesem Zeitpunkt bricht man das Glühen ab, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Es ist dann Phosphormolybdänsäureanhydrid entstanden: $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Der Umrechnungsfaktor auf P_2O_5 ist 0,03946.

Bei dieser Bestimmung soll die Niederschlagsmenge nicht zu groß sein, da sonst kein gleichmäßiges Durchglühen erzielt werden kann. Sie soll nicht über 0,8 g betragen. Man muß natürlich auch genügend Molybdänlösung zusetzen. Das Filtrat prüft man am besten mit einer *geringen* Menge Phosphatlösung, ob alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Von der unten angegebenen 7,5proz. Ammoniummolybdatlösung genügen jedenfalls 50 cm³ zur Erzeugung von fast 3 g Niederschlag, wie man sich leicht ausrechnen kann.

Die Reagenzien dieser Phosphorsäurebestimmung werden folgendermaßen hergestellt:

Molybdänlösung. 15 g Ammoniummolybdat werden in 50 cm³ heißem Wasser gelöst, dann in 100 cm³ Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 gegossen; es darf nicht umgekehrt verfahren werden. Dazu gibt man noch 40 g festes Ammoniumnitrat und füllt auf 200 cm³ auf. Nach 24stündigem Stehen wird von dem geringen aufgetretenen Niederschlag abfiltriert, das Reagens im Dunkeln aufbewahrt.

Waschflüssigkeit. 20 g Ammoniumnitrat löst man in 400 cm³ Wasser und fügt 12 cm³ Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 hinzu.

Im allgemeinen wird man mit dieser Methode genügend genaue Ergebnisse erzielen. Indessen hat sie für die Erzielung ganz genauer Werte doch einige Nachteile: Einmal ist die Zusammensetzung des Niederschlages nicht ganz konstant; sodann ist auch der Zeitpunkt, zu dem das Glühen abgebrochen werden muß, nicht genügend scharf bestimmbar. Diese Übelstände vermeidet die Methode v. LORENZ, nach der allerdings *ganz genau* gearbeitet werden muß. Es werden 100 cm³ des nach oben erhaltenen Filtrates auf 20 cm³ eingedampft, 30 cm³ schwefelsäurehaltige Salpetersäure hinzugefügt, zum Sieden erhitzt, umgeschwenkt und 50 cm³ Sulfat-Molybdänlösung hinzugegeben durch Eingießen in der Mitte, ohne Benetzung der Glaswände. Man stellt dann hin und schwenkt nach 5 Minuten wieder $^1/_2$ Minute um. Nach 2—18 Stunden (je nach der Niederschlagsmenge; je geringer die Menge ist, um so länger soll stehenbleiben) wird durch einen Tiegel dekantiert mit 2proz. schwach mit Salpetersäure angesäuerter Ammoniumnitratlösung als Waschflüssigkeit; dann wird der Niederschlag ganz in den Filtertiegel gebracht und endgültig mit obiger Waschflüssigkeit ausgewaschen. Hierauf wird der Tiegel zweimal halb voll Aceton gefüllt und dieses langsam abgesaugt, dann $^1/_2$ Stunde in einen auf 150 mm leergepumpten

[1] Der Tiegel wird, wenn er vorher Phosphormolybdänniederschlag enthielt, mit Ammoniak ausgewaschen, in dem der Niederschlag löslich ist.

Exsiccator (ohne irgendwelche Füllung!) gestellt und sofort gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf P_2O_5 ist 0,03295 (nach NEUBAUER 0,03270). Die Lösung soll nicht mehr als 50 mg Phosphorsäure enthalten.

Die Uneinheitlichkeit des Niederschlages kann man auch dadurch umgehen, daß man den Phosphormolybdänniederschlag wieder löst und die Phosphorsäure aus dieser Lösung als Ammoniummagnesiumphosphat ($MgNH_4PO_4$) wieder ausfällt. Man fällt zunächst die Phosphorsäure nach einer der beiden obenerwähnten Methoden aus, dekantiert mit 1proz., 5% Ammoniumnitrat enthaltender, Salpetersäure durch ein Papierfilter etwa zehnmal so, daß der Niederschlag möglichst vollständig im Becherglas zurückbleibt. Dann setzt man das Filter über das Becherglas und gibt $2^1/_2$proz. Ammoniak darauf, in dem sich der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag auflöst. Das Filter wird dann noch mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann wird neutralisiert, ein evtl. entstehender Niederschlag wieder mit einigen Tropfen Ammoniak gelöst, dann Magnesiamischung im Überschuß hinzugefügt, auf je 0,1 g P_2O_5 20 cm^3, ferner noch 10—20 cm^3 gesättigte Chlorammoniumlösung und zum Sieden erhitzt. Dieses Fällen in der Hitze (nach SCHMITZ) ist der früher üblichen kalten Fällung gegenüber zu empfehlen, da so reines, grobkrystallinisches Magnesiumammoniumphosphat $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ ausfällt, während es bei der kalten Fällung bald mehr bald weniger mit $Mg_3(PO_4)_2$ oder $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ verunreinigt ist. Nach dem Erhitzen läßt man unter beständigem Umrühren, aber ohne die Glaswand zu berühren (an der sich sonst der Niederschlag festsetzt), $2^1/_2$proz. Ammoniak langsam zufließen. Sobald der Niederschlag entsteht, soll der Ammoniakzufluß so geregelt werden, daß in der Minute etwa 4 Tropfen zufließen. Entsteht eine milchige Trübung, so ist diese wieder in Salzsäure zu lösen; der Niederschlag hat krystallinisch zu sein. Wenn der Niederschlag stärker wird, soll auch die Ammoniakzufuhr beschleunigt werden, bis die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak riecht. Dann läßt man erkalten und fügt ein Fünftel des Flüssigkeitsvolumens konzentrierten Ammoniaks hinzu. Der Niederschlag kann bereits nach 10 Minuten abfiltriert werden. Man dekantiert zuerst dreimal mit $2^1/_2$proz. Ammoniak durch den Filtertiegel, bringt den Niederschlag dann hinein, wäscht noch zweimal mit dem verdünnten Ammoniak nach und schließlich mit einigen Kubikzentimetern Alkohol. Der Tiegel wird dann getrocknet und im elektrischen Ofen oder in einem Glühschälchen vor dem Gebläse 5 Minuten lang geglüht. Man kontrolliere die Gewichtskonstanz. Durch das Glühen geht der Niederschlag unter Wasser und Ammoniakverlust in Magnesiumpyrophosphat über:

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O = Mg_2P_2O_7 + 7H_2O + 2NH_3.$$

Der Umrechnungsfaktor auf P_2O_5 ist 0,6379. Bei Umrechnen auf Trockensubstanzprozente ist die Verwendung des aliquoten Teiles zu berücksichtigen.

Die Reagenzien für die Phosphorsäurebestimmung nach v. LORENZ werden folgendermaßen hergestellt:

Sulfatmolybdänlösung. 10 g Ammoniumsulfat werden in einem 200er Meßkolben mit 90 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 übergossen; das Salz soll möglichst, braucht aber nicht vollständig in Lösung zu gehen. Ferner werden 30 g Ammoniummolybdat in 80 cm^3 siedendem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung unter dauerndem Umschwenken und in dünnen Strahl in die Salpetersäure gegossen, wieder abkühlen lassen und auf 200 cm^3 aufgefüllt. Nach 2 Tagen wird filtriert und in brauner Flasche im Dunkeln aufbewahrt, da sich im Licht Molybdänsäure abscheidet. Natürlich können entsprechend größere Mengen angesetzt werden.

Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. 3 cm^3 Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 gießt man zu 100 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 und mischt.

2proz. Ammoniumnitratlösung muß, falls sie nicht schwach sauer reagiert, ganz schwach mit Salpetersäure angesäuert werden.

Aceton soll völlig rein sein, sich klar mit dem gleichen Volumen Wasser mischen, keine über 60° siedenden Bestandteile enthalten, frei sein von Wasser, Alkohol, Aldehyd.

Magnesiamischung zur Fällung in der Hitze nach B. SCHMITZ. 11 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 21 g Ammoniumchlorid[1] werden in 200 cm³ Wasser gelöst und einige Tropfen Salzsäure hinzugegeben.

Eine weitere sehr geeignete Methode der Phosphorsäurebestimmung ist die *titrimetrische* von NEUMANN mit Verbesserungen von GREGERSEN, die darauf beruht, daß der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag in abgemessener Menge Natronlauge gelöst und die unverbrauchte Natronlauge durch Zurücktitrieren mit Salzsäure bestimmt wird. Auch hier sind die Arbeitsvorschriften ganz genau innezuhalten. Die Vorschrift ist wie folgt:

Die Veraschung geschieht mit dem NEUMANNschen Säuregemisch: 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und 10 cm³ konzentrierte Salpetersäure, welches Gemisch man von vornherein zusetzt, während man später nur mehr konzentrierte Salpetersäure zutropfen läßt bis zum Aufschluß. Hat man 40 cm³ dieses Säuregemisches zu der Veraschung verwendet, so arbeitet man mit folgenden Mengen: Man gibt 140 cm³ Wasser hinzu und kocht 5—10 Minuten zur Vertreibung der Stickoxyde. Dann gibt man 75 cm³ einer 50proz. Ammoniumnitratlösung hinzu und bringt die erkaltete Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf 250 cm³. Darin sind dann 10 cm³ Schwefelsäure und 15% Ammoniumnitrat enthalten. Nun erhitzt man, bis Blasen aufsteigen und fügt bei 10—25 mg P_2O_5 40, bei weniger als 10 mg P_2O_5 20 cm³ Ammoniummolybdatlösung hinzu. Hat man nur sehr geringe Mengen Phosphorsäure, wenige Milligramm oder darunter, so verwendet man nur 10 cm³ Säuremischung und fällt in einem Flüssigkeitsvolumen von 50 cm³, aber ebenfalls in Gegenwart von 15% Ammoniumnitrat; im übrigen verfährt man in gleicher Weise.

Man schüttelt (oder rührt) den entstandenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak etwa $^1/_2$ Minute gründlich durcheinander, wodurch sich derselbe körnig abscheidet und läßt 15 Minuten stehen. Das Filtrieren und Auswaschen geschieht durch Dekantieren; man verwendet dünnes, am besten aschefreies Filtrierpapier, welches beim späteren Auflösen des Niederschlages in verdünnter Natronlauge leicht zerreißt und sich dann durch die ganze Flüssigkeit verteilt. Die Filter, welche einen Durchmesser von 10—12 cm haben, werden entweder als Faltenfilter oder als glatte Filter im Rippentrichter benutzt. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit eiskaltem Wasser gefüllt, um die Filterporen zusammenzuziehen und so zu verhindern, daß die noch warme Lösung infolge des äußerst feinen Niederschlages nicht klar filtriert. Um bequem zu dekantieren, legt man den auf dem Stativringe befindlichen Kolben etwas höher als das Filter und läßt durch Neigen des Kolbenhalses die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fließen, indem man den Zufluß nach dem Abfluß reguliert. Auf diese Weise kann man erreichen, daß nur sehr wenig Niederschlag auf das Filter kommt, welches stets nur bis zu zwei Drittel seines Volumens gefüllt wird. Das Auswaschen geschieht in der Weise, daß man zu dem im Kolben zurückbleibenden Niederschlage unter vollständiger Bespülung der Kolbenwandungen etwa 150 cm³ eiskaltes Wasser setzt, heftig durchschüttelt und in dem Stativring absitzen läßt. Währenddessen wird auch das Filter 1—2mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. Man dekantiert dann wieder, wie oben beschrieben, und wiederholt das Auswaschen im ganzen etwa 3—4mal, bis *das Waschwasser gerade nicht mehr gegen Lackmuspapier sauer reagiert.*

[1] Die Lösung muß Chlorammonium enthalten, da sonst Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, ausfallen würde.

Nunmehr gibt man das ausgewaschene Filter in den Kolben hinein zu der Hauptmenge der Fällung, fügt etwa 150 cm³ Wasser hinzu, zerteilt durch heftiges Schütteln das Filter durch die ganze Flüssigkeit und löst den gelben Niederschlag, indem man aus einer Bürette gemessene Mengen n/2 Natronlauge hinzufügt, unter beständigem Schütteln und ohne zu erwärmen, eben gerade zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Sodann wird noch ein Überschuß von 5—6 cm³ n/2 Natronlauge hinzugefügt und die Flüssigkeit so lange (etwa 15 Minuten) gekocht, bis mit den Wasserdämpfen kein Ammoniak mehr entweicht (Prüfung mit feuchtem, rotem Lackmuspapier). Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung und Ergänzung der Flüssigkeitsmenge auf etwa 150 cm³ wird durch Hinzufügen von 6—8 Tropfen Phenolphthaleinlösung die Flüssigkeit stark gerötet (wenn nicht, müssen noch einige Kubikzentimeter Natronlauge zugesetzt und es muß evtl. noch Ammoniak weggekocht werden); der Überschuß an Alkali wird nun durch n/2 Säure zurücktitriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Hierauf setzt man noch wenig, etwa 1 cm³ Säure zu, kocht zur Austreibung der in der Natronlauge vorhandenen Kohlensäure auf und titriert wieder mit der n/2 Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung zurück. Aus dem Titer der Säure gegen die Lauge und den zugegebenen Mengen ergibt sich, wieviel Natronlauge zum Lösen des Niederschlages verbraucht wurde. Es spielt sich dabei folgende Reaktion ab:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 24MoO_3 \cdot 4HNO_3 + 56NaOH = 24Na_2MoO_4 + 4NaNO_3 + 2Na_2HPO_4 + 32H_2O + [6NH_3].$$

Hieraus ergibt sich, daß 1 cm³ n/2 Natronlauge 1,268 mg = 0,001268 g P_2O_5 entspricht.

Während diese Methode für eine Bestimmungsbreite von 30—1 mg P_2O_5 zu verwenden ist, gibt SAMSON (121) eine solche für Mengen von 0,15—0,01 mg P_2O_5 an. Man verfährt danach folgendermaßen: Die Asche oder der Rückstand der feuchten Veraschung, nach Abrauchen der Schwefelsäure, wird nach Abscheiden der Kieselsäure durch konzentrierte Salpetersäure (s. oben S. 47) mit einem Tropfen Salpetersäure und heißem Wasser aufgenommen, klar abfiltriert und ausgewaschen in ein 12 cm³ fassendes Zentrifugierglas von 1,5 cm Weite und 10,5 cm Länge gebracht. Im ganzen sollen es durch Verwendung von wenig Wasser und kleinster Filter 5 cm³ Flüssigkeit sein. Eventuell verwendet man aliquote Teile. Dazu gibt man 1,5 cm³ Ammonnitrat-Salpetersäurereagens (400 cm³ 50proz. Ammoniumnitratlösung + 100 cm³ Salpetersäure, spez. Gew. 1,4 + 100 cm³ destilliertes Wasser) und mischt mit einem Glasstäbchen gut durch. Es werden nun rasch 1 cm³ 10proz. Ammoniummolybdatlösung hineingeblasen und 10—15 Sekunden mit dem Glasstäbchen gerührt; das Rühren wird bei auftretender Trübung sofort unterbrochen, damit kein Niederschlag am Stäbchen haften bleibt.

Die Gläschen bleiben über Nacht im Brutschrank bei 37° stehen. Dann wird vorsichtig auf die Oberfläche 1—2 Tropfen 1proz. Kaliumnitratlösung geträufelt, um dort etwa haftende Partikelchen zum Absinken zu bringen, darauf 3—4 Minuten kräftig abzentrifugiert und abgehebert. Das geschieht durch eine spitz ausgezogene Pipette mit umgebogenem Ende, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Auf den verbleibenden Niederschlag bringt man dann 8—10 cm³ 1proz. Kaliumnitratlösung, zuerst unter Abspülen der Glaswände und zuletzt unter Eintropfenlassen auf die Oberfläche, um Partikelchen zum Absinken zu bringen. Der Niederschlag wird dabei nicht nennenswert aufgewirbelt. Es wird wieder zentrifugiert und der Vorgang wiederholt. Wenn nunmehr das abgehobene Waschwasser durch einen Tropfen n/40 NaOH und Phenolphthalein rot wird, so ist die Waschung beendet; andernfalls muß sie wiederholt werden.

Nach Beendigung der Waschung wird der Niederschlag in 2 cm³ n/40 Natronlauge gelöst, unter Aufwirbeln mit einem dünnen Glasstäbchen. Falls nicht alles in Lösung geht, müssen 1—2 weitere Kubikzentimeter zugesetzt werden. Mit der gleichen Menge Lauge wird eine blinde Titration wie folgt ausgeführt. Zu allen Proben setzt man nunmehr auf je 2 cm³ Lauge 0,5 cm³ Formalinlösung (s. unten), schüttelt gut durch und titriert nach 1 Minute unter Verwendung einer Mikrobürette zurück mit n/40 Salzsäure bis zur Entfärbung des dem Formalin zugesetzten Phenolphthaleins, dessen Menge nur so groß sein darf, daß eine rosa (keine rote) Färbung entsteht. Die Berechnung ist wie bei der vorigen Methode angegeben, der Umrechnungsfaktor auf P_2O_5 der gleiche, geteilt durch 20.

Das Formalin dient zur Entfernung des Ammoniaks an Stelle des bei der vorigen Methode angewendeten Kochens. Die Lösung wird folgendermaßen hergestellt: 20 cm³ konzentriertes Formalin (SCHERING) werden mit etwa 50 cm³ destilliertem Wasser und 1,0 cm³ Phenolphthaleinlösung (1 proz.) versetzt und mit n/10 Natronlauge bis zur Schwachrosafärbung neutralisiert, dann auf 100 aufgefüllt. Sollte die Rosafärbung beim Stehen verlorengehen, so kann man sie vor dem Gebrauch durch einige Tropfen n/40 Lauge wiederherstellen. Eine leichte Trübung des Reagenzes schadet nicht.

Auch durch *colorimetrische* Methoden können vorteilhaft kleine Mengen Phosphorsäure bestimmt werden. Da eine solche Methode an anderer Stelle dieses Handbuches (Bd. IV, UNGERER) behandelt ist, sei hier darauf verwiesen, im übrigen auf einige Literatur (5, 22, 33, 61, 106, 114, 123, 142, 147, 157, 160).

Wenn es sich darum handelt, in der Pflanze quantitativ die verschiedenen *organischen und anorganischen Bindungsformen* der Phosphorsäure zu bestimmen, so kann man folgendermaßen verfahren (RIPPEL [110]), wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß diese Methoden sicherlich noch keine absolut genaue und quantitative Trennung ermöglichen, sondern mehr als vorläufige Einblicke zu bewerten sein dürften. 10 g Trockensubstanz werden 3—4mal mit *absolutem* Alkohol ausgekocht, den man sich so herstellt, daß man in den käuflichen absoluten (oder auch 96proz.) Alkohol in einem Gefäß mit eingeschliffenem Glasstöpsel in ein Leinwandsäckchen gebunden geglühtes Kupfersulfat (die Farbe darf nicht mehr blau sein, sondern muß grauweiß sein) hineinhängt und das Kupfer so oft erneuert bzw. wieder ausglüht, als es sich noch bläut, also noch Wasser aus dem Alkohol anzieht. Die klar filtrierten und vereinigten Alkoholauskochungen der Substanz werden vereinigt, der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand nach NEUMANN verbrannt und die P_2O_5 bestimmt, welche etwa der in Lecithin festgelegten Phosphorsäure entspricht. Das mit Alkohol ausgekochte Material wird in einem 200er Kolben mit 150 cm³ 1proz. Essigsäure 24 Stunden stehengelassen, wobei wiederholt umgeschüttelt wird, dann mit Wasser aufgefüllt und unter öfteren Umschütteln noch 2 Stunden stehengelassen und durch ein Faltenfilter abfiltriert. 50 cm³ des Filtrates werden auf dem Wasserbade eingedampft, nach NEUMANN verbrannt und die Gesamtphosphorsäure bestimmt. Weitere 100 cm³ des Filtrates werden zum Sieden erhitzt, einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zugesetzt bis zur klaren Lösung, von der Flamme entfernt, umgeschwenkt und mit Ammoniummolybdat gefällt. Der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag wird dann in Ammoniak gelöst, die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat bestimmt, wie oben angegeben ist. Diese Phosphorsäure stellt dann die anorganische Phosphorsäure des Extraktes dar. Bei dieser Fällung fallen natürlich auch alle möglichen anderen Stoffe organischer Natur aus; es kann deshalb der Molybdänniederschlag nicht etwa direkt gewogen werden, sondern er muß durch die sich anschließende Bestimmung als Ammoniummagnesiumphosphat gereinigt werden.

Unter Umständen empfiehlt sich, wie VORBRODT (145) vorgeht, eine noch weitere Reinigung, indem der geglühte Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag wieder in Salpetersäure gelöst und nunmehr mit Ammoniummolybdat gefällt und als Ammoniumphosphormolybdat gewogen wird. Es sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß die Methode nur erst vorläufige Einblicke gewährt. Die Differenz der so in dem essigsauren Extrakt gefundenen anorganischen Phosphorsäure zu der Gesamtphosphorsäure dieses Extraktes stellt die etwa als Phytin organisch gebundene Phosphorsäure dar. Endlich wird noch die Gesamtphosphorsäure des Materials bestimmt. Zieht man von dieser die Summe der durch die Alkoholauskochung gewonnenen Lecithinphosphorsäure und der gesamten im essigsauren Extrakt gefundenen Phosphorsäure ab, so erhält man die in Eiweiß festgelegte Phosphorsäure (Nucleinphosphorsäure).

Über die Bestimmung der verschiedenen anorganischen Phosphorsäureformen vergleiche man die Literatur (2, 26, 62).

Histochemischer Nachweis.

Anorganische Phosphate lassen sich mit empfindlichen Reaktionen nachweisen:

1. Man behandelt das Objekt mit einem Tropfen einer Lösung von Ammonmolybdat (1 g Ammonmolybdat zerrieben und in 2 cm^3 konzentrierter Salpetersäure, spez. Gew. 1,18, gelöst). Es bilden sich am Rande des Präparates bald gelbe, stark lichtbrechende Körnchen, die tesseralen Krystalle von Phosphormolybdat. Die Reaktion ist sehr empfindlich. E.G. = 0,015 γ.

Die Reaktion ist nicht lokalisiert, da das kolloidale Molybdänreagens in die Zelle nicht eindringt, sondern erst mit dem aus den getöteten Zellen herausdiffundierenden Phosphat außerhalb des Präparates reagiert.

2. Ebenso empfindlich und verläßlich, vielfach auch an Ort und Stelle im Gewebe auftretend, ist die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat (über die Formen s. Abb. 14). In Umkehrung der Reaktion auf Mg verwendet man am besten eine Lösung von 25 cm^3 konzentriertem Magnesiumsulfat, 2 cm^3 konzentrierter Ammonchloridlösung und 15 cm^3 Wasser (Magnesiamixtur).

Den organischen Phosphor kann man entweder nur in der Asche mit den genannten Reagenzien nachweisen oder man verwendet im intakten Schnitt folgendes Verfahren (KLEIN):

Die Schnitte werden mit einer 5proz. Lösung eines Eisensalzes, am besten Ferronitrat, durchtränkt, in ein Schälchen mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd (MERCKS Perhydrol) übertragen, bis die stürmische Bildung von Gasblasen vorüber ist, und kommen hierauf auf den Objektträger wieder in einen Tropfen Perhydrol. Darauf wird ein Körnchen Zinkstaub zugesetzt, der das überschüssige H_2O_2, das die folgende Phosphatreaktion stören würde, in wenigen Minuten zersetzt.

Das Phosphat ist quantitativ abgespalten und läßt sich nun mit Ammonmolybdat oder Magnesiamixtur durch dichte Fällung nachweisen.

Der Nachweis von anorganischem und organisch gebundenem Phosphat läßt sich wie beim Magnesium und Schwefel in Parallelpräparaten, von denen die einen normal auf anorganischen, die anderen nach Töten, Waschen und Peroxydbehandlung auf organischen Phosphor geprüft werden, führen.

Versuchsobjekt. Eben keimende Leguminosensamen.

Vorkommen. Phosphor ist in der Form des Phosphats in allen Pflanzen und in jeder Zelle vorhanden. Besonders junge, wachsende Pflanzenteile zeigen Häufung von Phosphat. Daneben findet es sich auch immer assimiliert in organischer Bindung, in den Nucleoproteiden — den Eiweißkörpern, die den Kern aufbauen —, in den Phosphatiden und in den Globoiden (s. S. 18). Besonders reich an organisch gebundenem Phosphor sind die Samen.)

g) Kieselsäure.

Qualitativ kann man Kieselsäure mit der Phosphorsalzperle nachweisen. Man behandelt seine Asche wie zur quantitativen Analyse auf Kieselsäure (s. unten). Dann stellt man in einer Platinöse eine Perle von Phosphorsalz (Natriumammoniumphosphat, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$) durch vorsichtiges Schmelzen in der Flamme her, betupft mit der heißen Perle die zu untersuchende Substanz und erhitzt weiter in der Flamme. In der farblosen durchsichtigen Perle bildet Kieselsäure eine feste unlösliche Ausscheidung, ein sog. Kieselskelet. Man kann den Kieselsäurerückstand auch mit Flußsäure identifizieren: Bei schwachem Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure (in Blei- oder Platintiegel oder -deckel; s. weiter unten) verflüchtigt sich die Kieselsäure als Siliciumfluorid, welches einen Wassertropfen durch Kieselsäureausscheidung trübt:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O,$$
$$3SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2SiF_6.$$

Man bringt den Wassertropfen am besten auf einer Glasplatte oder dergleichen an, die man mit Asphaltlack überstrichen hat. Auf diesem dunklen Untergrund ist die weiße Trübung des Tropfens sehr gut zu erkennen[1].

Quantitativ bestimmt man die Kieselsäure ebenfalls als SiO_2. Die Asche wird mit etwas konzentrierter Salzsäure aufgenommen und diese auf dem Wasserbade verdampft. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt; die Kieselsäure ist nunmehr quantitativ abgeschieden. Man trocknet dann 1 bis 2 Stunden im Trockenschrank bei 110—120°. Den Rückstand nimmt man mit heißer verdünnter Salzsäure auf, filtriert durch ein quantitatives Filter, wäscht gut aus, verbrennt das Filter, glüht im Porzellan- oder Platintiegel und wägt nach Erkalten als SiO_2. Vorher etwa in der Asche noch vorhandene Kohleteilchen verbrennen hierbei auch.

Für ganz exakte Untersuchungen ist jedoch zu beachten, daß die Kieselsäure, die man so erhält, noch nicht rein ist, sondern noch dreiwertige Metalle (Al, Fe, vgl. S. 24; s. HECZKO [56]) als Verunreinigung enthält und weiter auch unter Umständen, wie S. 13 erwähnt wurde, ganz beträchtliche Mengen an Ca und Mg enthalten kann. Es ist dann notwendig, die Kieselsäure abzurauchen. Man verfährt dabei so, daß man zu der Kieselsäure im Platintiegel einige Kubikzentimeter Flußsäure und einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzt und über kleiner Flamme abraucht, wobei die Kieselsäure als Siliciumfluorid flüchtig geht (s. oben). Der Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure ist notwendig, um eine Zersetzung dieser Verbindung zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure hintanzuhalten. Den nach Abrauchen und Glühen gewogenen Rückstand zieht man von der „Rohkieselsäure" ab und erhält so die „Reinkieselsäure". Zum Abrauchen sei noch bemerkt, daß man nach HECZKO (56) sehr schnell in der Weise arbeiten kann, daß man ein zusammengeknäultes quantitatives Filter in den Tiegel hineinwirft (nach Lösung der Kieselsäure), das die Flüssigkeit aufsaugt; es kann dann gleich mit voller Flamme erhitzt werden; die Verbrennung ist ebenso schnell erledigt wie bei einem feucht zu verbrennenden Filter.

(Die gravimetrische Bestimmung von in Wasser gelösten kleineren Kieselsäuremengen, z. B. in natürlichen Wässern, Bodenextrakten usw., erfordert einen relativ großen Aufwand von Zeit und Arbeit, der durch die verschiedenen Arbeitsgänge, wie Eindampfen, Wägungen usw., bedingt ist.)

Kleinere Mengen Kieselsäure lassen sich *colorimetrisch* nach DIENERT-WANDENBULCKA (24) folgendermaßen bestimmen, unter Abänderung der Methodik in der für vorliegende Zwecke erforderlichen Weise.

[1] In einer kurzen Notiz macht F. FEIGL (36) auf eine Farbreaktion löslicher Silicate mit Molybdat und Benzidin aufmerksam, die aber noch nicht sicher ausgebaut ist; man vergleiche außerdem die unten folgende colorimetrische Bestimmungsmethode mit Molybdän.

Die Kieselsäure muß zunächst in Lösung gebracht werden, was folgendermaßen geschieht: Man scheidet die Kieselsäure zunächst nach der üblichen Methode ab, digeriert sie 15 Minuten, *ohne eintrocknen zu lassen*, mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, filtriert ab, wäscht quantitativ aus und verbrennt Rückstand und Filter, ohne allzu stark zu glühen. Den aus SiO_2 bestehenden Rückstand schmilzt man mit 1 g wasserfreiem Natriumcarbonat, wobei die Kieselsäure in Lösung geht. Man nimmt mit heißem Wasser auf und spült den Inhalt des Tiegels in einen 500er Meßkolben. Bei kleinen Kieselsäuremengen kann man entsprechend weniger Natriumcarbonat nehmen, bei größeren muß man mehr nehmen und dann natürlich auch auf verschiedene Volumina auffüllen, so daß die Lösung in Hinsicht auf Na_2CO_3 0,2proz. wird. Man füllt auf und filtriert durch Faltenfilter ab.

(Die Methode beruht auf der Erscheinung, daß in Wasser gelöste Silicate mit Ammonmolybdat bei Zusatz von Schwefelsäure Gelbfärbung ergeben, deren Intensität dem Gehalte an gelöster Kieselsäure proportional ist[1]. Kolloid gelöste Kieselsäure gibt jedoch keine Gelbfärbung. Um diese mitzubestimmen, muß sie erst in Silicatkieselsäure übergeführt werden. Es ist nach dieser Methode also möglich, Silicat- neben kolloider Kieselsäure zu bestimmen.

Erforderliche Lösungen:
10 % Ammonmolybdatlösung,
50 % Schwefelsäure.
Standardlösung:
Pikrinsäurelösung 30,75 mg je Liter.

Zu 100 cm^3 der zu untersuchenden klaren, farblosen Lösung gibt man 2 cm^3 einer 10proz. Ammonmolybdatlösung und darauf 4 Tropfen 50proz. Schwefelsäure. Bei Anwesenheit von Silicatkieselsäure tritt Gelbfärbung auf, die nach 10 Minuten das Maximum der Intensität erreicht und längere Zeit konstant bleibt. Man vergleicht in der üblichen Weise mittels Colorimeter mit der Standardlösung. Hierfür dient eine 30,75 mg Pikrinsäure im Liter enthaltende wäßrige Lösung, deren Farbintensität unseren Versuchen nach 50 mg SiO_2 im Liter entspricht[2]. Durch entsprechendes Verdünnen dieser Lösung stellt man sich die den Farbintensitäten von 0,5—50 mg SiO_2 je Liter zugehörenden Vergleichslösungen her. *Es sei aber empfohlen, diese lange Zeit haltbaren Vergleichslösungen an Silicatlösungen bekannten Gehalts zu eichen.* Ebenso kann als Vergleichslösung eine Silicatlösung bekannten Gehalts (z. B. Wasserglas) verwendet werden, die jedoch nur kürzere Zeit haltbar ist. Für diese colorimetrische Bestimmung gelten die üblichen Regeln, insbesondere, daß die Konzentration der Typlösung möglichst der Versuchslösung angeglichen wird.

Es können mittels dieser Methode 0,1—50 mg Silicatkieselsäure im Liter bestimmt werden. Empfehlenswert ist jedoch, nicht mehr als 30 mg SiO_2 je Liter anzuwenden, da es darüber hinaus schwierig wird, auf den gleichen Farbton einzustellen, was hier nur mit einiger Übung gelingt (bei Anwendung geeigneter Vorrichtungen läßt sich nach Atkins der Meßbereich noch bis zu 0,04 mg SiO_2 je Liter ausdehnen.)

Die Methode ist ebenso genau, bei sehr kleinen SiO_2-Mengen genauer als die gravimetrische.

Phosphate, Arsenate stören *nicht*. Nach Atkins werden durch 0,1916 g Monokaliumphosphat je Liter erst 0,2 mg SiO_2 vorgetäuscht, doch sei nicht

[1] Dienert u. Wandenbulcke: C. r. d. l'Acad. des sciences **176**, 1474 (1923). **178**, 564, 566.

[2] Atkins, W. R. G., u. E. G. Nilson (Biochem. Journ. **20**, 1223/28 [1926]) verwenden 36,9 mg Pikrinsäure, während Thresh u. Beale (The examination of waters and water supplies, London 1925) 40 mg Pikrinsäure je Liter verwenden.

sicher, ob dies nicht etwa durch Kieselsäure, die aus den Glasgefäßen gelöst ist, bedingt wird.

Um die Gesamtkieselsäure, also Silicat und kolloidgelöste SiO_2 zu bestimmen, verfährt man am besten folgendermaßen: Zu 100 cm³ der zu untersuchenden Lösung werden 1 cm³ ca. 40proz. NaOH(KOH) gegeben und 20 Minuten auf dem siedenden Wasserbade in einer Platinschale (Silberschale) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und wieder auf 100 cm³ aufgefüllt. Der weitere Gang der Bestimmung ist der gleiche wie vorher angegeben.

Weitere Literatur.

Atkins, W. R. G.: Journ. Mar. Biol. Assoc. **13**, 151—159 (1923); **14**, 89—99 (1926). — Notes from the Botanical School of Trinity College Dublin **4**, 55 [Vor. 28].)

Bezüglich weiterer colorimetrischer Methoden vergleiche man die Literatur (38, 97, 102, 115).

Pflanzenmasse ist sehr häufig, Wurzelmasse immer, falls sie nicht gerade aus Wasserkulturen stammt, mit Bodenpartikelchen verunreinigt; man findet dann in der nach oben ausgeführten Analyse auch die Bodenkieselsäure. Um die Pflanzenkieselsäure von dieser zu trennen, nimmt man die Asche mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) auf, und erwärmt etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade, *ohne eintrocknen zu lassen*. Hierauf filtriert man durch ein kleines quantitatives Filter, wäscht aus und behandelt Filter + Niederschlag unter Umrühren $^1/_2$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad mit 50 cm³ 5proz. Sodalösung, filtriert durch ein etwas größeres quantitatives Filter, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion aus, verbrennt das Filter, glüht und wägt nach Erkalten. Durch die Behandlung mit heißer Sodalösung geht die aus den Pflanzen stammende Kieselsäure in Lösung, der Sand des Bodens bleibt zurück. Die Differenz dieser Analyse zu der Gesamtkieselsäure gibt dann die Menge der aus der Pflanze stammenden Kieselsäure an.

Ganz einwandfrei ist jedoch diese Methode nicht, da auch aus Sand Spuren von Kieselsäure durch die Sodalösung in Lösung gehen; aber man hat keine bessere Trennungsmöglichkeit. Wo es auf ganz exakte Feststellungen ankommt, hat man daher Pflanzenmaterial zu verwenden, etwa aus Wasserkulturen, das jede Verunreinigung mit Bodenkieselsäure ausschließt.

Histochemischer Nachweis.

(Zum Nachweis des Siliciums eignet sich am besten Flußsäure. Nur ist vorsichtiges Arbeiten nötig. Man überzieht die zu verwendenden Objektträger, um sie vor der Verätzung zu schützen, mit einer dünnen Schicht Canadabalsam und läßt antrocknen. Auf diese bringt man das kieselhaltige Präparat, setzt ein Tröpfchen Natriumchlorid (5%) zu und dann aus der Flußsäureflasche mit Kautschukstäbchen einen Tropfen Flußsäure. Die Kieselsäure wird gelöst und bald scheiden sich die rötlich leuchtenden hexagonalen Krystalle (Sterne und Rosetten) von Natriumfluosilicat ab. E.G. = 0,05 γ (Abb. 20).

Abb. 20. Krystalle von Natriumfluosilicat. Vergr. 285.

Zur Übersicht über Verkieselungen kann man auf verschiedene Weise verfahren.

1. Man stellt entweder Aschenbilder durch gewöhnliches Glühen in Porzellanschälchen her; feinere, wenig verkieselte Objekte sintern hierbei oft stark zusammen; die meisten Aschenbilder erscheinen überdies von

nicht verbrannter Kohlensubstanz (aus den Plasmamassen oder Membranen) bräunlich bis schwärzlich.

Beiden Übelständen kann man abhelfen, wenn man die Präparate erst mit konzentrierter Schwefelsäure oder noch besser mit Salz- oder Salpetersäure oder SCHULZEscher Mischung (1 Teil konzentrierte Salpetersäure + 1 Teil konzentrierte Kaliumchloratlösung) bis zur Entfärbung kocht und dann auswäscht und glüht.

Alle Kieselskelette lösen sich nach Vorbehandlung mit Salz- oder Salpetersäure glatt in Flußsäure auf und geben die Fluosilicatkrystalle.

2. Größere Objekte legt man in Chromschwefelsäure (s. S. 35), bis alles andere zerstört ist, und wäscht dann vorsichtig in Wasser aus. Man erhält so schneeweiße Skelette.

3. Eine bewährte Methode zur Darstellung größerer Mengen von Kieselsäureskeletten (Diatomeen usw.) ist die: Die Objekte werden im Becherglas mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht, dann langsam in der Wärme mit festem Kalisalpeter versetzt (unterm Abzug). Dabei entweichen nitrose Gase, und die Flüssigkeit wird entfärbt. Die Erwärmung wird noch eine Weile fortgesetzt, dann absitzen lassen, dekantiert und mit Wasser vorsichtig nachgewaschen. Man erhält schneeweiße Skelette.

Durch Aufhellung kann man im Schnitt sehr schnell Übersichtsbilder erhalten, indem man den Schnitt in einen Tropfen Phenol (Carbolsäure) einlegt. Dabei wird das Gewebe licht, alle Konturen verschwinden, nur die verkieselten Stellen leuchten in rötlichem Glanze. Auf diese Weise kann man leicht jedes verkieselte Membranstück finden.

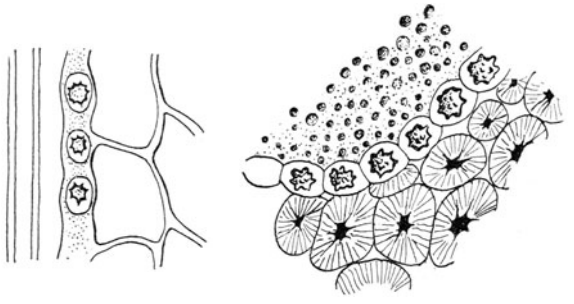


Abb. 21. Deckzellen mit Kieselkörpern in den Bastbündeln von Palmen.
Links: Längsschnitt durch den Blattstiel von Phoenix sp. Vergr. 400.
Rechts: Querschnitt durch das Endokarp von Attalea. Vergr. 285.

Vorkommen. Obwohl die Kieselsäure für die höhere Pflanze nicht notwendig ist, haben sich doch diese, überwiegend auf kieselsäurehaltigem Boden wachsend, an die Aufnahme der Kieselsäure gewöhnt. Sie ist in den Pflanzen weit verbreitet und fehlt, wo sie im Boden vorkommt, in keiner Zelle.

Man findet sie in der Pflanze nur fest abgeschieden. Und zwar entweder in den Zellmembranen, in den Zellen oder außerhalb der Zellen. Am häufigsten in der Membran abgelagert; bei vielen Pflanzen so dicht, daß alle Membranen damit inkrustiert sind und beim Veraschen ein vollständiges Kieselskelett hinterlassen. Besonders die Epidermis ist bis in die feinsten Einzelheiten verkieselt und läßt sich diagnostisch zur sicheren Erkennung der einzelnen Familien, Gattungen und oft Arten sehr gut verwenden (s. S. 113).

Typisch verkieselt sind: Diatomeen (auf Grund der feinen Membrandetails der Kieselschalen als Testobjekt bei der Prüfung der Mikroskoplinsen verwendet), von Pilzen Claviceps purpurea, von höheren Pflanzen die Schachtelhalme, Gräser, Cyperaceen (Cyperus esculentus, im Darminhalt 6000 Jahre alter ägyptischer Mumien agnoscierbar), Bananen, Coniferen und besonders Palmen.

Bei Urtica sind nur die Haare verkieselt, bei Deutzia, Rubia tinctorum Haare und Epidermis usw. Auch die Cystolithen führen neben den Kalk- noch

Kieseleinlagerungen. Campanula persicifolia und viele Bromeliaceen führen in der Außenwand der Oberhautzellen je einen Kieselsäurepfropf.

Im Zellinnern finden sich Kieselkonkremente in Blatt und Rinde vieler Magnoliaceen und Chrysobalaneen, in den Blattfiedern des Farnes Angiopteris, schön auch in Blattrand und -spitze der Eichenmistel (Loranthus europaeus). Diagnostisch am wichtigsten sind die Kieselsäureeinlagerungen in den sog. Deckzellen, Stegmata, der Palmen, Orchideen usw. Es sind dies Parenchymzellen, die ring- oder halbringförmig die Bastbündel umgeben und von denen jede einen für die betreffende Art charakteristischen Kieselkörper enthält (s. Abb. 21 u. 22).

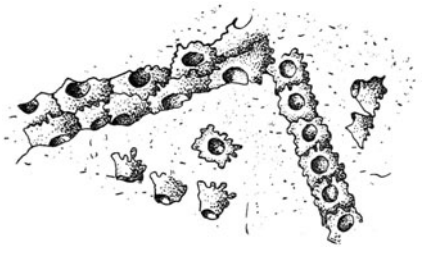


Abb. 22. Kieselkörper aus den Deckzellen von Musa paradisiaca, verascht. Vergr. 285.

Sehr auffallend sind auch die Kieselkörper im schwarzen Endokarp von der Steinnuß (Phytelephas). Hier ist jede Zelle der Palisadenschicht in ihrem trichterförmigen Lumen mit Kieselsäure ausgegossen.

Nach außen abgeschieden finden sich mächtige, weiße Kieselsäureklumpen in den Diaphragmen der hohlen Bambusstengel als sog. Tabaschir.)

D. Gelegentlich auffindbare Elemente.

a) Arsen.

Den *qualitativen* Nachweis von Arsen führt man am besten mit der Marsh-Berzeliusschen Apparatur durch, die in Abb. 23 wiedergegeben ist. In den etwa 100—150 cm^3 fassenden Kolben *K* bringt man 6—8 g granuliertes, *kupferhaltiges Z*ink und etwa 20 cm^3 arsenfreie verdünnte Schwefelsäure (1 : 7). Es beginnt sofort eine lebhafte, regelmäßige Wasserstoffentwicklung, und nach 20 Minuten ist die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt. Man zündet hierauf den bei *b* entweichenden Wasserstoff an, wobei man eine Flamme von 2—3 mm Höhe erhält. (Vorsicht! Nicht zu früh anzünden wegen Gefahr der Knallgasexplosion!) Während des ganzen Versuches sorgt man dafür, daß die Flamme diese Größe beibehält; sollte sie größer werden, so kühlt man den Kolben *K* durch Einstellen in kaltes Wasser ab, im umgekehrten Falle vergrößert man sie durch Nachgießen von etwas mehr Schwefelsäure oder durch Einstellen des Kolbens *K* in warmes Wasser.

Vor jedem Versuch hat man sich von der Arsenfreiheit der Reagenzien (Zink und Schwefelsäure) zu überzeugen. Das geschieht, indem man die mit Kupferdrahtnetz umwickelte 5 mm weite, zu einer 1—2 mm weiten Capillare ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase bei *B* erhitzt. Entsteht nach 20 Minuten in der engen Capillare rechts von der Erhitzungsstelle kein Arsenspiegel, so sind die Reagenzien rein, und man schreitet zu dem eigentlichen Versuch.

Man bringt die auf Arsen zu prüfende, schwefelsäurehaltige Lösung der nach unten S. 59 hergestellten Pflanzenasche in den mit Teilung versehenen Trichter *T* und läßt die Flüssigkeit ganz oder, wenn größere Arsenmengen zu vermuten sind, nur zum Teil in den Zersetzungskolben fließen, nachdem man zuvor die zwei Flammen bei *A* angezündet hat und die Röhre dunkel rotglühend geworden ist. Das aus dem Entwicklungskolben entweichende Gas wird in der mit *krystallisiertem* Chlorcalcium (nicht gekörntes Chlorcalcium, das Arsen okkludiert!) beschickten Röhre *C* getrocknet und gelangt in die glühende Röhre *A*, wo der Arsenwasserstoff quantitativ in Wasserstoff und Arsen zersetzt wird.

Das Arsen setzt sich in Form eines Spiegels in der Capillare ab. Damit der Spiegel möglichst scharf abgegrenzt wird, ist die Röhre einmal mit einem Lampendocht *d* umwickelt, auf den aus der Schale *W* durch den mit Quetschhahn *q* versehenen Schlauch *a* beständig Wasser tropft.

Nach 1 Stunde ist alles Arsen ausgetrieben. Man löscht die Flammen, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und kann dann die Menge des Arsens durch Vergleichen mit Spiegeln, die mit bekannten Arsenmengen hergestellt sind, auch quantitativ bestimmen (vgl. LOCKEMANN [83]). Zur quantitativen Bestimmung wird man jedoch eine der folgenden Methoden vorziehen.

Die gleiche Reaktion gibt *Antimon*; zum Unterschied vom Arsen entsteht aber der Antimonspiegel teilweise schon *vor* der Glühstelle, da der Antimon-

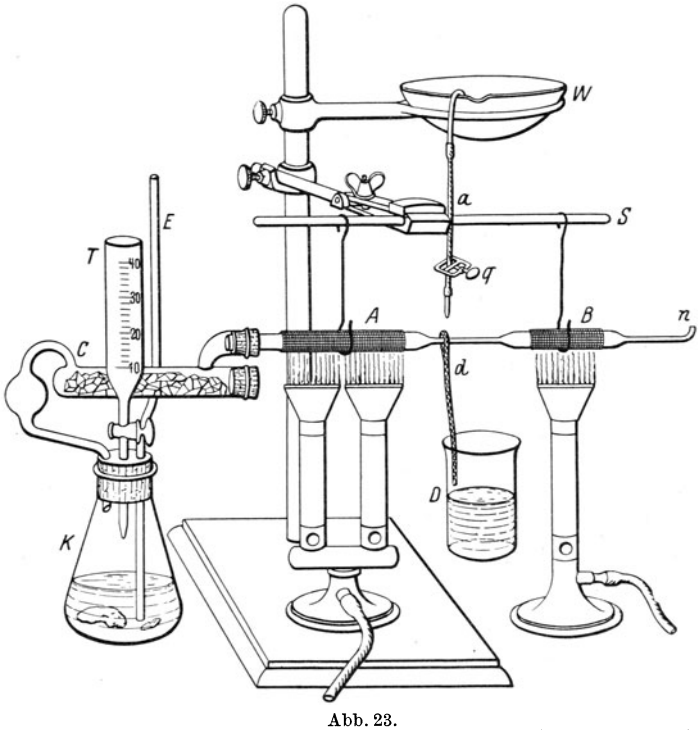


Abb. 23.
Arsenbestimmung im MARSH-BERZELIUS schen Apparat. (Nach TREADWELL.)

wasserstoff weitaus unbeständiger ist als der Arsenwasserstoff. Der Antimonspiegel ist tiefschwarz, sammetmatt, der Arsenspiegel ist dunkelbraun, bisweilen tombakglänzend. Der Arsenspiegel löst sich sehr leicht in Natriumhypochloridlösung, der Antimonspiegel nicht oder sehr schwer. Antimon dürfte im übrigen kaum bei Pflanzen in Frage kommen; wenigstens ist darüber noch nichts bekannt[1].

Bei der *quantitativen* Arsenbestimmung ist es von wesentlicher Bedeutung, zunächst die Veraschung wegen der Flüchtigkeit des dreiwertigen Arsens in Form von Arsentrichlorid ($AsCl_3$) in geeigneter Weise so zu führen, daß das Arsen möglichst schnell in die nicht flüchtige fünfwertige Stufe der Arsensäure (H_3AsO_4) übergeführt wird. Es sind im folgenden zwei Methoden angeführt, die beide jedoch den Übelstand haben, daß sie nicht für so große Substanzmengen

[1] COLLEG u. LOCKWOOD (20) weisen darauf hin, daß gelegentlich auch Zink einen Spiegel erzeugen kann.

ausprobiert sind, wie man sie bei dem geringen Arsengehalt der Pflanzen verwenden muß; nach JADIN-ASTRUC (63) beträgt dieser *höchstens* 0,06 mg in 100 g Substanz. Bei Analyse von 50 g würde diese Menge nach dem unten angegebenen Titrationsverfahren nur einen Verbrauch von 0,08 cm^3 n/100 Bromatlösung entsprechen. Weiter kommt hinzu, daß z. B. Stroh von Getreide nicht mit den angegebenen Flüssigkeitsmengen zu veraschen ist infolge seines gewaltigen Aufsaugungsvermögens. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Originalangaben der genannten Autoren.

SCHULEK-V. VILLECZ (126) schließen mit Perhydrolschwefelsäure auf. Weitere Angaben über die Methodik finden sich bei v. FELLENBERG (42). Sie verwenden je 0,25 g trockene Substanz 2 cm^3 30proz. Perhydrol, mit dem die Substanz angefeuchtet wird. Dann werden 3 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, umgeschwenkt und nach Beendigung der Reaktion vorsichtig erhitzt; auftretende Gelbfärbung muß sofort durch weiteren Perhydrolzusatz beseitigt werden. Die Reaktion ist beendet, wenn nach Ausbleiben der Gelbfärbung und Auftreten von Schwefelsäuredämpfen noch 1—2 Minuten mit voller Flamme gekocht wurde.

Sehr langwierig, aber nach Angabe absolut sicher ist die Veraschungsmethode von KLEINMANN-PANGRITZ (70) mit Salpeter-Schwefelsäuregemisch: 50 g des fein gemahlenen trockenen Materials werden in einem geräumigen KJELDAHL-Kolben mit 50 cm^3 arsenfreier (s. unten), rauchender Salpetersäure übergossen; falls Schäumen eintritt, wird im Wasserbad gekühlt. Nach einiger Zeit (25—30 Minuten) soll die ganze Masse klar mit dunkelbrauner Farbe gelöst sein (s. jedoch unten), bis auf evtl. vorhandenes Fett (und unter Umständen Kieselsäure); man setzt dann 25 cm^3 konzentrierte arsenfreie (s. unten) Schwefelsäure und 10—12 Tropfen einer 10proz. Kupfersulfatlösung (diese als Katalysator) zu. Nun soll unter möglichst geringer Erwärmung und dauerndem Vorhandensein von Salpetersäure und Vermeidung der Entwicklung eines Übermaßes nitroser Dämpfe im Kochen gehalten werden; man erhitzt nur über der Sparflamme, muß aber, namentlich zu Beginn der Reaktion, unter Umständen im Wasserbad kühlen, um eine zu stürmische Entwicklung zu vermeiden. Läßt die Reaktion und Entwicklung nitroser Gase nach, so stellt man den Kolben über die Sparflamme und läßt aus einem über dem Kolbenhals befindlichen Trichterrohr mit Hahn Salpetersäure tropfenweise direkt auf die Schwefelsäure (nicht auf die Kolbenwandung) fließen. Es werden zuerst in etwas schnellerer Folge 10—15 Tropfen rauchender HNO_3 zugesetzt; dadurch wird die Reaktion im Kolben für den ersten Augenblick noch mehr abgeschwächt. Jetzt wird die Höhe des Kolbens über der Sparflamme so reguliert, daß bei einem Salpetersäurezusatz von 1 Tropfen je 10—12 Sekunden das gelinde Kochen des Kolbeninhaltes bei dauernder Anwesenheit von HNO_3 und mäßiger Entwicklung von Stickoxyden anhält. Diese Einstellung ist wichtig. Im Laufe der Verbrennung werden jetzt nach und nach äußere Wärmezufuhr und Salpetersäurezusatz um ein geringes verstärkt, bis man nach Verlauf von 3—5 Stunden zur vollen Flammengröße des benutzten starken Bunsenbrenners und zu einem Säureverbrauch von 1 Tropfen je 4—6 Sekunden gekommen ist. Die verbrauchte Menge an Salpetersäure ist zu notieren in Hinsicht auf die wegen des As-Gehaltes der Reagenzien notwendige Blindbestimmung. Hat der Kolbeninhalt eine gelbe Farbe angenommen, so wird die Salpetersäurezufuhr abgestellt und der Kolben auf der vollen Flamme noch etwa 20 Minuten weiter erhitzt. Die Verbrennung ist vollständig und wird abgebrochen, wenn beim Entweichen von Schwefelsäuredämpfen die hellgelbe Farbe der Flüssigkeit unverändert bleibt bzw. weitere Aufhellung erfolgt. Sollte infolge Kohleausscheidung die geringste Dunkelfärbung

einsetzen, ist die sofortige Entfernung der Flamme und schnelle und möglichst gründliche Abkühlung des Kolbens unter der Wasserleitung (größte Vorsicht!) unerläßliche Bedingung. Nach der Abkühlung erst darf wieder rauchende Salpetersäure zugeführt werden, und zwar muß die Behandlung mit dieser noch einmal mindestens $^1/_4$ Stunde lang in derselben Art wie oben beschrieben fortgesetzt werden. Ändert sich nach dieser Zeit beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung ohne weitere Salpetersäurezufuhr die Farbe nach 10 Minuten langem Kochen nicht mehr, so ist die Veraschung beendet.

Das Prinzip dieser Methode ist: 1. Vermeidung einer Verkohlung infolge dauernden Vorhandenseins des Oxydationsmittels, 2. Vermeidung übermäßig starker Entwicklung nitroser Gase, beides Faktoren, die einen Arsenverlust bedingen können.

Bei Pflanzensubstanz wird man allerdings die Mengenverhältnisse etwas anders nehmen müssen, als das hier angegeben wurde, weil z. B. Stroh u. dergl. ein großes Aufsaugungsvermögen besitzt. Jedenfalls muß das jeweils nach den Verhältnissen etwas modifiziert werden. Auch tritt z. B. bei Stroh keine völlige Lösung in der Salpetersäure ein, manchmal auf Zusatz der Schwefelsäure. Mangels genauen Erfahrungen bei Pflanzen kann daher das Verfahren nur in der obigen allgemeinen Form beschrieben werden.

Die weitere Verarbeitung wird auf verschiedene Weise vorgenommen. *Titrimetrisch*: SCHULEK-V. VILLECZ (126) titrieren nach Reduktion direkt in der Aufschlußflüssigkeit, indem sie nach etwas Abkühlen mit etwa 1 g Hydrazinsulfat versetzen und das entstehende Schwefeldioxyd durch 10 Minuten langes Kochen vertreiben, wobei auch das Hydrazinsulfat zerstört wird. Es muß hierbei jedoch peinlich darauf geachtet werden, daß kein Hydrazinsulfat an die Gefäßwandung gelangt, da es sonst unzersetzt zurückbleibt und die spätere Titration durch Bromatverbrauch stört. Man gibt es durch einen langhalsigen Trichter zu. Nach dem Erkalten spült man den Kolbeninhalt in ein Becherglas über und spült mit Wasser nach, so daß schließlich die Schwefelsäure etwa fünffach verdünnt ist und setzt als Indicator 1 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff und 2 Tropfen gesättigte wäßrige Jodlösung zu, ferner 0,2—0,3 g Kaliumbromid und titriert mit n/100 Kaliumbromatlösung die bei der Reduktion gebildete arsenige Säure, die dabei in Arsensäure übergeht:

$$3\,As_2O_3 + 2\,HBrO_3 = 3\,As_2O_5 + 2\,HBr.$$

Der Tetrachlorkohlenstoff ist durch das Jod violett gefärbt; beim Titrieren wird die Farbe zuerst blasser (Jodidbildung), dann wieder intensiver und schlägt schließlich scharf in farblos um. In diesem Augenblick ist die Titration beendet, indem das nicht mehr zur Oxydation der arsenigen Säure verbrauchte Brom nunmehr das Jod zu Jodbromid oxydiert, so daß die violette Farbe des im Tetrachlorkohlenstoff gelösten elementaren Jods verschwindet. Ein weiterer Tropfen Bromatlösung färbt dann den Tetrachlorkohlenstoff durch ausgeschiedenes Brom braun.

1 cm^3 der Bromatlösung (0,2784 g im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknetes $KBrO_3$) entspricht 0,375 mg As. Unter Verwendung von Mikrobüretten kann die Titration auf 0,02 cm^3 genau erfolgen. Nur dann ist auch die Methode für geringe As-Mengen brauchbar (vgl. oben S. 60). Jedoch ist bei der Bestimmung der Bromatverbrauch abzuziehen in der Menge, welche zur Entfärbung des Tetrachlorkohlenstoffs verbraucht wird (etwa 0,05 cm^3). Im übrigen ist selbstverständlich überhaupt ein Blindversuch mit der gleichen Menge der verwendeten Reagenzien ohne Versuchsmaterial anzustellen und der gefundene Wert abzuziehen. Über die Reinigung der Reagenzien vgl. unten

S. 62. Hinsichtlich des Tetrachlorkohlenstoffs sei jedoch hier bemerkt, daß der käufliche selten frei von bromierbaren Verbindungen ist. Er wird zur Reinigung mit Bromwasser geschüttelt und 1—2 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Wird er entfärbt, so ist von neuem Bromwasser zuzusetzen, bis die gelbe Farbe im Sonnenlicht bestehen bleibt. Dann wird der Überschuß von Brom mit saurer Arsentrioxydlösung entfernt, der Tetrachlorkohlenstoff von der wäßrigen Schicht getrennt und wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, schließlich mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.

Verfährt man nicht nach dem Perhydrol-Schwefelsäureverfahren, sondern nach dem Salpetersäureverfahren, so ist Destillation des Arsens in Form des flüchtigen Trichlorids, $AsCl_3$, notwendig, da sonst andere Stoffe die direkte Titration stören würden. Man muß dabei vor der Destillation ebenfalls die Arsensäure reduzieren und gleichzeitig durch Salzsäurezusatz das Trichlorid herstellen und überdestillieren. ENGLESON (31) verfährt so, daß er zum Schwefelsäureaufschluß 1 g Hydrazinsulfat, 50 cm³ konzentrierte Salzsäure und 10 bis 15 mg Kaliumbromid (als Katalysator) hinzugibt und in 150 cm³ destilliertes Wasser als Vorlage überdestilliert. Die Titration kann dann wie oben beschrieben vorgenommen werden.

Von außerordentlicher Empfindlichkeit ist die *nephelometrische* Arsenbestimmung, welche nach KLEINMANN-PANGRITZ (70) beschrieben sei. Es können damit Mengen zwischen 60 und 0,5 γ[1] As quantitativ bestimmt werden, wobei der Fehler der Bestimmung bis herunter zu 5 γ 2—3% beträgt, unterhalb etwas ansteigt. Sie beruht auf einer durch Cocain-Molybdat-Salzsäure hervorgerufenen Trübung mit fünfwertigem Arsen.

Die das Arsen enthaltende n/1 NaOH-Vorlage (s. unten) wird mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt und dadurch das drei- zu fünfwertigem Arsen oxydiert, dann in der Wärme schwach phenolphthaleinsauer gemacht, eingeengt und evtl. durch ein Glasfilter (Schott, Jena) filtriert. Man bringt auf ein bestimmtes Volumen, das sich nach dem Arsengehalt richtet, der innerhalb der oben angegebenen Größenordnungen liegen soll, und versetzt die Untersuchungsflüssigkeit zu gleichem Volumen mit dem Reagens: 1 Volumenteil 1proz. Kaliummolybdatlösung + 2 Volumenteile n/1 Salzsäure + 1 Volumenteil 2proz. Cocainlösung. Zur gleichen Zeit werden die Vergleichslösungen mit Arsensäure von bekannter Konzentration angesetzt. Darauf wird im KLEINMANNschen Nephelometer[2] gemessen.

Die Empfindlichkeit der nephelometrischen Bestimmung erfordert jedoch besondere Vorsicht bei der Destillation. In der Vorlage soll höchstens bis zu n/1 NaCl sein. Es wird also folgendermaßen verfahren: Es werden 30 cm³ n/1 NaOH-Lösung vorgelegt und der Aufschluß überdestilliert aus einem Jenenser Kolben mit tiefem seitlichen Ansatzrohr (Destillation unmittelbar aus den Aufschlußkolben soll schlechte Resultate geben), nachdem die Aufschlußflüssigkeit mit 2 g KCl, 0,2 g KBr und 2 g $FeSO_4$ versetzt ist (SCHNEIDER-*Destillation*). Die Reduktion der Arsensäure zur arsenigen Säure erfolgt hier also mit $FeSO_4$ statt mit Hydrazinsulfat. Der Apparat ist in Abb. 24 wiedergegeben.

Reinheit der Reagenzien ist gerade bei der Arsenbestimmung besonders wichtig. KLEINMANN-PANGRITZ geben folgende Winke für die Reinigung:

Konzentrierte Schwefelsäure pro analysi von KAHLBAUM enthält stets einige γ-% Arsen. Man setzt zu einer größeren Menge Schwefelsäure in einer flachen Porzellanschale

[1] 1 γ = 0,001 mg; 1 mg = 1000 γ.

[2] Das Nephelometer wird von der Firma Schmid & Haensch, Berlin S 42, Prinzessinnenstraße 16, hergestellt.

auf 100 cm³ je 5 g Chlorkalium und Ferrosulfat, ferner 0,5 g Kaliumbromid, unter ständigem Rühren, und hält unter öfterem Rühren 1—2 Stunden im Sieden. Arsen entweicht dann wie bei der SCHNEIDER-Destillation (s. oben) als Arsentrichlorid.

Salpetersäure stellt man sich her aus Natriumnitrat pro analysi KAHLBAUM, und der, wie eben angegeben, gereinigten Schwefelsäure, die man im Verhältnis 2 Mol $NaNO_3$ und 1 Mol H_2SO_4 in einem Destillationsapparat mit Schliffverbindungen überdestilliert, wobei man etwa 80 % Ausbeute erhält. Sie enthält etwa 1 γ-% Arsen, während das reinste MERCKsche Präparat etwa 6—7 γ-% enthält.

Chlorkalium reinigt man so, daß man 100 Gewichtsteile gepulvertes KCl pro analysi KAHLBAUM, mit 10 Gewichtsteilen Bromkalium und 5 Gewichtsteilen Ferrosulfat (beide gepulvert) mit destilliertem Wasser zu einem Brei verrührt, mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure für forensische Zwecke versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, evtl. die Prozedur wiederholt. Arsen geht als Trichlorid flüchtig. Die Masse kann als KCl + KBr zur SCHNEIDER-Destillation verwendet werden.

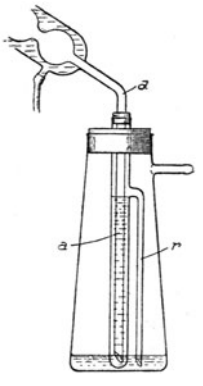


Abb. 24. Destillationsapparat zur Arsenbestimmung nach KLEINMANN-PANGRITZ.

Die übrigen Reagenzien kommen in so geringen Mengen zur Anwendung, daß man die reinsten Präparate, pro analysi KAHLBAUM, ohne weiteres verwenden kann. Unter allen Umständen aber sind natürlich Blindversuche mit der gleichen Menge an Reagenzien und der gleichen Behandlung, aber ohne die zu prüfende Substanz, anzustellen.

Über *colorimetrische* Arsenbestimmung vergleiche man ZINDZADZE (160).

Histochemischer Nachweis.

(In manchen Fällen könnte es sein, daß man sich qualitativ überzeugen will, ob in oder an einem Objekt Arsen enthalten ist. Verunreinigungen mit arseniger Säure (durch Spritzen mit Arsenverbindungen), durch Arsenaufnahme der Pflanzen aus dem Boden (Meerespflanzen enthalten immer Spuren, in 100 g zwischen 10—70 γ).

Es wird mit Salzsäure angesäuert und ein Sulfidfaden eingehalten oder eingetragen. Bei Arsengegenwart färbt sich der Faden (wenn andere Schwermetalle nicht zugegen) eindeutig gelb. Andere Schwermetalle stören die Reaktion.

Empfindlichkeit: 0,01 γ.)

b) Kupfer.

Qualitativ weist man Kupfer nach mit Ferrocyankalium, das je nach der Cu-Menge eine in verdünnten Säuren unlösliche braunrote Fällung oder nur eine braunrote Färbung gibt:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + 2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + [Fe(CN)_6]Cu_2.$$

Eisen, das ja in dreiwertiger Form eine Blaufärbung gibt, muß entfernt werden (s. unten). Nach SZEBELLEDY (137) jedoch kann Kupfer neben Ferrieisen noch im Verhältnis 1 : 5000 nachgewiesen werden, wenn man vor der Reaktion 1 g Ammonfluorid auf 5 cm³ Wasser zugibt, welches sowohl den Kupfernachweis empfindlicher macht als auch die Eisenreaktion verhindert. Man kann diese Reaktion auch zum quantitativen colorimetrischen Nachweis verwenden; jedoch ist unten eine andere Methode angegeben, welche noch empfindlicher ist und natürlich auch zum qualitativen Nachweis verwendet werden kann. Größere Kupfermengen kann man auch nachweisen durch Zugabe von sehr viel starker Ammoniaklösung zu der kupferhaltigen Lösung, wobei eine blaue lösliche Komplexverbindung entsteht, welche die Flüssigkeit blau färbt; die Farbe ist nach Absitzen des Eisen- usw. Niederschlages zu erkennen, evtl. nach Abfiltrieren[1].

Von *quantitativen* Methoden der Kupferbestimmung sei zunächst die *jodometrische* nach ASCHAKOW (3) erwähnt, die darauf beruht, daß Kupfersulfat

[1] Über weitere Farbreaktionen vgl. z. B. Z. anal. Chem. **81**, 137ff. (1930); ferner EPHRAIM (32).

aus Jodwasserstoff Jod in Freiheit setzt, das mit Thiosulfat bestimmt werden kann, entsprechend der Methode zur Eisenbestimmung:

$$2\,CuSO_4 + 4\,HJ = 2\,CuJ_2 + 2\,H_2SO_4 + J_2.$$

Natürlich muß Eisen, das ebenso bestimmt werden kann (vgl. S. 25), vorher entfernt werden, was am besten nach dem Prinzip geschieht, daß Kupfer in 10proz. Salzsäure mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird, wobei Eisen usw. in Lösung bleiben. Man verfährt folgendermaßen: In der Pflanzenasche wird die Kieselsäure abgeschieden, wie S. 3 angegeben ist, mit Salzsäure aufgenommen, auf dem Wasserbad erhitzt, quantitativ abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat dampft man noch einmal ein, nimmt es mit möglichst wenig (namentlich bei wenig Kupfer!) 10proz. Salzsäure auf, erhitzt auf dem Wasserbad und leitet bis zum völligen Erkalten Schwefelwasserstoff ein, wobei schwarzes Kupfersulfid, CuS, ausfällt. Die Fällung muß in 5—10proz. Lösung der Säure erfolgen, da sonst kolloidales Kupfersulfid ausfällt, das durch das Filter gehen würde. Es dürfte sich wohl auch bei den geringen Cu-Mengen empfehlen, das Kupfer nach der bei Kobalt S. 68 beschriebenen Zinkat-Methode vor der Schwefelwasserstoffällung abzuscheiden. Den Niederschlag wäscht man quantitativ aus mit schwefelwasserstoffhaltiger Essigsäure, wobei der Niederschlag stets nach Möglichkeit von dem Waschwasser bedeckt bleiben soll, damit er nicht in kolloidale Lösung (s. oben) geht. Das Filter mit dem Niederschlag wird getrocknet, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und nach Abrauchen der Schwefelsäure verascht. Der Rückstand wird mit 10 cm³ 10proz. Schwefelsäure aufgenommen und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 10 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung und Stärkelösung (s. S. 44) zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurück analog der bei der Eisenbestimmung angegebenen Methodik bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

1 cm³ n/10 Thiosulfatlösung entspricht 6,36 mg Cu. Man kann mit n/200 Thiosulfatlösung bei Verwendung fein eingeteilter Büretten gut auf 0,1 mg Cu titrieren, wobei man die Flüssigkeitsmengen entsprechend reduziert.

Für kleinere Cu-Mengen wendet man zweckmäßigerweise eine *colorimetrische* Methode an. Bei Verwendung kleiner Chloroformmengen kann man bis wenigstens herunter zu 0,01 mg Cu, unter Umständen noch geringere Mengen, bestimmen. Die Methode ist in Anlehnung an Spacu-Dick und Beazzo (10, 131) wiedergegeben: Das wie oben angegeben hergestellte und in Kupfersulfat übergeführte Kupfersulfid wird mit Wasser aufgenommen und auf 5—15 cm³ Lösung 1 bis 2 Tropfen Pyridin hinzugesetzt, wobei sich die Lösung, wenn genügend Kupfer vorhanden ist, prächtig lazurblau färbt. Hierauf gibt man einen Krystall von Kaliumrhodanid hinzu (etwa 0,05—1,0 g), wobei ein grüner Niederschlag ausfällt. Dann setzt man 5 cm³ Chloroform hinzu und schüttelt gut durch, wobei die Kupfer-Pyridin-Rhodanidverbindung $[CuPy_2](SCN)_2$ mit grüngelber Farbe in das Chloroform übergeht und mit gleich behandelten Lösungen von bekanntem Kupfergehalt (man verwendet umkrystallisiertes und getrocknetes Kupfersulfat) verglichen werden kann.

Je nach der Menge des vorhandenen Kupfers kann man die Flüssigkeits- und Chloroformmenge bemessen. Unter Umständen arbeitet man mit etwa 10 cm³ Flüssigkeit, die man mit nur 0,2 cm³ Chloroform ausschütteln kann. Hierbei sind 0,01 mg Cu noch sehr schön zu erkennen. Den Vergleich führt man am besten in gleichmäßig ausgesuchten Reagensgläsern durch, die beim Umschütteln mit dem Daumen oder Kautschukstopfen verschlossen werden können. Das am Grunde des Reagensglases liegende Chloroform ist sehr schön zu erkennen.

Im übrigen ist die noch nicht ausprobierte Methode je nach den Verhältnissen sinngemäß anzuwenden.

SCHWARTZ-STEINHART (128) haben zur colorimetrischen Kupfer-Bestimmung α-Nitroso-β-Naphthol verwendet, das zur ammoniakalischen Lösung hinzugegeben wird. Die entstehende Komplexverbindung läßt sich mit Chloroform ausschütteln, während das α-Nitroso-β-Naphthol aus ammoniakalischer Lösung nicht in das Chloroform übergeht.

Es seien noch zwei äußerst feine Methoden der Kupferbestimmung erwähnt, auf die aber nur damit hingewiesen werden kann: Durch elektrolytische Abscheidung aus schwefelsaurer Lösung können, bei Verwendung einer Mikrowaage, Bruchteile von Milligrammen Cu exakt bestimmt werden. Eine ebenfalls sehr feine Methode ist die von WARBURG (146), der die Cu-Menge volumetrisch am Sauerstoffverbrauch durch Cystin mißt, wobei Kupfer als Oxydationskatalysator wirksam ist[1]. FLATOW (45) hat diese Methode auch titrimetrisch durch Rücktitration des nicht oxydierten Cystins ausgebaut. Es kann auf diese Weise das ionisierte Kupfer unmittelbar in organischen Flüssigkeiten (Gewebebrei usw.) bestimmt werden.

Histochemischer Nachweis.

(Kupfer läßt sich auch in Spuren (0,03 γ) als Verunreinigung nachweisen durch Darstellung von Kaliumkupferbleinitrit (s. S. 8). Man läßt Tropfen oder Präparat eintrocknen, fügt ein Tröpfchen verdünnter Essigsäure zu, dann ein Körnchen Bleiacetat, je 1 Tropfen konzentriertes Kaliumnitrit und konzentriertes Ammonacetat. Sehr bald entstehen braune bis schwarze Würfel der Kupferverbindung. Zum Bleinachweis läßt sich die Reaktion umkehren.

Vorkommen. Da Kupfer relativ häufig in Böden vorkommt, ist es relativ oft in Pflanzen (z. B. Strychnos) gefunden worden. Dazu kommt noch Verunreinigung durch Spritzen der Kulturpflanzen mit Kupferkalkbrühe, Aufbewahren in Kupfergefäßen, durch Imitieren der naturgrünen Farbe von eingelegtem Gemüse mit Kupfersalzen usw.)

c) Zink.

Für den *qualitativen* Nachweis von Zink ist zu beachten, daß das in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Acetat durch Schwefelwasserstoff ausfallende Sulfid weiß ist, welche Farbe von allen Sulfiden sonst nur noch dem Germaniumsulfid zukommt. In verdünnten Mineralsäuren ist es löslich. Man kann so als Sulfid das Zink identifizieren; die Abscheidung geschieht wie bei der quantitativen Analyse angegeben ist. Über eine Farbreaktion vergleiche man unten (ferner auch EEGRIWE [27]).

Für den *quantitativen* Nachweis scheidet man das Zink zunächst als Sulfid ab. Man fällt vorerst, wie S. 64 beschrieben, das Kupfer aus, kocht das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit, setzt einige Tropfen Salpetersäure zu und erwärmt noch etwas zur Oxydation der Eisensalze. Nach dem Erkalten macht man 30proz. Natronlauge alkalisch (es entstehen so also genügend Acetate), dann wieder essigsauer und filtriert den entstehenden Niederschlag von Eisen- und Aluminiumphosphat ab; Auswaschen ist nicht nötig, da der Niederschlag zwecks Reinigung[2] wieder in Salzsäure gelöst und in der gleichen Weise wieder gefällt wird. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, als das Filtrat noch mit Kaliumferrocyanid eine Trübung gibt von Zinkkaliumferrocyanid: $[Fe(CN)_6]Zn_3K_2$. Dies Verfahren ist deshalb zu empfehlen, weil

[1] WARBURG bestimmt auf ähnliche Weise auch Eisen und Zink.

[2] In der Adsorption geringer Metallmengen durch solche gallertigen Niederschläge dürfte wohl eine der Hauptfehlerquellen bei der quantitativen Bestimmung solcher Stoffe zu erblicken sein. Es dürfte deshalb auch nach Möglichkeit zu vermeiden sein, einen solchen Analysengang zu wählen, der große Mengen derartiger Niederschläge bedingt, wie es z. B. in alkalischer Lösung infolge Abscheidung von Calciumphosphat der Fall ist (vgl. S. 2).

ein quantitatives Auswaschen des gallertigen Niederschlages doch nicht möglich wäre. Die vereinigten essigsauren Filtrate werden evtl. eingedampft, falls die Flüssigkeitsmenge zu groß und der Zinkgehalt zu klein ist, evtl. wieder essigsauer gemacht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter Schwefelwasserstoffdruck bis zum nächsten Tage stehenlassen. Man setzt, um das Sulfid besser abzuscheiden, etwas Äther zu und filtriert durch ein quantitatives Filter ab, verascht und glüht. Der Rückstand ist Zinkoxyd, ZnO. Er kann noch weiter von Spuren Eisen gereinigt werden durch Lösen in Essigsäure und Fällung in Schwefelwasserstoff wie oben beschrieben.

Bei der oben angegebenen Abscheidung des Zinks fallen auch Kobalt und Nickel mit aus; falls diese in solchen Mengen vorhanden sind, daß sie im Vergleich zum Zink wesentlich ins Gewicht fallen, muß der unten S. 68 beschriebene (oder ein anderer) Trennungsgang durchgeführt werden.

Zur Abscheidung des Zinks, wenn dieses in sehr geringer Menge vorhanden ist, kann auch der von BURSTEIN (16) eingeschlagene Weg beschritten werden, daß man nach Abscheidung von Eisen- und Aluminiumphosphat (s. oben) zu der essigsauren Lösung bzw. den vereinigten Filtraten etwas Kupferacetatlösung hinzufügt, daß die Menge etwa das 100fache der Zinkmenge beträgt, mit Schwefelwasserstoff fällt und die ausgeschiedenen Sulfide abfiltriert und auswäscht. Das Kupfersulfid reißt dabei das Zinksulfid mit. Das ausgewaschene Filter behandelt BURSTEIN mit 6/n Salpetersäure in der Hitze auf dem Wasserbade bis zur Lösung der Sulfide, filtriert von den Filterfetzen und dem Schwefel ab, wäscht aus, dampft das Filtrat ein, nimmt mit Salzsäure auf, verdampft wieder zur Trockne, um die Nitrate in Chloride überzuführen, nimmt den Rückstand mit 5proz. Salzsäure auf und fällt das Kupfer, wie oben angegeben ist, mit Schwefelwasserstoff aus, wobei das Zink in Lösung bleibt.

Auch bei diesem Verfahren ist zu beachten, daß Kobalt und Nickel aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff mit ausgefällt werden und später bei der Lösung in Salpetersäure wenigstens teilweise in Lösung gehen. Es würde sich vielleicht empfehlen, den Cu-, Zn- usw. Niederschlag mit doppelt normaler kalter Salzsäure zu behandeln, wobei nur Zinksulfid in Lösung geht.

Da die Zinkmengen in den Pflanzen meist sehr gering sind, so ist die Wägung auf der gewöhnlichen analytischen Waage unter Umständen nicht genau genug. Die Genauigkeit der Wägung kann gesteigert werden durch Wägung als Zinkpyridinrhodanid, $[ZnPy_2](SCN)_2$ (nach SPACU-DICK [131]), da der Zinkfaktor hier kleiner ist. Man trocknet das Filter mit dem Sulfidniederschlag, gibt darauf etwas konzentrierte Salzsäure und verascht. Man nimmt dann mit heißem Wasser auf und setzt auf etwa 50—75 cm^3 der neutralen Zinksalzlösung 0,5—1,0 g festes Ammoniumrhodanid und nachher in der Kälte 1 cm^3 Pyridin hinzu, bei kleineren Mengen entsprechend weniger. Nach kräftigem Umrühren setzt sich ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag ab, der nach 15 Minuten, bei öfterem Umrühren, abfiltriert werden kann. Hierauf wird durch einen Porzellanfiltertiegel abfiltriert und der Niederschlag zunächst mit einem auf 1 Liter 3 g Ammoniumnitrat und 5 cm^3 Pyridin enthaltenden Waschwasser vollends in den Tiegel gebracht. Dann wird viermal mit alkoholhaltigem Waschwasser (13 cm^3 96proz. Alkohol, 1,5 cm^3 Pyridin, 0,10 g Ammoniumrhodanid, 85,5 cm^3 Wasser) ausgewaschen, weiter zweimal die Tiegelwände mit je 1 cm^3 pyridinhaltigem absoluten Alkohol (10 cm^3 absoluter Alkohol + 1 cm^3 Pyridin) abgespült, endlich 5—6mal mit pyridinhaltigem Äther (15 cm^3 Äther + 2 Tropfen Pyridin) ausgewaschen, 15 Minuten im Vakuum getrocknet und gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Zn ist 0,1925, auf ZnO 0,2396.

Eine jodometrische Zinkbestimmung gibt LANG (80) an.

Eine außerordentlich empfindliche Zinkreaktion ist die Fluorescenz in schwach alkalischer, alkoholischer Lösung mit Urobilin. Urobilin färbt alkalische Lösungen gelb, saure rot. Alkoholische, mit Ammoniak alkalisch gemachte Zinklösungen werden rosa gefärbt unter prächtig grüner Fluorescenz. Diese Reaktion hat BURSTEIN (16) zum *colorimetrischen*[1] Nachweis von Zink in der Größenordnung 5—0,25 γ[2] verwendet, indem er die nach oben hergestellte Zinklösung mit Standardlösungen von bekanntem Gehalt (1—10 γ) verglich. Hierbei füllt er 1 cm³ der zinkhaltigen Lösung in Reagensgläser von 10—12 mm Durchmesser (mit eingeschliffenem Stöpsel), füllt mit 80—90proz. durch Destillation gereinigtem Alkohol auf 10 cm³ auf, fügt 1 cm³ alkoholische Urobilinlösung[3] hinzu, deren Stärke so bemessen ist, daß noch 1 γ[2] Zink qualitativ nachzuweisen sind, und weiter je 1 Tropfen 10—15proz. Ammoniak. Zum colorimetrischen Vergleich ist ein Lichtbündel aus einer starken Lichtquelle zu verwenden, das durch ein Kupfersulfatfilter geht. Die Reagenzgläser stehen auf dunkler Unterlage; man vergleicht von oben durch die ganze Schichtdicke. Der Vergleich ist zwischen 5—20 Minuten nach Ansetzen durchzuführen. Selbstverständlich ist hierbei zinkfreies Glas zu verwenden. Der Fehler der Methode beträgt allerdings $\pm$ 10%.

d) Kobalt.

Den *qualitativen* Nachweis führt man gemäß den unten folgenden Angaben über den quantitativen Nachweis.

Der *quantitative* Nachweis wird erschwert durch die kleinen Mengen, um die es sich in der Pflanze handelt. Man wird jedenfalls erhebliche Substanzmengen veraschen müssen. Wichtig ist zunächst die *Abscheidung*, die auf zweierlei verschiedene Weise erfolgen kann: Durch *Schwefelwasserstoffällung* und durch Abscheidung mit *Calciumzinkat*. Ein Vergleich beider Methoden wäre sehr wünschenswert, wie überhaupt die Methodik in quantitativer Hinsicht bei Pflanzen noch kaum ausgebaut ist.

Zur Schwefelwasserstoffabscheidung wird die nach S. 3 von Kieselsäure befreite Asche (auch hier wäre jedoch zu prüfen, ob es nicht besser ist, die Kieselsäure nach S. 54 mit Flußsäure abzurauchen) mit 2 n Salzsäure aufgenommen und nach S. 64 das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Filtrat wird mit Ammoniak alkalisch, dann mit Essigsäurewiedes schwach essigsauer gemacht und von den ausgeschiedenen Aluminium- und Eisenphosphaten abfiltriert. Der Rückstand wird noch einmal in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Phosphate, nach Zusatz von wenig Natriumphosphat (s. S. 30) noch einmal abgeschieden und abfiltriert, das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Unter Umständen dürfte diese Reinigung noch öfters zu wiederholen sein. Dann fügt man noch etwas festes Ammoniumphosphat hinzu, da sich Kobalt und Nickel in rein essigsaurer Lösung nicht abscheiden und fällt mit Schwefelwasserstoff, wie oben beim Zink angegeben ist. Es fallen so die Sulfide von Zink, Kobalt, Nickel; das Vorhandensein der beiden Letztgenannten verrät sich an der mehr oder weniger bräunlichen oder schwärzlichen Färbung des Niederschlages je nach der Menge der schwarzen Sulfide von Kobalt und Nickel und des weißen von Zink. Ist sehr wenig Zink vorhanden, so empfiehlt es sich, wenig Zinksalz

---

[1] Über den colorimetrischen Nachweis mit Oxychinolin vgl. man TEITELBAUM (138).
[2] 1 γ = 0,001 mg; 1 mg = 1000 γ.
[3] BURSTEIN gibt eine Vorschrift zur Gewinnung von Urobilin.

zuzusetzen, da der Niederschlag des Zinksulfids dann die Abscheidung der Kobalt-Nickel-Sulfide begünstigt[1].

Die Zinkatabscheidung wird nach BERTRAND (14, 144) folgendermaßen vorgenommen: Man löst die wie oben behandelte Asche in 10proz. Salzsäure und gießt diese Lösung unter ständigem Umrühren in dünnem Strahl in die gleiche Menge 20proz. Ammoniak, so daß also die Lösung stark ammoniakalisch bleibt. Man filtriert ab, löst den Niederschlag wieder in 10proz. Salzsäure und wiederholt diese Manipulation etwa zehnmal. Alle ammoniakalischen Filtrate werden vereinigt, etwas eingeengt und schließlich etwas Kalkmilch hinzugefügt und so lange gekocht, bis das Ammoniak verschwunden ist. Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, deren Salze im Überschuß von Ammoniak löslich waren, fallen dann mit dem sich bildenden Calciumzinkatniederschlag aus. Auch hier dürfte es sich unter Umständen vielleicht empfehlen, etwas Zink hinzuzusetzen zur besseren Abscheidung, falls es nicht auf die Bestimmung dieses Elementes ankommt. Die weitere Verarbeitung des Niederschlages kann dann erfolgen durch Lösen in 2 n Salzsäure, Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff usw. gemäß den oben S. 65 gemachten Angaben.

Die quantitative Kobaltbestimmung geschieht bei den geringen Mengen am besten *colorimetrisch*[2]. Die Sulfide des Zink, Kobalt, Nickel werden durch ein möglichst kleines Filter abfiltriert und ausgewaschen. Das Filter wird in einem Becherglas mit 2 n Salzsäure übergossen und unter Umrühren in der Kälte stehen gelassen, bis jedenfalls jeder Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Hierbei geht Zinksulfid in Lösung, während Kobalt und Nickelsulfid ungelöst zurückbleiben. Im Filtrat kann Zink bestimmt werden (s. oben S. 66). Der Rückstand mit dem ersten Filter werden durch ein etwas größeres Filter abfiltriert und ausgewaschen, getrocknet und in einem kleinen Porzellantiegel verascht. Die Asche wird mit Königwasser aufgenommen, eingedampft, mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und wieder eingedampft. Es liegen nunmehr Kobalt und Nickel als Chloride vor. Man nimmt mit Wasser auf und benutzt zur colorimetrischen Bestimmung folgende Reaktion:

Kobaltsalz färbt eine konzentrierte Lösung von Ammoniumrhodanid prächtig blau; bei Verdünnen mit Wasser verschwindet diese Farbe, die Lösung färbt sich rötlich. Die rötliche Farbe wird durch Kobaltrhodanid, die blaue durch Ammoniumkobaltrhodanid verursacht:

$$CoCl_2 + 2NH_4CNS = 2NH_4Cl + Co(CNS)_2 \quad \text{(rötlich)}$$

$$Co(CNS)_2 + 2NH_4CNS \rightleftarrows [Co(CNS)_4](NH_4)_2 \quad \text{(blau)}.$$

Schüttelt man diese rötliche Lösung mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Amylalkohol und Äther aus, so färbt sich diese oben schwimmende Schicht prächtig blau. Die Reaktion zeigt noch mindestens 0,02 mg Kobalt an.

Gegenwart von Eisen stört infolge der bekannten Reaktion dieses Elementes mit Rhodan (S. 28); diese rote Farbe geht ebenfalls in das Amylalkohol-Äther-Gemisch und überdeckt unter Umständen die Kobaltreaktion. Durch Zusatz von etwas Seignettesalzlösung wird jedoch diese Eisenreaktion verhindert, die blaue Kobaltfarbe tritt rein hervor.

Zur colorimetrischen Bestimmung nimmt man den Kobaltchlorür enthaltenen Rückstand mit wenig Wasser auf, filtriert evtl. ab, fügt genügend 20proz. Ammoniumrhodanidlösung hinzu und einige Kubikzentimeter eines Gemisches

[1] In reinen verdünnten Lösungen fallen Co und Ni leicht in kolloider Form aus. Allein durch Aufkochen kann jedoch die Abscheidung schon erzielt werden.

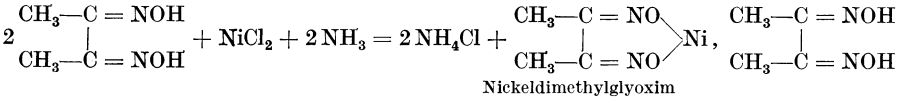
[2] Eine gewichtsanalytische Bestimmung kann als Kaliumkobaltnitrit erfolgen. Weitere Farbreaktionen gibt EEGRIWE (30) an.

aus gleichen Teilen Amylalkohol und Äther, wobei alle Flüssigkeitsmengen sich je nach dem Kobaltgehalt richten, und schüttelt in Reagenzgläsern mit eingeschliffenem (notwendig wegen der Verdunstung!) Glasstöpsel aus. Den Kobaltgehalt bestimmt man durch Vergleich mit gleich behandelten Lösungen von bekanntem Kobaltgehalt. Der Zusatz von Seignettesalz dürfte notwendig sein, auch wenn auch vorher das Eisen als Phosphat abgeschieden ist, da die verwendeten Reagenzien mit Eisen verunreinigt sein können, was in der Regel der Fall sein wird. TOMULA (140) kritisiert neuerdings diese Methodik und verwendet Aceton.

e) Nickel.

Den *qualitativen* Nachweis von Nickel führt man gemäß dem im folgenden angegebenen quantitativen Gang durch.

Zur *quantitativen* Bestimmung von Nickel benutzt man am besten die Fällung mit Dimethylglyoxim (TSCHUGAEFFS Reaktion); es entsteht ein rosenroter Niederschlag:



Nickeldimethylglyoxim

Man verfährt zunächst, wie bei der Kobaltbestimmung angegeben ist, mit Abscheidung und Abfiltrieren[1] der Sulfide, Lösen des Zinks, Veraschen, Lösen des Rückstandes in Königswasser usw. Den letzten mit Salzsäure eingedampften Rückstand nimmt man mit Wasser und einer *Spur* Salzsäure auf. Um auch die bei dem Lösen des Zinksulfids in Salzsäure in Lösung gehenden Nickelspuren zu erfassen, dampft man das Filtrat davon auf ein kleines Volumen ein und macht mit starker Natronlauge stark alkalisch. Es bleibt hierbei Zink als Zinkat in Lösung, während apfelgrünes Nickelhydroxyd ausfällt. Man filtriert ab, wäscht aus und löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung dampft man ein und nimmt sie in der gleichen Weise auf wie den nach oben behandelten Rückstand; beides wird zur endgültigen Untersuchung vereinigt.

Diese *ganz schwach* saure Lösung (ist sie stärker sauer, so muß der größte Teil der Säure erst abgestumpft werden) versetzt man in der Siedehitze mit einem Überschuß von 1proz. alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim, wobei aber die Alkoholkonzentration in der Fällungsflüssigkeit höchstens 50% betragen darf, da sonst Nickeldimethylglyoxim in Lösung geht. Nunmehr fügt man Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eben danach riecht, und läßt einige Stunden stehen. Dann filtriert man den Niederschlag durch einen Filtertiegel ab, wäscht mit heißem Wasser aus, saugt das Waschwasser möglichst ab, trocknet $^1/_2$—1 Stunde bei 110—120° und wägt nach Erkalten im Exsiccator. Der Umrechnungsfaktor auf Ni ist 0,2031.

Auf eine *colorimetrische* Methode der Nickelbestimmung mit Kaliumdithiooxalat nach FAIRHALL (34) sei hier nur hingewiesen, die möglicherweise eine Bestimmung geringster Nickelmengen ermöglicht.

Literatur.

(*1*) ALLARDYCE, W.: Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1991 (1927) (*Alizarin*). — (*2*) AOYAMA, S.: Ztschr. f. anal. Ch. **84**, 31 (1931). — (*3*) ASCHAKOW, W.: Ztschr. f. anal. Ch. **75**, 228 (1928). — (*4*) ATACK, F. W.: Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 936 (1915) (*Alizarin*). — (*5*) ATKINS, W. R. G., u E. G. WILSON: Biochem. Journ. **20**, 1223 (1926).

[1] Bei Gegenwart von Nickel soll beim Filtrieren das Filter stets mit Flüssigkeit gefüllt sein, damit eine Oxydation des Niederschlages vermieden wird. Als Waschflüssigkeit verwende man eine heiße 5—10proz. Chlorammoniumlösung, der wenig farbloses Schwefelammonium zugesetzt ist, oder auch einfach Schwefelwasserstoffwasser.

(*6*) BAHRDT, A.: Ztschr. f. anal. Ch. **70**, 109 (1927) (*Palmitatmethode*). — (*7*) BALLS, A. K.: Biochem. Bull. **5**, 195 (1916). — (*8*) BARNES, H. D.: Journ. South Afric. Chem. Inst. **11**, 67 (1928). — (*9*) BARRENSCHEEN, H. K., u. L. MESSINER: Biochem. Ztschr. **189**, 308 (1927). — (*10*) BEAZZO, R.: Ann. appl. chim. **16**, 96 (1926). — (*11*) BEČKA, J.: Biochem. Ztschr. **233**, 118 (1931). — (*12*) BERG, R.: Ztschr. f. anal. Ch. **76**, 191 (1929). — (*13*) Chem.-Ztg. **36**, 50, 523 (1912); **41**, 50 (1917). — (*14*) BERTRAND, G., u. MOKRAGNATZ: C. r. d. l'Acad. des sciences **175**, 112, 458 (1922); ferner: Bull. Soc. Chim. France, 4me sér. **33**, 1539 (1923). — (*15*) BODNÁR, J., u. L. BARTA: Biochem. Ztschr. **227**, 429 (1930). — (*16*) BURSTEIN, A. J.: Biochem. Zschr. **216**, 449 (1929).

(*17*) CALATRONI, R., u. E. TSCHOPP: Biochem. Ztschr. **208**, 274 (1929). — (*18*) CHRISTENSEN, H. R., u. N. FEILBERG: Landw. Vers.-Stat. **97**, 25 (1921). — (*19*) MCCLENDON, J. F., u. R. E. REMINGTON: Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 394 (1929); **52**, 541 (1930). — (*20*) COLLEG, A. T. W., u. H. C. LOCKWOOD: Journ. Soc. Chem. Ind. **48**, 226 (1929). — (*21*) CRONHEIM, G.: Biochem. Ztschr. **171**, 7 (1928); ferner M. N. KALLINKOWA: Ebenda **220**, 278 (1930).

(*22*) DENIGÈS, G.: C. r. d. l'Acad. des sciences **171**, 802 (1920). — (*23*) DICK, J.: Ztschr. f. anal. Ch. **77**, 358 (1929); **83**, 105 (1931). — (*24*) DIENERT, F., u. F. WANDENBULCKA: Ebenda **66**, 396 (1925). — (*25*) DREGUSS, M.: Biochem. Ztschr. **233**, 375 (1931). — (*26*) DUNAJEW, A.: Ztschr. f. anal. Ch. **80**, 252 (1930).

(*27*) EEGRIWE, E.: Ztschr. f. anal. Ch. **74**, 225 (1928). — (*28*) Ebenda **76**, 354 (1929) (*Diazofarbstoffe*). — (*29*) Ebenda **76**, 438 (1929). — (*30*) EEGRIWE, E.: Ztschr. f. anal. Ch. **82**, 150 (1930). — (*31*) ENGLESON, H.: Ztschr. f. physiol. Ch. **111**, 201 (1920). — (*32*) EPHRAIM, F.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930). — (*33*) ERNST, E., u. J. BARASITIS: Biochem. Ztschr. **209**, 438 (1929).

(*34*) FAIRHALL, L. T.: Journ. Ind. Hyg. **8**, 528 (1926). — (*35*) FEIGL, F.: Ztschr. f. anal. Ch. **72**, 113 (1927) (*Diphenylcarbazid*). — (*36*) Ebenda **77**, 299 (1929). — (*37*) FEIGL, F., u. F. PAVELKA: Mikrochemie **2**, 85 (1924). — (*38*) FEIGL, F., u. P. KRUMHOLZ: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1138 (1929). — (*39*) FELLENBERG, TH. v.: Ergebn. d. Physiol. **25**, 176 (1926); Mikrochemie **7**, 242 (1929). — (*40*) Biochem. Ztschr. **139**, 371 (1923); **142**, 263 (1923); **152**, 116 (1924). — (*41*) Ebenda **224**, 170 (1930). — (*42*) Ebenda **218**, 283 (1930). — (*43*) FELLENBERG, TH. v., u. G. LUNDE: Ebenda **175**, 162 (1926). — (*44*) FISCHER, W. M.: Ztschr. f. anorg. Ch. **153**, 62 (1926). — (*45*) FLATOW, L.: Biochem. Ztschr. **194**, 132 (1928).

(*46*) GAUSS, W., u. R. GRIESSBACH: Ztschr. f. Pflanzenernähr usw. A **13**, 321 (1929). — (*47*) GEDROIZ, K. K.: Chemische Bodenanalyse. Berlin: Bornträger 1926. — (*48*) GOY, S.: Chem.-Ztg. **37**, 1337 (1913).

(*49*) HAHN, FR. L., u. H. CLOS: Ztschr. f. anal. Ch. **79**, 26 (1930). — (*50*) HAHN, F. L., u. H. MEYER: Ztschr. f. anal. Ch. **66**, 106 (1925); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 975 (1927) (*1, 2, 5, 8-Tetraoxy-anthrachinon*). — (*51*) HAHN, F. L., u. K. VIEWEG: Ztschr. f. anal. Chem. **71**, 122 (1927). — (*52*) HAHN, L., K. VIEWEG u. H. MEYER: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 971 (1927). — (*53*) HAHN, F. L., u. G. WEILER: Ztschr. f. anal. Ch. **70**, 1 (1927). — (*54*) HAHN, F. L., H. WOLF u. G. JÄGER: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924) (*Chinalizarin*). — (*55*) HAMMETT, L. P., u. C. T. SCOTTERY: Journ. Amer. Chem. Soc. **67**, 142 (1925) (*Aurintricarbonsäure*). — (*56*) HECZKO, T.: Ztschr. f. anal. Ch. **77**, 327 (1929). — (*57*) HEIDE, R. v. D.: Biochem. Ztschr. **65**, 363 (1914). — (*58*) HEIDLBERG, T. v.: Ebenda **192**, 238 (1928). — (*59*) HERRMANN, Z.: Ztschr. f. anorg. Ch. **182**, 395 (1929). — (*60*) HERZNER, R. A.: Biochem. Ztschr. **237**, 129 (1931). — (*61*) HINSBERG, K., u. K. LANG: Ebenda **196**, 465 (1928). — (*62*) HINSBERG, K., u. D. LASZLO: Biochem. Ztschr. **217**, 346 (1930).

(*63*) JADIN u. ASTRUC: C. r. d. l'Acad. des sciences **159**, 268 (1914). — (*64*) JANDER, G., u. H. FABER: Ztschr. f. anorg. Chem. **173**, 225 (1928); **181**, 189 (1929). — (*65*) JANSEN, W. H.: Ztschr. f. physiol. Ch. **101**, 176 (1918). — (*66*) JÄRVINEN, K. K.: Ztschr. f. anal. Ch. **72**, 81 (1927) (*Benzidinmethode*). — (*67*) JELLINEK, K., u. H. ENS: Ztschr. f. anorg. Chem. **124**, 185 (1922). — (*68*) JENSEN, H. R.: Analyst **53**, 136 (1928). — (*69*) ISHIBASHI, M.: Memoirs Coll. Science Kyoto A **12**, 23, 39, 49, 135 (1929).

(*70*) KLEINMANN, H., u. F. PANGRITZ: Biochem. Ztschr. **185**, 14, 44 (1927); ferner ebenda **99**, 115 (1919); **137**, 144 (1923); **179**, 301 (1926). — (*71*) KLINKE, K.: Ebenda **154**, 171 (1924) (*Chromatmethode nach* ANDREWS). — (*72*) KÖSZEGI, D.: Ztschr. f. anal. Ch. **77**, 203 (1929) (*Chromatmethode nach* ANDREWS). — (*73*) KOGAN, A. J.: Ukrain. Chem. Journ., Techn. Tl. **3**, 131 (1928); ref. Ztschr. f. anal. Ch. **79**, 314 (1930). — (*74*) KOLTHOFF, J. M.: Biochem. Ztschr. **185**, 344 (1927). — (*75*) KOLTHOFF, J. M.: Die Maßanalyse **2**, 403. 1928 (*Chromatmethode nach* ANDREWS). — (*76*) Ztschr. f. anal. Ch. **70**, 397 (1927); Chemisch Weekblad **26**, 294 (1929). — (*77*) KRAMER, B., u. F. F. TISDALL: Journ. Biol. Chem. **48**, 223 (1921). — (*78*) KRISS, L.: Biochem. Ztschr. **162**, 359 (1925).

(*79*) LANG, K.: Biochem. Ztschr. **213**, 469 (1929). — (*80*) LANG, R.: Ztschr. f. anal. Ch. **79**, 161 (1930). — (*81*) LEBERMANN, F.: Biochem. Ztschr. **150**, 548 (1924). — (*82*) LOCKEMANN, G.: Zit. unter (*141*). — (*83*) In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, T. 3. 1921. — (*84*) LORANT, J. T.: Ztschr. f. physiol. Ch. **185**, 245 (1929);

LORANT, J. T., u. L. KOPETZ: Biochem. Ztschr. **238**, 67 (1931). (*Methylenblaumethode* [nach Reduktion zu Schwefelwasserstoff] zur Bestimmung von 5—50 γ). — (*85*) LORBER, L.: Biochem. Ztschr. **163**, 476 (1925). — (*85a*) LUNDE, G., K. CLOS u. J. BOË: Mikrochemie. Pregl-Festschrift 1929. — (*86*) LUNDELL, G. E. F., u. H. B. KOWLES: Ind. Engin. Chem. **18**, 60 (1926) (*Aurintricarbonsäure*). — (*87*) LUTZ, R.: Journ. Ind. Hyg. **7** (1925).

(*88*) MAYDEL, J.: Ztschr. f. anal. Ch. **82**, 425 (1930). — (*89*) MESTREZAT, W.: Bull. Soc. Chim. biol. **5**, 263 (1923). — (*90*) MEYER, A.: Chem.-Ztg. **51**, 778 (1927). — (*91*) MYERS, V. C., J. M. MULL u. D. B. MORRISON: Journ. Biol. Chem. **78**, 595 (1928). — (*92*) MITSCHERLICH, E. A.: Bodenkunde, 4. Aufl. Berlin: P. Parey 1923. — (*93*) MITSCHERLICH, E. A., K. CELICHOWSKI u. A. FISCHER: Landw. Vers.-Stat. **76**, 139 (1911); **78**, 75 (1912). — (*93a*) MOSER, L., u. L. v. ZOMBORG: Ztschr. f. anal. Ch. **81**, 95 (1930).

(*94*) NAU, A.: Bull. soc. pharm. Bordeaux **65**, 67 (1927). — (*95*) NEHRING, K.: Ztschr. Pflanzenernährg usw. A **21**, 300 (1931). — (*96*) NĚMEC, A.: Biochem. Ztschr. **189**, 50 (1927). — (*97*) NĚMEC, A., J. LANIK u. A. KOPPOWÁ: Ztschr. f. anal. Ch. **83**, 428 (1931). — (*98*) NEUMANN, A.: Ztschr. f. physiol. Ch. **37**, 115 (1902/03); **43**, 32 (1904/05). — (*99*) NEWCOMB, CL.: Analyst **53**, 644 (1928). — (*100*) NYDEGGER, O.: Chem.-Ztg. **52**, 318 (1928) (*Benzidinmethode*). — (*101*) NYDEGGER, O., u. A. SCHAUS: Bull. Fédér. Ind. Chim. Belgique **1922**, 405.

(*102*) OBERHAUSER, F., u. J. SCHORMÜLLER: Ztschr. f. anorg. Ch. **178**, 381 (1929).

(*103*) PAULSSON, L. T.: Biochem. Ztschr. **193**, 423 (1928). — (*104*) PFEIFFER, G.: Ebenda **195**, 128 (1928); **215**, 126 (1929). Vgl. ferner E. GLIMM u. J. ISENBRUCH: Ebenda **207**, 368 (1929). — (*105*) PFEIFFER, G.: Biochem. Ztschr. **228**, 146 (1930); **231**, 244 (1931). — (*106*) PFEILSTICKER, K.: Ztschr. f. anal. Ch. **82**, 276 (1930). — (*107*) PETRASCHENJ, W. J.: Ztschr. f. anal. Ch. **71**, 291 (1927). — (*108*) PRIKLADOWIZKY, S., u. A. APOLLONOW: Biochem. Ztschr. **200**, 135 (1928).

(*109*) REITH, J. F.: Biochem. Ztschr. **216**, 249 (1929); **224**, 223 (1930); Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 254 (1929); **49**, 142 (1930). — (*110*) RIPPEL, A.: Biochem. Ztschr. **103**, 163 (1920). — (*111*) Ebenda **140**, 315 (1923). — (*111a*) Biol. Zentralblatt **41**, 508 (1921). — (*112*) RIPPEL, A., u. G. BEHR: Arch. f. Mikrobiol. **1**, 271 (1930). — (*112a*) RIPPEL, A., G. BEHR u. H. WIANGHE: Ztschr. Pflanzenernährg usw. A **18**, 336 (1930). — (*113*) RISSMANN, R.: Planta **9**, 195 (1929). — (*114*) ROGOVINE, E.: Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 9 (1927). — (*115*) ROMAN, W.: Biochem. Ztschr. **233**, 344 (1931). — (*116*) RONA, P., u. H. KLEINMANN: Biochem. Ztschr. **137**, 157 (1923). — (*117*) RUIGH, W. L.: Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1457 (1929). — (*118*) RUNEHJELM, D.: Biochem. Ztschr. **224**, 481 (1930). — (*119*) RUOSS, H.: Ztschr. f. anal. Ch. **81**, 385 (1930).

(*120*) SAKUMA, S.: Biochem. Ztschr. **142**, 68 (1923). — (*121*) SAMSON, K.: Ebenda **208**, 230 (1929). — (*122*) SCHANTL, E.: Mikrochemie **2**, 174. 1924 (*Morin*). — (*123*) SCHARRER, K.: Fortschr. d. Landw. **2**, 80 (1927). — (*124*) SCHARRER, K.: Chemie und Biochemie des Jodes. Stuttgart: F. Enke 1928. — (*125*) SCHMIDT, C. L. A., u. D. R. HOAGLAND: Journ. Biol. Chem. **11**, 387 (1912). — (*126*) SCHULEK, E., u. P. v. VILLECZ: Ztschr. f. anal. Ch. **76**, 81 (1929). — (*127*) SCHWAIBOLD, J.: Ebenda **78**, 161 (1929); Chem.-Ztg **53**, 22 (1929). — (*128*) SCHWARTZ, W., u. H. STEINHART: Arch. f. Mikrobiol. **2**, 261 (1931). — (*129*) SHEPPARD, S. E., u. J. H. HUDSON: Ind. Engin. Chem., Analyt. Edition **2**, 73 (1930). — (*130*) SLOTTA, K. H., u. K. R. JACOBI: Ztschr. f. anal. Ch. **77**, 344 (1929) (*Diphenylcarbazid*). — (*131*) SPACU, G., u. J. DICK: Ebenda **71**, 185 (1927); **78**, 241 (1929). — (*132*) Biochem. Ztschr. **73**, 356 (1928). — (*133*) STANFORD, R. V., u. A. H. M. WHEATLEY: Biochem. Journ. **19**, 710 (1925). — (*134*) STREBINGER, R., u. W. REIF: Mikrochemie. Pregl-Festschrift, S. 319. 1929. — (*135*) STREBINGER, R., u. L. v. ZOMBORY: Ztschr. f. anal. Ch. **79**, 1 (1930). — (*136*) STRECKER, W., u. A. JUNGCK: Ztschr. f. anal. Ch. **63**, 161 (1923). — (*137*) SZEBELLEDY, L.: Ebenda **75**, 167 (1928).

(*138*) TEITELBAUM, M.: Ztschr. f. anal Ch. **82**, 366 (1930) (*Oxychinolin*). — (*139*) TISCHER, J.: Biochem. Ztsch. **238**, 148 (1931). — (*140*) TOMULA, E. S.: Ztschr. f. anal. Ch. **83**, 6 (1931). — (*141*) TREADWELL, F. P., u. W. D.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. 1: Qualitative Analyse, 13. Aufl.; Bd. 2: Quantitative Analyse, 11. Aufl. Leipzig und Wien: Fr. Deuticke 1927. Ferner die Ztschr. f. anal. Ch. — (*142*) TRUOG, E., u. A. H. MEYER: Ind. Engin. Chem., Analyt. Edition **1**, 136 (1929).

(*143*) URK, H. W. VAN: Pharm. Weekblad **63**, 1101 (1926).

(*144*) VERNATSKY, W. J.: C. r. d. l'Acad. des sciences **175**, 382 (1922). — (*145*) VORBRODT, WL.: Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Math.-naturwiss. Kl., Reihe A **1910**.

(*146*) WARBURG, O.: Biochem. Ztschr. **187**, 255 (1927); **190**, 143 (1927). — (*147*) WARKANY, J.: Ebenda **190**, 336 (1927). — (*148*) WEILAND: Mitt. Kaliforschgs-Anst. **1927**. Vgl. ferner C. W. FOULK: Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1664 (1929). — (*149*) WESTER, D. H.: Rev. trav. chim. Pays-Bas **39**, 414 (1920). — (*150*) WIESSMANN, H.: Agrikulturchemisches Praktikum. Berlin: P. Parey 1926. — (*151*) WIKUL, M.: Ztschr. f. anal. Ch. **72**, 345 (1927). — (*152*) WILEG, R. C.: Soil Sci. **29**, 339 (1930). — (*153*) WILLARD, H. H., u. L. H. GREATHOUSE: Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917). — (*154*) WILLSTÄTTER, R.: Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **53**, 1152 (1920). — (*155*) WINTER, O. B., W. E. THRUN u. A. D. BIRD: Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2721 (1929). — (*156*) WITTIG, G.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1925 (1925). — (*157*) WRANGELL, M. v.: Landw. Jahrb. **63**, 669 (1926). — (*158*) Ztschr. f. anal. Ch. **82**, 224 (1930).

(*159*) ZAHRADNICEK, J.: Biochem. Ztschr. **191**, 61 (1927) (*Tropäolin*). — (*160*) ZINDZADZE, SCH. R.: Ztschr. Pflanzenernährg usw. A **16**, 129 (1930). — (*161*) ZINK, J., u. F. HOLLANDT: Ztschr. f. anal. Ch. **71**, 386 (1927) (*Palmitatmethode*).

E. Zur Physiologie der Mineralstoffe.

(Aus jeder Zelle findet man mineralische Bestandteile (Asche), oft in überraschend großer Menge. Verschiedene Spezies nehmen aus dem gleichen Boden und gleiche Spezies aus verschiedenen Böden je nach ihrer Anpassung qualitativ und quantitativ verschiedene Mineralstoffe auf. Bestimmend ist einerseits der Gehalt des Bodens an für die Pflanze löslichen Mineralstoffen, andererseits die mehr oder minder spezifische Selektionsfähigkeit der aufnehmenden Wurzelzellen der betreffenden Spezies. Vielfach wird von der Pflanze von den einzelnen Elementen weniger aufgenommen, als prozentual im Boden zur Verfügung steht, häufig aber auch mehr (selektive Speicherung). Der Gesamtgehalt der Asche schwankt zwischen 1% (wenig transpirierende Nadelbäume) und 50% (Mesembryanthemum) der Trockensubstanz. Fast regelmäßig und in größerer Menge gefunden werden die folgenden Elemente, die auch gleichzeitig die in der Erdkruste verbreitetsten sind: Phosphor, Schwefel, Silicium, Chlor und Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen, meist auch Aluminium und Mangan.

Seit WIEGMANN und POLSTORFF (16) und SACHS und KNOP (19) (Wasserkulturen) steht fest, daß neben der aus der Atmosphäre (0,03%) für den Aufbau der Kohlenstoffgerüste in riesigen Mengen entnommenen Kohlensäure mit dem *Wasser* aus dem Nährmedium (Boden oder Wasser) *neun unentbehrliche Nährelemente* von jeder Pflanze ständig aufgenommen werden: nämlich Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen (Wasserstoff, Sauerstoff), Stickstoff, Schwefel und Phosphor. An diesen grundlegenden Tatsachen hat sich seither nur in einigen Details etwas geändert.

Stickstoff wird in der reduzierten NH_3 (Ammoniak-) und höchst oxydierten Form NO_3 (Nitrat) aufgenommen und verwertet, aber auch unter gewissen Bedingungen in der Zwischenstufe als NO_2 (Nitrit) (s. S. 97). Schwefel von der grünen Pflanze und vielen Heterotrophen nur als Sulfat, von manchen Bakteriengruppen aber auch als Schwefelwasserstoff, elementarer Schwefel, Sulfit und Thiosulfat (Schwefelbakterien). Von Phosphat wurde bis vor kurzem behauptet, daß es nur als Orthophosphat verwertbar sei, jüngst konnte in unserem Laboratorium gezeigt werden (14), daß auch Meta- und Pyrophosphat gleich gute Phosphorquellen sind (nicht aber Phosphit oder gar das giftige Hypophosphit). Sie werden zwar in Nährlösung und Boden zum großen Teil in Orthophosphat verwandelt, aber auch direkt von der Wurzel aufgenommen und weiterverarbeitet.

Am schwierigsten zu beantworten ist die Frage der Rolle der einzelnen Nährstoffe. Sie ist eindeutig zu beantworten für C, N, S und P. Der *Kohlenstoff* ist der Träger des Gerüstes aller der Tausende im Organismus gefundenen organischen Substanzen, zu welcher Funktion er dank seiner spezifischen Atomstruktur und darauf basierenden Eigenschaften *allein* befähigt ist.

Der *Stickstoff* ist das am Aufbau der Aminosäuren der Eiweißkörper, der Eiweißstoffe und ihrer Abbauprodukte (Amine, Betaine, Alkaloide), der Nucleoproteide und der Phosphatide (Colamin, Cholin) spezifisch beteiligte Element.

Der *Schwefel* ist am Aufbau der Aminosäure (Cystin bzw. Cystein), aller diese enthaltenden Eiweißkörper, von Thioharnstoff (KLEIN) und in Senf- und

Lauchölen beteiligt. In dem von HOPKINS (10) aufgefundenen Tripeptid *Glutathion* (mit einem Molekül Cystein), das als Oxydationskatalysator bezeichnet werden kann, ist eine neue spezifische Funktion von organisch gebundenem Schwefel gefunden.

Der *Phosphor* hat speziell nach den grundlegenden physiologischen und biochemischen Erkenntnissen des letzten Jahrzehnts (HOPKINS, v. EULER, EMBDEN, MEYERHOF und ihre Schulen [4]) eine umfassende Funktion. Er ist beteiligt am Aufbau der Kohlehydratphosphorsäure-Verbindungen (Hexosephosphate als erste Reaktionsprodukte bei der Veratmung und Vergärung der Hexosen, wo die Phosphorsäure anscheinend die Rolle der aktivierenden, den Zerfall des Moleküls vorbereitenden Atomgruppe spielt), des Phytins (Inosithexaphosphorsäure) als häufige Kohlehydratphosphorsäurereserve in Samen (Globoide), der Adenylphosphorsäure (Hefe, die Zusammensetzung der Cozymase ist mindestens analog der der Adenylphosphorsäure), der Phosphatide und der zellkernaufbauenden Nucleinsäuren.

In allen bisher genannten Fällen ist die grundlegende Funktion der Elemente, als am Aufbau lebenswichtiger Zellsubstanzen beteiligt, evident.

Über die Rolle der Kationen liegt bisher viel weniger sicheres Material vor. Erst im letzten Jahrzehnt ist in die bedeutende Rolle des in kleinsten Mengen wirkenden *Eisens* Licht gebracht worden. Bei Fehlen von Eisen ist die Pflanze nicht fähig, grünes Chlorophyll auszubilden (Chlorose). Als Nährstoff wirkt nur zweiwertiges Eisen, dreiwertiges ist giftig (15). In jeder Pflanzenzelle liegen wohl dem Blutfarbstoff ähnliche Körper vor (Hämochromogen, Hämin, Cytochrome), die als Oxydationskatalysatoren (Atmungsferment WARBURGS [6]), eine grundlegende Funktion haben.

Das *Magnesium* ist zum Teil in seiner Rolle für die grüne Pflanze durch seine Stellung am Stickstoff der Pyrrolkerne des Chlorophyllmoleküls (2,68 % Mg im Chlorophyllmolekül) und seine biochemisch bedingte Funktion bei der Kohlensäureassimilation charakterisiert (21). Auch in den farblosen Vorstufen des Chlorophylls ist das Magnesium schon in dieser organischen Bindung (NOACK). Da aber Magnesium auch für die chlorophyllfreien Heterotrophen (s. BOKORNY, LOEW und die Ergebnisse von RAULIN an Aspergillus) und jede chlorophyllfreie Zelle unentbehrlich ist, müssen ihm auch noch andere Funktionen zufallen (12). So ist es als Magnesiumsalz am Phytin, der organischen Phosphorreserve (besonders im Samen) gebunden.

Jüngst konnte LOHMANN die Notwendigkeit von Magnesium für den normalen Ablauf des Gärungsvorganges im Zusammenhang mit der Cozymasewirkung zeigen, ähnlich CANALS, daß die Aktivität gewisser pflanzlicher Diastasen ihrem Mg-Gehalt proportional geht.

Große Bedeutung scheinen die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Mg-Ions auf das Plasma zu haben, besonders seine entgiftende Wirkung gegen Ca-Ionen (Ionenantagonismus Ca—Mg). Ob damit seine Bedeutung für die Pflanze restlos geklärt ist, läßt sich vorläufig noch nicht sagen. Jedenfalls steht fest, daß die an sich (infolge Verfestigung der Plasmagrenzschichten) giftigen Ca-Ionen durch Mg schon in relativ kleinen Mengen (im Vergleich zu den im gleichen Sinne wirkenden Alkalien) weitgehend entgiftet werden, und daß Mg-Salze in physiologisch „äquilibrierten" Lösungen nicht fehlen dürfen. Unsere derzeitigen Kenntnisse über physiologische Salzwirkung und Ionenantagonismus sind weitgehend bei HÖBER (9), RUBINSTEIN (18) und SPIRO (20) an Hand zahlreicher Beispiele dargestellt. Es würde zu weit führen, auf all diese interessanten, aber vielfach nur theoretisch wichtigen Befunde einzugehen. Sie zeigen jedenfalls eindeutig und an den verschiedensten pflanzlichen und

tierischen Objekten, daß die physiologische Bedeutung des Mg nur zum geringen Teil in seiner Beteiligung am Aufbau von Körperverbindungen beruht, sondern überwiegend in seinen physikalisch-chemischen Wirkungen auf das Zellplasma liegt. Diese Wirkungen hat man sich etwa so vorzustellen, daß nur bei einem bestimmten Ionengemisch, in dem Mg nicht fehlen darf, und an dem sich im übrigen hauptsächlich Ca, K und Na beteiligen, jener Permeabilitätszustand der Zellhaut (Plasmagrenzschichten) und vielleicht jener Zustand des Plasmas überhaupt erreicht und erhalten wird, bei dem sich die Lebensprozesse der lebenden Zelle (Stoffaufnahme, Stoffabgabe und Stoffumwandlung) optimal vollziehen. So gehen der Kalk-Magnesium-Faktor von LOEW, das Kalk-Kali-Gesetz von EHRENBERG (3), der Kalk-Phosphorsäure-Faktor von WRANGELL (22) usw. auf die sehr richtige Erwägung zurück, daß sich die Ionen in der Pflanze gegenseitig beeinflussen und ein optimales Wachstum nur bei einem bestimmten gegenseitigen Verhältnis erfolgt.

Eine ähnliche Rolle für Ionenantagonismus und Permeabilitätsregulierung kommt auch den Elementen *Kalium* und *Calcium* zu. Beide konnten bisher in aktiven Zellbestandteilen und stoffwechseltragenden Substanzen nicht organisch gebunden gefunden werden. Kalium soll zur Gänze anorganisch vorliegen (11). Calcium wurde bisher nur wie Magnesium an Phytin und als Salz von Pektinsäuren in der Mittellamelle der Zellmembran („die Pektine als Kittsubstanz der einzelnen Zellen ausfällend") festgestellt. Sicher ist ferner, daß es als der Hauptvertreter der Alkaliionen die entgegengesetzte Wirkung zu den Erdalkalionen (Calcium) ausübt (Ionenantagonismus, Kalium-, Calciumfaktor). Es genügt beispielsweise ein Teil Calcium, um 2000 Teile Kalium zu entgiften. Jedes Nährelement wirkt allein schädigend, so besonders auch Kalium, das als Einwertiges durch das zweiwertige Calcium *entgiftet* wird. Schließlich ist auch sicher, daß das Kalium ebenso wie Natrium und andere Ionen als osmotischer Faktor tätig ist und als solcher, unabhängig von seiner Wirkung als Nährstoff, an der Erhaltung des für die einzelne Zelle jeweils notwendigen osmotischen Druckes, beteiligt ist. Kalium- und Calciumsalze sind also mit Magnesium wohl die Regulatoren für Stoffaus- und -eintritt in der Zelle.

Übrigens konnte für Calcium durch mehrfache Untersuchungen gezeigt werden, daß es für manche Algen, Bakterien und besonders Pilze entbehrlich ist.

Am nächsten diesen Nährelementen stehen von den „Entbehrlichen" Natrium, Silicium und Chlor. Sie sind fast in jeder Pflanze zu finden, manchmal in sehr großen Mengen (Na und Cl bei Meeres- und Strandpflanzen, Si z. B. bei den Gramineen).

Natrium ist für die Diatomeen und Leuchtbakterien, vielleicht auch für andere Mikroorganismen des Meeres unentbehrlich (O. RICHTER). Bei den höheren Pflanzen kann es das Kalium nicht, bei Bakterien und Pilzen nur zum Teil ersetzen. Im übrigen ist seine Rolle ähnlich der des Kaliums. Auch betreffs der *Kieselsäure* konnte in unserem Laboratorium (13) sein Mitspielen im Ionenantagonismus und bei der Ionenaufnahme wahrscheinlich gemacht werden. Seine fördernde Wirkung für die Pflanze im Boden, wohl durch Steigerung der Phosphataufnahme (LEMMERMANN) ist erwiesen. Für *Chlor* liegen die Dinge wohl so, daß die Salzpflanzen des Meeresstrandes an hohen Chlornatriumgehalt (3 % NaCl) angepaßt sind und dadurch zum Teil sogar gefördert werden.

Neben diesen nichtentbehrlichen *Nähr*elementen, die in bestimmter Minimalmenge vorhanden sein müssen, um noch eine vollständige Entwicklung der Pflanzen zu ermöglichen, und erst in einer gewissen Optimummenge günstigstes Wachstum zeigen, konnten im letzten Jahrzehnt immer mehr Beobachtungen gesammelt werden, die auch für manche als völlig entbehrlich, ja giftig, ge-

haltene Elemente eine gewisse Wirkung in kleinsten Mengen außer Zweifel stellten.

Die übertriebenen Angaben und Spekulationen über die „Stimulation" verschiedener Elemente, denen im Sinne einer Steigerung der Lebenstätigkeit durch Erreichen des für meist unbekannte Lebensprozesse nötigen Optimismus sicher ein Körnchen Wahrheit anhaftet, haben die exakte Forschung über die spezifische Wirkung kleiner und kleinster Mengen der verschiedenen Elemente in etwas zurückgeworfen (POPOFF-GASSNER). Eine andauernde, speziell auf Ertragssteigerung oder gar über das Individuum hinausgehende „Stimulations"-wirkung konnte exakt nicht festgetsellt werden. Dagegen könnte man, wie meistens üblich, so lange von einer „katalytischen" Wirkung im allgemeinen Sinn sprechen, als nicht auch für diese Elemente spezifische Funktionen aufgedeckt werden.

In erster Linie kommen folgende Elemente in Frage: Aluminium, Bor, Mangan, Molybdän und Zink, dann Arsen, Barium, Beryllium, Cobalt, Caesium, Kupfer, Fluor, Jod, Lithium, Nickel, Quecksilber, Rubidium, Selen, Strontium, Titan und Uran.

Sicher ist, daß manche von diesen fast immer in der Pflanze gefunden werden (Al, Mn, J). So speichern Schachtelhalme und Farne (besonders Lycopodiumarten) in großen Mengen Aluminium, Symplocos führt bis 48% der Asche der Blätter Al_2O_3, Jod ist nach den neueren Untersuchungen überall im Boden, Wasser und in jeder Pflanze zu finden (5), in den Braunalgen des Meeres gespeichert (Laminaria bis 0,5%). So enthält Tannenholz und -rinde 30—40% der Gesamtasche Mangan, Wasserpflanzen und Mikroorganismen speichern Mangan bis zur Schwarzfärbung. Ebenso sicher ist, daß jedes der genannten Elemente aber gelegentlich oder doch bei darauf gericheter Untersuchung, wenn auch in kleinsten Mengen, gefunden wurde. Besonders betont sei das häufige Vorkommen von Zink, Kupfer, Bor, Beryllium, Fluor, Quecksilber, Titan; selbst Argon konnte bei darauf gerichteter Untersuchung mit feinsten Methoden in der Pflanze gefunden werden.

In diesem Zusammenhang muß auf die dem Eisen im Warmblütlerblut analoge Bindung und Rolle von Kupfer im Blut der Cephalopoden, von Vanadium in dem der Actinien, hingewiesen werden, ebenso auf die Bindung von Kupfer im Turacin, einem Porphyrinabkömmling, dem roten und grünen Farbstoff der Federn des Pfefferfressers (Turacao). Vorerst noch vereinzelte Befunde.

Sehen wir von allen „Stimulationseffekten" ab, die speziell im Hinblick auf Düngungseffekte und als Keimförderung (Samenbeize) viel bearbeitet sind, so bleibt noch immer eine fördernde Wirkung kleinster Mengen mancher Elemente, die nicht Nahrungsstoffe sind, als erwiesen bestehen (2, 8).

Aluminium wirkt auf Aspergillus sicher fördernd; SZÜCS zeigte, daß Aluminium das Plasma und wohl besonders dessen Grenzschichten verfestigt, das Eindringen von giftigen Stoffen verhindert und sie also entgiftet.

Bor wird von WARINGTON, BRENCHLEY, SOMMER, JOHNSTON, MEVIUS usw. für bestimmte Pflanzen, besonders für Leguminosen (Ausbildung der Bakterienknöllchen) auf Grund ausgedehnter Versuche als lebensnotwendig bezeichnet. Es gelang der holländischen Schule, in Bor ein Heilmittel gegen die Herzfäule der Rüben zu finden.

Kupfer soll nach BERTELS und ROBERG für die Sporenbildung der Pilze notwendig sein, erwiesen ist in letzter Zeit, daß mit Kupfer die Urbarmachungskrankheit (Moorkrankheit) spezifisch geheilt werden kann (HUDIG).

Mit *Mangan* ließ sich die Dörrfleckenkrankheit von Hafer (SCHERP, CLAUSEN) heilen. Seit den Ergebnissen BERTRANDS (1896), daß Mangan für die Wirkung der Laccase im Milchsaft von Rhusarten (Lackbäumen) und auch für andere Pflanzenoxydasen notwendig sei, wurde die Bedeutung des Mangans als Aktivator der Oxydasen und damit überhaupt der Oxydationstätigkeit im Organismus immer wieder betont und vielfach wahrscheinlich gemacht. Auch seine fördernde Wirkung auf das Wachstum vieler Pflanzen wurde gezeigt (bedeutende, besonders englische und amerikanische Literatur hierüber [7]).

Molybdän konnte in mehrfachen Untersuchungen als einziges Metall eine spezifische Steigerung der Stickstoffbindung durch Azotobakter erzielen (1a).

Für *Zink* ist seit RAULIN bekannt, daß es Wachstum und Ertrag von Pilzkulturen erheblich steigert (0,003%), aber die Sporenbildung unterdrückt. Seither haben neben anderen besonders STEINBERG, BORTELS und ROBERG für Mikroorganismen (Entwicklung, Farbstoffbildung), SOMMER für höhere Pflanzen, die Bedeutung, wenn nicht Unentbehrlichkeit, von Zink in kleinsten Mengen neuerlich in ausgedehnten Versuchen wahrscheinlich gemacht (1, 17). In diesem Zusammenhang verdienen auch die Ergebnisse von DELEZENNES Beachtung, daß in allen untersuchten Organen der geprüften Tiere Zink gefunden wurde, besonders in jenen Organen, die reich an Phosphatiden und Nucleoproteiden waren. Spezifisch angereichert fand sich Zink in den Giftdrüsen der Giftschlangen; es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das Zink bei der spezifischen Lecithinasewirkung des Schlangengiftes als Katalysator wirkt.

Alle diese Elemente wirken nur in kleinsten Mengen (größere Dosen sind fast durchweg giftig) und nur so lange, als sie vorhanden sind und auf die betreffenden Organismen einwirken, als Reizstoffe, womit nur gesagt sein soll, daß man einen gesteigerten Effekt feststellt, ohne die spezifische Wirkungsweise bei einem bestimmten Prozeß zu kennen. Um so wertvoller sind die wenigen angeführten Ausnahmen, wo man Stoffwechselzusammenhänge sieht.

Die zuletzt angeführten Beispiele von Elementen, die als „Katalysatoren" bezeichnet wurden, sind nur eine Auswahl von möglichst gesicherten Fällen, wobei weder auf Vollständigkeit der Elemente noch der hierher gehörigen Ergebnisse und zugehörigen Literatur Wert gelegt wurde.

Sie sollen nur zeigen, daß über die spezifische Wirkung kleinster Mengen gewisser Elemente, die nicht Nährstoffe sind, bereits so viel gesichertes Material vorliegt, daß man nicht mehr daran vorbeigehen kann.

Durch zufällige Funde und speziell darauf gerichtete Untersuchungen wird sich vielleicht in absehbarer Zeit klarer ergeben, daß neben den unentbehrlichen *Nähr*elementen eine Anzahl anderer Elemente, die in kleinsten Mengen aufgenommen werden und immer vorhanden sind, ebenfalls mehr oder minder für den Organismus unentbehrlich sind, indem sie als Katalysatoren an zum großen Teil noch unbekannter Stelle im Stoffwechsel mitwirken und vorhanden sein müssen, um optimalen Ablauf zu sichern.)

Literatur.

(*1*) BORTELS, H.: Biochem. Ztschr. **182**, 301 (1927). — (*1a*) BORTELS, H.: Arch. Mikrobiologie I, 333 (1930). — (*2*) BRENCHLEY, W. E.: Inorganic Plant Poisons and Stimulants (Cu, Zn, As, B, Mn). Cambridge 1927.

(*3*) EHRENBERG: Landw. Jahrb. **54**, 1 (1920). — (*4*) EULER, H. v.: Biokatalysatoren, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart: Enke 1930.

(*5*) FELLENBERG, TH. v.: Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. Ergebn. d. Physiol. **25**, 176—363 (1926). — (*6*) FISCHER, H., u. A. TREIBS: Eisenhaltige Zellfarbstoffe. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Erg.-Bd., S. 104ff. 1930.

(*7*) GEOFFREY, SAMUEL, u. C. S. PIPER: Ann. of appl. Biology **16**, 493 (1929).
(*8*) HESS, W.: Dissert., Würzburg 1930. — (*9*) HÖBER: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig 1926. — (*10*) HOPKINS: Journ. Biol. Chem. **15** (1921); **84** (1929).
(*11*) KOSTYTSCHEW, s. u. ELIASBERG, P.: Hoppe-Seyler, **111**, 228 (1920).
(*12*) LUTMAN, B. F., u. N. L. WALBRIDGE: Vermont Agric. Exper. Stat. Bull. **296** (1929).
(*13*) MENGDEHL, H.: Jahrb. f. wiss. Bot. **75**, 252 (1931). — (*14*) MENGDEHL, H., u. J. WEISSFLOG: Planta **1932**.
(*15*) PIRSCHLE, K.: Jahrb. Bot. **72**, 365 (1930). — (*16*) POLSTORFF: Über die anorganischen Bestandteile der Pflanze. Braunschweig 1842.
(*17*) ROBERG, M.: Zentralblatt f. Bakteriol. II **84**, 196 (1931). — (*18*) RUBINSTEIN: Protoplasma **4**, 259 (1928).
(*19*) SACHS u. KNOP: Landw. Vers.-Stat. **2**, 22, 65, 224, 270 (1860). — (*20*) SPIRO: Allgemeine Physiologie. Berlin: Julius Springer 1927.
(*21*) TREIBS, A.: Chlorophyll **3**.
(*22*) WRANGELL, v.: Landw. Vers.-Stat. **96** (1920).)

2. Analyse der anorganischen Stickstoffverbindungen NH_3, NO_2, NO_3.

Von **D. N. PRJANISCHNIKOW**, Moskau und **A. A. SCHMUCK**, Krasnodar.

Mit 9 Abbildungen.

A. Nitrate und Nitrite.

a) Qualitative Bestimmung von Nitraten und Nitriten in den Pflanzen.

1. Qualitative Probe mit Diphenylamin.

Zur qualitativen Bestimmung von Nitraten sind sehr viele verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

MOLISCH (12) nutzte zur Bestimmung von Nitraten und Nitriten die mikrochemische Reaktion mit Diphenylamin aus. Dazu empfiehlt er eine Lösung von 0,1—0,07 g Diphenylamin in 10 cm^3 konzentrierter reiner Schwefelsäure zu benutzen. Wenn man mit einem Tropfen dieses Reagens auf die Schnittfläche der Pflanze einwirkt, so tritt, wenn Nitrate oder Nitrite zugegen sind, eine intensive blaue Färbung ein, die sich auch einige Zeit erhält; sodann verschwindet die Blaufärbung und geht ins Braungelb über.

Bei der Prüfung von frischem Pflanzenmaterial, welches reich an Wasser ist, dürfen keine starken Diphenylaminlösungen in Schwefelsäure gebraucht werden, da sich in diesem Falle das Diphenylamin aus der Lösung ausscheidet, weil die Säure durch das Wasser verdünnt wird und die Reaktion nicht deutlich genug ausfällt.

Bei der Prüfung von ausgetrocknetem Pflanzenmaterial, in dem das Nitrat in festem Zustande ist, ist es im Gegenteil wünschenswert, stärkere Diphenylaminlösungen zu verwenden. Wenn bei der Prüfung von frischem Pflanzenmaterial mit sehr geringem Nitratgehalt keine Färbung stattfindet, so muß eine neue Probe vorgenommen werden, bei der das Material vorläufig an der Luft getrocknet werden muß, wonach die Diphenylaminprobe häufig die Anwesenheit von Nitrat aufweist. Die Blaufärbung der Diphenylaminlösung tritt besonders deutlich hervor und kann leicht wie makro- so auch mikroskopisch beobachtet werden, wenn der Pflanzenschnitt völlig in die Reagensflüssigkeit eingetaucht ist.

Eine Färbung der schwefelsauren Diphenylaminlösung bildet sich wie bei Nitraten so auch bei Nitriten und darum läßt eine positive Reaktion die Nitrate und die Nitrite nicht unterscheiden; da aber in normalen Pflanzen, wie es die Forschungen von KLEIN (11) gezeigt haben, keine Nitrite vorhanden sind, so glaubt man, daß die Blaufärbung des Reagens bei der Prüfung von Pflanzenmaterial durch die Anwesenheit von Nitraten bedingt ist.

Diphenylaminschwefelsäure $(C_5H_6)_2NH + H_2SO_4$ färbt sich aber blau nicht nur unter dem Einflusse von Nitraten und Nitriten, sondern auch vieler anderer Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, Eisenoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, die Salze von Chromsäure usw.

(*7*) Geoffrey, Samuel, u. C. S. Piper: Ann. of appl. Biology **16**, 493 (1929).
(*8*) Hess, W.: Dissert., Würzburg 1930. — (*9*) Höber: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Leipzig 1926. — (*10*) Hopkins: Journ. Biol. Chem. **15** (1921); **84** (1929).
(*11*) Kostytschew, s. u. Eliasberg, P.: Hoppe-Seyler, **111**, 228 (1920).
(*12*) Lutman, B. F., u. N. L. Walbridge: Vermont Agric. Exper. Stat. Bull. **296** (1929).
(*13*) Mengdehl, H.: Jahrb. f. wiss. Bot. **75**, 252 (1931). — (*14*) Mengdehl, H., u. J. Weissflog: Planta **1932**.
(*15*) Pirschle, K.: Jahrb. Bot. **72**, 365 (1930). — (*16*) Polstorff: Über die anorganischen Bestandteile der Pflanze. Braunschweig 1842.
(*17*) Roberg, M.: Zentralblatt f. Bakteriol. II **84**, 196 (1931). — (*18*) Rubinstein: Protoplasma **4**, 259 (1928).
(*19*) Sachs u. Knop: Landw. Vers.-Stat. **2**, 22, 65, 224, 270 (1860). — (*20*) Spiro: Allgemeine Physiologie. Berlin: Julius Springer 1927.
(*21*) Treibs, A.: Chlorophyll **3**.
(*22*) Wrangell, v.: Landw. Vers.-Stat. **96** (1920).)

2. Analyse der anorganischen Stickstoffverbindungen NH_3, NO_2, NO_3.

Von **D. N. Prjanischnikow**, Moskau und **A. A. Schmuck**, Krasnodar.

Mit 9 Abbildungen.

A. Nitrate und Nitrite.

a) Qualitative Bestimmung von Nitraten und Nitriten in den Pflanzen.

1. Qualitative Probe mit Diphenylamin.

Zur qualitativen Bestimmung von Nitraten sind sehr viele verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Molisch (12) nutzte zur Bestimmung von Nitraten und Nitriten die mikrochemische Reaktion mit Diphenylamin aus. Dazu empfiehlt er eine Lösung von 0,1—0,07 g Diphenylamin in 10 cm^3 konzentrierter reiner Schwefelsäure zu benutzen. Wenn man mit einem Tropfen dieses Reagens auf die Schnittfläche der Pflanze einwirkt, so tritt, wenn Nitrate oder Nitrite zugegen sind, eine intensive blaue Färbung ein, die sich auch einige Zeit erhält; sodann verschwindet die Blaufärbung und geht ins Braungelb über.

Bei der Prüfung von frischem Pflanzenmaterial, welches reich an Wasser ist, dürfen keine starken Diphenylaminlösungen in Schwefelsäure gebraucht werden, da sich in diesem Falle das Diphenylamin aus der Lösung ausscheidet, weil die Säure durch das Wasser verdünnt wird und die Reaktion nicht deutlich genug ausfällt.

Bei der Prüfung von ausgetrocknetem Pflanzenmaterial, in dem das Nitrat in festem Zustande ist, ist es im Gegenteil wünschenswert, stärkere Diphenylaminlösungen zu verwenden. Wenn bei der Prüfung von frischem Pflanzenmaterial mit sehr geringem Nitratgehalt keine Färbung stattfindet, so muß eine neue Probe vorgenommen werden, bei der das Material vorläufig an der Luft getrocknet werden muß, wonach die Diphenylaminprobe häufig die Anwesenheit von Nitrat aufweist. Die Blaufärbung der Diphenylaminlösung tritt besonders deutlich hervor und kann leicht wie makro- so auch mikroskopisch beobachtet werden, wenn der Pflanzenschnitt völlig in die Reagensflüssigkeit eingetaucht ist.

Eine Färbung der schwefelsauren Diphenylaminlösung bildet sich wie bei Nitraten so auch bei Nitriten und darum läßt eine positive Reaktion die Nitrate und die Nitrite nicht unterscheiden; da aber in normalen Pflanzen, wie es die Forschungen von Klein (11) gezeigt haben, keine Nitrite vorhanden sind, so glaubt man, daß die Blaufärbung des Reagens bei der Prüfung von Pflanzenmaterial durch die Anwesenheit von Nitraten bedingt ist.

Diphenylaminschwefelsäure $(C_5H_6)_2NH + H_2SO_4$ färbt sich aber blau nicht nur unter dem Einflusse von Nitraten und Nitriten, sondern auch vieler anderer Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, Eisenoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, die Salze von Chromsäure usw.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Da aber die Anwesenheit der obengenannten Oxydationsmittel in Pflanzengeweben und dem Zellsaft sehr unwahrscheinlich ist, so glaubt man, daß die Diphenylaminreaktion bei den Pflanzen fast ausschließlich durch die Nitrate hervorgerufen wird.

Die Diphenylaminprobe wird bedeutend mehr durch diejenigen Huminstoffe erschwert, welche durch die Einwirkung der Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure auf die Cellulose, das Lignin und sonstige organische Pflanzenstoffe hervorgerufen wird.

Die dunkle und braune Färbung maskiert so stark die Bestimmungsreaktion, daß es unmöglich wird, zu urteilen, ob die für die Anwesenheit von Nitraten charakteristische Färbung eingetreten ist; außerdem zerstören die Huminstoffe an und für sich leicht die Blaufärbung, die durch die Nitrate hervorgerufen ist, indem sie die Reduktion des erhaltenen Chinoidsalzes bewirken.

Niklas (13) empfiehlt, um der starken Bildung von Huminstoffen bei der Prüfung von verholzten Objekten vorzubeugen, bei der Analyse von trockenem Material (von Schnitten) ein Diphenylaminreagens zu verwenden, welches aus 2—3 Teilen konzentrierter H_2SO_4 und 3 Teilen Wasser besteht und 0,2 g Diphenylamin in 100 cm^3 Wasser enthält. Die Bildung von Huminstoffen ist dabei bedeutend verringert, und die Nitratbestimmung in Objekten, die reich an Holz sind, kann ohne große Schwierigkeit gemacht werden. Für frische Pflanzenobjekte, die nicht reich an Lignin sind, empfiehlt derselbe Verfasser ein Reagenz, welches aus 0,1 g Diphenylamin in 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure vorbereitet ist.

Die Reaktion mit Diphenylamin hat nur eine qualitative Bedeutung und kann nicht für die quantitative Bestimmung von größerer Genauigkeit dienen.

2. Qualitative Probe mit Brucin.

Brucin, welches ein starkes Gift ist, gibt bei Anwesenheit von Salpetersäure eine empfindliche rote oder gelbrote Färbung. Das Reagens wird durch die Lösung von 0,1 g Brucin in 100 cm^3 starker Schwefelsäure erhalten und wird wie das Diphenylaminreagens verwandt. Die Ergebnisse sind ungefähr dieselben wie bei der Diphenylaminprobe.

Die Nitrite rufen auch eine Färbung der Brucinlösung in Schwefelsäure hervor; die Bildung von Huminstoffen bei Verwendung dieses Reagens, sogar bei verholzten Pflanzen, stört nicht so stark wie bei der Diphenylaminprobe.

Zur Prüfung des Pflanzenschnittes auf den Nitratgehalt durch Brucin wird der Schnitt in eine kleine Porzellanschale gebracht und mit einer geringen Quantität dieses Reagens übergossen, so daß der Schnitt vollkommen in die Flüssigkeit getaucht ist; wenn Nitrate enthalten sind, so färbt sich die Flüssigkeit (und nicht das Objekt selbst, wie bei der Diphenylaminprobe) rot und bei starkem Nitratgehalt gelbrot. Die Färbung tritt manchmal nur mit der Zeit ein, dabei ist häufig ein Übergang vom grellen Rot zu einem gelblicheren zu beobachten.

Zur qualitativen Charakteristik der Anwesenheit von Nitraten sind folgende Reagenzien weniger gebräuchlich:

Cinchonamin bildet mit den Nitraten das schwerlösliche Cinchonaminnitrat ($C_{19}H_{24}N_2O \cdot HNO_3$).

Das Reagens wird durch Lösung von 0,4 g Cinchonaminchlorhydrat in 0,4proz. Salzsäure hergestellt.

Bei Bearbeitung frischer Pflanzenschnitte mit diesem Reagensmittel bilden sich an der Oberfläche des Schnittes, wenn Nitrate zugegen sind, schwer lösliche Cinchonaminnitratkrystalle, die unter dem Mikroskop leicht sichtbar sind.

Die Empfindlichkeit dieses Reagens ist weit schwächer als diejenige der Diphenylamin- und Brucinprobe.

Das Berberinacetat ist ein sehr empfindliches Reagensmittel zur quantitativen Bestimmung von Nitraten, da es das unlösliche Berberinnitrat ergibt; leider gibt es aber auch ebenso unlösliche Verbindungen, die sich mit den Cl-Ionen bilden, so daß die Reaktion dadurch maskiert wird.

Nitron (Diphenylanil-dihydrotriazol) wurde durch Busch (6) für die quantitative Bestimmung von Salpetersäure eingeführt. Zu qualitativen Bestimmungen wird es seltener gebraucht; bei mikrochemischen Prüfungen von Pflanzenschnitten verwendet man eine Lösung von 10 g Nitron in 100 cm^3 5proz. Essigsäure.

Das Nitron ergibt auch mit anderen Säuren schwerlösliche Verbindungen; von solchen Säuren können in den Pflanzen Oxalsäure und salpetrige Säure vorkommen, die Löslichkeit dieser Verbindungen ist aber stärker als diejenige der Nitratverbindungen.

Der Niederschlag der Nitrite mit dem Nitron kann nach seinen äußeren Merkmalen vom Nitratniederschlag nicht getrennt werden; der Niederschlag, der sich aber durch die Oxalsäure bildet, unterscheidet sich äußerlich wesentlich vom Nitronnitratniederschlage.

*Die Nitrat*nitronkrystalle stellen Nadeln mit stumpfen Enden vor; nach dem Umkrystallisieren bilden sich lange stumpfe Nadeln. Im polarisierten Licht zeigen sich lebhafte Interferenzfarben.

Der Oxalatniederschlag fällt erst gallertartig aus, nimmt allmählich die krystallinische Form von langen dünnen Büscheln an, und nur an sehr dicken Krystallen sind stumpfe Enden zu bemerken. Im polarisierten Licht sind keine Interferenzfarben zu sehen. Bei geringem Oxalatgehalt ist der Niederschlag flockig.

Die übrigen qualitativen Proben zur Bestimmung des Nitratgehaltes in Pflanzenobjekten sind folgende: Monooxyphenylamin in Schwefelsäure (Blaufärbung), Alkoholprobe nach BORODIN (Auskrystallisieren von salpetersauren Salzen), die Reaktion mit $FeSO_4$, mit Indigo, mit Disulfophenolsäure. Alle diese Reagenzien sind weniger gebräuchlich.

Eine sehr empfindliche Reaktion für qualitative Bestimmung der Nitrate wurde von HAHN u. JAEGER (9) und von BLOM (3) vorgeschlagen. Diese Reaktion beruht auf der Reduktion der Nitrate in Nitrite mittels metallischem Pb und Zn und Beweis von Nitrit durch Diazoreaktion nach GRIESS.

Zur qualitativen Bestimmung von Nitriten gebrauchte NIKLAS (13) eine Lösung von 0,2 g Indol (C_8H_7N) in 100 cm³ 95proz. durch Salzsäure schwach angesäuertem Alkohol. Bei Anwesenheit von Nitriten gibt dieses Reagensmittel einen Übergang zur Rotfärbung, welche durch die Bildung von Nitrosoindol ($C_8H_6N(NO_2)$ bedingt ist.

Qualitative Nitritprobe nach GRIESS. Sehr empfindliche Nitritreagenzien sind die GRIESSschen Reagenzien. Dazu bereitet man eine Lösung aus 0,1 g Naphthylamin, 20 g Wasser und 150 g verdünnter (30proz.) Essigsäure und gleichzeitig eine Lösung von 0,5 g Sulfanilsäure in 150 g (30proz.) Essigsäure; vor Gebrauch werden die Flüssigkeiten zu gleichen Teilen gemischt. Bei Nitriten ergibt dieses Reagensmittel eine lichtrote Färbung. Das zweite, sog. gelbe GRIESSsche Reagensmittel stellt eine Lösung von Metaphenylendiamin in verdünnter Schwefelsäure vor, welche bei Einwirkung dieses Reagensmittels eine Gelbfärbung bewirkt (das Mittel besteht aus einer Lösung von 0,5 g Metaphenylendiamin in 100 cm³ durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser).

Die Jodstärkeprobe auf Nitrit. Von den übrigen weniger häufig gebräuchlichen Bestimmungsmethoden der Anwesenheit von Nitriten kann auf die bekannte Jodstärkeprobe hingewiesen werden, die auf der Blaufärbung der Stärke durch Jod, welches sich durch die salpetrige Säure aus dem Jodid ausscheidet, beruht.

Das Reagensmittel (18) wird durch die Lösung von 20 g Zinnchlorür, 5 g Stärke in 100 cm³ Wasser hergestellt. Die Mischung wird im Verlauf von mehreren Stunden gekocht, bis sich die Stärke vollkommen gelöst hat (von Zeit zu Zeit muß Wasser bis zum anfänglichen Volumen nachgefüllt werden). Der erhaltenen Lösung setzt man 2 g Zink hinzu, bringt das ganze Volumen bis auf 1 l und läßt die Flüssigkeit so lange stehen, bis sie ganz klar wird.

Bei der Prüfung bearbeitet man das Material mit 10proz. Schwefelsäure und fügt einige Kubikzentimeter des Reagens hinzu; wenn Nitrite vorhanden sind, stellt sich eine Blaufärbung ein. Diese Methode ist empfindlicher als die oben beschriebene, die Blaufärbung tritt schon im Verlauf von 7 Minuten bei 0,00025 mg Nitrit in 50 cm³ Lösung ein.

Leider ist die Reaktion nicht spezifisch genug, und die Blaufärbung kann durch eine ganze Reihe von Stoffen, die in den Pflanzen enthalten sind und Jod aus Jodid ausscheiden können, bewirkt werden; darum kann diese Reaktion trotz ihrer ausschließlichen Empfindlichkeit nur mit größter Vorsicht angewandt werden und kann keine vollkommen sicheren Resultate geben.

b) Quantitative Bestimmung von Nitraten in den Pflanzen.

Die Farbenreaktion mit Diphenylamin und Brucin ist von vielen Autoren angewandt worden, um sozusagen eine vorläufige halbquantitative Bestimmung zu erhalten, bei der es möglich ist, durch den Intensitätsgrad der Färbung die Anwesenheit der Nitrate durch die Begriffe: viel, mittel, Spuren, völliges Fehlen, zu charakterisieren. NIKLAS (13) gab dazu acht spezielle Grade (Note), welche die Intensität der Färbung bestimmen und einen vorläufigen Vergleich zur ungefähren Bestimmung der Nitratmenge zulassen.

Die Bestimmung von Nitraten nach SCHLOESING-WAGNER. Die verbreitetste Bestimmungsmethode des Gehaltes von Salpetersäure ist die von WAGNER ausgearbeitete SCHLOESINGsche Methode, die auf der Überführung von Salpetersäure in NO unter Einwirkung von Eisenchlorür und starker Salzsäure und auf der Messung des ausgeschiedenen Gases beruht.

Aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial wird ein Extrakt vorbereitet, wozu ungefähr 20—30 g Material mit 40 % (mit Ätznatron leicht alkalisch gemachtem) Alkohol bearbeitet werden. Um die Nitrate vollkommen zu extrahieren, muß das Erwärmen in einem Kolben mit Rückflußkühler im Wasserbade vorgenommen werden.

Nach dem Abkühlen wird die Lösung abfiltriert, bis zum Trocknen abgedampft im Wasserbade und sodann der Rückstand von neuem in heißem Wasser gelöst.

Zur Bestimmung bedient man sich eines speziell dazu konstruierten Apparates (s. Abb. 25), der aus einem Kolben mit rundem Boden (*A*) von 250 cm³ Inhalt besteht; durch den Stopfen geht der Tropftrichter (*B*) mit Glashahn und fein zugespitztem Ende; dieses Ende darf nicht in die Flüssigkeit getaucht werden; durch die zweite Öffnung im Gummistopfen geht ein Ausflußrohr (*C*), welches die sich ausscheidenden Gase dem Eudiometer (*D*) zuführt; das Eudiometer (100 cm³ Inhalt) ist in 0,1 cm³ graduiert mit einer 10—20proz. NaOH-Lösung gefüllt und über einer Wanne, die dieselbe NaOH-Lösung enthält, an einem speziellen Stativ derart befestigt, daß sein offenes Ende unter die Oberfläche der Flüssigkeit in der Wanne getaucht ist. Bei dieser Methode wurde anfänglich vorgeschlagen, den Eudiometer und die Wanne einfach mit Wasser zu füllen, dabei kommt man aber nicht immer zu präzisen Resultaten.

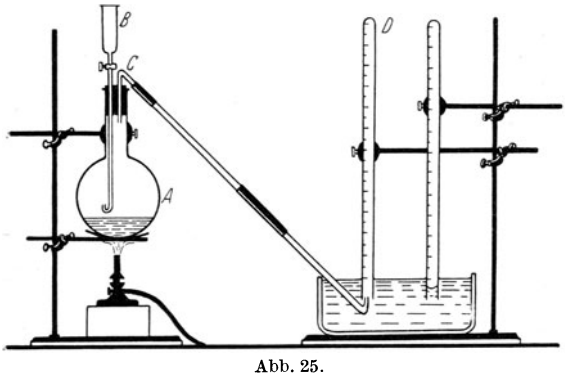


Abb. 25.

Es stellte sich nämlich heraus, daß das Stickstoffoxyd, welches sich bei der Analyse von Pflanzenmaterial im Eudiometer ansammelt, häufig stark von Kohlensäure verunreinigt wird, die sich bei der Zersetzung von Carbonaten oder, was sehr häufig zutritt, unter dem Einflusse der Zersetzung von Pectinstoffen (Uronsäuren) durch Salzsäure bilden:

$$C_6H_{10}O_7 = C_5H_4O_2 + CO_2 + 3H_2O$$

(s. die darauf bezügliche Arbeit von Andreadis [1]).

Diese Kohlensäure kann die Bestimmungsergebnisse vollkommen entstellen. Um also die Kohlensäure vollkommen zu entfernen, muß das Gas nicht in dem mit Wasser, sondern in dem mit Ätznatron angefüllten Eudiometer gesammelt werden (um die Luft und den Sauerstoff aus dieser Alkalilösung zu entfernen, empfiehlt es sich, sie vorläufig im Verlaufe von $^1/_4$ Stunde zu kochen, rasch bis auf 45° abzukühlen und die noch warme Lösung in das Eudiometer zu füllen).

Es ist noch handlicher, das Gas nicht im Eudiometer, sondern im Schiffschen Azotometer zu sammeln, der bei den Analysen des Stickstoffgehaltes nach Dumas gebraucht wird (s. Bd. I, S. 164).

In den Kochkolben werden 40 cm³ Eisenchlorürlösung (ungefähr 200 g Eisenchlorür in 1 l) und ebensoviel 20proz. Salzsäure gebracht. Sodann wird die Röhre des Tropftrichters mit derselben Salzsäure angefüllt, der Hahn

geschlossen, der Kolben erwärmt und zur völligen Luftausscheidung aus dem Apparat gekocht. Das Moment der völligen Luftausscheidung ist leicht zu erkennen, wenn man das Abflußrohr ins Wasser taucht und sich dabei keine Gasbläschen ausscheiden. Ohne das Erwärmen einzustellen, befestigt man das Eudiometer über dem Ausflußrohre unter der Flüssigkeitsoberfläche und gießt in den Trichter 10 cm³ „normaler" Nitratlösung, welche in 10 cm³ strikt eine bestimmte Quantität Nitrat, z. B. 0,01 g chemisch reines wasserfreies Natriumnitrat, enthält. Der Hahn des Tropftrichters wird so geöffnet, daß die Flüssigkeit sehr langsam in die kochende Flüssigkeit abfließt, ohne das Kochen zu unterbrechen, und wenn fast die ganze Flüssigkeit dabei zugesetzt ist (die Röhre muß mit der Flüssigkeit immer angefüllt bleiben), wird der Trichter zweimal mit Salzsäure abgespült, indem er jedesmal vorsichtig in die Kolben gesenkt wird, wobei man sich bemühen muß, mit der Flüssigkeit keine Luftbläschen hineinzubringen und darauf zu achten, daß die Flüssigkeit ununterbrochen und gleichmäßig koche.

Sobald sich keine Gasbläschen mehr ausscheiden, wird das Eudiometer vorsichtig vom Abflußrohre abgehoben, wobei es die ganze Zeit mit dem offenen Ende unter der Oberfläche der Alkaliflüssigkeit gehalten wird und durch einen gleichen mit derselben Alkaliflüssigkeit angefüllten ersetzt, wobei der Kolbeninhalt immer weiter kochen muß.

Danach wird auf gleiche Weise die oben beschriebene Wasserlösung (10 bis 15 cm³) aus dem Pflanzenmaterial durch den Tropftrichter zugesetzt und mit derselben Vorsicht der Trichter zweimal mit Salzsäure abgespült. Das sich ausscheidende Gas sammelt sich im Eudiometer an; wenn sich keine Gasbläschen mehr ausscheiden, wird das Eudiometer vorsichtig abgehoben und beide Eudiometer in einen Glaszylinder mit Wasser getaucht und nach einiger Zeit das Gasvolumen abgezählt, indem die Eudiometer so gehoben werden, daß das Wasserniveau im Zylinder und in den Eudiometern übereinstimmt.

Auf Grund des Vergleiches zwischen dem Volumen des ausgeschiedenen Gases aus der Kontrollprobe und der Versuchsprobe kann man die Quantität von Salpetersäure in der geprüften Lösung berechnen.

Setzten wir voraus, daß wir aus 10 cm³ „normaler" Kontrollbestimmung $V0$ cm³ Stickstoffoxyd und $V0'$ cm³ Stickstoffoxyd aus der geprüften Lösung erhalten haben, so entspricht der Stickstoffgehalt der Nitrate der Formel $X = \frac{V0'\alpha}{V0}$ g, in der α den Stickstoffgehalt der Nitrate in der Kontrollösung bezeichnet.

Bei der Bestimmung des Gasvolumens im Eudiometer muß es unbedingt zum normalen Volumen und zum normalen Druck gebracht werden, was durch die Berechnung nach der Formel

$$V0 = \frac{v\,(B - f)}{(I + 0{,}00367\,t) \cdot 760}$$

bewirkt wird.

$V0$ ist das gesuchte Gasvolumen bei 0° und 760 mm Druck, v das beobachtete Volumen, B Atmosphärendruck, t die beobachtete Temperatur und f die Wasserdampfspannung bei gegebener Temperatur, die nach entsprechenden Tabellen bestimmt wird.

Bestimmung von Stickstoffoxyd nach der Gewichtsmethode. Zur Bestimmung von Stickstoffoxyd, welches sich bei gegenseitigem Einwirken von Nitrat mit Eisenchlorür-Salzsäure ausscheidet, schlug Böhmer die Gewichtsmethode vor, die auf der Stickstoffoxydadsorption durch Chromsäurelösung beruht.

Zu diesem Zweck wird der Apparat etwas anders montiert: der Kochkolben *A* (Abb. 26) ist nicht mit dem Eudiometer, sondern mit einer U-förmigen Röhre, die mit einer geringen Quantität (5—10 cm³) Sodalösung und Glasperlen (*B*) angefüllt ist, vereinigt, die Röhre ist derart befestigt, daß sie in kaltes Wasser getaucht ist. Diese Röhre ist dazu bestimmt, den größten Teil der Wasserdämpfe und auch der Salzsäure, die sich bei der Bestimmung ausscheidet, zurückzuhalten.

Die U-förmige Röhre ist mit der Chlorcalciumröhre (*c*) verbunden und dient zum endgültigen Trocknen des Gases; diese Röhre ist mit dem Kaliapparat verbunden, der 10—15 cm³ 12proz. Salpetersäure enthält, in der 12 g Chromsäure gelöst sind (*D*).

Der Kaliapparat ist seinerseits mit einer kleinen Röhre (*E*) verbunden, die mit Calciumchlorid gefüllt ist, um das Wasser, welches sich aus der Chromsäurelösung ausscheidet, zurückzuhalten. Der Kaliapparat wird mit der letzteren Chlorcalciumröhre vor dem Versuch gewogen.

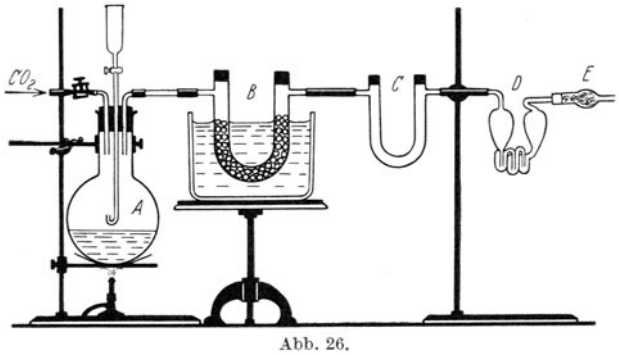


Abb. 26.

Der Kochkolben ist auch mit einem Tropftrichter mit Glashahn versehen, der Gummistopfen aber hat noch eine dritte Bohrung, in der eine kurze Glasröhre angebracht ist, die zur Zufuhr von Kohlensäure (*F*) in den Apparat dient.

Der Extrakt aus dem Pflanzenmaterial wird in den Kochkolben gebracht und durch den Apparat ein Kohlensäurestrom geleitet, bis die Luft völlig aus dem Apparat verdrängt ist, wonach durch den Tropftrichter in den Kolben eine Lösung von Eisenchlorür (200 g in 1 l) und starker Salzsäure gegossen wird; dabei wird der Kohlensäurestrom bis zu einem sehr langsamen Zuflusse geregelt, und der Kolben bis zum Sieden erwärmt. Sobald die Gasbläschenbildung stark abzunehmen beginnt, setzt man das Erhitzen ein und leitet noch einige Zeit einen Kohlensäurestrom durch und, nachdem man endlich mit letzterem innehält, leitet man durch den Kaliapparat mit dem Aspirator im Verlauf von 5 Minuten einen Luftstrom, um die Kohlensäure zu entfernen. Der Kaliapparat mit der angebrachten Chlorcalciumröhre werden gewogen.

Die Gewichtszunahme kommt von dem ausgeschiedenen Stickstoffoxyd; wenn man diese Gewichtszunahme mit 1,8 multipliziert, erhält man das gesuchte Salpetersäuregewicht in der gegebenen Gewichtsprobe.

Bestimmung von Nitraten durch Reduktion zu Ammoniak. Die in der Praxis zur Bestimmung von Salpetersäure in Böden und Düngemitteln weit verbreitete Methode der Reduktion von Nitraten zu Ammoniak durch die Legierung von Dewarda oder durch Ferrum reductum (nach Ulisch) ergibt bei der Pflanzenanalyse irrige Resultate, wie es die Forschungen von R. Burrel und T. Phillips (5) gezeigt haben; der Fehler ist um so gröber, je höher der Gehalt an Amidverbindungen in dem Pflanzenextrakt ist.

Trotzdem führen wir hier eine kurze Beschreibung einer der Modifikationen dieser Methode (es gibt deren mehrere) an; 50 cm³ Wasserextrakt aus der Pflanze, welcher nicht mehr als 0,1 g Nitratstickstoff enthält, wird in den Kjel-

DAHL-Kolben geschüttet und, um das Ammoniak und einige andere stickstoffhaltige, kein Nitrat enthaltende Verbindungen zu entfernen, kocht man mit einer Lösung von Ätznatron, welche 10 g NaOH enthält, so lange, bis sich kein Ammoniak mehr ausscheidet; manchmal wird die vorläufige Erhitzungsoperation mit Ätznatron in LINTNER-Flaschen unter Druck bei 120—130° vorgenommen. Bei dem Kochen wird dann das Ammoniak verdrängt.

Nach Beendigung dieser vorläufigen Operation wird die Flüssigkeit abgekühlt, in einen Kolben von 600—800 cm³ Inhalt geschüttet (wenn nötig abfiltriert), bis auf 250 cm³ mit Wasser verdünnt, sodann mit 5 cm³ Alkohol und 2—2,5 g DEVARDscher Legierung versetzt (letztere besteht aus 45 Teilen Al, 50 Teilen Cu und 5 Teilen Zn).

Der Kolben wird geschwind mittels eines Aufsatzes mit einem gewöhnlichen KJELDAHLschen Destillationsapparat vereinigt. In die Vorlage schüttet man titrierte Schwefelsäure. Nach beendigter Reaktion (1 Stunde ungefähr) fängt man an, den Kolben vorsichtig auf kleiner Flamme zu erwärmen, bis die Legierungsstückchen völlig gelöst sind, und setzt dann das Kochen noch im Verlaufe von $^1/_2$ Stunde fort.

Indem man das in der Vorlage gebundene Ammoniak abtitriert, wird eben dadurch auch der Stickstoff bestimmt, der sich bei der Reduktion der Nitrate bildet.

Um den Zerfall von Amidoverbindungen zu vermindern, wird oft empfohlen, das Abdestillieren bei Reduktion nach DEVARDA in Beisein von MgO durch Zuführen, wie es bei Bestimmung von Ammoniak beschrieben ist Aber auch diese Modifikation gibt keine vollständig genauen Resultate (2, 15, 17).

Bestimmung der Nitrate als Nitronniederschlag. Die Bestimmung des Nitratgehaltes in den Pflanzen durch Nitron ist eingehend von NIKLAS (13) ausgearbeitet.

Um die Nitrate niederzuschlagen, gebraucht der Verfasser eine 10proz. Nitronlösung in 5proz. Essigsäure.

Die vorbereiteten Wasserextrakte aus den Pflanzen werden mit 1—3 Tropfen 0,1 n-H_2SO_4 angesäuert, wenn sie aber alkalisch reagieren, so wird es bis zu einer schwach sauren Reaktion gebracht und 1—5 cm³ Nitronreagens hinzugesetzt. Es ist wünschenswert, in diesem Falle das Verfahren bei niedrigerer Temperatur vorzunehmen. In 6—12 Stunden ist die Ausfällung erreicht. NIKLAS empfiehlt, die Ausfällung im Zentrifugalapparat vorzunehmen, deren Probierröhrchen graduiert sind, um das Volumen des Niederschlages direkt zu messen. Nach zwölfstündigem Stehenlassen werden die Probierröhrchen zentrifugiert (bei 2000 Umdrehungen je Minute), dreimal je zu 5 Minuten, mit kurzen Unterbrechungen, und sodann wird das Volumen des Niederschlages in den Probierröhrchen abgemessen. Nachdem das Gewicht des verschiedenen Volumens des Niederschlages und der entsprechende Nitratgehalt bestimmt sind, braucht man in den darauffolgenden Bestimmungen zur Berechnung des Nitratgehaltes nur die Bestimmung des Volumens des Niederschlages auszunützen.

Laut den Untersuchungen von ANDREADIS (1), der die Gewichts-Nitronmethode zur Bestimmung von Nitraten beim Tabak ausgearbeitet hat, sind die Niederschläge häufig von fremden Zusätzen verunreinigt.

Eine genaue Bestimmung wird nach seinen Angaben folgendermaßen erreicht: 100 cm³ Tabakextrakt sowohl als auch Extrakte anderer Pflanzen, die durch 40proz. Alkohol (durch Ätznatron leicht alkalisch gemacht) gewonnen sind, werden abfiltriert und im Wasserbade gedämpft, um den Alkohol zu entfernen und, von neuem in Wasser gelöst (wie nach SCHLOESING), mit essigsaurem Blei bearbeitet, bis gar kein Niederschlag mehr ausfällt.

Der Bleiniederschlag wird abfiltriert und der Überschuß an Blei durch Zusatz von Schwefelsäure entfernt (ein Überschuß an Schwefelsäure ist zu vermeiden) und die Flüssigkeit von neuem abfiltriert. Die Niederschläge werden jedesmal gut ausgewaschen.

In dem so vorbereiteten Extrakt fällt das Nitrat durch Zusatz des Nitronreagens aus (10proz. Nitronlösung in 5proz. Essigsäure). Die Ausfällung wird in warmen Lösungen vorgenommen, das Abfiltrieren durch die Schottschen Nutschen nach sechsstündigem Stehenlassen der Lösungen. Wenn die dunkle Färbung des Nitrat-Nitronniederschlages auf ungenügende Reinheit hinweist, so ist es in solchen Fällen wünschenswert, den Niederschlag noch einmal aus heißem Wasser umzukrystallisieren, indem die Lösung bis auf 0° abgekühlt wird. Da sich 25 mg Nitratnitron bei 0° in 100 cm³ Wasser lösen, so muß unbedingt eine Korrektur auf die Löslichkeit eingeschaltet werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß beim Reinigen der Extrakte durch Bleiessig, wenn sich voluminöse Niederschläge bilden, und der Umständlichkeit des Auswaschens ein kleiner Verlust an Nitrat stattfinden kann; trotz alledem ist aber diese Methode eine der bequemsten und genauesten.

Colorimetrische Bestimmung von Nitraten. Zur colorimetrischen Bestimmung des Nitratgehaltes, hauptsächlich bei frischem Pflanzenmaterial, bedienten sich Burrel und Philips (5) der Färbung mit Disulfophenolsäure, was sehr gute Resultate ergab.

Das Pflanzenextrakt wird durch 80proz. Alkohol gewonnen. Dazu wird die Einwaage von 5 g in einen 100-cm³-Meßkolben gebracht, bis an die Marke mit Alkohol gefüllt, durchgeschüttelt und abfiltriert; 50 cm³ dieser Flüssigkeit werden verdampft, um den Alkohol zu entfernen, der allmählich durch Wasser ersetzt wird, bis wieder 500 cm³ ersetzt sind.

Den 50 cm³ so vorbearbeiteten Extraktes, der 2,5 g frischem Pflanzenmaterial entspricht, werden 7,5 cm³ normaler Ätznatronlösung und 5 cm³ 25proz. essigsaurer Bleilösung hinzugefügt. Der erhaltene schwere Niederschlag wird entweder abfiltriert oder abzentrifugiert und zweimal mit 20 cm³ heißem Wasser ausgewaschen. Der Überschuß an Blei wird aus dem geklärten Filtrat durch den Zusatz von 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Das schwefelsaure Blei wird entweder abfiltriert oder abzentrifugiert und mit geringen Wassermengen ausgewaschen; wenn der Niederschlag von schwefelsaurem Blei sich schlecht setzt, so wird das durch den Zusatz von einigen Tropfen essigsaurem Blei ausgeglichen. Das Filtrat wird in einen Kjeldahlkolben geschüttet, 2 g Natriumperoxyd zugesetzt, mit Wasser auf 150 cm³ gebracht und so lange gekocht, bis 10—15 cm³ Flüssigkeit bleiben.

Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt ist, schüttet man sie in einen Kolben, vergrößert das Volumen bis auf 100 cm³, neutralisiert sie nach dem Lackmuspapier durch Schwefelsäure, fügt noch 10 cm³ gesättigte schwefelsaure Silberlösung und 1 cm³ normale schwefelsaure Kupferlösung, 0,2 g Kalkoxyd und 0,5 g essigsaures Magnesium hinzu.

Der Niederschlag fällt in 10 Minuten aus; er muß grau sein, ist er aber anders gefärbt, so muß noch mehr Kalk hinzugefügt werden.

Die Flüssigkeit wird vom Niederschlag abfiltriert; letzterer wird mehreremal mit geringen Mengen heißen Wassers ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zum Trockenzustand abgedampft und mit der Disulfophenollösung gefärbt, wie es bei der colorimetrischen Nitratbestimmung üblich ist, d. h. man setzt dem abgedampften trockenen Niederschlage 2 cm³ Disulfophenolreagens hinzu, verteilt dasselbe auf dem Boden der Schale mit einem Glasstäbchen, läßt es 5—6 Minuten stehen, setzt 10—20 cm³ Wasser und einen

Überschuß an Ammoniak hinzu, bis sich eine beständige gelbe Färbung einstellt; danach schüttet man die Lösung in einen 50 cm³ großen Meßkolben und vergleicht sie im Colorimeter mit der Standardnitratlösung, die auf gleiche Weise gefärbt worden ist (Näheres über colorimetrische Nitratbestimmungen s. z. B. J. Voe [18]).

Eine einfachere colorimetrische Bestimmung des Nitratgehaltes kann in frischem Pflanzenmaterial nach der Methode von A. Schmuck ausgeführt werden (16). 10 g frischen und grob zerkleinerten Pflanzenmaterials wird im Mörser zerrieben und in den Erlenmeyer-Kolben gebracht, dem 300 cm³ Wasser hinzugefügt werden. Unter beständigem Rühren des Inhalts wird der Kolben für $^1/_2$ Stunde ins Wasserbad gebracht, und nach Verlauf dieser Zeit wird der ganze Kolbeninhalt in einen Meßkolben (500 cm³ Inhalt) gebracht, die Lösung rasch gekühlt und bis zur Marke mit Wasser nachgefüllt. Aus dem Kolben werden 100 cm³ abfiltriert, was 2 g Pflanzenmaterial entspricht.

Der abfiltrierten Flüssigkeit setzt man 5—10 cm³ 7proz. Alaunlösung hinzu und tropft vorsichtig, Tropfen nach Tropfen, eine 10proz. KOH-Lösung oder eine 10proz. Ammoniaklösung hinzu. Gewöhnlich genügt es, 6—7 Tropfen Alkalilösung hinzuzufügen, um einen reichlichen Niederschlag zu bewirken und die Flüssigkeit völlig zu klären. Man muß nach Zusatz jedes Alkalitropfens den Klärungsprozeß verfolgen, da ein Überschuß an Alkalien den ganzen Klärungsprozeß verdirbt, und ein neuer Zusatz von Alaun ihn nicht immer wieder gut macht.

Wie sich die Quantität Alaun zu der Alkaliquantität verhalten muß, kann nicht im voraus bestimmt werden, weil dieses Verhältnis zu stark in Abhängigkeit vom Pflanzenobjekt schwankt und muß jedesmal auf empirischem Wege festgestellt werden.

Wenn eine völlige Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit nicht gleich erzielt ist, so gelingt eine Verbesserung durch Zusatz von neuen Reagenzien lange nicht immer, und darum ist es besser, eine neue Probe von 100 cm³ Extrakt zu nehmen und die Klärung nochmals vorzunehmen.

Trotz einiger Unbestimmtheit und Unsicherheit des Klärungsverfahrens geht es in der Praxis recht leicht und rasch vonstatten, und es gelingt immer, das entsprechende Verhältnis zwischen Alaun und Alkalien zu treffen, bei dem die Klärung und Entfärbung eine völlige ist.

Die entfärbte Lösung mit dem Niederschlag wird in einen Meßkolben von 200 cm³ Inhalt versetzt und mit Wasser bis an die Marke gefüllt.

Für jede Bestimmung werden 50 cm³ (die 0,5 g Pflanzenmaterial entsprechen) davon abfiltriert und in einer Porzellanschale im Wasserbade abgedampft. Dies Färben des trockenen Rückstandes mit dem Disulfophenol-Reagens wird auf gewöhnlichem Wege (die Beschreibung ist oben angegeben) vorgenommen; aber da sich außer der Nitratfärbung auch noch eine braune Färbung durch die Einwirkung des Reagens auf die organischen Stoffe des Extraktes einstellt, kann der Vergleich nicht im gewöhnlichen Colorimeter, sondern im Nesslerschen Zylinder oder in gewöhnlichen Probierröhren und in einem speziellen Komparator vorgenommen werden. Für jede Probe müssen drei Proben geklärten Extraktes ausgedampft werden.

In jeder Porzellanschale wird der verdampfte Niederschlag mit 2 cm³ des Disulfophenol vermischt und mit Wasser verdünnt, aber nur in eine Schale wird Ammoniak zugesetzt, der die Nitratfärbung bewirkt, in die übrigen Schalen wird kein Ammoniak hinzugefügt und die Färbung wird nur durch die Einwirkung des Disulfophenolreagens auf die organischen Stoffe des Extraktes hervorgerufen. Der Inhalt aller Porzellanschalen wird in Meßkolben bis auf 50 cm³ gebracht und sodann in colorimetrische Zylinder geschüttet.

Der Komparator ist ein Kasten mit drei Paar paralleler Einschnitte in der vorderen und hinteren Wand.

Die Zylinder werden in zwei Reihen, den Einschnitten entsprechend, aufgestellt. Der Komparator ist ganz ebenso wie diejenigen von Michaelis eingerichtet, die zur colorimetrischen p_H-Bestimmung von gefärbten Lösungen gebraucht werden.

In die an beiden Enden der hinteren Reihe stehenden Zylinder (Abb. 27) füllen wir die auf übliche Art vorbereiteten Standardlösungen von Nitraten verschiedener, aber nahestehender Konzentration.

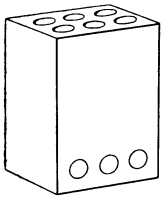


Abb. 27.

Dementsprechend stellen wir in der ersten Reihe die Zylinder mit denjenigen Lösungen, deren Farbe nur durch die Einwirkung des Disulfophenolreagens auf die organischen Stoffe des Extraktes hervorgerufen ist (in die nach Zusatz des Reagens kein Ammoniak hinzugefügt worden ist).

Die zu prüfende Nitratlösung schütten wir in den mittleren Zylinder der hinteren Reihe, und davor wird ein Zylinder mit reinem Wasser gestellt. Durch den Wechsel der Zylinder mit den Standardnitratlösungen finden wir zwei solche, bei denen die Farbe der zu prüfenden Lösung dazwischen liegt. Die Skala der Zylinder mit den Standardlösungen wird mit der Konzentrationsdifferenz des Nitrats von 0,2 mg Stickstoff des Nitrats in 1 l Wasser aufgetragen, was die Bestimmung ungefähr bis auf 1 mg Nitrat in 1 l zuläßt; diese Nitratskala läßt sich im Dunklen im Verlauf von mehreren Monaten aufbewahren.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei dieser Bestimmungsmethode die Ergebnisse nicht als streng quantitativ angesehen werden dürfen, da der durch das Alaun hervorgerufene Niederschlag eine geringe Nitratmenge absorbiert.

Nach H. H. Hill werden die pflanzlichen Extrakte für colorimetrische Bestimmung von Nitraten durch Zugabe von $AgSO_4$ und aktivierter Kohle geklärt.

Von bedeutendem Interesse ist die Methode für quantitative Bestimmung der Nitrate, welche von Blom und Treschow (4) vorgeschlagen ist. Die Methode beruht auf der Nitrierung von 1-Oxy-2,4-dimethylbenzol (Xylenol). Die organischen Substanzen werden vorher mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 verbrannt, wobei NH_4 nicht zu Nitrat oxydiert wird und Aminosäuren nur zu einem sehr kleinen Beitrage. Das durch Nitrierung entstandene o-Nitroxylenol wird mit Wasserdampf abgeblasen und nach Zugabe von NaOH colorimetrisch bestimmt.

Gang der Analyse. In einen Kolben von 300 cm³ wird 0,2—0,8 g von frischem Pflanzenmaterial eingeführt und aus einer Bürette mit 3—4 cm³ von 5proz. Lösung von $KMnO_4$ und unmittelbar darauf mit 50 cm³ Schwefelsäure (66,7 Vol.%) übergossen. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und nach gutem Umschütteln in ein siedendes Wasserbad getaucht, während der den Kolben verschließende Stopfen zwecks Ausgleich des Luftdrucks kurz gelüftet wird. Nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde ist gewöhnlich die Verbrennung als beendet anzusehen. Während der Verbrennung ist unbedingt darauf zu achten, daß stets Permanganat in gewissem Überschuß vorhanden ist, aber man darf keinen zu großen Überschuß zugeben, da sonst beim Erhitzen so viel Braunstein gebildet wird, das die weitere Ausführung der Analyse hindert. Nunmehr wird durch tropfenweise Zugabe von 3proz. Wasserstoffsuperoxyd der größte Überschuß an Kaliumpermanganat entfernt. Die Titration wird darauf mit 3proz. Wasserstoffsuperoxyd weitergeführt, bis die Lösung eine schwach violette Farbe angenommen hat (sollte eine Übertitration stattfinden, so ist der Über-

schuß an Wasserstoffsuperoxyd sofort durch einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung zu entfernen). Nach der Titration wird der Kolben wieder 1—2 Minuten in das Wasserbad gebracht, um noch eventuell vorhandene Spuren von Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, der letzte Rest von $KMnO_4$ wird mit 1—2 cm³ m/50 Oxalsäure entfernt.

Nach Abkühlung wird 0,1 cm³ Xylenol zugesetzt, der Kolben umgeschüttelt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Dann wird 150 cm³ Wasser zugesetzt (damit wird zugleich der Stopfen abgespült) und einige Glasperlen sowie auch einige geglühte Bimsteinstücke eingeführt, dann das gebildete Nitroxylenol abdestilliert. Dazu wird der Kolben mittels eines Destillationsaufsatzes mit dem Kühler verbunden und die Vorlage mit 25 cm³ n/5 NaOH beschickt. Es werden langsam 75 cm³ überdestilliert und Nitroxylenolgehalt des Destillats colorimetrisch bestimmt.

Zur Bereitung von Standardlösung werden 83,6 mg Nitroxylenol abgewogen, in einem 500-cm³-Meßkolben in ca. 50 cm³ n/5 NaOH gelöst und nach Auflösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt; solche Lösung enthält 1,10 Mol. Nitroxylenol im Liter.

Aus diesem Urstandard werden Vergleichstandardlösungen bereitet, indem 5—80 cm³ davon in Meßkolben nach Zugabe von 50 cm³ n/5 NaOH bis 200 cm³ mit Wasser aufgefüllt werden.

Nach den Angaben von Blom und Treschow ist diese Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Nitrat (0,05 mg $NO_3' \pm 2\%$) anwendbar, sie versagt auch nicht bei Anwesenheit großer Mengen organischer Substanz, ist für Massenanalysen geeignet.

Was die *Nitrite* betrifft, so können sie in den Pflanzen qualitativ und mikrochemisch nur selten nachgewiesen werden; darum haben wir keine einzige speziell ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung des Nitritgehaltes in den Pflanzen. Man kann aber voraussetzen, daß die Methoden, welche für die colorimetrische Nitritbestimmung in den Bodenextrakten Anwendung finden (wie die Methode von Griess), auch für die Zwecke der Pflanzenanalyse angepaßt werden können.

Histochemischer Nachweis.

(1. Am einfachsten ist der Nitratnachweis mit Diphenylamin, das auch mit geringsten Nitratmengen eine tiefblaue Färbung gibt. Verwendet wird am besten eine Lösung von 0,05 g Diphenylamin in 10 cm³ reiner konzentrierter Schwefelsäure. Man vermeide jede Verunreinigung des Reagens, da es sonst durch Verkohlung der hineingefallenen Partikel braun wird.

Läßt man Schnitte etwas eintrocknen und überdeckt mit einem Tropfen des Reagens, so tritt sofort Blaufärbung an den nitrathaltigen Stellen auf. Die Färbung wird aber bald diffus und verschwindet nach einiger Zeit. Die Reaktion hat nur einen großen Nachteil, daß sie an Holzschnitten nicht oder schlecht gelingt, da die Holzsubstanzen durch die Schwefelsäure rasch verkohlen und dadurch die Reaktion verhindern oder stören.

2. Deshalb wird vielfach eine Krystallreaktion mit „Nitron" durchgeführt. Verwendet wird eine Lösung (10%) von Nitron in 5% Essigsäure.

Das Reagens gibt in kurzer Zeit Krystallnadeln der unlöslichen Nitratnitronverbindung. Allerdings gibt auch die in der Pflanze so verbreitete Oxalsäure eine schwerlösliche Verbindung, in geringen Mengen nur eine flockige Fällung. Übrigens unterscheiden sich die Krystalle des Nitrats (stumpfe Krystallenden, im polarisierten Licht Interferenzfarben) von denen des Oxalats (spitze Enden, keine Interferenz).)

Literatur.

(*1*) Andreadis, T.: Biochem. Ztschr. **204**, 484 (1929). — (*2*) Arndt, Th.: Ztschr. f. angew. Ch. **41**, 724.

(*3*) Blom, J.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 121 (1926). — (*4*) Blom, J., u. C. Treschow: Ztschr. Pflanzenernährg usw. A **13**, 154 (1929). — (*5*) Burrel, R., u. T. Phillips: Journ. Biol. Chem. **65**, 229 (1925). — (*6*) Busch: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38** (1905).

(*7*) Czapek, F.: Biochemie der Pflanze **2**. 1925.

(*8*) Eckerson, S.: Bot. Gaz. **76**, Nr 4 (1924).

(*9*) Hahn, F. L., u. G. Jaeger: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2335 (1925). — (*10*) Hill, H. H.: Science **71**, 540 (1930).

(*11*) Klein: Beih. z. Bot. Zentralblatt **30** (1913).

(*12*) Molisch, H.: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **1** (1883); Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **95** (1887).

(*13*) Niklas: Ztschr. Pflanzenernährg usw. **1924**, 329. — (*14*) Niklas u. Grandel: Über die Beziehung zwischen Pflanzen und Bodennitraten. Naturwiss. u. Landw. H. **12** (1927).

(*15*) Pyne, G. T.: Journ. Agricult. Science **17**, 153.

(*16*) Schmuck, A.: Journ. landw. Wiss. (russ.) **1924**, 569. — (*17*) Šimek, B. G.: Chemické Listy **22**, 353, 473. —

(*18*) Voe, J.: Photometric chemical Analysis **1**. 1928.

B. Bestimmung von Ammoniak.

Dem Ammoniak gehört eine sehr wichtige Rolle im Umsatz der stickstoffhaltigen Substanzen wie bei den Pflanzen so auch bei den Tieren; es bildet sich immer bei Oxydationsvorgängen auf Kosten der Aminosäuren. Und dennoch findet man gewöhnlich in den Pflanzen nur sehr kleine Mengen von Ammoniak, weil im Beisein von stickstofffreien Verbindungen das Ammoniak als Material zur Bildung von Säureamiden dient, wie Asparagin und Glutamin, und auf diese Weise wird die Anhäufung der schädlichen Mengen von Ammoniak in der Pflanze vermieden. Es kommen aber Fälle vor, in welchen die Oxydationsvorgänge sehr energisch vor sich gehen und der Vorrat an Kohlehydraten zugleich gering ist; dann können Abweichungen von dem normalen Vorgange des Stoffumsatzes stattfinden, und der Ammoniakgehalt steigt bis zu dem Maße, welches für die Pflanze schädlich ist. Das geschieht leicht zum Beispiel bei den etiolierten Lupinenkeimlingen, weil die Lupinensamen sehr reich an Stickstoff sind, aber der knapp abgemessene Kohlehydratvorrat wird durch die Keimlinge rasch erschöpft; dasselbe gilt auch für die Tabakblätter, welche von der Pflanze abgetrennt sind, aber in den ersten Stadien des sog. „Trocknens" noch lebend bleiben und unter dem Einfluß der gesteigerten Atmung den Stärkevorrat verbrauchen. Dabei bilden sich auf Kosten von Eiweißstoffen reichlich Amide, später aber auch Ammoniak in viel größeren Mengen, als das in assimilierenden Blättern möglich ist.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes benutzt man oft Wasserauszüge aus getrocknetem Pflanzenmaterial, aber beim Trocknen von manchen ammoniakreichen Objekten, wie z. B. der etiolierten Lupinenkeimlinge, können bedeutende Verluste an Ammoniak stattfinden (Prianischnikow [10]), welche dadurch zu erklären sind, daß ein Teil des Ammoniaks mit Kohlensäure verbunden ist oder sich in anderen Verbindungen befindet, welche bei der Temperatur des Trockenschrankes dissoziierbar sind. In der letzten Zeit wurden solche Ammoniakverluste bei einer Reihe von anderen Objekten beobachtet (N. N. Iwanow [3]). In solchen Fällen muß man die Bestimmung von Ammoniak in frischen Pflanzen vornehmen oder das Material in Alkohol aufbewahren; dann werden die Pflanzen vor der Analyse im Mörser zerrieben.

Bei der Bereitung des Wasserauszuges muß man zwei Fälle unterscheiden: entweder sollen in verschiedenen Teilen desselben Extraktes Ammoniak und Asparagin bestimmt werden, oder man will nur Ammoniakbestimmung ausführen. Im ersteren Falle ist es bequem, schon bei der Extraktion des Materials mit warmem Wasser den Bleiessig zuzusetzen, um die Eiweißstoffe aus dem Extrakt vollständig ausfallen zu lassen; dann wird das Filtrat (mit Waschwasser vereinigt) in mehrere Portionen geteilt, welche für verschiedene Bestimmungen (darunter auch diejenige des Ammoniaks) benutzt werden. Im zweiten Falle,

wenn man nur Ammoniak bestimmen will, ist die Entfernung der Eiweißstoffe unnötig. Manchmal bereitet man sogar keinen Wasserauszug, sondern bringt das fein gepulverte Material direkt in den Apparat, und die Extraktion vollzieht sich während der Destillation. Die Menge der Substanz, welche man zur Extraktbereitung anwenden muß, läßt sich sehr schwer im voraus bestimmen; sie schwankt zwischen 2 und 10 g und sogar in noch weiteren Grenzen, je nach dem Ammoniakgehalt des Materials und der Wahl der Bestimmungsmethode.

Im wesentlichen beruht meistens die Ammoniakbestimmung in den Pflanzen auf dem Verdrängen dieser flüchtigen Base und dem Abfangen durch titrierte Schwefelsäure; aber man darf die Destillation dabei nicht so einfach durchführen, wie z. B. bei der KJELDAHL-Methode, weil in den Pflanzen, neben sehr kleinen Mengen Ammoniak, oft bedeutende Mengen von Säureamiden vorhanden sind, welche beim Erwärmen der alkalischen Flüssigkeit Ammoniak abspalten: $RCONH_2 + NaOH = RCOONa + NH_3$. Um die Neubildung von Ammoniak während der Destillation zu vermeiden, hat man verschiedene Wege vorgeschlagen. Hierher gehört die Benutzung zum Vertreiben des Ammoniaks von möglichst schwachen Basen, die Destillation bei niedriger Temperatur (im Vakuum), Vertreibung des Ammoniaks in der Kälte durch Luftstrom; man hat auch versucht, das Ammoniak zuerst in schwerlösliche Verbindung mit Phosphorwolframsäure überzuführen und nur den von Amiden befreiten Niederschlag der Destillation zu unterwerfen.

Noch in der Mitte des 19. Jahrhunderts hat SCHLOESING vorgeschlagen, das Ammoniak in der Kälte durch Kalkmilch im geschlossenen Raume langsam zu verdrängen. Dazu benutzt man nach SCHLOESING eine Glasglocke mit geschliffenem Rande, unter welcher auf einem gläsernen Dreifuß eine flache Schale (etwa 15 cm im Durchmesser) mit ammoniakhaltiger Flüssigkeit aufgestellt wird; unten auf der Glasplatte steht eine andere Schale, etwa 25 cm^3 n/10 Schwefelsäure enthaltend. Der ammoniakhaltigen Flüssigkeit werden 20—25 cm^3 von Kalkmilch zugesetzt und sofort alles mit der Glocke bedeckt. Nach einigen Tagen (wenigstens 3) bestimmt man den Ammoniakgehalt in der Säure durch Titration. Das Verfahren dauert also sehr lange, außerdem endet die Ammoniakausscheidung nicht scharf, weil die Zersetzung der Amide unter dem Einflusse der Kalkmilch sogar in der Kälte nicht ganz ausgeschlossen ist. Die Temperatur des Raumes kann auch einen Einfluß auf die Schnelligkeit der Ammoniakverdrängung und den Verlauf von Nebenprozessen ausüben.

Fast gleichzeitig mit SCHLOESING hat BOUSSINGAULT ein anderes Verfahren, um die Wirkung von Alkalien auf organische Verbindungen abzumildern, vorgeschlagen, und zwar das Abdestillieren des Ammoniaks mit Magnesiumoxyd, welches eine schwächere Base als $Ca(OH)_2$ ist und bei geringer Löslichkeit keine bedeutende Alkalinität der Lösung bewirken kann.

Es ist zu bemerken, daß BOUSSINGAULT später Versuche gemacht hat, die zersetzende Wirkung von Magnesiumoxyd noch mehr abzuschwächen, nämlich durch die Destillation bei vermindertem Druck, auch durch das Verdrängen von Ammoniak durch einen Luftstrom bei 30—40° C. Aber diese Versuche wurden nicht bis zu Ende geführt, und unter dem Namen der Methode von BOUSSINGAULT ist in der Literatur die erste Modifikation bekannt geworden, bei welcher die Destillation mit Magnesiumoxyd unter gewöhnlichem Druck stattfindet.

Während dieses Verfahren bei der Untersuchung des Ammoniakgehaltes des Bodens gute Dienste leistete, erwies es sich bald, daß bei der Untersuchung der Pflanzenextrakte eine merkliche Neubildung von Ammoniak auf Kosten der organischen Verbindungen stattfindet.

Die von SCHLOESING und BOUSSINGAULT vorgeschlagenen Verfahren bildeten den Ausgangspunkt zur Entwicklung von neueren Methoden zur Ammoniakbestimmung. Ohne den Verlauf dieser Entwicklung Schritt für Schritt zu verfolgen, wollen wir hier nur folgende wichtigere Methoden beschreiben: 1. die Methode von LONGI, 2. von FOLIN, 3. die Methode von PARNAS in ihrer originellen Art, 4. die vereinfachte Modifikation dieser Methode, welche von MAYSURIAN vorgeschlagen wurde.

1. Die Methode von Longi.

Diese Methode wurde vom italienischen Forscher Antonio Longi (Pisa) im Jahre 1885 vorgeschlagen; im wesentlichen besteht sie im Vertreiben von Ammoniak durch Magnesiumoxyd unter vermindertem Druck, so daß die Temperatur der siedenden Flüssigkeit 40° C nicht überschreitet. Der Apparat in der Modifikation, welche jetzt meist gebraucht wird, ist in der Abb. 28 abgebildet.

Ein Claisenscher Kolben *A* von etwa 0,5 l Inhalt ist mit dem Kühler verbunden. Aus dem Kühler gehen die Destillationsprodukte durch einen Vorstoß in die Vorlage über; als solche wird ein Saugkolben von 0,3—0,5 l Inhalt benutzt. Die Vorlage ist mittels eines Sicherungskolbens mit der Wasserstrahlpumpe und mit dem Manometer vereinigt. Durch lange Trichter wird die ammoniakhaltige Flüssigkeit in die Destillationskolben eingeführt und mit Überschuß von Magnesiumoxyd alkalisiert[1], wozu man 2—5 und mehr Gramm MgO verwendet. Die ausgesprochen sauren Flüssigkeiten müssen aber vorher neutralisiert werden, damit sich nicht größere Mengen von Magnesiumsalzen bilden (K. Täufel und C. Wagner [11]). Das Flüssigkeitsvolumen in dem Destillationskolben darf nicht zu groß sein (150—200 cm^3).

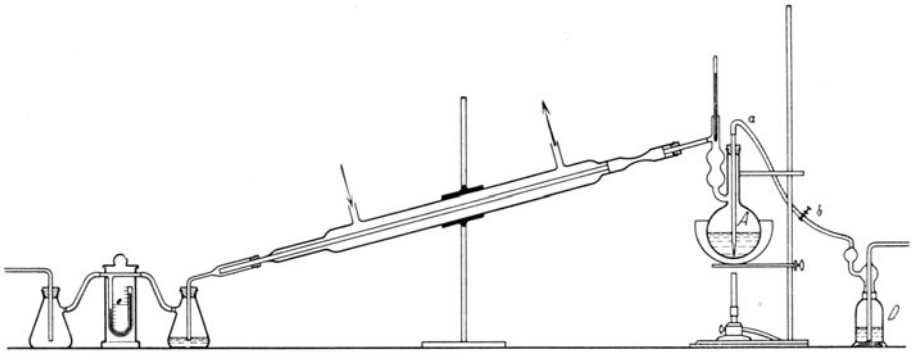


Abb. 28.

Sogleich nach der Einführung von Magnesiumoxyd wird der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen; durch den Stopfen geht ein gebogenes Glasrohr, dessen unteres in Capillare übergehendes Ende fast bis zum Boden des Kolbens hinreicht; das obere Ende des Rohres trägt ein Gummirohr mit Schraubenklemme. Diese Vorrichtung dient zur vorsichtigen Luftzufuhr in den Kolben (in so kleinen Mengen, daß durch die Wasserstrahlpumpe der erniedrigte Druck doch ein ziemlich beständiger bleibt); damit wird das Stoßen beim Sieden beseitigt. Die Waschflasche *D* enthält verdünnte Schwefelsäure, welche zur Reinigung der eintretenden Luft von Ammoniakspuren dient.

Der Seitenzweig des Destillationskolbens wird mit einem Gummistopfen geschlossen, in welchem ein Thermometer angebracht ist.

Zu Anfang des Versuches wird die Klemme *b* geschlossen und die Wasserstrahlpumpe in Gang gesetzt; wenn der Druck bis auf 15—18 mm sinkt, wird durch vorsichtiges Öffnen der Klemme ein schwacher Luftstrom in den Apparat geleitet; die Luft muß durch das Capillarende des Rohres in Form einer Kette von nicht zu oft aufeinander folgenden Bläschen in die Flüssigkeit eindringen. Dann wird der Destillierkolben auf dem Wasserbade erwärmt und die Flüssig-

[1] Es wird empfohlen, Magnesiumoxyd als Suspension einzuführen; wenn diese Suspension zuerst gut durchgekocht ist, kann man sicher sein, daß mit ihr keine Spuren von Ammoniak eingeführt werden.

keit zum Sieden gebracht, was bei 38—40° C stattfinden muß. Zur vollständigen Ammoniakverdrängung muß man 80—100 cm³ Flüssigkeit abdestillieren, wozu man 3 Stunden (oder etwas mehr) braucht. Nach beendigter Destillation wird durch Schließen des Hahnes der Apparat zuerst von der Pumpe getrennt, dann läßt man allmählich die Luft durch das Rohr *a* eintreten, bis der innere Druck mit dem äußeren ganz ausgeglichen ist; erst dann wird die Vorlage abgenommen und die Säure mit n/10-$Ba(OH)_2$-Lösung titriert; als Indicatoren benutzt man Methylorange oder Rosolsäure.

2. Methode von Folin.

Nach Folin wird die Verdrängung von Ammoniak in der Kälte durch einen starken Luftstrom ausgeführt. Das Magnesiumoxyd hat Folin durch eine Sodalösung ersetzt, von dem Gedanken ausgehend, daß die Carbonate keine so starke Hydrolyse der Amide hervorrufen als die Hydroxyde; um die Dissoziation von Natriumcarbonat zu vermindern, wird NaCl hinzugefügt.

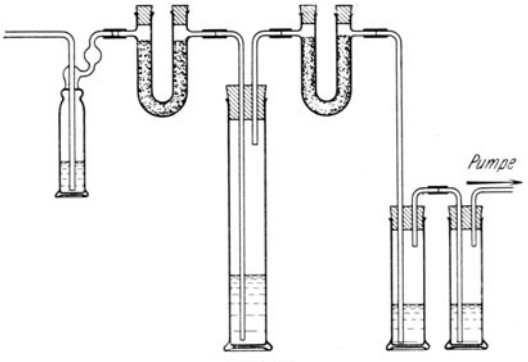


Abb. 29.

Da man bei dieser Methode nicht zu erwärmen braucht, kann die ammoniakhaltige Flüssigkeit in einen dickwandigen Zylinder (z. B. ein Aräometerglas) eingegossen werden. Der Zylinder wird durch einen Gummistopfen verschlossen; durch diesen Stopfen gehen zwei Glasröhren, ein langes, durch welches der Luftstrom in die Flüssigkeit eindringt, und ein kurzes, ableitendes Rohr. Der Luftstrom tritt zuerst in eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure, geht dann in ein U-förmiges Rohr über, welches mit Watte gefüllt ist, und dann — über die Ammoniak enthaltende Flüssigkeit im Zylinder. Der heraustretende Luftstrom wird durch zwei Vorlagen[1], welche n/10 Schwefelsäure enthalten, geleitet (Abb. 29).

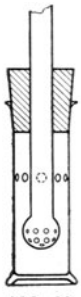


Abb. 30.

Da der starke Strom mechanisch sehr kleine, aber doch beachtenswerte Mengen der alkalischen Flüssigkeit mit sich reißen könnte, ist es zweckmäßig, zwischen den Zylinder und die Vorlage auch ein mit Watte gefülltes U-förmiges Rohr einzusetzen.

Zu einzelnen Bestimmungen nimmt man 25 cm³ von der Versuchsflüssigkeit, wenn der Gehalt 15—20 mg Ammoniak entspricht (bei niedrigerem Gehalt muß man 50—100 cm³ nehmen); dann werden 8—10 g NaCl eingeführt und 1 g getrockneter Soda. Im Falle, daß die Flüssigkeit zum Schäumen geneigt ist, werden noch 5—10 cm³ Toluol hinzugesetzt. Bei genügend starkem Luftstrom (600—700 l je Stunde) und bei einer Temperatur des Raumes von 20—25° C soll die Verdrängung des Ammoniaks $1^1/_2$ Stunde

[1] Diese zwei Vorlagen können nach Folin durch folgende Einrichtung ersetzt werden (siehe die Abb. 30): die vom Zylinder kommende Luft dringt durch die engen Öffnungen in der kugelförmigen Erweiterung des Rohres in den inneren Raum des kurzen (7,5 cm) Reagensglases *B*; da der ganze Vorstoß in die Säure der Vorlage eingetaucht ist, so wird durch diese Einrichtung der Luftstrom in mehrere kleine Ströme geteilt und in dieser geteilten Form zweimal mit Säure durchgewaschen. Noch bessere Verteilung des Luftstromes wird durch Gebrauch von Schottschen Glasfilterplatten erreicht (siehe bei Täufel und Wagner [11]).

dauern; ist aber der Luftstrom nicht so stark oder sind mehr als 25 cm³ Flüssigkeit genommen worden, so kann die Operation bis auf 4 Stunden verzögert werden.

Die Methode von Folin sowie auch die Methode von Longi gestatten bei der Ammoniakbestimmung die Zersetzung der Amide fast ganz zu vermeiden, aber der langsame Verlauf der Operationen ist sehr lästig, wenn man viel Analysen zu machen hat.

3. Die Methode von Parnas

(Parnas und Wagner [9]; Parnas und Heller [8]) gestattet eine große Beschleunigung des Analysenganges zu erreichen. Der Hauptunterschied dieser Methode besteht darin, daß das Ammoniak nicht durch den Luftstrom, sondern durch Wasserdampf unter vermindertem Druck überdestilliert wird. Die Durchströmung des Wasserdampfes wirkt viel energischer als der Luftstrom, und das Abdestillieren kann sehr rasch gehen, weil der Dampf im Kühler vollständig kondensiert wird, das sich gebildete ammoniakenthaltende Wasser fließt in die Vorlage mit Schwefelsäure; darum liegt keine Gefahr von Ammoniakverlust vor, während man bei dem Luftstromverfahren entweder zu viel Zeit braucht, oder Verluste stattfinden können, wenn man große Mengen von Luft zu rasch durchströmen läßt.

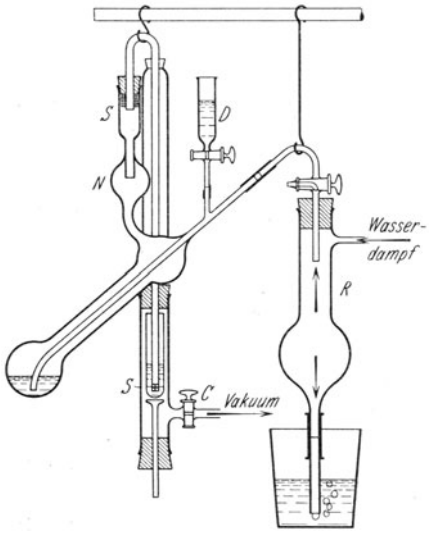


Abb. 31.

Alle Teile des Parnasschen Apparates haben kleine Dimensionen, den kleinen Substanzmengen entsprechend, mit denen gearbeitet wird. So wird von Parnas z. B. 2 cm³ Blut genommen und 3—4 Minuten bei 25 mm Druck destilliert; durch Säure gefangenes Ammoniak wird colorimetrisch bestimmt. Zur Alkalisierung der Flüssigkeit vor der Destillation wird Boratlösung in solcher Menge hinzugefügt, daß p_H auf 9,2 gebracht wird. Der Apparat von Parnas ist in Abb. 31 dargestellt.

Der aus dem Dampfentwickler kommende Dampf strömt zuerst durch das Rückflußrohr *R*, welches den überflüssigen Dampf entweichen läßt, und dient zugleich als Manometer für den Wasserdampf. Das Rückflußrohr ist mit dem Destillationskolben durch den Dreiweghahn verbunden, der entweder Wasserdampf oder Außenluft einzulassen gestattet. An demselben Rohr, welches den Dampf fast bis zum Boden des Destillationskolbens einführt, sitzt ein Eingußtrichter *D*; durch diesen werden die ammoniakhaltige Flüssigkeit und die Reagenzien in den Kolben geschüttet. Durch den Vorstoß *N* wird der Kolben mit vertikal gestelltem Kühler verbunden. Das Kühlrohr ragt um 14 cm aus dem Mantel hervor und wird eingetaucht direkt in die Säure der Vorlage. Die Vorlage ist mit einem Glaszylinder bekleidet, welcher durch Gummistopfen auf dem Kühlrohr befestigt wird und durch den Hahn *c* mit dem Vakuum verbunden ist.

Weil durch den Gummistopfen die Schwefelverbindungen entweichen können, welche das Nesslersche Reagens bräunen, hat Parnas die dichte Spirale aus einem Silberdrahtnetz an betreffenden Stellen des Apparates eingeführt; ihre Lage ist in Abb. 31 durch *S* und *S* bezeichnet.

Bei jeder Analyse wird zuerst eine Kontrolldestillation nur mit Reagenzien vorgenommen, dann erst folgt die eigentliche Analyse, indem man zu den Reagenzien die Versuchsflüssigkeit hinzufügt und 4—5 cm³ Wasser abdestilliert. Die dritte Destillation darf kein Ammoniak mehr zeigen. Dann folgt noch die Kontrolle auf genügende Alkalinität der Flüssigkeit, welche im Destillationskolben zurückgeblieben ist.

4. Die von Maysurian vorgeschlagene Modifikation der Ammoniakbestimmung.

Wenn man mit etwas größeren Substanzmengen arbeitet und die Zeit der Destillation bis auf 10—15 Minuten ausdehnt, kann man sich mit einfacherer Apparatur begnügen, als diejenige von Parnas und doch die Analyse viel rascher durchführen, als nach den Methoden von Longi und Folin. Ein solch vereinfachtes Verfahren wurde auf den Vorschlag von Prjanischnikow in seinem Laboratorium von Maysurian ausgearbeitet; der dem entsprechende Apparat ist in Abb. 32 dargestellt.

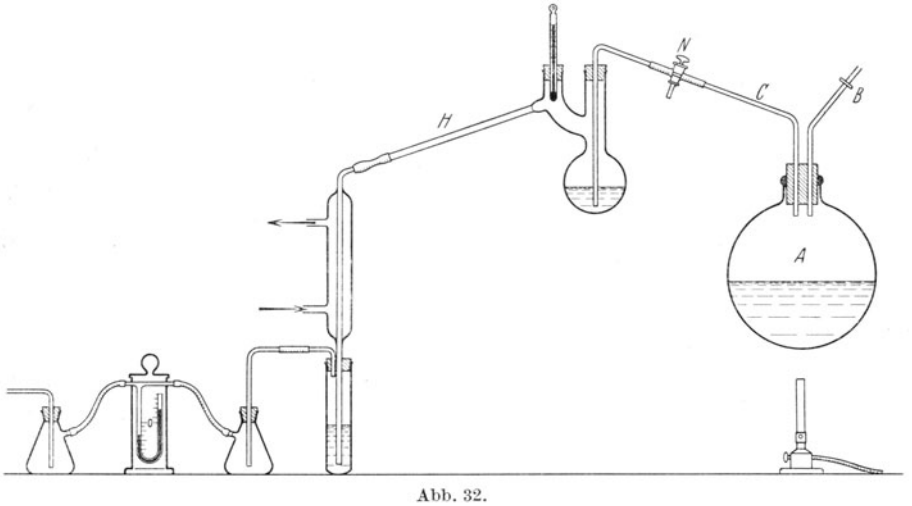


Abb. 32.

Der runde Kolben *A*, von etwa 1,5 l Inhalt, dient als Dampfentwickler; durch den Gummistopfen, welcher den Kolben schließt, sind zwei Glasröhren geleitet, von denen eine den inneren Raum des Kolbens mit der Außenluft vereinigt und mit einem kurzen Gummirohr *B* und der darauf sitzenden Schraubenklemme versehen ist. Das andere Rohr *C* dient zur Verbindung des Dampfentwicklers mit dem Destillationskolben; durch den Dreiweghahn *N* kann man auch äußere Luft in den Kolben einlassen. Das Rohr *D* reicht fast bis zum Boden des Kolbens; das Ende des Rohres ist capillar ausgezogen. Zur Destillation dient ein Claisenscher Kolben von etwa 100 cm³ Inhalt; der Gummistopfen im Seitentubus trägt ein Thermometer, und das Ableitungsrohr *H* verbindet den Destillationskolben mit dem Kühler, dessen Kühlrohr in seinem unteren Teil aus dem Mantel so weit hervortritt, daß es fast bis zum Boden der Vorlage in die Säure eingetaucht ist. Als Vorlage wird ein langes und breites Probierröhrchen mit einem Inhalt von 75—100 cm³ gebraucht; durch einen Gummistopfen ist die Vorlage auf dem Kühlrohr befestigt. Durch diesen Stopfen sind noch zwei Röhren geleitet, die eine von ihnen führt zum Manometer und die andere zu der Wasserstrahlpumpe. Zwischen Vorlage und

Pumpe wird noch ein leeres Gefäß eingesetzt, um die Wirkung der Ungleichmäßigkeiten im Gange der Pumpe zu schwächen.

Der Kolben, der als Dampfentwickler dient, wird etwa bis zur Hälfte mit angesäuertem Wasser gefüllt; vor der Analyse wird das Wasser zum Sieden gebracht, dabei wird die Luft durch die geöffnete Klemme *B* und den Dreiweghahn durch Dampf vertrieben. In die Vorlage wird die Säure eingeführt und durch einen langen Trichter, dessen Rohr bis zur Mündung des Seitentubus reicht, in die ammoniakhaltige Flüssigkeit des Destillationskolbens eingegossen. Durch denselben Trichter wird eine Aufschlämmung von Magnesiumoxyd in Wasser eingeführt; man kann noch mit etwas Wasser nachspülen, aber die Flüssigkeit in dem Kolben muß etwa die Hälfte ihres Inhalts ausmachen, jedenfalls nicht bedeutend mehr. Sofort nach dem Einführen von Magnesiumoxyd wird anstatt des Trichters der Gummistopfen mit Thermometer im Seitentubus eingesetzt. Dann wird die Wasserstrahlpumpe in Gang gesetzt, und wenn der Druck bis auf 12—15 mm herabgesetzt ist, läßt man durch den Dreiweghahn den Dampf vorsichtig in den Destillationskolben eindringen. Die Stärke des Dampfstromes wird durch die Schraube der Klemme *B* und den Dreiweghahn reguliert. Nur zu Anfang der Destillation ist das Durchströmen von Luftbläschen durch die Säure in der Vorlage zu beobachten, später aber bleibt die Flüssigkeit ruhig. Ferner geht nur die Kondensation des Dampfes vor sich, und die erreichte Druckerniedrigung hält sich gut. Das Thermometer zeigt unter diesen Bedingungen meistens 21—22° C; jedenfalls steigt die Temperatur nicht höher als bis auf 25°.

Wenn die Destillation zu Ende ist, wird die Pumpe ausgeschaltet und durch vorsichtiges Öffnen des Dreiweghahnes läßt man Luft in den Apparat eindringen. Wenn die für die einzelne Analyse angewandte Menge von Flüssigkeit etwa 1—2 mg Ammoniak enthält, so dauert die Destillation 10—15 Minuten[1].

Dabei wird etwa 20—25 cm^3 Wasser abdestilliert. Dann wird das Ammoniak colorimetrisch bestimmt.

Maysurian hat beobachtet, daß, wenn man keine neuen Gummiverbindungen gebraucht, während der Destillation (10—15 Minuten) keine merklichen Schwefelwasserstoffmengen ausgeschieden werden; darum hat er dem Gebrauch der silbernen Drahtnetzspirale entsagt; zur Kontrolle hat er aber doch in dieser Hinsicht folgendes Verfahren benutzt: nach Beendigung einer Destillation wird ein anderer Destillationskolben nur mit Magnesium und Wasser eingesetzt; dann destilliert man ebenso lange, wie bei der eigentlichen Analyse. Die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit benutzt Maysurian zur Bereitung der Vergleichslösung, um auf diese Weise den Einfluß sogar unbedeutender, das Destillat verunreinigender Mengen möglichst auszuschalten.

Außerdem muß man für die Reinheit aller Reagenzien und des destillierten Wassers besondere Sorge tragen. Lieber destilliert man das Wasser ein zweites Mal aus gläsernem Gefäße unter Zusatz von Schwefelsäure; beim Aufbewahren muß dieses Wasser und die titrierte Säure sorgfältig vor Verunreinigung durch Ammoniak aus der Laboratoriumsluft geschützt werden.

Die beschriebenen Methoden von Ammoniakbestimmungen basieren auf der Voraussetzung, daß neben dem Ammoniak keine anderen flüchtigen Basen vorhanden sind. Wenn aber das Untersuchungsobjekt auch Alkaloide ent-

[1] Bei den Versuchen von Maysurian wurde vollständiges Vertreiben von Ammoniak sicher erreicht:

bei	0,264 mg	NH_3	in	4	Minuten
„	0,660 „	„	„	7	„
„	1,320 „	„	„	10	„

halten sollte, wie z. B. Nicotin, welches mit Wasserdampf unter den beschriebenen Bedingungen teilweise ins Destillat übergehen kann, muß man bei genauer Arbeit den dadurch entstehenden Fehler beseitigen. Eines der möglichen Verfahren dazu besteht in der Bestimmung des Ammoniaks im Destillat durch Formoltitration. Nach YUZURU OKUDA(7) verfährt man dabei folgendermaßen: das Destillat wird durch Natronlauge in Anwesenheit von Phenolphthalein bis zur Färbung neutralisiert und sodann werden 15—20 cm³ neutraler Formalinlösung zugesetzt. Durch Eintreten der Reaktion:

$$2(NH_4)_2SO_4 + 6CH_2O = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O + 2H_2SO_4$$

frei gewordene Schwefelsäure titriert man mit n/10 Natronlauge wieder bis zur Rosafärbung; die Zahl der Kubikzentimeter der n/10 Lauge, mit 1,7 multipliziert, ergibt die Ammoniakmenge in Milligrammen.

Ein anderes Verfahren besteht in der Entfernung der Alkaloide in Form ihrer schwerlöslichen Verbindungen mit Kieselwolframsäure.

In Anwesenheit von flüchtigen aliphatischen Aminen kann die Bestimmung von Ammoniak nach der Methode von FRANCOIS ausgeführt werden, welche auf der Tatsache beruht, daß Ammoniak zum Unterschied von Aminen mit gelbem Quecksilberoxyd bei längerem Schütteln in stark alkalischem Medium unlösliche Verbindungen bildet und dadurch abgetrennt werden kann. Siehe Näheres bei KLEIN und STEINER (4), welche diese Methode geprüft und eine für kleinste Substanzmengen modifizierte Ausführungsart ausgearbeitet haben.

(Als sehr schonende Methode zur Bestimmung von Ammoniak, die sich auch dazu eignet, Pflanzenextrakte ammonfrei zu machen, sei auch die von KLEIN und TAUBÖCK (4a) für Pflanzenextrakte modifizierte FOLINsche Permutitmethode angeführt. Sie beruht auf der Fähigkeit von Natriumpermutit, NH_4 aus Lösungen quantitativ zu absorbieren.

Zur Ammoniakbestimmung verwendet man 5—10 g frische Organe, die in einer Reibschale unter Zusatz von Quarzsand und etwas warmem Wasser (30—40°), dem einige Tropfen Toluol zugesetzt wurden, fein zerrieben werden. Man saugt durch ein Flanellfilter ab und wäscht mit warmem Wasser nach. Der Extrakt soll 50—100 cm³ messen. Falls man im Extrakt nicht weitere Bestimmungen, bei denen die Verwendung von Säure kontraindiziert wäre, durchführen will, kann man dem Wasser 5 cm³ n/10 H_2SO_4 zusetzen.

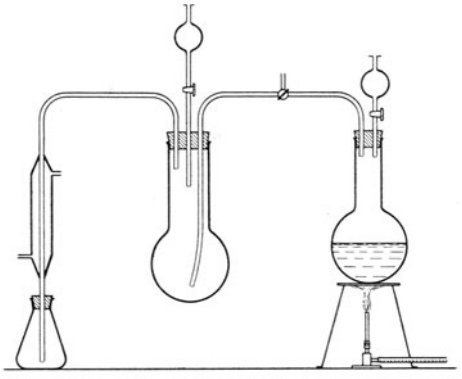


Abb. 33.

Man bringt das Filtrat in einen KJELDAHL-Kolben von 200 cm³ Inhalt und fügt 3 g gereinigten „Natriumpermutit nach FOLIN“ dazu. Der Kolben wird verschlossen und 15 Minuten *gleichmäßig* geschüttelt. Dann wird der Extrakt vom Permutit in einen zweiten KJELDAHL-Kolben abgegossen. Der Permutit wird mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, das Waschwasser mit dem Extrakt vereinigt. Der Extrakt wird nun noch ein zweites Mal mit 3 g Permutit 15 Minuten lang ausgeschüttelt und dann zur weiteren Verwendung oder zum Verwerfen abgegossen. Die beiden Permutitportionen werden in einem KJELDAHL-Kolben vereinigt, zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich mit 30 cm³ Wasser der Wasserdampfdestillation unterworfen (s. Abb. 33). Zu Beginn der Destillation fügt man

durch den Trichter zum Permutit 10 cm³ konzentrierte Kalilauge zu, die das Ammoniak in Freiheit setzt und austreibt. Als Vorlage verwendet man n/10 Schwefelsäure; die Bestimmung erfolgt am besten colorimetrisch. Dauer der Destillation: 10 Minuten. Die Wasserdampfdestillation ist bei Pflanzenextrakten notwendig, weil Permutit außer Ammoniak auch Chromogene adsorbiert, die mit Lauge rotbraune Farben ergeben, so daß ein direktes Colorimetrieren, wie es bei Bestimmungen in reinen Lösungen oder in Harn möglich ist, hier ausgeschlossen erscheint. Der durch die Destillation von Ammoniak befreite Permutit wird zuerst mit Wasser, dann mit 2proz. Essigsäure und schließich noch zweimal mit Wasser gewaschen und kann dann wieder verwendet werden. Es empfiehlt sich, auch Permutit, der frisch zur Verwendung kommt, vorher in der angegebenen Weise zu reinigen.)

Literatur.

(*1*) Abderhalden: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, T. 3, 310—314; Abt. IV, T. 4, 753—756, 1083, 1387; Abt. IV, T. 5, 374.
(*2*) Folin: Ztschr. f. physiol. Ch. **37**.
(*3*) Iwanow, N. N., u. Lischkewitsch: Biochem. Ztschr. **205**.
(*4*) Klein u. Steiner: Jahrb. wiss. Bot. **68** (1928).
(*4a*) Klein u. Tauböck, Biochem. Ztschr. 1931.
(*5*) Longi: Landw. Vers.-Stat. **32**.
(*6*) Maysurian: Journ. landw. Wiss. (russ. mit dtsch. Auszug) **6** (1929).
(*7*) Okuda, Yosuru: Journ. of Biochem. **8**, 361.
(*8*) Parnas u. Heller: Biochem. Ztschr. **152** (1924). — (*9*) Parnas u. Wagner: Ebenda **125** (1921). — (*10*) Prianischnikow: Landw. Vers.-Stat. **99** (1922). — (*10a*) Ergebnisse der Biologie **1** (1925).
(*11*) Täufel u. Wagner: Ztschr. f. angew. Ch. **41**, 285.

Histochemischer Nachweis.

(Der eindeutige Nachweis ist der, daß man aus den Ammonsalzen des Präparates durch Alkali das Ammoniak in Freiheit setzt und dieses nun mit Platinchlorid als Ammonchloroplatinat nachweist (s. S. 8). Der NH_3-Nachweis ist in der Gaskammer (Bd. I, S. 316) elegant zu führen. Auf den Objektträgerboden der Kammer kommt das Objekt und auf dieses 1 Tropfen 5proz. Natronlauge (nicht Kalilauge, da leicht durch Verunreinigung des Deckglases hiermit das Kalium mit Platinchlorid reagiert und die Ammonreaktion vortäuscht), worauf der Glasring der Kammer sofort mit einem Deckgläschen, auf dessen Unterseite 1 Tropfen 10proz. wäßriger Platinchloridlösung angebracht wurde, zugedeckt wird. Bei Gegenwart von Ammonverbindungen wird aus diesen durch die Lauge Ammoniak in Freiheit gesetzt, das als Gas aufsteigt, mit dem Platinchlorid reagiert und so in reiner Form die gelben Oktaeder usw. (zwar nicht zu unterscheiden von der Kaliverbindung, aber hier nicht gestört durch Kaliverbindungen) von Ammonchloroplatinat gibt).

Bester und empfindlichster Nachweis nach Klein und Steiner siehe S. 95 und Amine, Bd. 4.

Zur Physiologie.

Zusammenfassende Darstellungen:

Benecke u. Jost: Pflanzenphysiologie **1**, 231—252. 1924.
Klein, G.: Ergebnisse der Agrikulturchemie **2**, 143—158. 1931.
Rippel, A.: Handbuch der Bodenlehre **7**, 266—312. Berlin: Julius Springer 1931.

(Quantitativ und qualitativ ist neben dem Kohlenstoff, der in Form von Kohlensäure in *größter* Menge zum Aufbau der Pflanzensubstanz verwendet wird (nach Schätzungen je Jahr 600 Bill. kg Kohlensäure auf die gesamte Vegetation der Erdrinde), der Stickstoff für die Pflanzenernährung (Aufbau aller stickstoffhaltigen Zellbestandteile und organischen Stoffe überhaupt,

Eiweiß, Phosphatide, Nucleoproteide) am bedeutungsvollsten. Ja von der Menge der assimilierbaren, anorganischen Stickstoffverbindungen im Boden, hängt limitiert der Pflanzenertrag ab, da von allen lebensnotwendigen Stoffen der Stickstoff im Boden meist im Minimum ist (im Kulturboden werden je Jahr und Hektar etwa 50 kg Stickstoff verbraucht — Bedeutung der Stickstoffdüngung).

Der Stickstoffgehalt des Bodens stammt aus dem Nitrat, das durch elektrische Entladungen in der Luft entstehend, mit dem Regen in den Boden gelangt, aus dem bei der Zersetzung von organischen Stickstoffverbindungen entstehenden Ammoniak (Fäulnis) und aus der Bindung vom elementaren Stickstoff der Luft durch freilebende (Azotobakter und Bacterium Amylobakter) und in Symbiose mit höheren Pflanzen (z. B. Bacterium radicicola in den Bakterienknöllchen der Leguminosen) lebende Bakterien. Die gesamte organische Substanz aus dem toten Pflanzen- und Tiermaterial wird im Boden durch viele Arten von „Fäulnis"bakterien (viele Millionen je Kubikmeter Boden) mineralisiert. Aller organisch gebundene Stickstoff wird dabei schließlich als *Ammoniak* frei. Dieses Ammoniak wird teils von den Mikroorganismen des Bodens, teils von den höheren Pflanzen assimiliert, teils durch „nitrifizierende" Bakterien zu *Nitrat oxydiert.*

Von organischen Stickstoffsubstanzen sind also im Boden nur Nitrat und Ammoniak neben Spuren von Nitrit (aus der bakteriologischen Reduktion von Nitrat zu Ammoniak und der Oxydation von Ammoniak zu Nitrat) vorhanden.

Als Stickstoffnährstoffe kommen für die grüne Pflanze praktisch nur Ammoniak und Nitrat in Betracht, die durch die Wurzel aufgenommen werden.

Ammoniak wird leicht und schnell aufgenommen und zum größten Teil schon in den Wurzeln in organische Bindung übergeführt (lösliche Stickstoffsubstanzen — Aminosäuren, Amide — unlösliches Eiweiß). Im Übermaß geboten führen Ammonsalze zur Anreicherung von Amiden und schließlich, mangels an Kohlehydraten, zur Vergiftung. Die reduzierte Stickstofform ist die einzige, die wir in organischen Stickstoffsubstanzen des Organismus eingebaut finden.

Das Nitrat wird vor seiner Assimilation durch die grüne Pflanze zu Ammoniak reduziert (3). Als Zwischenstufe tritt dabei Nitrit auf. Ähnliches fand WARBURG (6) für Grünalgen. Auch Nitrat wird bei kleinerer Gabe schnell assimiliert und verschwindet. Bei größeren Gaben wird es bis zur Sproßspitze gespeichert und bleibt reaktionsträge liegen. Die meisten unserer Kulturpflanzen (wohl in Anpassung an gedüngte, nitratreiche Böden) und die Ruderalpflanzen sind Nitratspeicherer.

Das bei der Nitratreduktion durch die Pflanze als Zwischenprodukt auftretende Nitrit selbst wird bis zu 0,05% Stickstoff je Liter gut assimiliert (5). Das Nitrit verhält sich physiologisch dem Ammoniak viel ähnlicher als dem Nitrat. Auch Nitrit wird im Organismus erst zu Ammoniak reduziert. Nitrat äußert seine optimale Nährwirkung bei saurer und alkalischer Reaktion (p_H 4—9), Ammoniak optimal bei saurer bis neutraler (p_H 5—7), Nitrit bei neutraler und schwach alkalischer Reaktion, in geringen Mengen auch bei schwach saurer Reaktion.

Bei den Chlorophyllfreien (Bakterien und Pilzen) liegen die Verhältnisse komplizierter. Manche von ihnen können *nur* organische Stickstoffquellen (Amide, Pepton, Eiweiß-Parasiten), die meisten können je nach den sonstigen Ernährungsbedingungen verschiedene Stickstoffquellen verwerten, manche können den elementaren Stickstoff der Luft binden, viele gedeihen vorzugsweise mit den anorganischen Stickstoffquellen Nitrat, Nitrit und Ammoniak.

Die Hefen gedeihen optimal nur mit Ammoniak, die Schimmelpilze verarbeiten sehr gut Nitrat und Nitrit. Auch die Pilze reduzieren diese Verbindungen erst zu Ammoniak und assimilieren letzteres (2, 4).

Jüngst fand BLOM (1) als weiteres Zwischenprodukt der Nitratreduktion bei Bakterien Hydroxylamin; ob es bei der Reduktion von Nitrit zu Ammoniak oder bei der weiteren Umwandlung auftritt, ist nicht sicher.

Literatur.

(*1*) BLOM: Biochem. Ztschr. **194**, 393 (1928).
(*2*) KLEIN, EIGNER u. MÜLLER: Ebenda **159**, 201 (1926). — (*3*) KLEIN u. KISSER: Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturwiss. Kl. A,1, **134**, 101 (1925). (*4*) KOSTYTSCHEW u. TSWETKOWA: Ztschr. f. physiol. Ch. **111**, 171 (1920). —
(*5*) MEVIUS u. DIKUSSAR: Jahrb. wiss. Bot. **73**, 633 (1930). — (*6*) WARBURG u. NAGELEIN: Biochem. Ztschr. **110**, 66 (1920).)

3. Bestimmung und Analyse der Asche.

Von **W. SUTTHOFF**, Münster i. W.

Mit 3 Abbildungen.

Zusammenfassende Darstellungen.

KÖNIG, J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel **3**, I. Berlin: Julius Springer. — Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. Berlin: P. Parey.
STRASBURGER, E., u. Mitarbeiter: Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. Jena: G. Fischer.
TREADWELL, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie **2**. Leipzig u. Wien: Fr. Deuticke.

A. Einleitung.

Die Trockensubstanz der Pflanzen besteht größtenteils aus organischen Verbindungen, die durch Verbrennung in anorganische Verbindungen, vorwiegend Kohlensäure und Wasser, verwandelt werden. In ihnen überwiegen die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Den unverbrennlichen Rückstand bezeichnet man als *Asche*. Das sind die mineralischen Bestandteile, welche in der Substanz der Pflanze enthalten waren, die aber durch die Verbrennung Umsetzungen erfahren und sich vielfach in der Asche in anderen chemischen Bindungen als in der lebenden oder toten Pflanze vorfinden.

Die zahlreichen Untersuchungen von Pflanzenaschen ergaben, daß fast alle, auch die *selteneren Elemente*, in den Pflanzen vorkommen können. Viele derselben finden sich freilich nur vereinzelt und zufällig, andere dagegen begegnen uns fast in jeder Asche, so Schwefel, Phosphor, Chlor, Silicium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen.

Es sind eben nicht alle gelegentlich in Pflanzen aufgefundenen Grundstoffe für die Ernährung notwendig; ihre Anwesenheit vermag zuweilen wohl einzelne Eigenschaften der Pflanze zu verändern (vgl. Galmeivarietäten), nicht aber über die Existenzfähigkeit zu entscheiden.

Durch Kulturversuche mit chemisch kontrollierten Nährböden ist es erwiesen, daß außer den die verbrennliche Substanz vornehmlich bildenden Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff noch die Elemente Schwefel, Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen im allgemeinen allen höheren Pflanzen durchaus unentbehrlich sind.

Pilze benötigen nach MOLISCH nur ein Erdmetall, Calcium oder Magnesium; sie begnügen sich also mit neun der genannten Elemente.

Giftige Stoffe fördern in minimalen Mengen oft das Gedeihen; so ist bekannt, daß z. B. die sehr giftigen Kupfersalze, bei der Schädlingsbekämpfung mit den Blättern in Berührung gebracht, deren Chlorophyllgehalt, Assimilation, Transpiration und Lebensdauer günstig beeinflussen.

Die Hefen gedeihen optimal nur mit Ammoniak, die Schimmelpilze verarbeiten sehr gut Nitrat und Nitrit. Auch die Pilze reduzieren diese Verbindungen erst zu Ammoniak und assimilieren letzteres (2, 4).

Jüngst fand BLOM (1) als weiteres Zwischenprodukt der Nitratreduktion bei Bakterien Hydroxylamin; ob es bei der Reduktion von Nitrit zu Ammoniak oder bei der weiteren Umwandlung auftritt, ist nicht sicher.

Literatur.

(*1*) BLOM: Biochem. Ztschr. **194**, 393 (1928).
(*2*) KLEIN, EIGNER u. MÜLLER: Ebenda **159**, 201 (1926). — (*3*) KLEIN u. KISSER: Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturwiss. Kl. A,1, **134**, 101 (1925). (*4*) KOSTYTSCHEW u. TSWETKOWA: Ztschr. f. physiol. Ch. **111**, 171 (1920). —
(*5*) MEVIUS u. DIKUSSAR: Jahrb. wiss. Bot. **73**, 633 (1930). — (*6*) WARBURG u. NAGELEIN: Biochem. Ztschr. **110**, 66 (1920).)

3. Bestimmung und Analyse der Asche.

Von **W. SUTTHOFF**, Münster i. W.

Mit 3 Abbildungen.

Zusammenfassende Darstellungen.

KÖNIG, J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel **3**, I. Berlin: Julius Springer. — Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. Berlin: P. Parey.
STRASBURGER, E., u. Mitarbeiter: Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. Jena: G. Fischer.
TREADWELL, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie **2**. Leipzig u. Wien: Fr. Deuticke.

A. Einleitung.

Die Trockensubstanz der Pflanzen besteht größtenteils aus organischen Verbindungen, die durch Verbrennung in anorganische Verbindungen, vorwiegend Kohlensäure und Wasser, verwandelt werden. In ihnen überwiegen die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Den unverbrennlichen Rückstand bezeichnet man als *Asche*. Das sind die mineralischen Bestandteile, welche in der Substanz der Pflanze enthalten waren, die aber durch die Verbrennung Umsetzungen erfahren und sich vielfach in der Asche in anderen chemischen Bindungen als in der lebenden oder toten Pflanze vorfinden.

Die zahlreichen Untersuchungen von Pflanzenaschen ergaben, daß fast alle, auch die *selteneren Elemente*, in den Pflanzen vorkommen können. Viele derselben finden sich freilich nur vereinzelt und zufällig, andere dagegen begegnen uns fast in jeder Asche, so Schwefel, Phosphor, Chlor, Silicium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen.

Es sind eben nicht alle gelegentlich in Pflanzen aufgefundenen Grundstoffe für die Ernährung notwendig; ihre Anwesenheit vermag zuweilen wohl einzelne Eigenschaften der Pflanze zu verändern (vgl. Galmeivarietäten), nicht aber über die Existenzfähigkeit zu entscheiden.

Durch Kulturversuche mit chemisch kontrollierten Nährböden ist es erwiesen, daß außer den die verbrennliche Substanz vornehmlich bildenden Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff noch die Elemente Schwefel, Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen im allgemeinen allen höheren Pflanzen durchaus unentbehrlich sind.

Pilze benötigen nach MOLISCH nur ein Erdmetall, Calcium oder Magnesium; sie begnügen sich also mit neun der genannten Elemente.

Giftige Stoffe fördern in minimalen Mengen oft das Gedeihen; so ist bekannt, daß z. B. die sehr giftigen Kupfersalze, bei der Schädlingsbekämpfung mit den Blättern in Berührung gebracht, deren Chlorophyllgehalt, Assimilation, Transpiration und Lebensdauer günstig beeinflussen.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Die Form, in der die Nährstoffe geboten werden, kann wie die prozentische Zusammensetzung der Nährlösung, soweit sie nicht zu konzentriert ist, verschieden sein. Die Pflanze vermag die Nährstoffe sehr verschiedenen Verbindungen zu entziehen und sie außerdem in anderen Mengenverhältnissen aufzunehmen, als sie ihr geboten werden.

Andere als die genannten zehn Elemente sind für das Pflanzenleben von untergeordneter Bedeutung. Trotzdem werden sie oft in erstaunlicher Menge aufgenommen, z. B. Chlornatrium von den Halophyten, Kieselsäure von Schachtelhalmen, Gräsern und Diatomeen, Tonerde von Lycopodien und Symplocosarten, Mangan von Heidelbeeren und Gewürznelken. Jod, im Meereswasser nur in Spuren vorhanden, wird von Meeresalgen in solchen Mengen aufgespeichert, daß sie lange Zeit das Material für die Jodgewinnung bildeten.

Von der Verteilung der wichtigsten Aschenbestandteile bei einigen bekannten Kulturpflanzen geben die nachfolgend zusammengestellten Aschenanalysen von E. Wolff ein Bild. Beachtenswert ist der hohe Gehalt der Samen an Phosphorsäure gegenüber einem im Vergleich zum Stroh geringen Gehalte an Kieselsäure und Kalk.

Pflanzenteile	Asche in 100 Teilen der Trokkensubstanz	In 100 Teilen der Asche sind enthalten:									
		K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Roggen { Körner	2,09	32,10	1,47	2,94	11,22	1,24	—	47,74	1,28	1,37	0,48
Roggen { Stroh	4,46	22,56	1,74	8,20	3,10	1,91	—	6,53	4,25	49,27	2,18
Erbsen { Körner	2,73	43,10	0,98	4,81	7,99	0,83	—	35,90	3,42	0,91	1,59
Erbsen { Stroh	5,13	22,90	4,07	36,82	8,04	1,72	—	8,05	6,26	6,83	5,64
Kartoffel, Knolle	3,79	60,06	2,96	2,64	4,93	1,10	—	16,86	6,52	2,04	3,46
Weintraube, Beere	5,19	56,20	1,42	10,77	4,21	0,37	—	15,58	5,62	2,75	1,52
Tabak, Blätter .	17,16	29,09	3,21	36,02	7,36	1,95	—	14,66	6,07	5,77	6,71
Baumwolle, Faser	1,14	36,96	13,16	17,52	5,36	0,60	—	10,68	5,94	2,40	7,60
Fichte, Holz . .	0,21	19,66	1,37	33,97	11,27	1,42	23,96	2,42	2,64	2,73	0,07

Diese Zahlen drücken keine konstanten Verhältnisse aus, die Zusammensetzung der Asche kann vielmehr je nach den Verhältnissen, unter denen die Pflanze gewachsen ist, in weiten Grenzen schwanken.

B. Herstellung und Untersuchung der Pflanzenasche.

5—10 g der lufttrockenen Substanz werden in einer Platinschale über einem Pilzbrenner vorsichtig verkohlt und dann verascht. Die völlige Verbrennung der Kohle wird gefördert durch Verrühren der Masse mittels eines starken Platindrahtes; erforderlichenfalls ist die Masse mittels eines kleinen Pistills zu zerreiben.

Um bei alkalireichen Substanzen die völlige Verbrennung zu erleichtern und Alkaliverluste zu vermeiden, ist nach genügendem Verkohlen mit heißem Wasser auszuziehen, durch ein quantitatives Filter zu filtrieren, Filter mit Rückstand zu veraschen und das Filtrat in der Schale einzudampfen. Der Gesamtrückstand wird nach dem Trocknen bei 105° nochmals bis zur dunklen Rotglut erhitzt.

a) Bestimmung etwa noch vorhandenen Kohlenstoffs und des Sand- und Kieselsäuregehaltes der Asche.

Die gewogene Rohasche wird mehrmals mit Salzsäure zur Trockne verdampft, dann mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet, 20 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hierauf mit 50—100 cm^3 Wasser aufgekocht. Das Unlösliche (Kieselsäure + Sand + Kohle) wird auf ein gewogenes, aschenfreies Filter filtriert und nach Trocknen bei 120° gewogen.

Weil die Abscheidung der Kieselsäure nach diesem Verfahren nicht quantitativ ist, ist das Filtrat nochmals demselben Verfahren zu unterwerfen.

Der Gesamtrückstand wird in der Platinschale verascht; durch Abzug der Asche bleibt als Differenz der *Kohlenstoff*.

Erstere wird mit 50 cm^3 einer 10proz. Natriumcarbonatlösung (Na_2CO_3) unter Ersatz des verdampfenden Wassers $^1/_4$ Stunde gekocht. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, gründlich mit heißem Wasser und zum Schluß mit heißer verdünnter Salzsäure ausgewaschen, verascht und als *Sand* gewogen.

Das Filtrat ist zur Bestimmung der *Kieselsäure* unter einem Uhrglase mit Salzsäure anzusäuern; zur Abscheidung der Kieselsäure wird wie oben verfahren. Zur Prüfung auf Reinheit wird sie nach dem Veraschen und Wägen mit einigen Kubikzentimetern Wasser, einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und dann mit rückstandfreier Flußsäure versetzt; ein nach dem Abrauchen und Glühen bleibender Rückstand ist von dem Ergebnis der vorhergehenden Wägung abzuziehen.

b) Bestimmung von Eisen und Aluminium.

Die Verbindungen von *Eisen* und *Aluminium* sind meistens in geringerer Menge in den Pflanzenaschen vorhanden. Man geht deshalb von einer größeren Substanzmenge, etwa 25 g, aus, deren Asche man, wie oben angegeben, von Kohle, Unlöslichem und Kieselsäure befreit.

Man versetzt die salzsaure Lösung mit Ammoncarbonat, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, die man durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung bringt, kocht auf und fällt mit Ammonacetat. Man filtriert den Niederschlag sofort ab, löst ihn mit Salzsäure und fällt nochmals in derselben Weise. Der Niederschlag enthält das gesamte *Eisen* und *Aluminium* der Probe sowie mehr oder weniger von der *Phosphorsäure*. Er wird im Platintiegel geglüht und gewogen; man erhält so die Summe

$$Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 = A.$$

Zur *Trennung* dieser Bestandteile schmilzt man mit der sechsfachen Menge einer Mischung, bestehend aus vier Teilen wasserfreien Natriumcarbonats und einem Teil reiner Kieselsäure, vor dem Gebläse, laugt die Schmelze mit Wasser, dem man etwas Ammoncarbonat hinzugefügt hat, aus und filtriert.

Das Filtrat enthält die *Phosphorsäure* und *wenig Kieselsäure*. Man dampft es mit Salzsäure zur Trockne, befeuchtet mit einigen Tropfen Salzsäure, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur (siehe Bestimmung der Phosphorsäure) und wägt als Pyrophosphat, aus dem die Phosphorsäure (P_2O_5) berechnet wird ($= B$).

Zieht man B von A ab, so erhält man die Summe von Eisen- und Aluminiumoxyd, die sich in dem wasserunlöslichen Teil der Schmelze befinden.

Es genügt nun das Eisen zu bestimmen, um durch Subtraktion den Gehalt an Aluminium zu ermitteln.

Der in Wasser unlösliche Teil der Schmelze wird mit Salzsäure bis zur völligen Lösung des Eisenoxyds digeriert, dann zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft, mit Salzsäure durchfeuchtet, mit Wasser aufgenommen und filtriert.

Die *Trennung von Eisen* und *Aluminium* bzw. die Bestimmung des ersteren kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen.

1. Trennung des Eisens vom Aluminium.

a) Man versetzt die salzsaure Lösung mit reiner *Kaliumhydroxydlösung* bis zur stark alkalischen Reaktion, kocht, verdünnt mit heißem Wasser und fil-

triert. Der Niederschlag enthält das Eisen als Hydroxyd, während das Aluminium im Filtrat als Aluminat vorhanden ist. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt heiß mit Ammoniak in geringem Überschuß, trocknet, glüht und wägt das Eisen als Fe_2O_3. Das Aluminium wird aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate durch Ammoniak in der Hitze gefällt, abfiltriert und nach dem Veraschen als Al_2O_3 gewogen.

b) Man versetzt die saure Lösung mit *Weinsäure* (auf 1 Teil der Oxyde 3 Teile Weinsäure), leitet *Schwefelwasserstoff* bis zur Sättigung ein, versetzt mit *Ammoniak* in möglichst geringem Überschusse und läßt das Schwefeleisen im geschlossenen Erlenmeyer sich absetzen, filtriert, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, löst in Salzsäure, oxydiert mit etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure und fällt das Eisen mittels Ammoniak als Hydroxyd usw. Das Filtrat verdampft man nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Kaliumnitrat in der Platinschale zur Trockne, glüht schwach, um die Weinsäure zu zerstören, löst in Salpetersäure, filtriert von der Kohle ab und fällt mit Ammoniak usw.

c) Durch Kochen der *neutralen Chloridlösung* mit überschüssigem *Thiosulfat* wird das Eisen zu Ferrosalz reduziert, das Aluminium gefällt. Letzteres wird mit dem Schwefel zusammen abfiltriert, naß verbrannt und gewogen; ersteres wird mit Schwefelammon als Sulfid gefällt und zur Wägung wie unter b) in das Oxyd übergeführt.

d) Man fällt *Eisen- und Aluminiumhydroxyd* mit *Ammoniak* und bestimmt das Gewicht der im Platintiegel geglühten Oxyde. Diese werden durch Digerieren mit *konzentrierter Salzsäure* im bedeckten Tiegel in Lösung gebracht, was indessen meistens nur dann gelingt, wenn das Eisen im Überschusse vorhanden war, und durch Abrauchen mit Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt. Gelingt die Lösung nicht, so wird durch Schmelzen mit der 12—15fachen Menge *Kaliumpyrosulfat* während 2—4 Stunden aufgeschlossen und die Schmelze in Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, unter Durchleiten von Luft und gelindem Erwärmen in Lösung gebracht.

Nach E. DEUSSEN (1) kann durch Schmelzen im Platintiegel mit 1—2 g *saurem Kaliumfluorid* in wenigen Minuten aufgeschlossen werden; durch Eindampfen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure werden die Fluoride in Sulfate verwandelt.

In der nach einem dieser Verfahren erhaltenen schwefelsauren Lösung wird das Eisen titriemetrisch bestimmt.

Wenn genügend Substanz zur Verfügung steht, kommt man sicherer und einfacher zum Ziele, indem man durch die Acetatfällung *drei* gleiche Niederschläge, welche das Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthalten, herstellt und den ersten zur Bestimmung der Summe (A), den zweiten zur Bestimmung der Phosphorsäure (B) und den dritten durch Lösen in Schwefelsäure und Abrauchen zur Gewinnung der schwefelsauren Lösung verwendet, in der das Eisen ($Fe_2O_3 = C$) titriert wird. Dann ist $A - (B + C) = Al_2O_3$.

2. Maßanalytische Bestimmung des Eisens.

a) Titration der schwefelsauren Ferrosalzlösung mittels Permanganat nach MARGUERITTE (14).

Reaktionsgleichung:

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O.$$

$$1\ cm^3\ n/10\ KMnO_4 = 7{,}984\ mg\ Fe_2O_3.$$

Die schwefelsaure Eisenlösung muß zunächst reduziert werden; das kann nach verschiedenen Verfahren geschehen.

α) Durch *Schwefeldioxyd.*

Die Lösung, welche auf 0,1 g Eisen etwa 200 cm³ betragen soll, bringt man in einen Kolben von passender Größe, neutralisiert sie mit Natriumcarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, versieht den Kolben mit einem mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Stopfen, erhitzt zum Sieden und leitet Schwefeldioxyd ein, bis die Flüssigkeit nahezu farblos wird und stark nach SO_2 riecht. Dann leitet man Kohlendioxyd so lange durch die siedende Flüssigkeit, bis das entweichende Gas verdünnte Schwefelsäure, die mit 1 Tropfen n/10 $KMnO_4$-Lösung gerötet ist, nicht mehr entfärbt. Man läßt im CO_2-Strom erkalten und titriert mit n/10 $KMnO_4$-Lösung, bis die Rötung $^1/_2$ Minute bestehen bleibt.

β) Durch *Zink.*

Man versetzt die schwefelsaure Eisenlösung mit Schnitzeln von chemisch reinem Zink in einem Ventilkolben, erwärmt gelinde im Wasserbade, bis ein herausgenommener Tropfen mit Rhodankaliumlösung keine oder eine höchst unbedeutende Rotfärbung gibt, und titriert nach dem Erkalten. Da das Zink oft eisenhaltig ist, ist stets ein *blinder Versuch* auszuführen, dessen Ergebnis gegebenenfalls abzuziehen ist.

γ) Durch *Cadmium.*

Die Reduktion erfolgt in wenigen Minuten, wenn man die Ferrisalzlösung nach einem Vorschlage von JONES (7) durch eine feinkörnige Schicht am besten elektrolytisch gefällten Cadmiums sickern läßt. Man gewinnt letzteres, indem man eine gesättigte Lösung von Cadmiumsulfat zwischen senkrecht übereinander angeordneten Scheibenelektroden aus Platin, deren untere als Kathode dient, mit 10—30 Amp./dm² elektrolysiert. Zur Reduktion dient ein kleines, vor dem Gebläse ausgezogenes 16 mm weites Filterrohr, welches über einem kleinen Bausch Glaswolle eine 4—6 cm hohe Schicht des Cadmiumpulvers enthält. Man setzt das Röhrchen mittels eines Stopfens lose auf einen Erlenmeyerkolben, gießt die Eisenlösung tropfenweise in das Rohr, spült mit etwas Wasser nach und titriert. Zur Kontrolle schickt man die titrierte Lösung nochmals durch den Reduktor und wiederholt die Titration. Sehr hohe Konzentration an freier Schwefelsäure ist zu vermeiden. TREADWELL zieht diese Reduktion jeder anderen vor.

δ) Durch *Zinnchlorür.*

Erforderlich sind folgende Lösungen:

1. Zinnchlorürlösung. Man löst 250 g Zinnchlorür in 200 cm³ konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 2 l.

2. Salzsäure. 1 Teil konzentrierte Salzsäure + 1 Teil Wasser.

3. Mercurichloridlösung. Man sättigt Wasser mit dem reinsten käuflichen Salz.

4. Mangansulfatlösung. Man löst 67 g krystallisiertes Mangansulfat ($MnSO_4 + 4H_2O$) in 500—600 cm³ Wasser, fügt 138 cm³ Phosphorsäure von der Dichte 1,7 und 130 cm³ konzentrierte Schwefelsäure (Dichte 1,82) hinzu und verdünnt mit Wasser zu 1 l.

Man löst das Eisen in 20 cm³ der Salzsäure (2), erhitzt zum Sieden, entfernt die Flamme und läßt zu der heißen Lösung tropfenweise Zinnchlorürlösung (1) bis zur Entfärbung zufließen. Nun verdünnt man mit ausgekochtem kaltem Wasser auf 100 cm³ und fügt nach 2 Minuten 10 cm³ Mercurichloridlösung (3) hinzu, wodurch eine geringe, weiße, seidenartige Fällung von Hg_2Cl_2 entsteht. Hierauf verdünnt man auf etwa 500 cm³, fügt 6—8 cm³ der sauren Mangansulfatlösung (4) hinzu und titriert mit Permanganatlösung.

Der Zusatz der Mangansulfatlösung ermöglicht die richtige Titration in salzsaurer Lösung, während ohne denselben infolge Freiwerdens von Chlor das Ergebnis zu hoch ausfällt.

Das früher angewendete Verfahren der Reduktion des Ferrieisens zu Ferroeisen mittels Schwefelwasserstoffs liefert zu hohe Ergebnisse.

b) *Kaliumbichromat*verfahren von PENNY und SCHABUS.

Eine salz- oder schwefelsaure Ferrosalzlösung wird nach folgender Gleichung oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O$$

oder

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeCl_2 + 14\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 6\,FeCl_3 + 7\,H_2O.$$

Die saure Ferrosalzlösung, etwa 0,1—0,15 g Eisen in 100 cm³ enthaltend, wird mit n/10 Kaliumdichromatlösung versetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer höchstens 2proz. Lösung von Ferricyankalium auf einer Glasplatte keine Spur einer Blau- bzw. Grünfärbung mehr gibt. Genauer als die Tüpfelung ist die Bestimmung des Endpunktes mit dem Elektrometer in der Anordnung von W. D. TREADWELL.

c) *Jodometrisches Verfahren* nach K. MOHR (15).

Reaktionsgleichung:

$$2\,FeCl_2 + 2\,HJ \rightleftarrows 2\,HCl + 2\,FeCl_2 + J_2.$$

Weil die Reaktion umkehrbar ist und mit zunehmender Säurekonzentration der Verbrauch an Thiosulfat zunimmt, halte man sich an folgende Angaben:

Man bringt die salzsaure Ferrisalzlösung in eine etwa 300 cm³ fassende Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, neutralisiert den größten Teil der Säure durch Natronlauge und verdrängt die Luft durch Einleiten von Kohlendioxyd. Nun setzt man 5 cm³ Salzsäure (1 : 10), dann 5 g Jodkalium zu, verschließt die Flasche, schüttelt, läßt 20 Minuten in der Kälte stehen, verdünnt auf 200 cm³ und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator. Findet dann nach Durchleiten von Kohlendioxyd eine Nachbläuung statt, so enthält die Lösung zu wenig Jodkalium, und der Versuch ist mit 6—7 g dieses Salzes zu wiederholen.

d) *Reduktionstitration* mittels *Zinnchlorürlösung* nach FRESENIUS (6) und mittels *Titanochlorid* nach K. KNECHT und E. HIBBERT (8).

Von diesen Verfahren sei das letztere, weil rasch ausführbar und genau, beschrieben.

Reaktionsgleichung:

$$FeCl_3 + TiCl_3 = FeCl_2 + TiCl_4.$$

Zur Bereitung der *Titanochloridlösung* verwendet man 50 cm³ der im Handel erhältlichen, durch Elektrolyse des $TiCl_4$ gewonnenen konzentrierten Lösung des Titanchlorids, die man mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und kocht, dann auf etwa $2^1/_4$ l mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Die Lösung muß, damit sie sich nicht ändert, in einer Flasche aufbewahrt werden, die einerseits mit der Bürette, andererseits mit einem KIPPschen Wasserstoff- oder Kohlendioxydentwickler in Verbindung ist. Die saure Ferrisalzlösung wird in einem Becherglase titriert, indem man ständig umrührt und Kohlendioxyd in das Glas leitet. Wenn die Lösung fast entfärbt ist, fügt man einen Tropfen *Rhodankaliumlösung* zu und titriert weiter bis zum Verschwinden der roten Farbe. Die Einstellung erfolgt in derselben Weise gegen 50 cm³ einer Ferrichloridlösung, die wie folgt hergestellt wird:

Man löst 10,03 g blank geriebenen *Blumendraht* in einem langhalsigen, schräg liegenden Kolben in Salzsäure, oxydiert mit Kaliumchlorat und vertreibt den Chlorüberschuß durch längeres Kochen. Man spült in einen Literkolben und füllt bis zur Marke auf; 50 cm³ dieser Lösung enthalten 0,5 g reines Eisen.

Spuren von Eisen können colorimetrisch bestimmt werden. P. LEHMANN und A. REUSS (11) beschreiben ein Verfahren der colorimetrischen Bestimmung des Eisens im Wasser, welches auch bei der Aschenuntersuchung angewendet werden kann.

c) Bestimmung des Zinks.

Das Zink wird in dem Filtrate bestimmt, welches man nach der Fällung von Eisen und Aluminium mit mehr oder weniger Phosphorsäure mittels der Acetatfällung erhalten hat.

Das Filtrat kann noch größere Mengen Phosphorsäure enthalten, die zunächst entfernt werden, weil sie bei den weiteren Bestimmungen stören.

Man erhitzt das Filtrat zum Sieden und gibt tropfenweise Ferrichlorid hinzu, bis außer dem gelblichweißen Niederschlage von Ferriphosphat auch das bräunliche basische Ferriacetat fällt. Man filtriert ab, wäscht mit ammonacetathaltigem heißem Wasser aus, verdampft nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne, raucht die Ammonsalze ab, nimmt mit etwas Salzsäure auf, filtriert und bestimmt das Zink nach dem Verfahren von CL. ZIMMERMANN (22).

Man versetzt die schwach saure Lösung mit Natriumcarbonatlösung, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, bringt diese durch wenige Tropfen sehr verdünnter Salzsäure zum Verschwinden, fügt auf je 80 cm^3 Lösung 10 bis höchstens 15 Tropfen doppeltnormaler Salzsäure, hierauf 10 cm^3 Ammonrhodanatlösung (1 : 5) hinzu, erhitzt auf 70° C und leitet *Schwefelwasserstoff* bis zur Sättigung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich das reinweiße Zinksulfid in immer dichter werdenden Wolken aus. Man stellt das Glas an einen mäßig warmen Ort, bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 cm^3 2 g Ammonsalz (Chlorid, Sulfat oder Rhodanat) enthält, und bestimmt das Zink entweder als *Oxyd* oder als *Sulfid*.

Zur Bestimmung als *Oxyd* löst man den Niederschlag in Salzsäure, verdampft zur Trockne, versetzt mit einem großen Überschuß von in Wasser aufgeschlämmtem, reinem, gelbem Mercurioxyd (bereitet durch Fällen von Mercurichlorid mit Kalilauge und Auswaschen durch Dekantation mit Wasser), verdampft zur Trockne, erhitzt zunächst gelinde, glüht dann kräftig und wägt nach dem Erkalten.

Zur Bestimmung als *Sulfid* bringt man zunächst möglichst viel des getrockneten Niederschlages in einen gewogenen ROSEschen Tiegel, fügt die Filterasche hinzu, mischt mittels eines Platindrahtes mit einem Drittel reinen Schwefels, bedeckt mit einer dünnen Schicht Schwefel, erhitzt im Wasserstoffstrom über einem Bunsenbrenner und wägt das Sulfid nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom.

d) Bestimmung des Mangans.

Das Mangan wird im Filtrate der Zinkfällung mit *frisch bereitetem farblosem Schwefelammonium* gefällt.

Bei Anwesenheit größerer Mengen von alkalischen Erden oder Magnesium muß das Mangansulfid bei Gegenwart von *viel Ammonsalz* und in der *Kälte* abgeschieden werden.

Man versetzt die in einem 100 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben von Jenaer Glas befindliche Lösung mit etwa 2 g *Chlorammonium* oder *Ammonnitrat*, fügt *Ammoniak* bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann *Schwefelammonium* in geringem Überschuß zu, füllt den Kolben mit ausgekochtem, kaltem, destilliertem Wasser fast ganz an, verkorkt und läßt mindestens 24 Stunden stehen. Hiernach filtriert man durch ein dichtes Papierfilter, ohne zunächst den Niederschlag aufzurühren und indem man das Filter immerwährend gefüllt hält. Der Niederschlag wird 2—3mal mit einer 2proz. Ammonnitratlösung, der man etwas Ammonsulfid zugesetzt hat, dekantiert, schließlich auf das Filter gebracht

und mit ammonsulfidhaltigem Wasser gewaschen. Erst zum Schluß läßt man die Flüssigkeit aus dem Filter vollständig abtropfen. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, kocht, um die Kohlensäure zu vertreiben, und wiederholt die Fällung mit Schwefelammonium.

Den nun erhaltenen reinen Niederschlag von MnS trocknet man, bringt soviel wie möglich davon in einen *dünnwandigen*, möglichst kleinen Porzellantiegel, äschert das Filter ein, fügt die Asche zu der Hauptmasse, erhitzt über kleiner Flamme, bis der Schwefel abgebrannt ist, erhitzt schließlich kräftig über der Flamme eines TECLU-Brenners bis zu konstantem Gewicht und wägt als Mn_3O_4.

Beträgt der Niederschlag mehr als 0,2 g, so ist es ratsamer, ihn als Sulfid zu wägen, welches man in der oben bei Zinksulfid beschriebenen Weise behandelt, oder man löst den Mangansulfidniederschlag in Salzsäure, verdampft zur Trockne, raucht mit Schwefelsäure ab und glüht im elektrischen Ofen bei 450—500° oder mit einem Bunsenbrenner in einem Luftbade, bestehend aus einem geräumigen Porzellantiegel mit eingelegtem 1 cm breiten Asbestring. Beide Tiegel werden während des Glühens des $MnSO_4$ bedeckt gehalten.

Sind neben Mangan nur *geringe Mengen alkalischer Erden* vorhanden, so erhitzt man zum Sieden, übersättigt mit Ammoniak, fügt Ammonsulfid hinzu, setzt das Kochen fort, bis das Mangansulfid schmutziggrün geworden ist, läßt einige Minuten absitzen, filtriert, wäscht mit heißem, ammonsulfidhaltigem Wasser und verfährt weiter wie oben angegeben.

e) Bestimmung des Calciums.

Das Filtrat der Manganfällung wird mit Chlorammonium versetzt, *zum Sieden erhitzt* und mit einer siedenden Lösung von *Ammonoxalat* gefällt. Nach 4—6stündigem Stehen filtriert man, wäscht mit heißem, ammonoxalathaltigem Wasser aus, verascht in einem Platintiegel und glüht schließlich im bedeckten Tiegel 20 Minuten vor dem Gebläse. Man stellt den noch warmen Tiegel neben ein offenes Wägegläschen in einen Exsiccator, der mit einem U-Rohr versehen ist, dessen äußere Hälfte mit Natronkalk und dessen innere Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist, stellt den Tiegel nach einer Stunde in das Wägegläschen, bedeckt rasch, läßt $^1/_2$ Stunde neben der Waage an der Luft stehen und wägt. Man wiederholt das Glühen und Wägen, bis konstantes Gewicht des CaO erreicht ist.

Bei Gegenwart von *viel Alkalisalzen*, namentlich Natriumsalzen, enthält das gefällte Calciumoxalat erhebliche Mengen Alkalioxalat. In solchen Fällen ist der gewaschene und geglühte Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen.

Der Oxalatniederschlag kann auch *Strontiumoxalat* enthalten. Zur Trennung von Calcium und Strontium löst man die Oxyde in Salpetersäure, verdampft in einem kleinen Erlenmeyerkolben unter beständigem Durchsaugen von trockener, warmer Luft zur Tockne, hält, indem man das Durchsaugen der Luft fortsetzt, 1—2 Stunden bei 140° C, versetzt nach dem Erkalten mit der zehnfachen Gewichtsmenge der trockenen Salze an *absolutem Alkohol*, verkorkt und läßt unter häufigem Umschütteln 1—2 Stunden stehen. Hierauf setzt man ein *gleiches Volumen wasserfreien Äthers* hinzu, verschließt, schüttelt um und läßt 12 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter und wäscht mit Ätheralkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrates beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, löst in Wasser, fällt den Kalk als Oxalat und wägt ihn als CaO. Das Strontium-

nitrat wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und das Strontiumsulfat nach schwachem Glühen gewogen.

f) Bestimmung des Magnesiums.

Im Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage fällt man das Magnesium als *Ammoniummagnesiumphosphat* und verwandelt dieses durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, welches gewogen wird. Man verfährt nach B. SCHMITZ (17) wie folgt:

Man versetzt die *saure*, ammonsalzhaltige Lösung mit *Natrium-* oder *Ammoniumphosphat*, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, erhitzt zum Sieden und versetzt tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Rotfärbung, danach mit einem Fünftel des Volumens an 10proz. Ammoniak. Man läßt erkalten, filtriert nach einigem Stehen, am besten durch einen NEUBAUER-Platintiegel, und wäscht mit $2^1/_2$proz. Ammoniak, worin der Niederschlag, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$, praktisch unlöslich ist. Der getrocknete Niederschlag wird bei heller Rotglut reinweiß geglüht. Man kann auch ein Papierfilter verwenden. In diesem Falle bringt man möglichst viel des Niederschlages in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter in der Platinspirale, fügt die Asche zu der Hauptmasse im Tiegel, erhitzt zunächst über kleinem Flämmchen und glüht schließlich über dem TECLU-Brenner oder vor dem Gebläse bis zum Weißwerden.

g) Bestimmung der Alkalien.

Man bestimmt die Summe der Alkalien, ermittelt darin die Menge des Kalis und findet das Natrium aus der Differenz.

Für diese Bestimmungen geht man von einer nur für diesen Zweck hergestellten Asche aus, aus der man die Kieselsäure in der beschriebenen Weise entfernt (S. 99). Das salzsaure Filtrat wird durch etwas Salpetersäure oxydiert, mit einer der vorhandenen Phosphorsäure entsprechenden Menge Ferrichlorid und mit Bariumchlorid in geringem Überschuß und dann, ohne vorher zu filtrieren, mit Ammoniak und Ammoncarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf wird filtriert und ausgewaschen. Der Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden in einer Platinschale zur Trockne verdampft und die Ammonsalze durch schwaches Glühen verjagt.

Man versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure, löst in wenig Wasser, fügt Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, kocht, filtriert und entfernt so fast alles Magnesium. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak und Ammoncarbonat, kocht und filtriert vom Bariumcarbonat ab. Das nun erhaltene Filtrat verdampft man wieder zur Trockne, verjagt die Ammonsalze, löst den Rückstand in wenig Wasser auf und fügt noch einige Tropfen Ammoniak und Ammoncarbonat hinzu, wodurch wieder eine geringe Fällung von Bariumcarbonat entsteht, die abfiltriert wird. Diese Behandlung wird wiederholt, bis durch Ammoniak und Ammoncarbonat keine Fällung mehr entsteht. Nun wird endlich zur Trockne verdampft, schwach geglüht, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure verdampft, schwach geglüht und gewogen und so die Summe der Alkalichloride nebst Spuren von Magnesiumchlorid ermittelt.

Die Chloride werden in wenig Wasser gelöst und das Kalium als Chloroplatinat abgeschieden. Man verwendet als Reagens eine 10proz. Platinichlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6) und setzt davon zu der in einer Porzellan- oder

Platinschale befindlichen Lösung der Chloride *einige Zehntel Kubikzentimeter mehr* zu als berechnet. Die erforderliche Menge wird berechnet nach der Gleichung:

$$x = \frac{\text{Pt} \cdot 10}{2\,\text{NaCl}} \cdot p = \text{cm}^3 \text{ 10\%ige } H_2PtCl_6\text{-Lösung.}$$

Hierbei ist p die Summe der Chloride. Man verdampft bei möglichst niedriger Temperatur (das Wasser soll nicht sieden) im Wasserbade fast zur Trockne, versetzt nach dem Erkalten mit wenigen Kubikzentimetern absolutem Alkohol, am besten Methylalkohol, zerdrückt die Salzmasse mit einem Glasstab oder Platinspatel zu einem feinen Pulver, dekantiert in einen GOOCH-Tiegel oder ein Asbestfilterrohr und wiederholt das Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol, das Zerdrücken und Dekantieren, bis der Alkohol vollkommen farblos durch das Filter läuft, das zurückbleibende Salz eine rein goldgelbe Farbe angenommen hat und keine orange gefärbten Punkte ($Na_2PtCl_6 + 6H_2O$) mehr enthält. Nun erst spült man den Niederschlag möglichst vollkommen auf das Filter und trocknet bei 80—90° im Trockenschranke. Weil der Niederschlag nicht genau die Zusammensetzung K_2PtCl_6 besitzt, muß mit dem *empirischen* Faktor 0,3056 auf KCl umgerechnet werden.

Die gewogene Summe der Chloride, vermindert um das Gewicht des Chlorkaliums, ergibt die Summe des Chlornatriums + der kleinen Menge verunreinigenden Magnesiumchlorids.

Zur Bestimmung des letzteren verdampft man das Filtrat vom Kaliumchloroplatinat wiederum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne und führt mit wenig Wasser in ein kleines Kölbchen über. Auf dieses setzt man einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, der mit zwei rechtwinklig gebogenen Röhren versehen ist, wovon die eine dicht unterhalb des Stopfens endet, die andere bis etwa in die Mitte des Kölbchens *oberhalb* der Flüssigkeit reicht, kocht zur Vertreibung der Luft kräftig 2 Minuten, verbindet dann die kurze Röhre mit einem Wasserstoffapparat und leitet einen raschen Strom von Wasserstoff durch, indem man gleichzeitig die Flamme entfernt, das lange Rohr mit einem Gummischlauch und Glasstabe verschließt und den Hahn des KIPPschen Wasserstoffapparates offen läßt. Nach dem Erkalten stellt man den Kolben in ein lauwarmes Wasserbad, bis die Flüssigkeit vollständig farblos ist, ein Zeichen der vollständigen Reduktion. Um Explosion zu vermeiden, muß man nun zunächst 1—2 Minuten lang einen raschen Kohlendioxydstrom durchleiten. Dann filtriert man vom Platin ab und bestimmt im Filtrat das Magnesium in der weiter oben beschriebenen Weise. Das Ergebnis wird, als $MgCl_2$ berechnet, von der Summe $NaCl + MgCl_2$ abgezogen.

Vorstehende Vorschrift kann man durch Anwendung des SCHAFFGOTTschen Verfahrens zur quantitativen Trennung des Magnesiums von Kali und Natron (Lithium darf nicht zugegen sein) vereinfachen. Man bereitet das Fällungsreagens durch Sättigen eines Gemisches von 180 cm³ konzentriertem Ammoniak, 800 cm³ Wasser und 900 cm³ absolutem Alkohol mit festem Ammoncarbonat.

Statt die Lösung, welche nach dem Verjagen der Ammonsalze neben Alkalien noch Magnesium enthält, mit Barytwasser zu versetzen, bringt man die neutrale Chloridlösung auf ein Volumen von 50 cm³, versetzt mit 50 cm³ absolutem Alkohol und fällt mit 50 cm³ obiger Ammoncarbonatlösung. Man rührt mehrere Minuten um, läßt $^1/_2$ Stunde stehen, filtriert durch einen NEUBAUER-Tiegel, wäscht mit der SCHAFFGOTTschen Lösung, trocknet, glüht und wägt die zurückbleibende Magnesia (MgO). Sind große Mengen Alkali vorhanden, so löst man den Niederschlag, $MgCO_3(NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$, in Salzsäure und wiederholt die Trennung.

Aus dem *Filtrate* erhält man die Summe der Alkalichloride (KCl + NaCl), indem man zur Trockne verdampft, die Ammonsalze verjagt, in Wasser löst, filtriert und nach Zusatz von einem Tropfen Salzsäure zur Trockne verdampft und schwach glüht. Das Kali kann hiernach als Kaliumchloroplatinat, wie oben beschrieben, abgeschieden und gewogen werden, oder das Kalium kann in diesem Falle auch nach der Perchloratmethode von SCHLÖSING und WENSE (16) wie folgt bestimmt werden:

Die beiden Chloride werden in 20 cm^3 heißem Wasser gelöst, mit einem Überschuß an Perchlorsäure bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und nach Zusatz von Wasser und etwas Perchlorsäure das Eindampfen wiederholt, bis schwere Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Der noch feuchte Rückstand wird mit etwa 20 cm^3 97proz. Alkohol, dem man 0,2 Gewichtsprozente Perchlorsäure zufügt, verrührt. Nach dem Absitzen dekantiert man in einen GOOCH-Tiegel, behandelt den Rückstand nochmals mit Waschalkohol, vertreibt den Alkohol, nachdem man die Hauptmenge in den GOOCH-Tiegel abgegossen hat, durch gelindes Erwärmen, löst in 10 cm^3 heißen Wassers, dem man ein wenig Perchlorsäure zusetzt, und verdampft unter Umrühren, bis Dämpfe von Perchlorsäure auftreten. Hierauf fügt man 1 cm^3 Waschalkohol hinzu, bringt das Kaliumperchlorat unter Verwendung einer Gummifahne mit möglichst wenig Waschalkohol in den Tiegel, wäscht mit einigen Kubikzentimetern reinen 97proz. Alkohols aus, trocknet bei 130° C und wägt.

A. STETTBACHER (18) gibt folgendes vereinfachte Verfahren der *Kalium*- und *Natrium*bestimmung an:

Aus der salzsauren, schwefelsauren oder salpetersauren Lösung werden die Alkalien samt der mitgehenden Magnesia durch Fällen mit Ammoniak und Ammoncarbonat von Kalk, Phosphorsäure usw. getrennt, das Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und hierauf — überdeckt mit einem Uhrglas — in einem Trockenschrank langsam entwässert, wobei man die Temperatur nach 2—3 Stunden bis gegen 140° oder darüber steigert. Jetzt beginnt man, die Schale zur Vorsicht immer noch bedeckt haltend, die Ammonsalze über dem Pilzbrenner abzurauchen, was aber nicht quantitativ bis zur Gewichtskonstanz zu geschehen braucht, versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, raucht die zuvor auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung ab und glüht über dem TECLU-Brenner. Darauf wird der Schaleninhalt mit warmem Wasser aufgenommen und so lange mit gesättigter (alkalifreier) Bariumhydroxydlösung versetzt, bis sich ein kleiner Überschuß beim Behauchen der Oberfläche in Form einer matten Carbonathaut verrät. Unter zeitweiligem Durchrühren dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein, gibt Wasser hinzu, spült nach 5—6 Stunden den Inhalt mit heißem Wasser in ein 100-cm^3-Kölbchen über, filtriert durch ein gehärtetes Filter und dampft einen aliquoten Teil des Filtrates *nach* Zusatz von Schwefelsäure in gewogener Platinschale auf dem Wasserbade ein. Schließlich wird über dem Pilzbrenner abgeraucht und vor dem Gebläse bis zum ruhigen, blasenlosen Schmelzen des Inhalts erhitzt und gewogen. Da größere Platingeräte beim Erhitzen vor dem Gebläse leicht ein bis mehrere Milligramme an Gewicht verlieren, ist ein Nachwägen zur Kontrolle geboten. Nach Ermittlung des Kalis durch Fällen mit Platinchlorwasserstoffsäure ergibt dann die Differenz den Natrongehalt.

h) Bestimmung der Kohlensäure.

Für die Bestimmung der Kohlensäure gibt es Verfahren gravimetrischer, gasvolumetrischer und maßanalytischer Art. Zuverlässig und allgemein anwendbar ist die direkte Wägung des durch Salzsäure in Freiheit gesetzten und

in Natronkalkröhren aufgefangenen Kohlendioxyds nach dem Verfahren von FRESENIUS und CLASSEN. Die erforderliche Apparatur ist in der folgenden Figur abgebildet.

Sie besteht aus dem mit kurzem Kühler und Trichterrohr versehenen Zersetzungskolben von 350—400 cm³ Inhalt, den Trockenröhren *a*, *b* und *c*, den gewogenen Natronkalkröhren *d* und *e* und der Schutzröhre *f*, deren linker Schenkel mit Chlorcalcium, der rechte mit Natronkalk gefüllt ist. Das erste Trockenrohr *a* enthält mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Glasperlen, die Röhren *b* und *c* körniges Chlorcalcium, das vorher mit Kohlensäure behandelt ist, um etwaiges Calciumoxyd zu binden.

Man bringt die abgewogene Substanz (Pflanzenasche) in den trockenen Zersetzungskolben, übergießt mit wenig Wasser und saugt einen langsamen, kohlendioxydfreien Luftstrom durch den Kolben und die drei Trockenröhren. Dann schaltet man die inzwischen gewogenen Natronkalkröhren zwischen *c* und *f* ein und läßt langsam Salzsäure (1 : 3) aus dem Trichterrohr *T* zur Substanz fließen, worauf sofort die Kohlendioxydentwicklung beginnt. Man reguliert

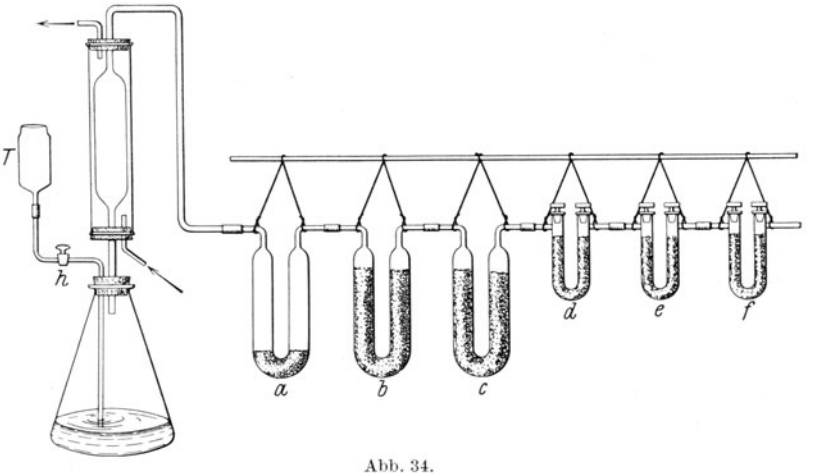


Abb. 34.

die Entbindung so, daß höchstens 3—4 Blasen je Sekunde durch das Rohr *a* streichen. Durch die kleine Kühlröhre läßt man kaltes Wasser fließen und erhitzt langsam zum Sieden. Fast alle Kohlensäure wird vom ersten Natronkalkrohre *d* absorbiert, vorausgesetzt, daß die Substanz nicht mehr als 0,5—1 g Carbonat enthält. Ist alles Kohlendioxyd ausgetrieben, so kühlt sich das Rohr *d* schnell ab. Ist das geschehen, so löscht man die Flamme, leitet noch 20 Minuten in etwas rascherem Tempo kohlendioxydfreie Luft durch, nimmt die Natronkalkröhren ab und wägt sie, nachdem sie 20 Minuten an der Waage gestanden haben. Enthält die Substanz außer Carbonaten noch durch Säuren zersetzbare Sulfide, so schaltet man zwischen *a* und *b* eine Kupfervitriolbimsteinröhre ein oder setzt im Zersetzungskolben vor der Zugabe der Salzsäure etwas Mercurichloridlösung zur Substanz.

i) Bestimmung der Phosphorsäure.

Man scheidet die Phosphorsäure nach dem Verfahren von WOY (21) aus der salpetersauren Lösung als Ammoniumphosphormolybdat ab und wägt als solches oder als Phosphormolybdänsäureanhydrid oder als Magnesiumpyrophosphat.

Es sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Eine 3proz. *Ammonmolybdatlösung*, erhalten durch Lösung von 120 g Ammonmolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_4 + 4H_2O$) zu 4 l (1 cm³ fällt 0,001 g P_2O_5).

2. Eine *Ammonnitratlösung*, erhalten durch Lösen von 340 g Ammonnitrat zu 1 l.
3. *Salpetersäure* vom spezifischen Gewicht 1,153 (25 % HNO_3 enthaltend).
4. Als *Waschflüssigkeit* 200 g Ammonnitrat und 160 cm³ Salpetersäure zu 4 l gelöst.

Die zu untersuchende Lösung darf weder Kieselsäure noch wesentliche Mengen von Chloriden enthalten. Deshalb wird zunächst die Kieselsäure wie oben angegeben abgeschieden und dann das Filtrat zur Trockne und danach zweimal mit Salpetersäure abgedampft. Man verwendet stets 50 cm³ der schwach salpetersauren Lösung mit nicht mehr als 0,1 g P_2O_5. Dazu gibt man in einem 400 cm³ fassenden Becherglase 30 cm³ der Lösung 2 und 10—20 cm³ der Lösung 3 und erhitzt bis zum Blasenwerfen. Gleichzeitig erhitzt man die Lösung 1 (für 0,1 g P_2O_5 120 cm³, auf je 0,005 g P_2O_5 5—6 cm³) zum Sieden und gießt sie mitten in die heiße Phosphatlösung. Man schwenkt 1 Minute um, läßt $^1/_4$ Stunde stehen, gießt durch ein Filter vom gelben Niederschlage ab, dekantiert einmal mit 50 cm³ der heißen Waschflüssigkeit 4, löst den Niederschlag in 10 cm³ 8proz. Ammoniak, fügt 20 cm³ der Lösung 3, 30 cm³ Wasser und 1 cm³ der Lösung 1 hinzu, erhitzt bis zum Blasenwerfen und setzt 20 cm³ heiße Salpetersäure (3) tropfenweise unter Umschwenken hinzu. Der nunmehr reine Niederschlag wird filtriert, und zwar

a) nach dem Verfahren von EGGERTZ (2) und FINKENER(5) in einen gewogenen GOOCH-Tiegel, bei 160° getrocknet und als Ammoniumphosphormolybdat, $(NH_4)_3PO_4$, $12MoO_3$, gewogen. Zur Umrechnung auf P_2O_5 bedient man sich des empirischen Faktors 0,03753.

b) Nach WOY wird der GOOCH-Tiegel mit Niederschlag in einen Nickeltiegel auf eine 2 mm dicke Scheibe ausgeglühter Asbestpappe gestellt, der Nickeltiegel mit einem Uhrglase bedeckt und nun mit anfangs kleiner Flamme erhitzt, bis der Boden des Nickeltiegels schwach rotglühend wird. Der Niederschlag färbt sich blauschwarz und hat dann die Zusammensetzung $24MoO_3$, P_2O_5. Für die Umrechnung auf P_2O_5 dient der Faktor 0,03949.

c) Nach SCHMITZ (17) wird der abfiltrierte Niederschlag in $2^1/_2$proz. Ammoniak gelöst. Man versetzt die Lösung so lange mit Salzsäure, bis der entstehende Niederschlag sich nur langsam wieder löst, fügt einen Überschuß saurer Magnesiamixtur hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein läßt man unter Umrühren rasch $2^1/_2$proz. Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zufließen und setzt nach dem Erkalten ein Fünftel des Flüssigkeitsvolumens an konzentriertem Ammoniak zu. Der Niederschlag kann nach 10 Minuten filtriert werden; er wird, wie bei der Bestimmung des Magnesiums angegeben, behandelt.

k) Bestimmung der Schwefelsäure.

Man verwendet die salzsaure Aschenlösung, aus der die Kieselsäure abgeschieden ist und welche in 350 cm³ etwa 1 cm³ konzentrierte Salzsäure ($d = 1{,}17$) enthält. Größere Mengen von Eisen und Aluminium müssen zuvor durch Fällung mit Ammoniak entfernt werden. Man fällt die siedende Lösung durch eine zum Sieden erhitzte normale Bariumchloridlösung, welche in einem Gusse zugesetzt wird. Nach mindestens $^1/_2$stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, naß im Platintiegel verbrannt, mäßig (nicht vor dem Gebläse) geglüht und als $BaSO_4$ gewogen.

Wenn es sich nicht um die Bestimmung des Sulfatgehaltes der Asche, sondern um die Bestimmung des *Gesamtschwefelgehaltes* einer pflanzlichen Substanz handelt, so verfährt man nach J. KÖNIG (9) wie folgt:

5 g der lufttrockenen, fein gepulverter Substanz werden in einer Platinschale mit 25 cm³ Sodalösung (5 % Na_2CO_3) durchtränkt, getrocknet und über

einer Spiritusflamme oder im elektrischen Ofen verkohlt. Gas ist wegen seines Schwefelgehaltes als Heizmaterial nicht zu verwenden. Man laugt dann mit heißem Wasser aus und filtriert in ein Becherglas. Der Rückstand wird nach Eindampfen mit einigen Kubikzentimetern Sodalösung vollends verascht. Die Asche wird mit etwas Wasser und einigen Tropfen Kaliumpermanganat bis zur Rötung versetzt, mit Salzsäure gelöst und die Lösung zu dem Filtrate im Becherglase gegeben, welches ebenfalls, um das Entweichen von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, vorher mit etwas Kaliumpermanganat versetzt worden ist. Aus der salzsauren Lösung wird durch Eindampfen die Kieselsäure abgeschieden und im kieselsäurefreien Filtrate der Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt.

l) Bestimmung des Chlors.

Als zuverlässig ist die Titration des Chlors nach VOLHARD in der folgenden Ausführung zu empfehlen. Man zieht die Asche mit etwa 100 cm³ Wasser aus, setzt zu dem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Filtrate in einer Flasche mit Glasstöpsel 5 cm³ Äther und einen Überschuß von n/10 Silbernitratlösung, schüttelt und titriert nach Zusatz von 2—3 cm³ kalt gesättigter Eisenammonalaunlösung mit n/10 Rhodanlösung den Überschuß der Silberlösung bis zur Rotfärbung.

Beim Veraschen organischer Stoffe können Chlorverluste entstehen, so daß die Asche nicht mehr alles Chlor der Substanz enthält. Zur Vermeidung von Chlorverlusten verfährt man wie folgt:

1. Nach J. KÖNIG (10) verbrennt man unter Zusatz von Soda wie bei der Bestimmung des Gesamtschwefels, jedoch nur so weit, daß sich die Kohle zerreiben läßt. Übermäßiges Erhitzen ist zu vermeiden. Im wässerigen Auszuge ermittelt man den Chlorgehalt nach VOLHARD wie angegeben.

2. Nach F. MACH und W. LEPPER (12) schüttelt man 5—10 g Substanz in einer 500-cm³-STOHMANN-Flasche mit etwa 400 cm³ Wasser $^1/_4$ Stunde aus und versetzt der Reihe nach unter jedesmaligem Umschütteln mit 5 cm³ 10proz. Gerbsäurelösung, 10 cm³ 10proz., unter Zusatz von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierter Eisensulfatlösung, gesättigter Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion (Farbumschlag!), etwa 1 cm³ 3proz. Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure in geringem Überschuß. Nach dem Auffüllen und Filtrieren bestimmt man in 50 oder 100 cm³ des Filtrates das Chlor nach VOLHARD unter Zugabe von etwa 10 cm³ Äther.

3. Nach F. MACH und W. LEPPER (13) kann man in einfacherer Weise 5 g Substanz mit etwa 400 cm³ Wasser in einer 500-cm³-Flasche ausschütteln, mit 40 cm³ Fällungsflüssigkeit (50 g Phosphorwolframsäure + 500 cm³ Salpetersäure [1,4], mit Wasser zu 1 l gelöst) versetzen, auffüllen, umschütteln und in 100 cm³ des Filtrates das Chlor nach VOLHARD unter Ätherzusatz bestimmen.

Nachweis und Bestimmung von Jodiden nach L. W. WINKLER (20).

Für diese Bestimmung kann eine unter Zusatz von Natriumcarbonat (vgl. unter Bestimmung des Gesamtschwefels) gewonnene Asche dienen. Man gibt davon 10 g in einen gewöhnlichen, mit einem feuchten Wattebausch verschlossenen Glastrichter von etwa 30 cm³ Fassungsraum und zieht die löslichen Bestandteile mit 100 cm³ Wasser, welches in kleinen Anteilen zugegeben wird, aus. Die klare Lösung wird in einer Kochflasche von 200 cm³ mit Salzsäure schwach angesäuert, mit 1 cm³ frischem Chlor- oder Bromwasser versetzt und nach Zusatz von etwas Bimssteinpulver 10 Minuten in heftigem Sieden gehalten, wobei sie auf etwa zwei Drittel einkocht. Um Manganspuren zu binden, setzt man dann noch heiß 1 Tropfen 50proz. Oxalsäurelösung zu, läßt erkalten, gibt 5 cm³ 25proz. Phosphorsäure und endlich 0,1 g reinstes (jodatfreies) Kaliumjodid zu

und titriert nach 15 Minuten das freie Jod mit frischbereiteter $^1/_{500}$ n-Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 cm³ 0,05534 mg Kaliumjodid entspricht.

Mit der Bestimmung kleinster Jodmengen auch in pflanzlichen Stoffen hat sich besonders eingehend Th. v. Fellenberg (4) befaßt.

m) Bestimmung der Alkalität der Asche.

Unter Alkalität der Asche versteht man die Gesamtmenge der alkalisch reagierenden Aschenbestandteile, ausgedrückt in Kubikzentimeter Normalalkalilauge für 100 g Substanz.

Für die Bestimmung der Aschenalkalität ist die Asche am besten über einer Spiritusflamme oder in einem elektrisch geheizten Ofen, weniger gut über einer Gasflamme in einer Platinschale herzustellen, welche in einen kreisförmigen Ausschnitt eines Asbesttellers eingepaßt ist. Man gibt zu der Asche einen Überschuß von n/10 Schwefelsäure (auf 10 g Substanz 20—30 cm³), 1 Tropfen 30 proz. Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade und titriert unter Verwendung von Methylorange mit n/10 Natronlauge zurück. Zur Titration wird zweckmäßig in ein Becherglas gegossen, die Platinschale mit der titrierten Lösung ausgespült und darauf genau austitriert. Bei Anwendung von 10 g Substanz ergibt die Differenz der Kubikzentimeter n/10-Säure und -Lauge die Alkalität.

Als „wahre Alkalität" bezeichnet K. Farnsteiner (3) den nach normaler Bindung der Basen durch die Mineralsäuren übrigbleibenden Rest der Basen. Sie wird nach J. Tillmans und A. Bohrmann (19) wie folgt bestimmt:

10 g Substanz werden in einer Platinschale, wie oben angegeben, verascht. Die Asche wird fein zerrieben und mit einem Überschuß von n/10 Salzsäure (mindestens 50 cm³) in ein Becherglas befördert. Man läßt längstens $^1/_4$ Stunde in der Kälte stehen, schüttelt unter Zusatz von reinem Chlornatrium bis zur Sättigung, um die Kohlensäure zu vertreiben, und entfernt die über der Flüssigkeit liegende Kohlensäure durch Absaugen oder durch Blasen mit einem kleinen Gummigebläse. Darauf werden 30 cm³ einer 40proz. Chlorcalciumlösung und 0,2 cm³ 1proz. Phenolphthaleinlösung zugesetzt, mit n/10 Natronlauge auf Rotfärbung titriert und der Endpunkt der Titration nach zweistündigem Stehen festgestellt.

n) Histochemisches.

(In vielen Fällen ist es erwünscht, in einem Organstück eine Voruntersuchung der qualitativen oder quantitativen Zusammensetzung des betreffenden Materials

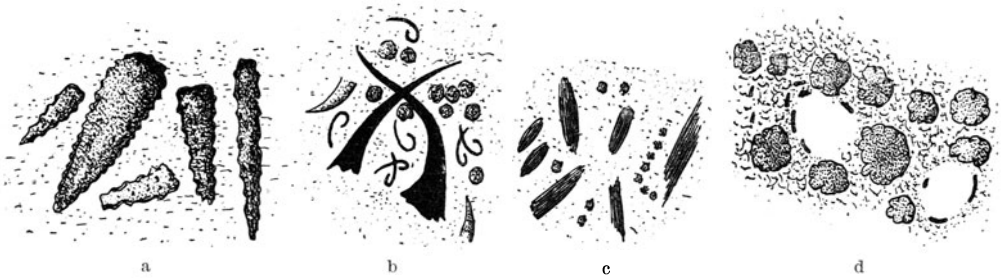


Abb. 35.
a aus dem Blatt von Strobilanthes isophylla (Cystolythen). Vergr. 60.
b aus dem Blatt von Cannabis sativa (Kalkablagerungen mit Cystolythenhaaren, Oxalatdrusen). Vergr. 60.
c aus dem Blatt von Ampelopsis quinquefolia (Raphidenbündel und Oxalatdrusen). Vergr. 60.
d aus dem Stamm von Opuntia (Kalkoxalatdrüsen). Vergr. 185.

vorzunehmen, oder, ehe man an kostspielige und zeitraubende Untersuchungen in großem Stil herangeht, an verschiedenen Proben derselben Pflanzenart,

Pflanzen verschiedener Klimaten oder Standorte oder am Gehalt eventuell ungleicher Organe Vorproben auszuführen. Hierzu genügt ein Blatt- oder Rindenstückchen usw.

Man verascht es vorsichtig über dem Mikrobrenner bis zur Weißglut, nimmt mit einem Tropfen Säure auf und prüft im Tropfen nach den bei den einzelnen Ionen angegebenen Methoden. Diese einfache Veraschung gibt aber auch die Möglichkeit, die Verteilung speziell von Ca und Si im Gewebe, ja in der Zelle, „im Aschenbild" zu beobachten.

Spezielle Methoden.

Aschenbild (15a). Die meisten Pflanzen enthalten in den Zellen Krystalle von Calciumoxalat in charakteristischer Form und Anordnung, daneben aber auch

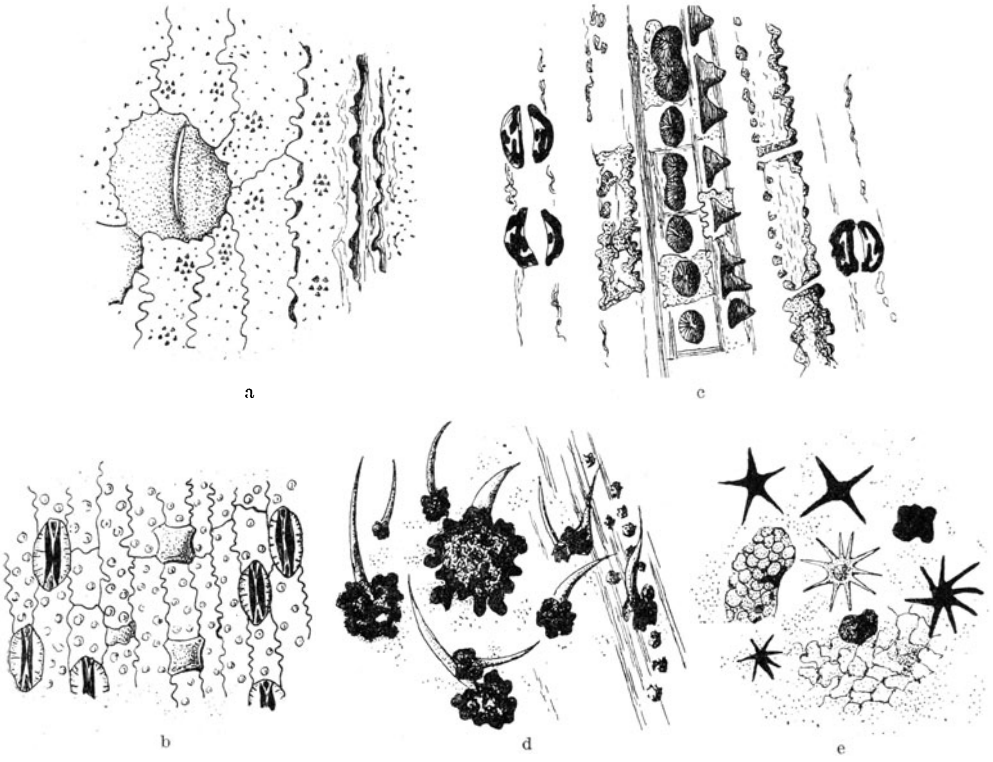


Abb. 36 a—e.
a aus dem Stengel des Equisetum pratense (Verkieselung, bes. bei Spaltöffnungen). Vergr. 285.
b aus dem Blatt von Bambusa (Epidermis vollständig verkieselt, mit Kieselkurzzellen). Vergr, 400.
c aus dem Blatt von Carex silvatica (Verkieselte Spaltöffnungen und Reihen von Kegelzellen). Vergr. 285.
d aus dem Blatt von Boehmeria utilis, nach HCl-Behandlung (Kieselhaare und Cystolythen). Vergr. 80.
e aus dem Blatt von Deutzia scabra nach HCl-Behandlung (verkieselte Haare und Membranstücke). Vergr. 40.

gelegentlich andere feste Calciumverbindungen, Kieselkörper usw. Überdies sind aber häufig alle Membranen oder doch die bestimmter Zellen und Gewebe (Haare usw.) mit Kalkcarbonat oder Kieselsäure inkrustiert.

Verascht man solche Gewebe im Porzellantiegel, so bleiben die Krystalle erhalten, aber auch alle inkrustierten Membranen; man erhält von stark inkrustierten Geweben gut erhaltene Aschenbilder, die in Anilin oder Phenol, vorsichtig übertragen, klare und gute Übersichtsbilder über Krystallverteilung, Inkrustierung, Membranstruktur usw. geben (s. Abb. 35 und 36).

Bei Pflanzen, die Kalk und Kieselsäure enthalten, kann man das Aschenskelett erst mit 5—10proz. Salzsäure behandeln, wobei alles Kalkcarbonat usw. herausgelöst wird und nur Verkieselungen zurückbleiben. Parallele Vergleichsbilder zeigen dann den Anteil von Calcium bzw. Silicium am Aschenbild.

Bei Pflanzen mit charakteristischen Kalk- (Cystolithen) oder Kieselkonkrementen (Gramineen, Cyperaceen, Orchideen, Palmen) kann man aus dem Aschenbild eines Gewebes seine Zugehörigkeit zu einer bestimmten Familie, Gattung, ja selbst Art erkennen. Mit Vergleichspräparaten läßt sich vieles diagnostisch verwerten.

Literatur.

(*1*) DEUSSEN, E.: Ztschr. f. angew. Ch. **1905**, 815.
(*2*) EGGERTZ: Jahresber. J. Liebig u. H. Kopp **1860**, 620.
(*3*) FARNSTEINER, K.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**, 305 (1907). — (*4*) FELLENBERG, TH. v.: Biochem. Ztschr. **139**, 371ff. (1923). — (*5*) FINKENER: B. B. **11**, 1640 (1878); Ztschr. f. anal. Ch. **21**, 566 (1882). — (*6*) FRESENIUS: Ztschr. f. anal. Ch. **1**, 26.
(*7*) JONES: Ztschr. f. anal. Ch. **31**, 76 (1892).
(*8*) KNECHT, K. u. E. HIBBERT: B. B. **36**, 1551 (1903). — (*9*) KÖNIG, J.: Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe I, 843. 1923. — (*10*) Ebenda S. 318.
(*11*) LEHMANN, P. u. A. REUSS: Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **54**, 374 (1927).
(*12*) MACH, F. u. W. LEPPER: Landw. Versuchsstat. **105**, 205 (1927). — (*13*) Ebenda **105**, 333 (1927). — (*14*) MARGUERITTE: Ann. Chim. Phys., 3. Ser. **18**, 244 (1846). — (*15*) MOHR, K.: Ann. d. Ch. u. Pharm. **105**, 53. — (*15a*) MOLISCH, H.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I, **129** (1920).
(*16*) SCHLÖSING u. WENSE: Ztschr. f. angew. Ch. **1891**, 691; **1892**, 233. — (*17*) SCHMITZ, B.: Ztschr. f. anal. Ch. **45**, 512 (1906). — (*18*) STETTBACHER, A.: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 352 (1928).
(*19*) TILLMANS, J. u. A. BOHRMANN: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **41**, 1 (1921).
(*20*) WINKLER, L. W.: Pharm. Zentralhalle **64**, 511 (1923); Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **48**, 255 (1924). — (*21*) WOY: Chem.-Ztg. **21**, 442, 469 (1897).
(*22*) ZIMMERMANN, CL.: Ann. d. Ch. u. Pharm. **199**, 3 (1879); **204**, 226 (1880).

4. Gas- und Mikrogasanalyse.

Von **HANS KLEINMANN** und **KURT G. STERN**, Berlin.

Mit 53 Abbildungen.

Zusammenfassende Darstellungen.

Technische Einzelheiten und allgemeine Arbeitsvorschriften finden sich in den Werken von:

BUNSEN: Gasometrische Methoden, 2. Aufl. Braunschweig 1877.
GEPPERT: Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung. Berlin 1885.
HEMPEL: Gasanalytische Methoden, 4. Aufl. Braunschweig 1913.
WINKLER u. BRUNCK: Technische Gasanalyse, 5. Aufl. Leipzig 1927.
TRAVERS: Experimentelle Untersuchungen von Gasen. Braunschweig 1905.

Ferner bei:

KNIPPING u. RONA: Stoffwechselmethodik **3**. RONA: Praktikum der physiologischen Chemie **3**. 1926. — KRAUSS: Lehrbuch der Stoffwechselmethodik. I. Teil: Methodik des Energie- und Stoffwechsels. Leipzig 1928. — KROGH: Die Mikrogasanalyse. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1.

MÜLLER: Biologische Gasanalyse. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1, Lief. 10. 1920.

TREADWELL: Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 7. Aufl. 634ff. 1917.

Näheres über den Gaswechsel der Pflanzen und seine Untersuchung bei den verschiedenen Problemstellungen findet man bei:

ARNBECK: Der Stoffwechsel der Pflanzen. PÉTERFI: Methodik der wissenschaftlichen Biologie, **II**, 1028. 1928.

BOYSEN-JENSEN, PETER: Messung des Gaswechsels während der aeroben und anaeroben Pflanzenatmung. OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 671ff. 1929.

Bei Pflanzen, die Kalk und Kieselsäure enthalten, kann man das Aschenskelett erst mit 5—10proz. Salzsäure behandeln, wobei alles Kalkcarbonat usw. herausgelöst wird und nur Verkieselungen zurückbleiben. Parallele Vergleichsbilder zeigen dann den Anteil von Calcium bzw. Silicium am Aschenbild.

Bei Pflanzen mit charakteristischen Kalk- (Cystolithen) oder Kieselkonkrementen (Gramineen, Cyperaceen, Orchideen, Palmen) kann man aus dem Aschenbild eines Gewebes seine Zugehörigkeit zu einer bestimmten Familie, Gattung, ja selbst Art erkennen. Mit Vergleichspräparaten läßt sich vieles diagnostisch verwerten.

Literatur.

(*1*) DEUSSEN, E.: Ztschr. f. angew. Ch. **1905**, 815.
(*2*) EGGERTZ: Jahresber. J. Liebig u. H. Kopp **1860**, 620.
(*3*) FARNSTEINER, K.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**, 305 (1907). — (*4*) FELLENBERG, TH. v.: Biochem. Ztschr. **139**, 371ff. (1923). — (*5*) FINKENER: B. B. **11**, 1640 (1878); Ztschr. f. anal. Ch. **21**, 566 (1882). — (*6*) FRESENIUS: Ztschr. f. anal. Ch. **1**, 26.
(*7*) JONES: Ztschr. f. anal. Ch. **31**, 76 (1892).
(*8*) KNECHT, K. u. E. HIBBERT: B. B. **36**, 1551 (1903). — (*9*) KÖNIG, J.: Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe I, 843. 1923. — (*10*) Ebenda S. 318.
(*11*) LEHMANN, P. u. A. REUSS: Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **54**, 374 (1927).
(*12*) MACH, F. u. W. LEPPER: Landw. Versuchsstat. **105**, 205 (1927). — (*13*) Ebenda **105**, 333 (1927). — (*14*) MARGUERITTE: Ann. Chim. Phys., 3. Ser. **18**, 244 (1846). — (*15*) MOHR, K.: Ann. d. Ch. u. Pharm. **105**, 53. — (*15a*) MOLISCH, H.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I, **129** (1920).
(*16*) SCHLÖSING u. WENSE: Ztschr. f. angew. Ch. **1891**, 691; **1892**, 233. — (*17*) SCHMITZ, B.: Ztschr. f. anal. Ch. **45**, 512 (1906). — (*18*) STETTBACHER, A.: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 352 (1928).
(*19*) TILLMANS, J. u. A. BOHRMANN: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **41**, 1 (1921).
(*20*) WINKLER, L. W.: Pharm. Zentralhalle **64**, 511 (1923); Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **48**, 255 (1924). — (*21*) WOY: Chem.-Ztg. **21**, 442, 469 (1897).
(*22*) ZIMMERMANN, CL.: Ann. d. Ch. u. Pharm. **199**, 3 (1879); **204**, 226 (1880).

4. Gas- und Mikrogasanalyse.

Von **HANS KLEINMANN** und **KURT G. STERN**, Berlin.

Mit 53 Abbildungen.

Zusammenfassende Darstellungen.

Technische Einzelheiten und allgemeine Arbeitsvorschriften finden sich in den Werken von:

BUNSEN: Gasometrische Methoden, 2. Aufl. Braunschweig 1877.
GEPPERT: Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung. Berlin 1885.
HEMPEL: Gasanalytische Methoden, 4. Aufl. Braunschweig 1913.
WINKLER u. BRUNCK: Technische Gasanalyse, 5. Aufl. Leipzig 1927.
TRAVERS: Experimentelle Untersuchungen von Gasen. Braunschweig 1905.

Ferner bei:

KNIPPING u. RONA: Stoffwechselmethodik **3**. RONA: Praktikum der physiologischen Chemie **3**. 1926. — KRAUSS: Lehrbuch der Stoffwechselmethodik. I. Teil: Methodik des Energie- und Stoffwechsels. Leipzig 1928. — KROGH: Die Mikrogasanalyse. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1.

MÜLLER: Biologische Gasanalyse. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1, Lief. 10. 1920.

TREADWELL: Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 7. Aufl. 634ff. 1917.

Näheres über den Gaswechsel der Pflanzen und seine Untersuchung bei den verschiedenen Problemstellungen findet man bei:

ARNBECK: Der Stoffwechsel der Pflanzen. PÉTERFI: Methodik der wissenschaftlichen Biologie, **II**, 1028. 1928.

BOYSEN-JENSEN, PETER: Messung des Gaswechsels während der aeroben und anaeroben Pflanzenatmung. OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 671ff. 1929.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

GAFFRON: Methoden zur Untersuchung der Kohlensäureassimilation. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 4, H. 1, 101. 1929.

KOSTYTSCHEW: Die Pflanzenatmung. Berlin 1924. — KREBS: Stoffwechsel der Zellen und Gewebe in: Methodik der wissenschaftlichen Biologie, herausgegeben von T. PÉTERFI, **2**, 1048 ff. — Methoden der manometrischen Messung von Atmung und Gärung in: OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 635 ff. 1929.

SCHRÖDER: Methoden zur Bestimmung der Assimilation der Kohlensäure aus der Luft und aus dem Wasser. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 3, H. 4, 653. 1926. — SIEBECK: Bestimmung des Gaswechsels. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, 251 ff.

WILLSTÄTTER u. STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.

Allgemeiner Teil.

A. Allgemeine Vorschriften über das Arbeiten mit Gasen.

a) Analysenzimmer.

Gasanalysen erfordern einen hellen Raum. Wichtig ist ein fugenloser Fußboden, um etwa verspritztes Quecksilber aufsammeln zu können. Ist kein durchgehender Linoleum- oder Zementbelag vorhanden, so kann man sich durch sorgfältiges Verkitten der Bodenritzen und Auslegen mit großen Papptafeln helfen.

Um schädliche Wirkungen des Quecksilbers auszuschließen, soll für eine ausreichende Ventilation des Zimmers gesorgt werden.

Als Ausguß dient ein Trog aus Sandstein, dessen Poren mittels Akkumulatorenfarbe überstrichen sind, oder ein Porzellanbecken. Um versehentlich weggeschüttetes Quecksilber wieder zu erhalten, wird in dem Ausflußrohr des Troges eine S-förmige Glasröhre eingekittet, die unten mit einem Korken verschlossen ist, und in der sich das Metall sammelt.

Die Tische, auf denen mit Apparaten gearbeitet wird, die mit Quecksilber beschickt werden, sind am besten mit einem fugenlosen Linoleumbelag und einem rundherum laufenden Falz versehen.

Die benutzten Stative sollen aus Eisen bestehen, da dieses sich nicht mit Quecksilber legiert.

Kleine verstreute Quecksilbermengen werden beseitigt, wenn reichlich Schwefelblumen verteilt werden und einige Zeit liegenbleiben.

Eine einseitige Annäherung der Apparate an Wärmequellen, wie Zentralheizungskörper oder hochkerzige Lampen, ist zu vermeiden.

Da merkbare Fehler durch Verwendung von frisch aus der Leitung entnommenem Wasser, dessen Temperatur stets erheblich unter der Raumtemperatur liegt, entstehen können, halte man am besten einen größeren Ballon mit Wasser vorrätig, der, erhöht aufgestellt und mit entsprechendem Ausfluß versehen, Wasser unter genügendem Druck liefert.

Es ist notwendig, daß die Reduktion der Gasvolumina nach Werten ausgeführt wird, die durch Ablesen von Raumthermometern und Barometern erhalten werden, die sich in möglichster Nähe der Apparaturen befinden.

b) Reinigung der Apparate.

Spuren von Fett werden durch Einlegen der Glasteile in Gemische von Kaliumbichromat mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. von Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure (Vorsicht!) oder durch Behandlung mit Kalilauge beseitigt.

Das Trocknen erfolgt nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser entweder im Trockenschrank oder über Nacht auf passenden Trockengestellen an der Luft. Schnelltrocknung mit Alkohol und Äther ist nicht zu empfehlen, da dieselben fast nie ohne jeglichen Rückstand verdunsten.

Glasteile, die längere Zeit mit Quecksilber in Berührung gestanden haben, werden von der meist abgelagerten Quecksilbersulfidschicht nach TRAVERS (94) dadurch befreit, daß sie mit einer Aufschlemmung von Zinkstaub in Wasser ausgeschüttelt werden. Sodann wird verdünnte Salzsäure hinzugegeben, mit Wasser nachgespült und das so reduzierte Quecksilber nunmehr mittels verdünnter Salpetersäure herausgelöst.

Da Tücher beim Abtrocknen stets Fasern hinterlassen, bedient man sich zu diesem Zwecke feinen Seidenpapiers.

Von Glashähnen werden alte Fettreste vorteilhaft durch eine Mischung von einem Teil Alkohol mit zwei Teilen Chloroform und drei Teilen Äther abgelöst. Sodann wird mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Undurchgängige Hahnbohrungen dürfen niemals mit Draht, sondern nur mit Borsten usw. wegsam gemacht werden.

c) Zusammensetzung der Apparate.

Um einer Bruchgefahr bei Temperaturdifferenzen vorzubeugen, dürfen die Glasteile der Apparaturen nicht zu starr an den Stativen befestigt werden. Zwischen Glasteilen und Metallklammern wird zweckmäßig eine Gummipolsterung angebracht.

Um ein Herauspressen von Glasstopfen oder Hähnen durch plötzlich auftretende Drucke in der Apparatur oder durch das Gewicht des Quecksilbers zu verhindern, sollen dieselben durch dünne Drahtspiralen oder Gummibänder gesichert werden.

Zur Dichtung der Hähne sind verschiedene Mischungen vorgeschlagen worden. So von GEPPERT (20): 2 Teile weißes Wachs, 3 Teile Vaseline und 1 Teil Kolophonium. Auch Adeps lanae (wasserfreies, gelbes Lanolin) ist ein gutes Schmiermittel. Als fettfreies Schmiermittel ist eine Lösung von geschmolzenem Zucker in Glycerin vorgeschlagen worden. Die Hähne dürfen nur hauchartig gefettet werden und beim Herausnehmen keine Schlieren zeigen.

Bei mit Quecksilber beschickten Apparaturen muß zu Gummiverbindungen stets dickwandiger sog. „Druckschlauch" verwendet werden. Zur Erhöhung der Gasdichtigkeit (besonders für Wasserstoff) umwickelt man die Schläuche zweckmäßig dicht mit Leukoplast. An den Verbindungsstellen mit Glas oder Metalleitungen wird der Schlauch durch Einschnüren mit gewachstem Faden oder Blumendraht gesichert. Bei der Berührung mit Laugen gibt vulkanisierter Gummi Schwefel ab. Bei alkaligefüllten Apparaten läßt man vor Gebrauch den Schlauch zweckmäßig längere Zeit in der Lauge liegen und spült vor Gebrauch mit Säure und Wasser aus. Zur Fortleitung von Gasen über größere Entfernungen bedient man sich am besten dünner Kupferrohre, die direkt an Glasteile mittels DE KHOTINSKI-Zement[1] unter Erwärmen angekittet werden können.

d) Reinigung des Quecksilbers.

Nach längerem Gebrauche tritt unvermeidlich eine Verunreinigung des Quecksilbers mit Metallen, mit denen es in Berührung gekommen ist, mit Oxyd usw. ein. Nur reines, staubfreies und trockenes Quecksilber erlaubt die Erzielung von glatten Menisken.

Sehr stark verunreinigtes Quecksilber wird meist nach WEINHOLD durch Destillation im Vakuum gereinigt. Doch gehen hierbei auch Spuren anderer Metalle, wie z. B. Zink, mit über.

Eine Modifikation des WEINHOLDschen Apparates hat HEMPEL (26) angegeben.

Vor der Destillation muß das Metall durch Erhitzen in einer Eisenschale auf ca. 120° getrocknet werden (Abzug!).

Leichter wird reines Quecksilber durch Behandlung mit Salpetersäure nach der Vorschrift von HEMPEL erhalten:

Man kann auch einfach das Quecksilber in einem Schütteltrichter zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Leitungswasser und schließlich mit destilliertem Wasser kräftig schütteln und darauf durch ein starkes Fließpapierfilter filtrieren, in dessen Spitze sich ein ganz feines Loch befindet. Bei mehrmaliger Filterung erhält man so gereinigtes Metall. Eine weitere gute mechanische Reinigung wird mittels Filtration durch Leder oder einen Jenaer Filtriertiegel mit dichtem Glasfilter erzielt.

Nach CRAFTS wird reines Quecksilber durch vielstündiges Durchblasen von Luft erhalten, wobei die metallischen Verunreinigungen, die leichter als Quecksilber oxydiert werden, sich abscheiden.

Elektropositivere Metalle, wie Zink, Blei usw., werden leicht durch längeres Schütteln mit einer salpetersauren Lösung von Mercuronitrat (5proz.) beseitigt.

Fett wird durch Schütteln mit 50proz. Kalilauge entfernt.

e) Abschlußflüssigkeiten.

Das früher fast ausschließlich benutzte Quecksilber wird auch heute noch bei exakten Bestimmungen allen anderen Sperrflüssigkeiten vorgezogen. Wegen seiner Gesundheitsschädlichkeit ist es zum Teil durch andere Mittel (Wasser) verdrängt worden. Da jedoch manche Gase (wie Kohlendioxyd) ziemlich erheblich in Wasser löslich sind, muß in diesen Fällen eine mit dem betreffenden Gase unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen gesättigte Lösung zum Abschluß gebraucht werden. Auch muß bei allen Meßoperationen so rasch wie möglich verfahren werden. Schnelle Wechsel des Flüssigkeitsstandes sind zu vermeiden. Capillarröhren können vorteilhaft mit Nelkenöl oder anderen leichtflüssigen Ölen abgeschlossen werden. Beim Vorliegen kohlensäurehaltiger Gasgemische wird das Wasser zweckmäßig mit etwas Schwefelsäure angesäuert.

Um den Wassermeniskus besser ablesen zu können, wird empfohlen, das Wasser mit einer Spur Rosolsäure anzufärben.

[1] Zu beziehen von *Eimer* und *Amend*, New York.

Andere Abschlußflüssigkeiten (wie z. B. die BRODIEsche Flüssigkeit für die BARCROFTschen Manometer) sind bei den betreffenden Methoden aufgeführt.

f) Entnahme und Aufbewahrung von Gasproben.

Soll aus kleinen zur Analyse entnommenen Gasproben auf die Zusammensetzung der gesamten Masse geschlossen werden, so ist gründliche Durchmischung vor der Probeentnahme bzw. bei strömenden Gasen eine längere Durchströmung der Entnahmegefäße erforderlich. Falls es sich um kleine Probemengen handelt und die Analyse kurze Zeit nach der Entnahme stattfinden kann, genügt ein beiderseits durch Glashähne abgeschlossenes zylindrisches Glasgefäß.

Schließt sich dagegen an die Probeentnahme ein längerer Transport oder eine längere Zeitspanne bis zur Vornahme der Bestimmung an, so müssen die Probegefäße nach der Füllung an Ort und Stelle zugeschmolzen werden. Zu empfehlen ist in diesem Falle ein vorheriges Auspumpen der Gefäße im Laboratorium und Zuschmelzen. Wird der Verschluß am gewünschten Orte aufgebrochen, so füllt sich das Gefäß automatisch mit der Gasprobe, und dieselbe kann nach neuerlichem Zuschmelzen beliebig lange aufbewahrt werden.

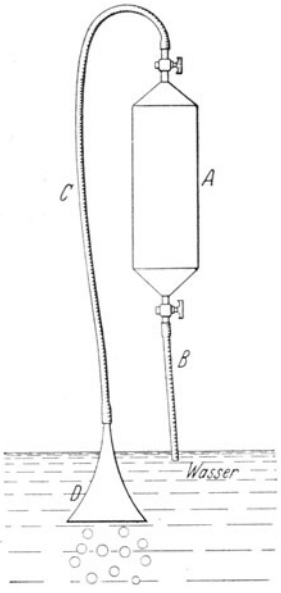


Abb. 37. Apparat zum Auffangen von Gasen nach RAMSAY und TRAVERS.

Gummi- oder Lederblasen eignen sich grundsätzlich nicht für die Aufbewahrung von Gasen, da sie für verschiedene Gase in verschiedenem Maße durchlässig sind und sich so die Zusammensetzung des Inhaltes rasch verändert. Auch Metallgefäße sind für diesen Zweck wenig zu empfehlen. Nach SIMONSOHN (80) eignen sich zum Aufbewahren von Gasproben Cellophanblasen, die mit aufgebügelten Guttaperchastreifen gedichtet werden.

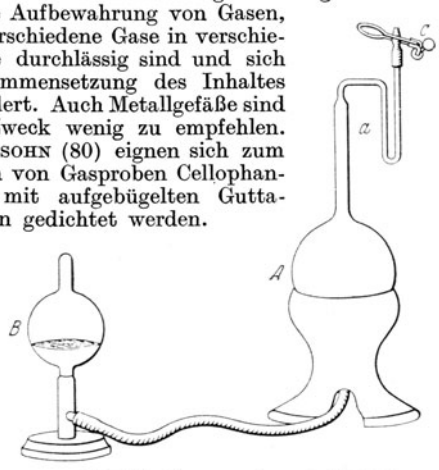


Abb. 38. Gasreservoir nach HEMPEL.

Die benutzten Glasgefäße müssen absolut rein und trocken sein, da sich sonst in ihnen die Gaszusammensetzung bald verschiebt.

Handelt es sich darum, größere Gasmengen aus Quellen usw. aufzufangen, so bedient man sich mit Vorteil der Anordnung von RAMSAY und TRAVERS (s. u. 26).

Die mit zwei Hähnen versehene Blechtrommel *A* wird mit Wasser gefüllt; sodann werden durch den Trichter *D* die aus der Quelle aufsteigenden Gasblasen gesammelt, wobei das aus dem unteren Hahn ausfließende Wasser eine Saugwirkung ausübt.

Sehr große Gasmengen werden in innen verbleiten Gasometern aufbewahrt, die aus ineinanderpassenden Blechhauben hergestellt und zur Abdichtung mit konzentrierter Magnesium- oder Calciumchloridlauge abgeschlossen werden (s. z. B. 6a).

Als Gasreservoir für kleine Gasmengen kann folgende Anordnung von HEMPEL benutzt werden (s. Abb. 38):

Der Abschluß gegen die Außenluft wird mittels Quecksilber erzielt. „Die große Glaskugel A dient als Reservoir. Sie steht oben mit der doppelt gebogenen Capillare a, unten durch den Gummischlauch mit dem Niveaugefäß B in Verbindung. Die Capillare a wird durch ein Gummistück mit Quetschhahn c geschlossen. Zum Gebrauch füllt man den Apparat mit Quecksilber. Durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes kann man leicht beliebig Gas austreiben oder einsaugen.

Sollen Gase länger aufgehoben werden, so füllt man mittels einer kleinen Pipette von c aus die Capillare a mit Quecksilber; es findet dann absoluter Schluß statt."

Zur Aufbewahrung etwas größerer Gasmengen im Laboratorium dienen auch sog. TOURNIQUET-Apparate, die aus einer Anzahl zylindrischer graduierter Glasröhren bestehen, die wahlweise durch ein Hahnsystem mit Gas gefüllt oder entleert werden können (56b).

g) Abmessen von Gasen.

Eine einfache Bürette zum Abmessen von kleinen Gasmengen über Wasser hat HEMPEL angegeben:

Abb. 39. Gasbürette nach PETTERSON.

Sie besteht aus zwei graduierten Glasröhren, die in Stativfüße eingesetzt und mittels eines dünnen Gummischlauches miteinander verbunden sind. Die zur Messung benutzte Röhre läuft oben in eine Spitze aus und kann mittels eines Gummistücks und Quetschhahnes verschlossen werden. Statt dessen kann natürlich auch ein gut schließender Glashahn angebracht werden.

Größere Gasmengen werden in sog. Spirometern abgemessen, die nach dem bekannten Gasometerprinzip konstruiert sind und, wenn sie aus Blech bestehen, am Außenmantel der beweglichen Haube mit einer Teilung versehen werden. Der ausgetauchte Teil entspricht sodann dem vorhandenen Gasvolumen.

Für genaue Messungen kleiner Gasmengen empfiehlt sich die Anwendung des PETTERSONschen Prinzips, bei dem mit Hilfe eines abgeschlossenen Gasvolumens, das sich in einer zweiten Meßröhre befindet, Fehler kompensiert werden, die durch das Auftreten von Druck- oder Temperaturschwankungen während der Messung hervorgerufen werden könnten (s. Abb. 39).

Das Rohr B dient als Thermobarometer; ein in ihm befindliches beliebiges Gasquantum wird durch die gleiche Quecksilbermenge abgesperrt, wie die zu messende Gasprobe. Bei jeder Ablesung werden nun die Menisken des Quecksilbers in den Schenkeln i und k des mit den beiden Meßröhren A und B in Verbindung stehenden Manometers durch entsprechendes Heben oder Senken des Niveaugefäßes G auf den markierten Nullstand gebracht.

Unter gleichzeitiger Ablesung des Barometerstandes und der Temperatur wird die Öffnung g an dem capillaren Ansatzrohr unter Einschluß eines beliebigen Luftvolumens in B zugeschmolzen. Nunmehr kann die Größe jedes beliebigen, in A untergebrachten Gasvolumens in absolutem Maß abgelesen werden. Wird B derart gefüllt, daß das in ihm enthaltene Gasvolumen auf seine ihm bei 760 mm Hg und 0^0 zukommende Größe komprimiert wird, so ergeben die Ablesungen in A direkt die auf 0^0 und 760 mm reduzierten Volumina.

Es folge eine Beschreibung der Handhabung des Apparates nach MÜLLER (56c):

„Nachdem i, k bis zur Marke und G mit Quecksilber gefüllt und B sowie A mit einer Spur Wasser innen befeuchtet sind, hat man zunächst den Inhalt des doppelt rechtwinklig umgebogenen capillaren toten Raumes zwischen a und b zu bestimmen. Zu diesem Zweck füllt man diesen Raum bis zu dem Zweiwegehahn D mit Quecksilber, schließt diesen, bringt bei der zweiten Stellung des Hahnes beliebige Mengen Luft durch b in A, liest bei offenem Hahn unter dem gerade herrschenden Atmosphärendruck die eingefüllte Luftmenge ab,

bringt den Hahn in die frühere Stellung, so daß A mit Manometer k, i in Verbindung steht, und liest unter Einstellung des Quecksilbers auf die Marken zum zweitenmal ab. Die Differenz der Ablesungen ergibt die Größe des toten Raumes in der Capillare zwischen Hahn D und der Marke in k. Jetzt schließt man entweder nach Notieren des Barometerstandes und der Temperatur die Luft in B definitiv ab oder stellt auf 0^0 und 760 mm Druck ein. Zu diesem Zweck füllt man den toten Raum bis an den Hahn D mit Quecksilber, schließt den Hahn und liest bei Kommunikation von A mit der Außenluft, nachdem der Apparat die Temperatur des Raumes, in welchem sich auch das Barometer befindet, angenommen hat, den Stand in A unter gleichzeitiger Notierung von Temperatur und Luftdruck ab. Es betrage der tote Raum 2,0 cm³, das Gasvolumen in A bei $8{,}75^0$ und 753,3 mm 97,0 cm³ (V). Dann wird das Normalvolumen V_o

$$V_o = \frac{753{,}3 - 8{,}4}{760(1 + 0{,}00367 \cdot 8{,}75)} = 92{,}1 \text{ cm}^3 .$$

8,4 bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei $8{,}75^0$.

Dieser Stand, der dem auf 0^0 und 760 mm reduzierten Volumen — 2,0, den Inhalt des toten Raumes = 90,1 cm³ entspricht, wird durch Heben von G in A hergestellt und das Quecksilber bei i und k durch Einblasen von Luft bei g in B wieder auf die Marken eingestellt. Das Gas in B befindet sich nun unter Überdruck, und es ist unmöglich, das capillare Ansatzröhrchen bei g abzuschmelzen (eine Klemme hält nicht dauernd dicht), ohne zuvor die Luft durch Einsenken des Rohres B in eine Kältemischung zu verdichten und so den Überdruck auszugleichen. Man löst hierzu die Verbindung bei a und schmilzt, sobald Atmosphärendruck eingetreten ist, mittels Gebläses bei g ab. Kommunizieren nun A und Manometer k, i, und steht das Quecksilber in diesem bei den Marken, so gibt die Ablesung der Proben in A die auf 0^0 und 760 mm reduzierten Volumina ohne weiteres an. Die genaue Einstellung des Manometers geschieht nicht durch das Heben und Senken von G allein, sondern — in seither auch bei anderen Apparaten mit Vorteil verwendeter Art — durch eine bei o angebrachte, den dickwandigen Gummischlauch komprimierende breite Stellschraube."

Der ebenfalls auf dem PETTERSONschen Prinzip beruhende Apparat von HALDANE wird an anderer Stelle beschrieben werden.

Eine weitere Möglichkeit, sich von den Druck- und Temperaturschwankungen unabhängig zu machen, bietet das „*Thermobarometer*" von ZUNTZ (s. Abb. 40).

Das Niveaurohr N steht außer mit der Bürette B auch durch ein T-Stück mit einer ähnlichen Bürette wie B, die eine beliebige Luftmenge enthält, in Verbindung. Der Stand in B und TB wird abgelesen, indem der Wasserspiegel im Niveaurohr N auf gleiche Höhe mit dem Meniskus in B und TB gebracht wird. Nunmehr wird abgewartet, bis die beiden Gasvolumina sich während der gleichen Zeitspanne in gleichem Sinne und im Verhältnis ihrer Größe ändern. Falls bei einer Analyse außer der prozentualen Zusammensetzung auch die absoluten Mengen ermittelt werden sollen, so muß zwecks Reduktion auf 0^0 und 760 mm der jeweilige Stand des Barometers und Thermometers abgelesen werden. Ist das reduzierte Volumen des im Thermobarometers befindlichen Gases jedoch bekannt, so gibt dessen Stand den Reduktionsfaktor an.

Dieses Prinzip kann sowohl bei Füllung mit Wasser als auch mit Quecksilber angewendet werden. Apparate dafür sind von LOEWY (50) und SAMOJLOFF (72) angegeben worden.

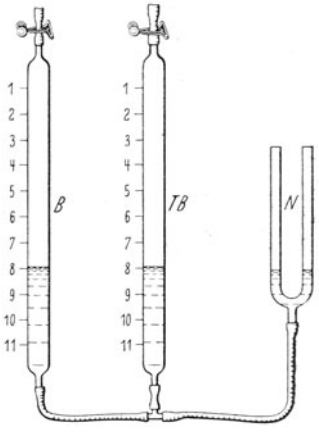


Abb. 40. Thermobarometer nach ZUNTZ.

h) Absorptionsgefäße.

Die Absorptionsgefäße sind zur Aufnahme von Gas absorbierenden Reagenzien bestimmt. Ihre Konstruktion muß einen Kontakt auf möglichst großer Oberfläche mit den Gasen gewährleisten.

Es gibt Gefäße sowohl für feste als auch für flüssige Absorbenzien, für Wasser- und für Quecksilberabsperrung.

Die einfache Absorptionspipette nach HEMPEL setzt sich aus zwei Glaskugeln *a* und *b* zusammen, die mittels eines gebogenen Rohres miteinander verbunden sind. An *a* ist eine heberförmige Capillarröhre angesetzt, die am Ende mit einem dickwandigen Schlauchstück versehen ist. Die Kugel *a* soll mindestens 200 cm³, die Kugel *b* 150 cm³ fassen. Die Apparatur ist auf einem Holzstative befestigt. Die Absorptionsflüssigkeit wird in das weite Rohr von *b* eingefüllt und die in der Pipette befindliche Luft durch *c* abgesaugt, bis die Flüssigkeit in *c* die gekennzeichnete Höhe erreicht hat. *b* ist nahezu leer geblieben und kann infolgedessen die beim Einleiten von Gas durch das Capillarrohr aus *a* verdrängte Flüssigkeit aufnehmen. Während der Benutzung wird der Schlauchansatz mit einem Quetschhahn verschlossen (s. Abb. 41).

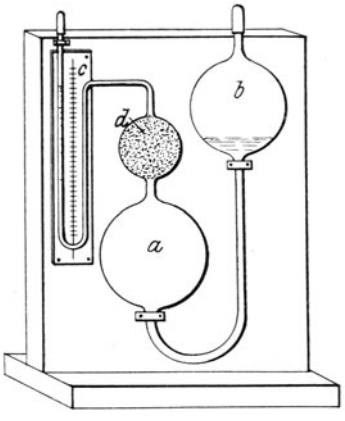


Abb. 41. Absorptionspipette nach HEMPEL.

Manche Ausführungsformen der Pipetten erlauben eine Füllung der Absorptionskugeln mit Glasrohrstücken oder Glasperlen, zur Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche.

Eine für feste und für flüssige Absorptionsmittel gleich gut verwendbare Pipette gibt HEMPEL an.

Wenn es sich um Absorptionsflüssigkeiten handelt, die nicht mit der Luft in Berührung kommen dürfen, so werden Pipetten mit vier Kugeln verwendet, von denen zwei mit Wasser gefüllt sind. In der Modifikation von FLEISSNER (16) ist die Pipette leicht zu füllen und zu handhaben.

Auch die für feste Absorptionsmittel geeignete Pipette kann mit einem Wasserkugelpaar zum Schutze versehen werden.

Bei Vornahme einer Analyse nach HEMPEL werden die Gasbüretten mit der Absorptionspipette so verbunden, wie es die Abb. 42 zeigt.

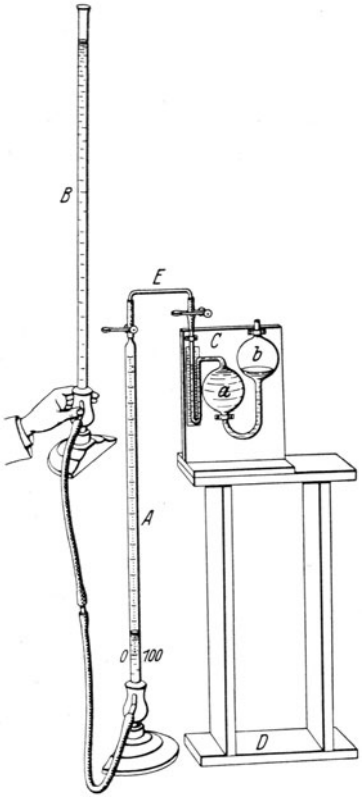


Abb. 42. Apparat zur Gasanalyse nach HEMPEL.

Die Meßröhre *A* der Gasbürette und die Capillare der Absorptionspipette *C* sind durch die gläserne Capillare *E* unter Benutzung von Schlauchansätzen mit Quetschhähnen miteinander verbunden.

Absorptionsgefäße für CO_2: Außer PETTENKOFERschen Röhren (s. w. u.) werden für pflanzenphysiologische Untersuchungen die aus der organischen Elementaranalyse bekannten Kaliapparate und Natronkalkröhren verwendet.

Außer dem bekannten GEISSLERschen *Kaliapparat* wird noch der „*Schraubenkaliapparat*" von GREINER und FRIEDRICHS benutzt, in welchem das Gas die Lauge durch eine Spirale passiert, und der *Dreikugelapparat* der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, München.

i) Allgemeines über Absorptionsmittel für Gase.

Als Absorbenzien für Gase werden meist gelöste, seltener feste Stoffe verwendet. Das Absorptionsvermögen dieser Reagenzien pflegt mit Temperatur-

erhöhung zu steigen. Doch zieht man es, bis auf einige Ausnahmen (Kupferspäne bei Rotglut zur Sauerstoff- und erhitzte Leichtmetallgemische zur Stickstoffabsorption) meist vor, die Absorption bei Zimmertemperatur vor sich gehen zu lassen und das geringere Sorptionsvermögen durch Anwendung eines ausreichenden Reagenzienüberschusses auszugleichen.

Die für die einzelnen Gase angegebenen Absorptionsmittel sind im speziellen Teil bei jedem Gase aufgeführt, so daß hier eine Aufzählung der für die verschiedenen Gase benutzten Absorbenzien genügen dürfte.

Allgemein sei hier nur bemerkt, daß es sich empfiehlt, die Absorptionsflüssigkeiten bis nahe zur Erschöpfung zu benutzen. Da sich fast alle Gase wenigstens zu einem kleinen Prozentsatze in Flüssigkeiten lösen, wird bei Anwendung frisch bereiteter Absorbenzien der Gehalt des betreffenden Gasgemisches an dem zu absorbierenden Gase infolge Mitabsorption anderer Gase etwas zu hoch gefunden. Erst wenn die Flüssigkeit völlig mit dem physikalisch löslichen Gasgemisch gesättigt ist, werden richtige Werte erhalten.

Als Bestandteile von Absorptionsmischungen dürfen prinzipiell nur chemisch reine Stoffe verwendet werden, da selbst geringfügige Verunreinigungen durch Gasentwicklung usw. erhebliche Bestimmungsfehler verursachen können.

Die zur Aufnahme der Absorbenzien bestimmten Gefäße sind zum kleinen Teil im vorhergehenden Abschnitt „Absorptionsgefäße", zum größeren Teil jedoch bei den einzelnen Apparaturen beschrieben. Diese Gefäße sind möglichst vollständig mit dem Absorbens zu füllen, um den Luftraum über den Mischungen weitgehend zu verringern und so eine häufige Fehlerquelle auszuschalten. Bei Nichtgebrauch sollen die gefüllten Gefäße dunkel und kühl aufbewahrt werden.

Übersicht über die gebräuchlichen Absorptionsmittel:

Für Kohlendioxyd:

1. *Flüssige Absorbenzien:*

a) 33—50proz. Kalilauge,
b) Natronlauge verschiedener Konzentration,
c) Barytwasser verschiedener Konzentration.

2. *Feste Absorbenzien:*

a) Natronkalk ($NaOH + Ca(OH)_2$),
b) feuchte Kaliumhydratkugeln.

Für Sauerstoff:

1. *Flüssige Absorbenzien:*

a) alkalische Pyrogallollösung,
b) alkalische Natriumhydrosulfitlösung,
c) desgl. mit einem Zusatz von anthrachinonsulfonsauerem Natrium,
d) Chromchlorürlösung,
e) Kupferoxydammoniaklösung,
f) Ferrosulfatlösung,
g) Triacetylhydrochinonlösung.

2. *Feste Absorbenzien:*

a) gelber Phosphor in kleinen Stangen,
b) glühendes Kupfer in Spanform.

Für Stickstoff:

a) erhitzte Gemische von Magnesium mit Kalk und Natrium,
b) glühendes Magnesium allein,
c) Lithium,
d) Calcium,
e) Bariumcarbid und Calciumcarbid.

Für Kohlenmonoxyd:

a) Cuprochlorid in ammoniakalischer oder saurer Lösung,
b) Tierblut.

Für Stickoxyd (NO):

a) Ferrosulfatlösung,
b) sauere Kaliumpermanganatlösung,
c) alkalische Natriumsulfitlösung.

Für Wasserstoff:

a) kolloidale Palladiumsuspension mit protalbinsauerem Natrium als Schutzkolloid und Pikrinsäure als Regenerator,
b) platinierte Tonröhren in einer Mischung von Natriumchlorat mit Natriumbicarbonat, Palladiumchlorür und Osmiumdioxyd,
c) konzentrierte Natriumoleatlösung mit feinverteiltem Nickel als Katalysator.

Für Wasserdampf:

a) Chlorcalciumröhren: Glasröhren verschiedenster Form, in denen das durchstreichende Gas mittels gekörntem entwässerten Calciumchlorid von Feuchtigkeit befreit wird,
b) konzentrierte Schwefelsäure in geeigneten Waschflaschen,
c) Phosphorpentoxyd,
d) *Dehydrit*: Magnesiumperchlorat nach WILLARD und SMITH (98a). Wurde von LEDIG und LYMAN (s. S. 137) verwendet.

k) Kulturgefäße für pflanzenphysiologische Untersuchungen.

Zur Bestimmung des von Pflanzen gebildeten Kohlendioxyds werden diese in ein mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr versehenen Gefäß eingeschlossen, worauf eine Zeitlang ein Strom CO_2-freier Luft hindurchgeschickt wird. Das gebildete CO_2 wird sodann in Absorptionsapparaten (GEISSLERschen Kaliapparaten, Natronkalkröhren oder PETTENKOFERschen Röhren) aufgefangen. Die zur Aufnahme des Pflanzenmaterials dienenden Gefäße werden in ihrer Form und Größe den Untersuchungsobjekten angepaßt. Der Rezipient muß zum größten Teil mit Pflanzen gefüllt sein, da sonst Versuchsfehler entstehen. Für größere Materialmengen kann man Glasglocken verwenden, die mit dem unteren Rande luftdicht auf mattierte Glasplatten aufgeschliffen sind und völlig mit Vakuumhahnfett aufgedichtet werden. Ein Tubus in der Glockenkuppel nimmt einen Kautschukstopfen mit je einem Zu- und Ableitungsrohr auf. Bei Experimenten mit kleineren Pflanzenmengen können für den gleichen Zweck U-Röhren oder beliebige dickwandige Flaschen verwendet werden.

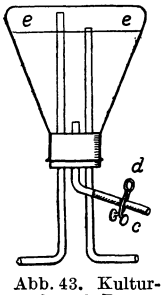


Abb. 43. Kulturgefäß nach PURIEWITSCH.

PURIEWITSCH (s. u. 38) benutzte bei Untersuchungen über Schimmelpilzatmung umgekehrt aufgestellte Erlenmeyerkolben (Abb. 43).

Durch das Rohr *c* wird so viel von der mit Pilzsporen geimpften Kulturlösung eingefüllt, daß nach dem Umdrehen zwischen der Oberfläche *e—e* der Lösung und dem Boden des Kolbens nur eine ca. 1—1,5 cm hohe Luftschicht verbleibt. Durch die beiden anderen rechtwinklig gebogenen Rohre, die in den Gasraum hineinragen, erfolgt die Durchströmung mit CO_2-freier Luft.

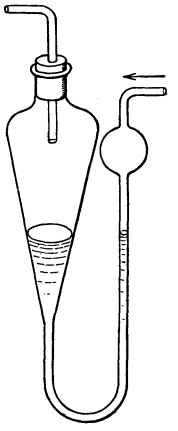


Fig. 44. Gefäß zur Bestimmung der Gärungskohlensäure nach CHUDIAKOW.

Zur Bestimmung des von pflanzlichen Preßsäften gebildeten Kohlendioxyds benutzte KOSTYTSCHEW (38) große, umgekehrt aufgestellte zylindrisch-konisch geformte Kolben. Beim Arbeiten mit kleinen Flüssigkeitsmengen empfiehlt sich für die gleichen Zwecke die Anwendung des von CHUDIAKOW (s. u. 38) angegebenen Gefäßes (Abb. 44). Der Pfeil in der Abbildung deutet die Richtung des Gasstromes an.

PALLADIN (s. u. 38) verwendete bei Untersuchungen über die Atmung niederer Pflanzen Rollkulturen auf Gelatine. Hierzu werden Glaszylinder mit verengtem Halse benutzt, die mit zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden, durch deren Bohrungen ein Zu- und Ableitungsrohr eingeführt wird. Die Wandung der sterilisierten Zylinder wird mit einer dünnen Schicht der heißen sterilisierten Nährlösung, die 12proz. an Gelatine ist, bestrichen. Nach dem Erstarren wird auf der Oberfläche gleichmäßig eine Reinkultur verteilt.

MANEY, HARDING und PLAGGE (53) benutzten für die Untersuchung des Gasaustausches von Äpfeln Einmachgläser von 22 l Inhalt.

Dieselben werden durch einen großen Gummistopfen verschlossen, der von zwei Kupferröhren durchbohrt ist. Das eine kürzere dient zur Luftzuleitung und das zweite längere ist so gekrümmt, daß es hart an der Wand des Gefäßes entlang zum Boden desselben führt und zur Absaugung der mit Kohlensäure beladenen Luft dient. Die Öffnung des Gefäßes ist so groß, daß man die zu untersuchenden Früchte auf den Boden legen kann. In jedem Gefäß wurden 8500 g Äpfel untersucht.

Einen einfachen Apparat zur Züchtung von Mikroorganismen in einer beliebigen Gasatmosphäre, deren Zusammensetzung vor und nach dem Versuch durch Analyse ermittelt werden kann, hat SÖHNGEN (85) bei seinen Untersuchungen über Methan assimilierende Bakterien benutzt (s. Abb. 45).

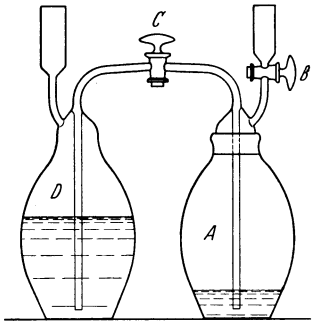


Abb. 45. Apparat zur Kultur von Mikroben in eine beliebige Atmosphäre. (Nach SÖHNGEN.)

Die Apparatur besteht aus zwei Kolben der gezeichneten Form von ca. 300 cm³ Inhalt, die durch ein zweimal gebogenes Rohr, das in beiden Kolben bis fast auf den Boden reicht, miteinander verbunden sind. In der Rohrmitte befindet sich ein Glashahn C. In dem Kolben A wird die Kultivierung vorgenommen; der Kolben ist mit einem Ansatzrohr mit Glashahn B versehen, das zum Einfüllen des Gasgemisches dient. Der zweite Kolben D trägt ein kleines Rohr, das mit einem Wattebausch verstopft wird. Dieser Kolben dient als Überdruckkolben.

Zum Versuch wird Kolben A zunächst vollständig mit der Kulturflüssigkeit gefüllt, die einen Zusatz des Impfstoffes erhält.

Durch den Hahn B wird eine Gasmischung von bekannter Zusammensetzung zugelassen, wodurch ein Teil der Flüssigkeit nach D herübergepreßt wird; ist sie nun im Kolben A so tief gesunken, daß darin nur noch eine Schicht von etwa 1 cm Höhe verblieben ist, so wird der Mittelhahn C und darauf B geschlossen.

Nach erfolgter Kultivierung der betreffenden Mikroben bei 30—37° kann die in A verbliebene Gasmischung nach einer der üblichen Methoden analysiert werden.

B. Reduktion der Gasvolumina.

a) Berechnungsweise.

Da das Volumen der Gase von Temperatur und Druck der Versuchsbedingung abhängig ist, wobei der Gasdruck noch durch die Tension der Absperrungsflüssigkeit verändert wird, ist es für quantitative Messungen notwendig, das abgelesene Volumen auf die Normalzahlen von 0° und 760 mm Druck in trockenem Zustande zu reduzieren.

Die dafür anzuwendende Formel ergibt sich aus einer Kombination des BOYLE-MARIOTTEschen mit dem GAY-LUSSACschen Gasgesetz. Diese lautet:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

wobei p und v Druck und Volumen des Gases bei den herrschenden Versuchsbedingungen, t die zugehörige Temperatur, p_0 und v_0 Druck und Volumen bei 0°, und $\alpha = 1/273{,}1 = 0{,}00366$ den Ausdehnungskoeffizient für Gase bedeuten.

Sind die gemessenen Gase feucht, so muß von p noch der betreffende Dampfdruck des Wassers f in Abzug gebracht werden:

Lautet die nach dem Normalvolumen aufgelöste Formel für trockene Gase:

$$v_0 = v \cdot \frac{p}{760(1 + \alpha t)},$$

so wird sie bei Vorliegen feuchter Gase zu:

$$v_0 = \frac{p - f}{760(1 + \alpha t)}.$$

Um die Umrechnungen für jede einzelne Messung zu vermeiden, sind für alle vorkommenden Temperaturen und Drucke Reduktionszahlen berechnet und in Tabellen zusammengestellt worden. Das Normalvolumen wird hierdurch mittels Multiplikation des gefundenen Gasvolumens mit der aus der Tabelle entnommenen Reduktionszahl gefunden.

Unter p in der obigen Formel ist der auf 0^0 reduzierte Barometerstand zu verstehen, der aus dem abgelesenen Barometerwert mittels der folgenden Formel ermittelt werden kann:

$$p_0 = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} p,$$

wobei p_0 den reduzierten, p den abgelesenen Barometerstand bei t^0, α den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers (= 0,000181) und β den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases (= 0,0000085) bedeuten.

Meist reicht es indessen aus, vom abgelesenen Barometerstand p für Temperaturen von:

5^0—12^0	1 mm
12^0—20^0	2 mm
21^0—28^0	3 mm
29^0—35^0	4 mm

in Abzug zu bringen.

LUNGE hat eine Methode angegeben, das beobachtete Volumen anstatt durch Umrechnung auf mechanischem Wege durch Kompression auf den Normalzustand zu reduzieren.

b) Reduktionstabellen.

Die für alle vorkommenden Drucke und Temperaturen berechneten Reduktionszahlen sind in dem LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellenwerk zu finden.

C. Analysenformen.

Die Aufgabe, ein vorliegendes Gasgemisch zu analysieren oder die Menge eines einzelnen Gases zu bestimmen, kann auf verschiedenen Wegen gelöst werden. Als Einteilungsprinzip für die Ordnung der gebräuchlichen Methoden kann entweder die Frage zugrunde gelegt werden, ob das zu analysierende Gasgemisch zunächst einer chemischen Umsetzung unterworfen wird, oder ob man sich unmittelbar physikalische Konstanten (z. B. Farbe, Wärmeleitung, Lichtbrechung) nutzbar macht. Andererseits könnte eine Einordnung auch nach den angewandten Methoden der Endbestimmung, die bei der betreffenden Analysenform gewählt wird, vorgenommen werden. Wenn man das erstgenannte Prinzip als das übergeordnete wählt, so erhält man das folgende Schema:

I. *Chemische Methoden.*

1. *Umsetzungen*:

a) durch Absorption,

b) durch Verbrennung.

2. *Bestimmung*:

a) Bestimmung des rückbleibenden Gasvolumens,

b) Bestimmung im Absorbens:

α) chemisch (gravimetrisch, titrimetrisch, colorimetrisch usw.),

β) physikalisch-chemisch (Leitfähigkeitsbestimmung, Bestimmung des p_H usw.

II. *Physikalische Methoden.*

1. Optische Untersuchung der Gase (interferometrisch, spektralanalytisch, Farbe, Lichtbrechung usw.).

2. Elektrische Bestimmungsmethoden (Katharometer, Manganelektrode).

a) Chemische Methoden.

Bei der am häufigsten gebrauchten Umsetzungsform der sog. *Absorptionsanalyse* (I, 1 a), liegt der Bestimmung die chemische Affinität eines Gases zu einer festen oder flüssigen Substanz bzw. Mischung zugrunde. So wird z. B. bei der Kohlensäureabsorption mittels Barytwasser CO_2 als Bariumcarbonat gebunden und kann nunmehr auf verschiedene Weise, direkt oder indirekt bestimmt werden. So kann mittels Titration des überschüssigen Bariumhydrates die Menge des umgesetzten $Ba(OH)_2$ chemisch im Absorbens (I, 2 b) ermittelt und daraus die Menge der Kohlensäure berechnet werden. Andererseits kann der Berechnung der CO_2-Menge auch die Gewichtszunahme der Absorptionslösung (I, 2 b) oder die Abnahme des Gasvolumens infolge der Absorption zugrunde gelegt werden (s. I, 2 a). Auf eine eingehende Beschreibung der Prinzipien bei Absorptionsanalysen kann hier verzichtet werden, da dieselbe bei den verschiedenen Methoden der Luftanalyse und der Kohlensäurebestimmung gegeben werden wird.

Als Beispiel einer physikalisch-chemischen Bestimmungsmethode (I, 2 b, β) sei die Ermittlung der CO_2-Menge aus der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit einer Barytlösung oder die Messung der Änderung ihrer Wasserstoffionenkonzentration genannt. Der Absorptionsanalyse steht die sog. Verbrennungsanalyse gegenüber.

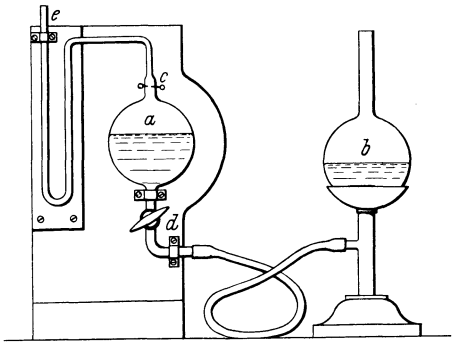


Abb. 46. Explosionspipette nach HEMPEL.

Bei der Umsetzungsform durch Verbrennung (I, 1 b) werden brennbare Gase, wie z. B. Wasserstoff und Methan, entweder in der ursprünglich vorliegenden Mischung mit anderen Gasen oder unter Zusatz von reinem Sauerstoff zur Erhöhung der Brennbarkeit verbrannt; aus der eingetretenen Kontraktion infolge Wasser- bzw. CO_2-Bildung — oder auf andere Weise (s. I, 2 b, α u. β) kann die Gasmenge quantitativ bestimmt werden. Diese Analysenform sei hier näher besprochen.

Verbrennungs- und Explosionsanalyse. Bei dieser Bestimmungsweise wird die langsame Verbrennung am Platinkontakt meist der Verpuffung vorgezogen, da man bei ihr von dem Verhältnis des brennbaren zu dem nicht brennbaren Gase unabhängig ist. Man hat dann auch nicht zu befürchten, daß etwa beigemengter Stickstoff mitoxydiert wird. Ist nämlich bei Ausführung einer Explosionsanalyse die Menge des brennbaren gegenüber dem nicht brennbaren Gase zu gering, so tritt überhaupt keine Verbrennung ein; ist aber dieses Verhältnis zu groß, so verbrennt ein Teil des etwa beigemengten Stickstoffes zu Salpetersäure, was eine zu große Kontraktion bedingt. Nach BUNSEN ist die Verbrennung vollständig, wenn auf 30 Teile brennbares 100 Teile nicht brennbares Gas kommen. Man muß daher, wenn man eine Explosionsanalyse vornehmen will, vorher ungefähr über die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gasgemisches unterrichtet sein.

Die Verbrennung durch Explosion wird meist in der von HEMPEL angegebenen Explosionspipette ausgeführt (s. Abb. 46).

Diese besteht aus zwei dickwandigen tubulierten Glaskugeln, die auf Stativen befestigt sind und mittels eines Druckschlauches verbunden werden.

Die Kugel *a*, in welcher später die Explosion vorgenommen wird, mündet oben in eine mittels Quetschhahnes verschließbare Capillare in Heberform und ist unten durch einen

Glashahn *d* verschlossen, der zwischen der Explosionskugel und dem Gummischlauch eingeschaltet ist, der zur Niveaukugel *b* führt. Bei *c* sind in den engen Teil der Kugel *a* zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, deren innerer Abstand voneinander etwa 2 mm beträgt und der die Funkenstrecke darstellt, auf der der zündende Induktionsfunke überspringt. Dazu wird das äußere Ende der Platinkontakte mit einem Funkeninduktor verbunden. Die beiden Kugeln der Explosionspipette sind bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Wird die Niveaukugel *b* hochgehoben, so füllt sich die Kugel *a* bis an die Capillare mit Quecksilber und bleibt mit demselben gefüllt, wenn der Hahn *d* in dieser Stellung geschlossen wird. Ist der durch Verpuffung zu untersuchende Gasrest so arm an dem brennbaren Gase und so stark stickstoffhaltig, daß er nicht für sich allein im Gemenge mit Luft zur Verpuffung gebracht werden kann, so wird ihm ein gemessenes Volumen reinen Wasserstoffs zugesetzt.

Die Bestimmung geht so vor sich, daß man das zu analysierende Gas, z. B. Kohlenoxyd, mit einer genügenden Menge Luft (unter einem eventuellen Zusatz von Wasserstoff) in einem geeigneten Meßgefäße mischt; man verbindet dasselbe mit der mit Quecksilber gefüllten HEMPELschen Explosionspipette, treibt nunmehr das Gasgemisch vollständig in dieselbe hinüber, so daß die Capillare sich völlig mit Quecksilber füllt, und schließt sodann den an der Capillare angebrachten Quetschhahn sowie den Glashahn *d* der Pipette. Beim Überspringen des Funkens zwischen den eingeschmolzenen Platinkontakten tritt sofort die Explosion ein. Sodann wird das Gas in das Meßgefäß zurückgetrieben und sein Volumen gemessen. Die Volumendifferenz vor und nach der Explosion gibt die Kontraktion an, aus der auf die Menge des vorhandenen brennbaren Gases geschlossen wird.

Zur langsamen Verbrennung wird das Gasgemisch entweder nach dem Vorgange von DREHSCHMIDT über Platin oder nach den Angaben HABERS über glühendes Palladium geleitet (s. u. 92).

Die ursprüngliche Anordnung von DREHSCHMIDT, die aus einer von drei feinen Platindrähten durchzogenen Platincapillare bestand, wurde von HEMPEL (26) verbessert, indem die Platinröhre durch eine Röhre aus geschmolzenem (nicht gefrittetem) Quarz ersetzt wurde. Diese Apparatur erlaubt auch ein ungefährliches Arbeiten mit explosiven Gasgemischen.

Bei der Analyse von Gasgemischen, die nur minimale Mengen dieser Bestandteile enthalten, wird mit Vorteil nach der von HABER ausgearbeiteten Methodik der frakionierten Verbrennung gearbeitet. Sie kann entweder so geleitet werden, daß Wasserstoff und Kohlenoxyd allein verbrennen, während Methan unverbrannt bleibt, oder derart, daß CO allein verbrennt.

Wird ein trockenes, aus viel Stickstoff, Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan bestehendes Gasgemenge bei der Temperatur des siedenden Schwefels in langsamem Strome durch eine U-förmige Glasröhre von 3 mm lichter Weite geleitet, in der sich ein 55 cm langer, dreifach auf 18 cm Länge zusammengelegter Palladiumdraht befindet, so verbrennen Kohlenoxyd und Wasserstoff vollständig, während Methan unverbrannt die Röhre verläßt. Wird hinter die Verbrennungsröhre eine gewogene Chlorcalciumröhre gelegt und an dieselbe zwei ebenfalls gewogene Natronkalkröhren angeschlossen, so zeigt die Zunahme der Chlorcalciumröhre die gebildete Wassermenge an, aus der leicht die Menge des in dem Gasgemisch enthaltenen Wasserstoffs berechnet werden kann; die Zunahme der Natronkalkröhrchen zeigt die Menge der absorbierten Kohlensäure an, deren Gewicht auf die Masse des im Gemisch enthalten gewesenen Kohlenmonoxydes zu schließen erlaubt. Wird nunmehr das Gas nach dem Verlassen der Natronkalkröhrchen durch eine Verbrennungsröhre geleitet, in der sich Platinasbest oder Kupferoyxd befindet, und die auf dunkle Rotglut erhitzt ist, so wird das Methan vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd verbrannt, die in Chlorcalcium- und Natronkalkröhren aufgefangen und gravimetrisch bestimmt werden.

Die alleinige Verbrennung des Kohlenmonoxydes wird auf folgende Weise vorgenommen:

Wird das Gemisch, das von Kohlensäure, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf vorher befreit worden sein muß, durch eine mit ca. 65 g reinem Jodpentoxyd gefüllte und auf 160° erhitzte Röhre geleitet, so wird dabei allein das Kohlenoxyd unter Ausscheidung von elementarem Jod zu CO_2 oxydiert:

$$J_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + J_2 .$$

Wird nunmehr das Gas durch zwei mit Jodkaliumlösung gefüllte Péligotröhren geleitet, so wird hier das Jod absorbiert und mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titrimetrisch bestimmt. 1 cm³ 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 5,6 cm³ CO (von Normalvolumen).

Etwa außerdem vorhandenes Methan oder Wasserstoff können anschließend durch Durchleiten des von Wasserdampf und CO_2 befreiten Gemisches durch eine mit Kupferoxyd und Platinasbest beschickte und auf Dunkelrotglut erhitzte Röhre bestimmt werden, wobei Wasserstoff und Methan vollständig zu Wasser und Kohlenoxyd verbrennen und (wie oben beschrieben) aufgefangen und gewogen werden.

b) Physikalische Methoden.

Bei den physikalischen Bestimmungsmethoden wird auf jede stoffliche Umsetzung verzichtet, und die Konzentration des gesuchten Gases aus optischen (Spektrum, Lichtbrechung, Farbe usw.) oder elektrischen Eigenschaften (Katharometer) bestimmt.

Bei der optischen Untersuchung der Gase bedient man sich spezieller Apparaturen und Verfahren, die z. T. in besonderen Abschnitten dieses Handbuches (s. z. B. optische Methoden) abgehandelt sind.

Von den elektrischen Methoden sei das Katharometerprinzip, das bei der kontinuierlichen Registrierung der Änderungen des CO_2-Gehaltes von Gasmischungen bei Gaswechselversuchen wertvolle Dienste leistet, kurz besprochen.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Der elektrische Widerstand des Platins steigt mit seiner Temperatur. Wird ein Platindraht in Gasgemischen verschiedenen CO_2-Gehaltes elektrisch erhitzt, so variiert seine Temperatur und demzufolge auch sein Widerstand je nach der mehr oder minder großen Ableitung von Wärme durch das umgebende bzw. vorbeiströmende Gas. Als die Wärmeleitfähigkeit eines Gases wird diejenige Wärmemenge angesprochen, die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit hindurchgeht, wenn der Temperaturabfall gerade 1° beträgt:

$$K = \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot {}^0\text{C}} .$$

Für Kohlensäure ist der Wert für K bei 0° 0,0307, während er beispielsweise für Wasserstoff um mehr als das Zehnfache größer ist.

Werden nun z. B. zwei Platindrähte in zwei Röhren untergebracht, durch welche das Gas geleitet wird, und werden sie derart geschaltet, daß sie zwei Arme einer WHEATSTONEschen Brücke bilden, während die beiden anderen Arme von zwei Metalldrahtwiderständen gebildet werden, so kann mit Hilfe eines Potentiometers oder Schiebewiderstandes ein Galvanometer in bekannter Weise auf Null eingestellt werden. Sind die beiden Platindrähte von gleicher Länge und gleichem elektrischen Widerstand, so ist bei Durchfluß eines gleichen elektrischen Stromes ihre Temperatur und demgemäß ihre Leitfähigkeit nur von der Zusammensetzung des umgebenden Gasgemisches abhängig. Einem

bestimmten CO_2-Gehalte des durch eine Röhre strömenden Gasgemisches entspricht demnach ein bestimmter Ausschlag des Brückengalvanometers. Anwendungen dieses Prinzips s. unter Luftanalyse S. 136 und unter „CO_2-Best." S. 165. Die Prinzipien der anderen Analysenformen sind kurz bei den betreffenden Methoden angegeben.

Spezieller Teil.

A. Makromethoden.

a) Analyse der atmosphärischen Luft.

1. Analyse und Apparat von HALDANE.

Als Beispiel für eine vollständig durchgeführte Absorptionsgasanalyse sei die Vornahme einer Luftanalyse mit dem Analysenapparat von HALDANE beschrieben (aus KNIPPING-RONA ([35]).

Prinzip: Die Luftprobe wird in einer Bürette abgemessen und mit 10proz. Kalilauge in Kontakt gebracht. Die Volumenabnahme entspricht dem Kohlensäurewert. Dann wird der Sauerstoff in einer nahezu gesättigten KOH-Lösung (spez. Gew. 1,55) mit 10% Pyrogallol absorbiert. Das übrigbleibende Gas ist Stickstoff + Argon.

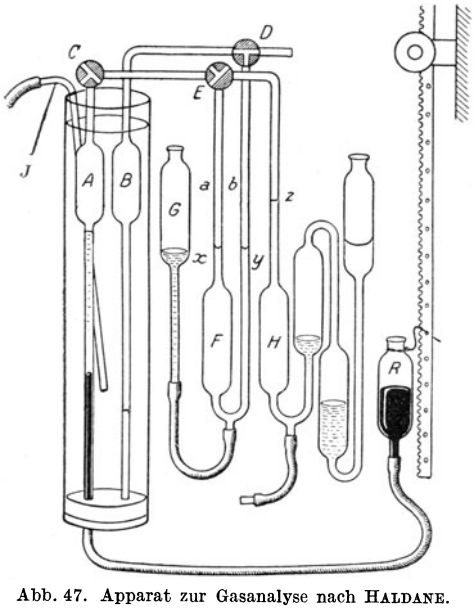


Abb. 47. Apparat zur Gasanalyse nach HALDANE.

Apparatur: Die Sauerstoff-Absorptionspipette H ist, wie aus dem Schema der Abb. 47 ersichtlich, mit einem Absperrgefäß verbunden, das mit starker Kalilauge gefüllt wird und den Luftsauerstoff von H abhält. Man füllt zunächst dieses Absperrgefäß mit einer starken (75proz.) Kalilauge unter derartiger Stellung der Hähne, daß die Luft nach außen entweichen kann, dann bringt man 10proz. Kalilauge von G aus in F unter entsprechender Stellung von E, endlich mittels eines mit Trichter armierten Schlauches die Pyrogallollösung in H.

Ausführung: Der Hahn C wird erst so gestellt ⊕, daß die Bürette A in offener Verbindung zur Außenluft steht. Wenn der Quecksilberspiegel in A und dem zugehörigen Niveaugefäß R genau gleich ist, wird der Hahn C wieder geschlossen ⊖. Durch Umdrehen des Hahnes E ⊕ wird die Bürette in Verbindung gesetzt mit der Laugenpipette F. Nunmehr Heben und Senken von R. Der Laugenspiegel in a zeigt entsprechende Änderungen. Der Laugenspiegel wird schließlich auf x konstant gehalten. Umrühren des Wasserbades durch Einblasen von Luft mittels eines Glasrohres (J). Einstellen des Laugenspiegels in b auf y durch entsprechende Bewegungen des Niveaugefäßes G. Der Hahn D wird umgestellt ⊕. Das Kompensationsgefäß B ist dadurch von der Außenluft abgeschlossen. Da A und B im gleichen Thermostaten stehen, so sind die Volumenänderungen durch Temperaturwechsel gleichsinnig und kompensieren sich.

Vor den Ablesungen muß immer dafür gesorgt werden, daß x und y gleich hoch stehen. Der Spiegel in b kann durch das Niveaugefäß G, der Spiegel in a durch das Niveaugefäß R, wie schon angegeben, verändert werden. (Da in beiden Büretten immer gleiche Wasserdampfspannung herrschen soll, ist in die Bürette B etwas Wasser gefüllt oder besser statt Wasser einige Tropfen stark verdünnter Schwefelsäure, welche das vom Glas gelöste Alkali neutralisieren soll.) Der Hahn C wird nun umgestellt ⊕, so daß die Bürette A wieder mit der Außenluft in freier Verbindung steht. Nun wird das Niveaugefäß R sehr vorsichtig gehoben, bis das Quecksilber in A bis zum Hahn C gestiegen ist. Gerade in der letzten Phase hebe

man das Niveaugefäß sehr langsam, da sonst das Quecksilber leicht durch den Hahn verspritzt wird. Nun kann die zu untersuchende Luftprobe in die Bürette durch Senken von R, bis das Quecksilber in A den kalibrierten Teil von A erreicht hat, eingesogen werden. Ist der Quecksilberspiegel zur Ruhe gekommen, wird C wieder umgestellt ⊕.

Das Wasserbad wird umgerührt und der Laugenspiegel in a und b noch einmal nachgestellt. Der Quecksilberspiegel in der Bürette A wird nun mittels einer Lupe abgelesen.

Das Niveaugefäß R wird gehoben, und die Luftprobe der Bürette A nach F herübergedrückt; durch Senken von R wird die Luft wieder zurückgezogen. Das wird etwa 10mal wiederholt. Bei diesem Hin- und Herüberführen der Luftprobe ist große Vorsicht am Platze, damit nicht Quecksilber von A aus und Lauge von F aus in die Rohrstrecke CE gesaugt wird. Schließlich werden die Spiegel x und y wieder genau, wie oben beschrieben, eingestellt. (Am Fußende der Meßröhre A oberhalb des Hahnes, der die Verbindung mit dem Niveaugefäß R vermittelt, ist eine Schraube angebracht, die zur feineren Einstellung der Marken dient.) In A kann jetzt abgelesen werden. Die Volumenabnahme ist gleich dem CO_2-Wert. Die ganze Prozedur muß so lange wiederholt werden, bis zwei aufeinanderfolgende Bestimmungen genau den gleichen Wert ergeben. Ist eine solche Übereinstimmung überhaupt nicht zu erzielen, so ist der Apparat undicht.

Bestimmung von O_2 und CO_2 in einer Luftprobe. Zu Beginn muß der Apparat ganz mit Stickstoff gefüllt sein. Dies geschieht am besten durch einen Vorversuch, bei dem CO_2 und O_2 absorbiert werden. Der Hahn E wird so umgestellt ⊥, daß die Bürette A mit der Pyrogallolpipette H verbunden ist. Durch Bewegung des Niveaugefäßes R wird der Pyrogallolspiegel auf z eingestellt und der Hahn E nochmals auf die Laugenpipette F zurückgestellt ⊣; nach Durchmischen des Wasserbades werden die Spiegel x und y nachkorrigiert. Es folgt eine CO_2-Bestimmung nach der oben gegebenen Vorschrift. Nach der Ablesung des CO_2-Wertes wird der Hahn E umgestellt auf die Pyrogallolpipette ⊥ und die Luftprobe 10mal herüber- und zurückgedrückt, ähnlich wie bei der CO_2-Bestimmung, nur ist hier noch größere Vorsicht am Platze, da die Volumenabnahme bei der O_2-Absorption größer ist. Es kann nun passieren, daß nach der O_2-Absorption der Quecksilberspiegel nicht mehr im Bereich des kalibrierten Teiles der Bürette A steht. Man muß dann den Versuch mit einer größeren Luftprobe wiederholen. Der Spiegel z wird zum Schluß genau eingestellt. Nun müssen noch die zwischen x und E befindlichen Sauerstoffmengen der Absorption unterzogen werden.

Nach Umstellen von E ⊣ wird der Inhalt von A nochmals nach F herüber- und zurückgedrückt E wieder zurückgestellt auf H und, wie oben beschrieben, der Sauerstoff absorbiert. Dieser ganze Vorgang, bei dem die Röhre a mit Stickstoff ausgewaschen wird, muß wiederholt werden.

Schließlich wird bei einer Stellung des Hahnes E ⊣ auf F der Spiegel in x und y nachkorrigiert und die Ablesung vorgenommen. Die Volumenabnahme ist gleich dem Sauerstoffwert.

Beispiel (DOUGLAS-PRIESTLEY [12a]):

Volumen der Luftprobe	9,677 cm³
Volumen nach der CO_2-Absorption . .	9,336 cm³
CO_2 =	0,341 cm³
Volumen nach der O_2-Absorption . .	7,698 cm³
O_2 =	1,638 cm³

In Prozenten: $CO_2 = \frac{0{,}341}{9{,}677} \cdot 100 = 3{,}52\,\%$

$O_2 = \frac{1{,}638}{9{,}677} \cdot 100 = 16{,}93\,\%$

$N_2 = 79{,}55\,\%$

Eine Korrektur für Wasserdampf braucht nicht vorgenommen zu werden, da es sich um Prozentwerte handelt und für alle in Frage kommenden Volumina der gleiche Wasserdampfgehalt anzusetzen ist.

Nach Beendigung der Analyse stellt man den Hahn C am besten schräg ⊗, so daß die Bürette A sowohl zur Außenluft als auch zum Apparat hin abgeschlossen ist. Das Kontrollvolumen wird mit der Außenluft verbunden.

Man verhindert so am besten das Aufsteigen von Flüssigkeiten in die Capillaren bei Volumenänderungen, und A bleibt für die nächste Bestimmung mit Stickstoff gefüllt. Ist etwas Lauge in das Rohrstück CE oder etwa bis A gekommen, so wird E auf Außenluft gestellt und der offene Rohrstutzen über C mittels Schlauch mit einem Glasrohr verbunden, welches in destilliertes Wasser taucht. Durch Heben und Senken des Niveaugefäßes R kann nun destilliertes Wasser nach A gesaugt und auch wieder entfernt werden. Mit verdünnter Schwefelsäure und schließlich mit destilliertem Wasser wird der ganze Vorgang nochmals wiederholt, so daß auch die letzten Alkalispuren abgesättigt bzw. entfernt sind. Schließlich werden auch die Hähne mit verdünnter Schwefelsäure und destilliertem Wasser gewaschen und nach Trocknen eingesetzt.

Zum Einfetten der Hähne eignet sich am besten eine Mischung von Vaseline und Bienenwachs. Die Hähne dürfen nur hauchartig eingefettet werden. Ein Überschuß von Fett setzt sich in die Bohrungen der Hähne und verstopft diese. Beim Herausnehmen der Hähne dürfen die Schliffflächen keine Schlieren und Streifen zeigen. Unter Umständen ist erneut zu reinigen und einzufetten. Ist nach längerem Gebrauch die Bürette schmutzig, so wird das Quecksilber nach Lösen des Schlauches, welcher A mit R verbindet, ausgeleert. Der Hahn C steht dabei auf Außenluft. Durch Verbindung des oberen offenen Stutzens mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe wird konzentrierte Salpetersäure in die Bürette gesaugt. Der Hahn C wird schräg gestellt, so daß A noch abgeschlossen ist. Man läßt die Salpetersäure eine Nacht über in der Bürette, wäscht mit destilliertem Wasser aus und läßt das Wasser ganz austropfen. Schließlich werden Quecksilber und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder eingefüllt.

Soll der Apparat längere Zeit nicht gebraucht werden, so setze man kleine Papierstreifen zwischen die Schliffe der Hähne.

Eine Vereinfachung des HALDANEschen Apparates hat kürzlich MARSCHAK (53a) vorgeschlagen:

Der Zweiwegehahn der Einlaßbürette wird in einen Dreiwegehahn verwandelt. Es sind dann an Stelle der vier nur zwei Glashähne erforderlich. Die Gummiverbindungen fallen fast gänzlich fort.

ANTHONY (1) hat in Anlehnung an das HALDANEsche Gerät eine Apparatur entwickelt, in der das Gasgemisch in besonderen Schüttelgefäßen mechanisch mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung gebracht wird.

2. Analyse nach CARPENTER.

Eine verbreitete Modifikation des Gasanalysenapparates nach HALDANE wurde von CARPENTER (9) entwickelt und weiterhin von GRAFE (23) und Mitarbeitern verbessert.

Bei manueller Bedienung des Hubgefäßes dauert jede Analyse ca. 45 Min. bis eine Stunde. Durch Anbringen einer mechanischen Vorrichtung zum Heben und Senken des Quecksilbergefäßes haben die Autoren die Analysendauer auf 12 Min. heruntergedrückt.

Solche Vorrichtungen sind unter anderem noch angegeben von GMEINER (22) und MARTINI und PIERACH (54), die durch Riemenscheiben und Elektromotor betätigte Schwenkvorrichtungen verwenden.

Die Berechnung der Analysenresultate gestaltet sich analog derjenigen bei Benutzung der HALDANE-Apparate.

Die mit dem Apparat nach CARPENTER ausgeführten Analysen differieren nur selten bis zu 0,01 %, in der Regel soll die Übereinstimmung viel genauer sein.

DU VIGNEAUD (95) hat an der CARPENTERschen Apparatur einige Änderungen vorgenommen, um sie auch zur Bestimmung von Gasgemischen, die mehr als 1,7 % CO_2 enthalten, brauchbar zu gestalten.

Es handelt sich dabei im wesentlichen um Abänderungen in den Abmessungen, insbesondere der Meßbüretten, so daß nunmehr ein Prozentgehalt bis 0,4 % und von 2,1—5 % an CO_2 bestimmt werden kann.

Für Gasgemische mit einem CO_2-Gehalt bis zu 1,7 % haben CARPENTER und Mitarbeiter (9a) kürzlich eine Apparatur beschrieben, die auf den gleichen Prinzipien wie HALDANES Apparatur für Exspirationsluft beruht.

Neuartig ist hier besonders eine Blasebalgvorrichtung, mit deren Hilfe verbrauchte Pyrogallollösung durch frische ersetzt werden kann. Der Kreislauf der Pyrogallollösung wird durch einen Automobilwindscheibenwischer bewirkt, der durch komprimierte Luft in Tätigkeit gesetzt wird.

Einzelheiten sind im Original einzusehen.

3. Analyse nach SONDÉN.

Die Apparatur von SONDÉN beruht auf dem PETTERSONschen Prinzip des Differentialmanometers.

Prinzip: Mit Hilfe von Quecksilber-Niveaugefäßen wird die zu analysierende Luftprobe in Meßbüretten gemessen, sodann in mit Lauge bzw. Pyrogallol beschickte Absorptionsgefäße überführt und nach erfolgter Absorption wieder in den kalibierten, auf Prozentwerte geeichten Büretten gemessen. Auftretende Druck- und Temperaturschwankungen werden mittels des Differentialmanometers ausgeglichen.

Bei mehreren Kontrollen sollen die Messungen bis auf 0,001 bis 0,002 % übereinstimmen.

Die in atmosphärischer Luft gefundenen Werte sind 0,030—0,032 % CO_2 und ca. 20,95 % O_2. Diese Werte sind am jeweiligen Standorte zu kontrollieren. Der Sauerstoffwert schwankt nur selten um mehr als 0,01 %. Der CO_2-Wert kann in Großstädten speziell bei Nebel erheblich steigen. Als mittleren Wassergehalt kann man in Mitteleuropa ca. 0,75—1 % rechnen. Eine Beschreibung der Apparatur und Technik findet sich bei KNIPPING und RONA (35).

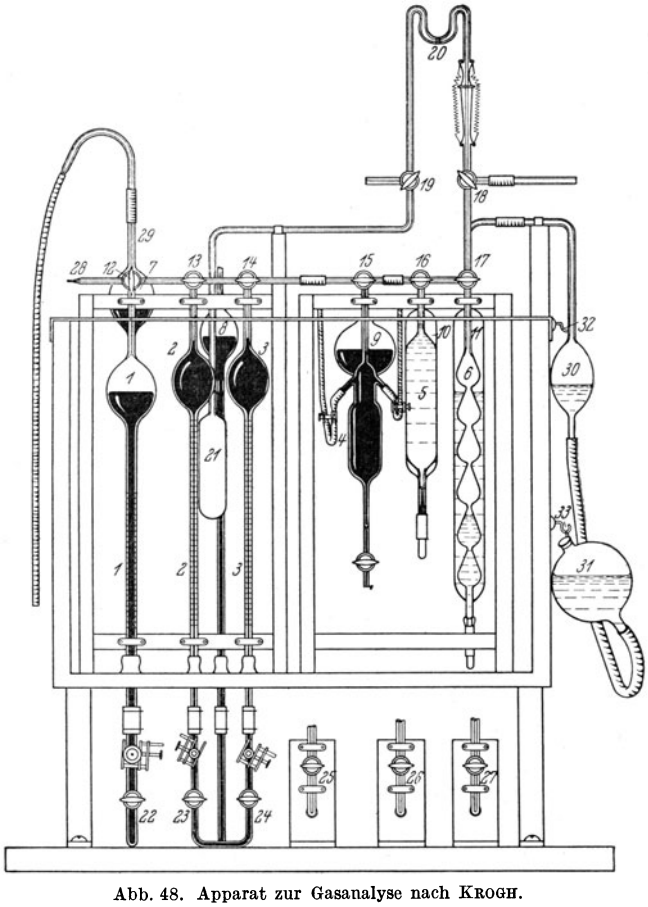


Abb. 48. Apparat zur Gasanalyse nach KROGH.

4. Analyse nach KROGH.

Während bei den vorstehend beschriebenen Methoden die Bewegung der Luftprobe durch Niveaugefäße bewirkt wurde, arbeitet diese Apparatur mit Druckluft.

Diese exakte Methodik der Luftanalyse, die besonders für Gaswechseluntersuchungen geeignet ist, hat KROGH (42) ausgearbeitet.

Prinzip: CO_2 und O_2 werden durch Absorption CO, H_2 und CH_4 durch Verbrennung bestimmt. Die Bewegung der Gasprobe wird durch eine Pumpe bewerkstelligt.

Mit der von KROGH konstruierten Apparatur war es erstmalig möglich, die Genauigkeit der Sauerstoffbestimmung auf die gleiche Höhe wie diejenige der CO_2-Bestimmung zu bringen, d. h. auf 0,001 %.

Beschreibung der Apparatur: Es sind drei getrennte Gasbüretten vorhanden (*1*, *2* und *3*, s. Abb. 48) von denen die eine *1* ausschließlich zur Bewegung der Luftprobe von und zu den Absorptionspipetten bestimmt ist, während die zweite *2* geeignet dimensioniert ist, um das Volumen des Gasgemisches vor und nach der CO_2-Absorption zu messen, und die dritte *3* zur Messung nach erfolgter O_2-Absorption dient. In allen drei Büretten ist eine ausreichende Wassermenge vorhanden, um eine Sättigung der Luft mit Wasserdampf zu gewährleisten.

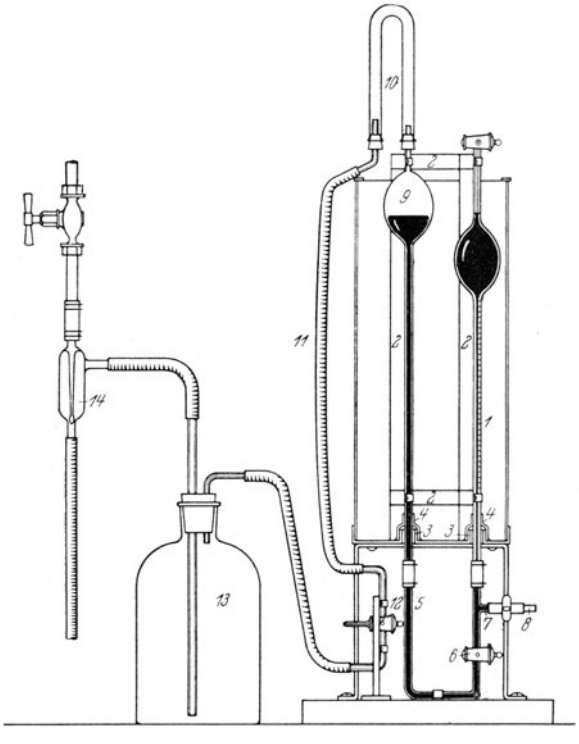


Abb. 49. Anschluß des KROGHschen Apparates an eine Wasserstrahlpumpe zur pneumatischen Niveaueinstellung.

Der Stand des Quecksilberspiegels in den Büretten wird durch Luftdruck geregelt, wodurch die früheren Gummiverbindungen zwischen Reservoirs und Büretten überflüssig gemacht werden.

Die Einzelheiten der Anordnung zum Heben und Senken des Quecksilbers in einer der Büretten sind in Abb. 49 und teilweise auch in Abb. 48 gegeben.

Die Büretten mit den zugehörigen Reservoirs sind auf einem hölzernen Gestell befestigt. Die Büretten sind in ein großes Wasserbad versenkt, durch dessen Boden sie in mit Gummi gedichteten Metallhülsen hindurchgehen. Unterhalb des Wasserbades ist die Bürette mittels des U-Rohres *5*, das mit einem Hahn und Seitenrohr versehen ist, mit dem Reservoir *9* verbunden. Die Seitenröhre ist mittels eines Schlauchstückes mit Glasstab verschlossen. Ein auf dem Schlauchstück sitzender Schraubenquetschhahn gestattet eine feine Regulation des Quecksilberstandes bei geschlossenem Hahn *6*. Das Reservoir *9* ist am oberen Ende mittels der weiten ∩-Röhre *10* und des Gummischlauches *11* mit dem Dreiwegehahn *12* verbunden. Die Röhre *10* ist als Schutz gegen ein Übersteigen des Quecksilbers gedacht. Der Hahn *12* steht über die Flasche *13* mit einer Wasserstrahlpumpe *14* in Verbindung. Die gleiche Flasche ist durch getrennte Dreiwegehähne mit den anderen Reservoirs verbunden.

Wenn der Hahn *12* gegen die Außenluft hin offen ist, kann das Quecksilber in der Bürette bis zur Nullmarke an der Spitze steigen, und wenn durch Drehung des Hahnes *12* um 90° die Verbindung mit der Pumpe hergestellt wird, kann das Quecksilber in der Bürette gesenkt werden. Die Höhe des Reservoirs und die Menge des Quecksilbers werden so bemessen, daß bei Einstellung des Gleichgewichtes der Meniscus in der Bürette sehr nahe der Nullmarke steht.

Nunmehr wird nach Herausnahme der Hähne *13* und *14* Wasser, das mit Schwefelsäure gerade sauer gemacht worden ist, in die Büretten eingefüllt (Abb. 48). In Bürette *1* werden ungefähr 30 mm^3 gegeben, welche Menge für etwa 20 Bestimmungen ausreicht. In den Büretten *2* und *3* muß die Wassermenge so klein sein, daß sie immer in der Erweiterung zurückbleibt und nicht in den Bürettenstiel hinunterläuft. Wenn eine Bürette gereinigt

werden soll, wird das Quecksilber unter die Seitenröhre *7* in Abb. 49 heruntergelassen, der Stopfen *8* entfernt und eine im rechten Winkel gebogene Glasröhre eingeführt. Die Röhre *29* in Abb. 48 wird mittels des Hahnes *25* mit der Pumpe verbunden und Chromschwefelsäure eingesogen. Schließlich wird destilliertes Wasser und sodann durch einen Wattebausch gefilterte Luft zum Trocknen durchgesogen.

Die CO_2-Absorptionspipette (*5* und *10* in Abb. 48), die O_2-Absorptionspipette *6* und *11* und die Verbrennungspipette *4* und *9* sind auf einem gemeinsamen Holzgestell montiert und befinden sich im gleichen Wasserbad wie die Büretten. Die CO_2-Absorptionspipette *5* ist ein flacher Zylinder mit einem zylindrischen Reservoir *10*. Sie wird mit etwa 10proz. Kalilauge beschickt, die bei der Badtemperatur mit Luft gesättigt ist. Die Füllung muß so hoch reichen, daß die Flüssigkeit bei der Marke steht, wenn die Drucke auf beiden Seiten gleich sind.

Die O_2-Absorptionspipette ist derart geformt, daß sie maximale Absorption gewährleistet. Als Absorbens wird HALDANES Kaliumpyrogallatlösung verwendet: 23 g reinste Pyrogallussäure gelöst in 230 cm^3 konzentrierter Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,55. Eine Füllung reicht für etwa 150 Analysen aus.

Die endgültige Form der Verbrennungspipette (zur Bestimmung von H_2, CO und CH_4) ist gegenüber der in Abb. 48 gezeigten (*4*) noch etwas abgeändert worden. Die endgültige Form zeigt Abb. 50.

Eine vertikale Spirale (*1*) aus feinem Platindraht (0,1 mm) ist zwischen zwei steifen Drähten befestigt. Der Heizstrom wird aus dem Netz oder einer Akkumulatorenbatterie unter Einschaltung von Rheostaten bezogen. Ein Pol (*2*) steht mit dem Quecksilber in der Pipette in Verbindung und der andere (*3*) durch eine verschlossene Glasröhre mit dem oberen der beiden Drähte (*4*). Der vertikal angeordnete Heizdraht wird so tief wie möglich in der Pipette angebracht und garantiert durch seine Anordnung eine rasche Luftzirkulation im Pipetteninnern und eine rasche und vollständige Verbrennung (1 Minute und weniger).

Da der in den Büretten herrschende Druck nicht ausreicht, um eine Luftprobe in die Verbrennungspipette überzutreiben, wird das Reservoir *5* (Abb. 50) mittels des Dreiwegehahnes *27* (Abb. 48) mit der Pumpe verbunden.

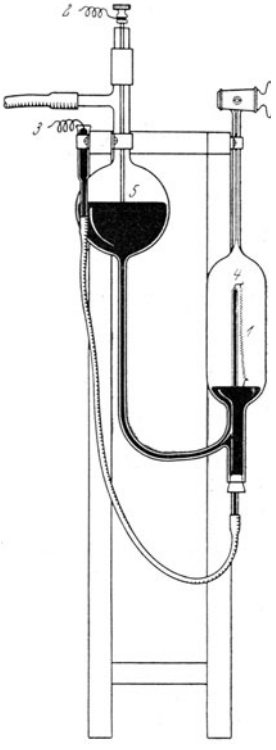


Abb. 50. Verbrennungspipette nach KROGH.

Ausführung der Analyse: Bei der Bestimmung von CO_2 und O_2 wird wie folgt verfahren (s. dazu Abb. 48). Zunächst müssen alle Flüssigkeitsspiegel auf die Nullmarken der Büretten und Pipetten eingestellt sein, die Dreiwegehähne *13—16* in ihre normale Stellung ⊥ gedreht werden; der Petroleumindextropfen *20* muß auf Null stehen, der Apparat mit Stickstoff gefüllt und die Drucke im Kompensationsgefäß und dem Apparat gleich sein. Die Luftprobe, welche untersucht werden soll, befinde sich in einem Glasgefäß unter positivem Druck. Nunmehr wird das Probegefäß mit Hilfe eines engen Gummischlauches oder eines engen Bleirohres links mit der gezeichneten horizontalen Röhre *28* verbunden. Der Vierwegehahn *12* wird derart gestellt, daß die Röhren *28* und *29* ⊥ miteinander verbunden sind. Die Verbindungswege werden mit der zu analysierenden Luft durchgespült. Der Hahn *12* wird jetzt so gedreht, daß die Gasprobe mit der Bürette *1* ⊤ verbunden ist. Das Quecksilberreservoir *7* wird mittels des Hahnes *25* mit der Pumpe verbunden. Der Hahn *22* an der Bürette wird geöffnet und die Probe eingesaugt. Wenn das Quecksilber die 50-cm^3-Marke auf der Bürette erreicht, wird der Hahn *22* geschlossen und Hahn *25* gegen die Außenluft geöffnet. Nunmehr soll in der Bürette *1* und im Probegefäß ein leicht positiver Druck herrschen. Die Verbindung mit dem Probegefäß wird gelöst, und, da die Bürette *1* noch gegen die Außenluft zu offen ist, erfolgt ein rascher Druckausgleich. Der Hahn *12* wird auf die

Verbindung der Bürette *1* mit dem übrigen Apparat eingestellt ⌜. Der Hahn *13* wird aus seiner normalen Stellung ⊥ in diese Stellung ⊣ umgedreht, wodurch die Büretten *1* und *2* miteinander verbunden werden. Die Hähne *22* und *23* werden geöffnet, und durch Öffnung des zur Pumpe führenden Hahnes *26* wird die Probe in die Bürette *1* überführt. Wenn das Quecksilber in *2* die 50-cm³-Marke erreicht hat, wird der Hahn *23* geschlossen und *26* gegen die Außenluft hin geöffnet. Darauf wird Hahn *22* geschlossen und das auf dem Quecksilber in Bürette *1* befindliche Wasser auf die Nullmarke gerade unterhalb Hahn *12* eingestellt. Hahn *13* wird in die Stellung ⊤ gebracht, und die Hähne *18* und *19*, die den Apparat und das Kompensationsgefäß mit dem Differentialmanometer verbinden, abwechselnd geöffnet, wobei der Index beobachtet wird und der Spiegel des Quecksilbers in Bürette *2* entsprechend seinen Bewegungen adjustiert wird. Schließlich werden beide Hähne (*18* und *19*) geöffnet (⊢⊣), der Index auf Null eingestellt, die Bürette abgelesen und dieHähne *18* und *19* wieder geschlossen (⋋⋌).

Nun wird der Hahn *16* in der Kalipipette von ⊥ nach ⊣ gedreht und der Hahn *23* geöffnet, wodurch die Probe in die Pipette *5* herübergetrieben wird. Wenn das Quecksilber in *2* die Nullmarke erreicht, wird Hahn *23* geschlossen und der Quecksilberspiegel mit Hilfe des Regulierschraubenquetschhahnes etwas unterhalb Hahn *13* eingestellt. Jetzt wird der Hahn *22* an der Bürette *1* geöffnet und das Quecksilber in *1* durch abwechselndes Öffnen des Hahnes *25* gegen die Pumpe und die Außenluft zu 4mal gehoben und gesenkt (jedesmal um ein Volumen von etwa 10—15 cm³), um die Verbindungen zu durchspülen und eine vollständige Absorption der CO_2 zu gewährleisten. Nach Beendigung dieser Operation wird die Probe in die Bürette *1* zurückgezogen. Die Kalilauge in *5* wird auf die Nullmarke eingestellt und der Hahn *16* geschlossen ⋋. In genau der gleichen Weise wie vorher wird nun die Probe von *1* nach *2* überführt, über den Indextropfen vorsichtig die Verbindung mit dem Kompensationsgefäß hergestellt, der Quecksilberspiegel in *2* adjustiert und abgelesen.

Hahn *17* wird so gedreht, daß eine Verbindung mit der Sauerstoffabsorptionspipette *6* hergestellt ist ⌝, worauf die Probe durch Öffnung des Hahnes *23* in diese Pipette überführt wird. Da der verfügbare Quecksilberdruck nicht ausreicht, um die gesamte Gasmenge nach *6* überzutreiben, wird das Niveaugefäß *31* vom Haken *32* auf den Haken *33* gesenkt. Das in den Gefäßen *30* und *31* befindliche Wasser schützt die Pyrogallollösung gegen eine Berührung mit der Außenluft. Wie vorher wird das Quecksilber in *2* auf einen etwas unter Hahn *13* befindlichen Punkt eingestellt. Mit Hilfe der Bürette *1* wird die Probe zurückgeholt und wieder nach *6* übergetrieben, um die Sauerstoffabsorption zu beschleunigen. Nach etwa 6maligem Hin- und Hertreiben der Probe wird die Probe nach *1* zurückgenommen und der Hahn *17* geschlossen ⟩ . Nunmehr wird Hahn *16* geöffnet ⊣ und die Gasprobe einmal in die Kalipipette *5* überführt, um die zwischen der Nullmarke und dem Hahn *16* befindliche Gasmenge mit zu erfassen. Darauf wird sie wiederum nach *1* geholt. Die Kalilauge wird auf Null eingestellt und Hahn *16* in seine Normalstellung ⊥ gedreht. Hahn *17* wird geöffnet ⌝ und die Probe wiederum zwischen Bürette *1* und Pipette *6* hin- und hergetrieben, um die letzten Sauerstoffspuren zur Absorption zu bringen. Schließlich wird die Gasprobe nach *1* zurückgeholt, das Gefäß *31* auf Haken *32* gehängt, das Absorbens in *6* auf Null gestellt und der Hahn *17* geschlossen. Das auf dem Quecksilber in Bürette *2* befindliche Wasser wird jetzt auf Null gestellt, der Hahn *13* in die Normalstellung ⊥ gedreht und darauf die Probe aus der Bürette *1* durch den Hahn *14* in die Bürette *3* überführt, wo sie zum dritten Male gemessen wird.

Eine CO_2- und O_2-Bestimmung kann in ca. *16* Minuten durchgeführt werden. Vor Anstellung der nächsten Analyse werden die Hähne *18* und *19* zur Außenluft hin geöffnet (┬ ┬) und der in Bürette *3* befindliche Stickstoff durch *18* herausgetrieben. Das in *3* befindliche Wasser wird auf Null eingestellt, der Hahn *14* in die Normalstellung gedreht, wogegen der Hahn *12* so eingestellt wird, daß zwischen den Röhren *28* und *29* Verbindung besteht ⎽|. Wenn endlich die Hähne *18* und *19* geschlossen werden (╳), ist der Apparat zur nächsten Analyse bereit. Wenn eine Analysenserie beendet ist, wird der Stickstoff in Pipette *6* aufgespeichert und alle Hähne geschlossen. Bevor mit einer neuen Analysenreihe begonnen wird, werden alle Menisken eingestellt und schließlich der Stickstoff aus Bürette *1* durch Hahn *18*, der in die Stellung —| gebracht wird, und die Indexröhre durch den Hahn *19* (⎽|) herausgetrieben. Jetzt ist das gesamte System mit Stickstoff gefüllt.

Eine Verbrennungsanalyse zur Bestimmung von CO, H_2 und CH_4 wird folgendermaßen vorgenommen: Wenn die Luftprobe in Bürette *2* abgemessen worden ist, wird CO_2 absorbiert und ein zweites Mal abgelesen. Darauf wird zwischen *2* und der Verbrennungspipette *4* in Abb. 48 Verbindung hergestellt. Hahn *23* wird geöffnet und darauf Hahn *27*, der das Reservoir *9* mit der Pumpe verbindet. Zwischen das Reservoir und Hahn *27* wird ein Stück sehr engen Schlauches geschaltet. Wenn das Quecksilber in Pipette *4* genügend gesenkt worden ist, wird das Reservoir von der Pumpe und der Luft abgeschlossen und für die Dauer einer Minute Strom durch die Platinspirale geschickt. Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen rasch, wenn der Draht eben sichtbar glüht; Methan erfordert jedoch helle Rotglut. Zwischen der Bürette *1* und der Pipette *4* können einige Kubikzentimeter Luft hin- und hergetrieben werden; bei dem sehr niedrigen Prozentgehalt an brennbaren Gasen, die gewöhnlich in einer Analyse vorhanden sind (0—0,01 %), ist dies jedoch meist unnötig. Nach einer Minute wird der Strom abgestellt und Hahn *27* gegen die Außenluft zu geöffnet. Die Probe wird nach Bürette *1* geholt, der Meniscus in Pipette *4* eingestellt, Hahn *15* geschlossen, die Probe nach Bürette *2* überführt und gemessen. Wenn eine Volumkontraktion stattgefunden hat, wird darauf noch eine CO_2-Absorption vorgenommen.

Das Volumen der zwischen Hahn *15* und der Nullmarke in *5* befindlichen Luft kann nicht der Verbrennung unterzogen werden. Es beträgt jedoch nur 0,3 % der Gesamtprobe, so daß unter normalen Verhältnissen der dadurch entstandene Fehler nicht ins Gewicht fällt.

Teilung der Büretten und Berechnung der Analysenresultate: Die Büretten *2* und *3* müssen nahezu zylindrische Bohrungen besitzen. Ihr innerer Durchmesser soll etwa 2 mm betragen. Sie sind in $^1/_{10\,000}$ Teile von 50 cm³ unterteilt. Der Abstand zwischen zwei Teilstrichen beträgt annähernd 1,6 mm, und mittels einer Lupe kann noch leicht $^1/_{10}$ ja selbst $^1/_{20}$ des Teilstrichabstandes geschätzt werden.

Auf Bürette *2* ist der einem Volumen von 50 cm³ entsprechende Punkt mit der Zahl 100 markiert, und wenn der Kohlensäuregehalt der analysierten Luft weniger als 1 % beträgt, so soll die entnommene Probe so nahe wie möglich dieses Volumen besitzen. Es kann jedoch auch ein größeres Volumen, bis zu 180, genommen werden. Angenommen, die erste Ablesung der Bürette ergibt $100 + a$ und die zweite Ablesung nach erfolgter CO_2-Absorption ergibt $100 + b$, so stellt die Differenz $a—b$ direkt die Menge CO_2 in Hundertsteln Prozent dar. Wenn die Anfangsablesung beträchtlich von 100 abwich, so muß eine Korrektur angebracht werden, die gleich $-\frac{a(a-b)}{10000}$ ist.

In der Bürette *3* ist der 79,000 % von 50 cm³ entsprechende Punkt als Null bezeichnet. Wenn die Anfangsablesung $100 + a$ und die dritte Ablesung (nach erfolgter O_2-Absorption) den Wert c ergibt, so ergibt die Formel: $7900 + c - \frac{79\,a}{100}$ den Stickstoffgehalt in $^1/_{100}$ %.

Wenn die erste Ablesung beträchtlich von 100 abweicht, so muß folgende Korrektur angebracht werden: $-\frac{N_2 \cdot a}{10000}$.

Das Sauerstoffdefizit muß auf die übliche Weise korrigiert werden, indem angenommen wird, daß die Stickstoffmenge der eingelassenen und der herausgelassenen Luft gleich ist. Die Korrektur für den einströmenden Sauerstoff (O_i) beträgt $O_i \frac{79{,}00 + N_0}{79{,}00 + N_i}$. Da der Bruch $\frac{79{,}00 + N_0}{79{,}00 + N_i}$ sehr wenig von 1 abweicht, kann man ohne wesentlichen Fehler dafür setzen: $\frac{79{,}00 + N_0 - N_i}{79{,}00}$, oder für den korrigierten einströmenden Sauerstoff: $O_i + \frac{O_i}{79{,}00}(N_0 - N_i)$. Für die Zwecke der Korrektur kann O_i als konstant und $\frac{O_i}{79} = 0{,}265$ angenommen werden.

Mit Hilfe der gleichen Apparatur können unter Beachtung weiterer Vorsichtsmaßregeln und bei eigenhändiger Kalibrierung der Meßgefäße auch *absolute* Sauerstoff- und Stickstoffbestimmungen ausgeführt werden.

5. Analyse nach HARRIS.

Einen sehr vereinfachten Luftanalysenapparat hat HARRIS (25) zusammengestellt.

Prinzip: CO_2 wird mittels Kalilauge- und O_2 mittels Pyrogallol-Absorption bestimmt. Die gesamten erforderlichen Manipulationen werden mit Hilfe eines einzigen mehrfach durchbohrten Hahnes bewerkstelligt.

Apparatur: Die Bürette und Absorptionspipetten sind aus einem Stück angefertigt, um leckende Gummiverbindungen zu umgehen. Die Apparatur ist fest auf einem Holzgestell montiert. Das Kalilauge- und Pyrogallussäurereservoir ist leicht abnehmbar, um die Reinigung zu erleichtern.

Die Bewegung des Gasgemisches wird durch Bedienung eines einzigen Vierwegehahnes bewirkt, dessen Bohrungen derart angeordnet sind, daß die ganze Analyse mittels einer vollen Umdrehung in entgegengesetztem Uhrzeigersinne durchgeführt wird.

Analyse: Bei nach oben zeigender Marke des Hahnes wird das Gasgemisch eingesaugt, nach Drehung um 90° erfolgt die Abmessung der Probe, nach weiteren 45° wird CO_2 absorbiert, nach weiteren 45° das restliche Gas gemessen, nach weiteren 45° Sauerstoff absorbiert und schließlich nach 45° Drehung der verbleibende Stickstoff gemessen.

Oszillationen des Quecksilbers werden durch Abschließung des Reservoirs mittels eines Wattebausches gedämpft. Der mit der Skala versehene Teil der Bürette taucht in einen Wassermantel.

Diese Apparatur wird von der Firma Baird & Tatlock, London, angefertigt.

6. Analyse nach LEDIG und LYMAN (48a).

Das Prinzip des Katharometers ist bereits im Abschnitt C b beschrieben worden. Die Anwendung dieses Prinzips auf die kontinuierliche Bestimmung der Kohlensäure bei pflanzenphysiologischen Versuchen wird unter den speziellen Methoden für CO_2-Bestimmung dargestellt werden. Hier sei eine Anordnung von LEDIG und LYMAN beschrieben, die sowohl die Kohlensäure als auch den Sauerstoff mit Hilfe des Katharometers bestimmt. Für die Bestimmung des Sauerstoffs muß eine empfindlichere Anordnung gewählt werden als für Kohlensäure, da der Sauerstoffeinfluß auf die Wärmekapazität des zu analysierenden Gemisches etwa nur 10% des CO_2-Effektes ausmacht.

Apparatur: Die Abb. 51 gibt eine Übersicht über die Schaltung der Apparatur. Der Strom wird von einer Akkumulatorenbatterie geliefert. Die Spannung im Stromkreise wird mittels eines Schiebewiderstandes konstant gehalten, so daß das Galvanometer im Spannungsregulierungskreis auf Null steht. Ein Arm dieser Brücke schließt eine kleine Glühlampe mit einem Wolframfaden ein. Im entgegengesetzten Zweig liegt eine Kohlenfadenlampe. Die restlichen Zweige enthalten feste Widerstände aus Manganindraht. Diese Anordnung beruht auf der Tatsache, daß der elektrische Widerstand von Kohle bei Temperaturerhöhung abnimmt, während derjenige des Wolframs zunimmt. Eine Änderung der Spannung verursacht eine entsprechende Änderung der Temperatur der Glühfäden und bringt demnach die Brücke aus der Gleichgewichtslage. Durch ständige Einregulierung des Brückengalvanometers auf Null kann die Spannung im Stromkreis konstant gehalten werden.

In den anderen beiden WHEATSTONEschen Brücken liegen die zur Messung dienenden Platindrähte, die isoliert in Messingröhren untergebracht sind. Die Zellen *A* in jeder Brücke sind mit zwei Metallröhren versehen, durch die das zu analysierende Gasgemisch strömt. Die Zellen *B* werden mit einem Gasgemisch konstanter Zusammensetzung (in diesem Falle Luft) gefüllt und dienen als Vergleichszellen. Die in der CO_2-Brücke liegende Zelle ist verschlossen. In der Sauerstoffbrücke steht sie der höheren Empfindlichkeit dieser Brücke wegen über eine Trockenröhre in Verbindung mit der Zimmerluft, um Änderungen des Barometerdrucks zu kompensieren. Die anderen beiden Arme der Brücken bestehen aus Spulen von je 28,95 Ohm Widerstand und einem geshunteten Schiebedraht nach KOHLRAUSCH. Der die Enden überbrückende Shunt bestimmt die Empfindlichkeit der Brücke. Im Falle der Sauerstoffbrücke beträgt sein Widerstand zehnmal weniger als im Falle der CO_2-Brücke. Als Anzeigeinstrumente werden in diesen Brücken hochempfindliche Spiegelgalvanometer gebraucht.

Die Bestimmungszellen werden in einem Ölbad, dessen Temperatur elektrisch auf 40° reguliert wird, befestigt. Zum weiteren Schutz gegen Temperaturschwankungen werden die Zellen in etwas weitere Kupferröhren eingeschlossen, die dann mit Schrotkörnern angefüllt werden. Auch die Widerstandsspulen des Sauerstoffkreises werden im Ölbade gehalten.

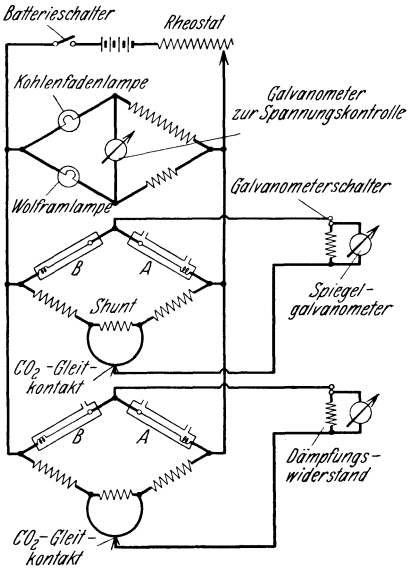


Abb. 51. Schaltschema zur katharometrischen Analyse der Luft nach LEDIG und LYMAN.

Ausführung der Bestimmung: 200—250 cm³ Gas genügen zum Ausspülen des Systems. Das Gas geht zuerst durch eine Trockenröhre, gefüllt mit *Dehydrit* (Magnesiumperchlorat), gelangt in die Analysenkammer der Kohlendioxydbrücke, weiterhin durch eine Trockenröhre mit Dehydrit und eine CO_2-Absorptionsröhre, gefüllt mit *Ascarit* (mit Natriumhydroxyd imprägnierte Asbestfasern), und gelangt nun in die Sauerstoffbestimmungskammer. Hinter diese Kammer wird zur Kontrolle ein Blasenzähler geschlossen. Das Vorratsgefäß wird sodann entfernt, damit in den Kammern Atmosphärendruck während der Messung herrscht. Die Diffusion aus den Kammern ist so langsam, daß hierdurch keine Fehler zu befürchten sind. Die Schiebedrahtwiderstände werden sodann so lange verschoben, bis die Galvanometer wieder auf Null einspielen; dann wird der Gasgehalt direkt von den geeichten Skalen der Widerstände abgelesen (s. Original).

Die Eichung des Apparates wird mit Hilfe von Gasgemischen ausgeführt, die im HALDANE-Apparat analysiert werden. Auf Grund der Eichung wird dann ein Nomogramm angefertigt, aus dem unmittelbar die absoluten Gasmengen und der respiratorische Quotient entnommen werden können.

Genauigkeit der Resultate: Die Resultate erwiesen sich als gut reproduzierbar. Bei 27 Bestimmungen des gleichen Gemisches wichen die Sauerstoffwerte

maximal vom Durchschnitt um 0,002% ab. Die Kohlendioxydwerte stimmten innerhalb 0,01% miteinander überein.

7. Analyse nach SHEPHERD.

Kürzlich ist von SHEPHERD (77a) ein verbesserter Apparat zur Gasanalyse mittels Absorption und Verbrennung eingehend beschrieben und in Amerika von der Firma Eimer & Amend in den Handel gebracht worden, der gegenüber den älteren Apparaten so viele und bemerkenswerte Vorzüge aufweist, daß er hier ausführlicher behandelt werden soll.

Prinzip: Die Grundanordnung ist die gleiche wie bei dem HALDANEschen Apparat und auch bei dem altbekannten ORSATschen Apparat: Eine Anordnung zur genauen Abmessung von Gasvolumina ist mit verschiedenen Absorptionspipetten und einer Verbrennungspipette verbunden. Der Druckausgleich wird auf elektrischem Wege angezeigt. Eine neuartige Beleuchtungseinrichtung erlaubt mühelose Ablesungen der Menisken. Das Gas wird in die Absorptionspipetten durch feinperforierte Metallplatten hineingepreßt. Infolge der Verkleinerung der Blasengröße (Vergrößerung der Oberfläche) wird die Dauer der Absorptionsoperationen sehr verkürzt. Auch die Verbrennungspipette weist Verbesserungen auf. Hähne und Verbindungen sind derart angeordnet, daß tote Räume und Undichtigkeiten vermieden werden. Alle Glasteile sind auf einem nichtrostenden Metallgestell montiert.

Beschreibung der Apparatur: Die gewöhnlich verwendete Bürette ist 60 cm lang und in 0,2 cm^3 eingeteilt. Dies erlaubt eine Schätzung der Resultate bis auf 0,05 cm^3. Für Verwendungszwecke, die höhere Genauigkeit bzw. die höchsterzielbare Exaktheit erfordern, haben WEAVER und SHEPHERD (98b) bzw. WEAVER und LEDIG (98c) spezielle Büretten angegeben. Parallaktische Fehler werden dadurch vermieden, daß alle Striche der Graduierung mindestens bis über die halbe Länge des Umfanges geführt sind. Die ungeraden ganzen Kubikzentimeter sind durch Striche von drei Viertel des Umfanges und die geraden Kubikzentimeter durch solche, die völlig um die Bürette herumlaufen, markiert. Die Bürette trägt die in Abb. 53 mit *1*, *2*, *3*, *4* bezeichneten Hähne, die zur Verbindung mit Gasprobenpipette, der Druckkompensationsvorrichtung und dem Verteiler dienen.

Der Bürettenilluminator: Ist bereits eine Quelle für diffuses Licht vorhanden, wie z. B. ein hinter dem Apparat befindliches, nach Norden gelegenes Fenster, das mit Pauspapier bespannt wird, so genügt zur Ablesung ein schwarzes Metallschild, das dem Mantel des äußeren Wasserbehälters, in dem die Bürette angebracht ist, verschiebbar anliegt und einen rechteckigen Ausschnitt besitzt, dessen obere Kante stets zur Deckung mit dem oberhalb des Quecksilbermeniscus befindlichen Strich der Bürette gebracht wird, worauf der Stand des Meniscus genau abgelesen werden kann, da hierdurch alle Reflexe ausgeschaltet werden und die Quecksilberoberfläche schwarz anstatt spiegelnd weiß erscheint. Für Arbeiten mit künstlichem Licht ist oberhalb der Apparatur eine Glühlampe angebracht, deren nach unten fallendes Licht durch eine Kondensorlinse konzentriert wird. Der Lichtstrahl fällt auf einen kleinen, im Winkel von 45° geneigten Spiegel, der auf der Rückseite der Bürette verschoben werden kann. Vor der Bürette befindet sich wieder ein Ableseschild mit Schlitz, das zusammen mit dem Spiegel verschoben wird.

Manometer und Kompensator: Manometer und Kompensator bilden eine Einheit. Der Druckausgleich wird durch den Schluß eines elektrischen Kontaktes im Manometer angezeigt, der das Aufleuchten einer kleinen Signallampe bewirkt. Der Platindraht *o* (Abb. 52) ist durch das Röhrchen *q* luftdicht in die Haube des Kompensators eingeführt. Der in eine scharfe Spitze auslaufende Platinkontakt *n* wird durch den Glasteil *A* zentrisch im gleichen Arm des Manometers fixiert. Als Füllung dient Quecksilber. Wenn der Meniscus des Quecksilbers so hoch steigt, daß die Spitze des Kontaktes *n* berührt wird, so wird ein Stromkreis geschlossen, in dem eine Schwachstromglühlampe und eine 3-Volt-Batterie liegen. Die Überbrückung der Kontaktstelle mit einem Kondensator von 0,5 Mikrofarad verhindert Funkenbildung. Die Glaskappe *A* dient außer zum Befestigen des Kontaktes noch als Ersatz für den üblichen Glashahn. Durch geeignetes Drehen der Haube auf dem geschliffenen Unterteil wird die Deckung zweier Bohrungen und damit Kontakt mit der Außenluft bewirkt. Die Glashäkchen *p* dienen zur Sicherung mit Spiralfedern.

Das untere Ende des Kompensatorgefäßes C läuft in einen Glasstab s aus, der mittels der aufgekitteten Metallhülse t mit der Spiralfeder u verbunden ist. Alle Metallteile sind chromiert. Durch diese Vorrichtung wird ein Schwanken des Kompensators im Wassermantel (J in Abb. 53) verhindert. Für weniger geübte Glasbläser wird die erleichterte Herstellung des Manometers und Kompensators als getrennte Einheiten beschrieben.

Die Druckkontrolle: In dieser sind am Gestell die vier Ringe R_1 bis R_4 angebracht

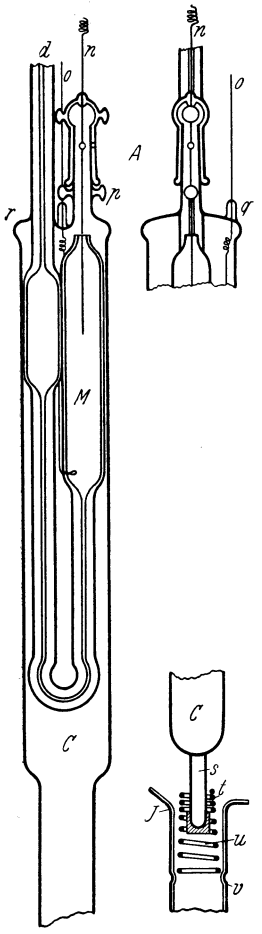


Abb. 52. Manometer und Kompensator nach SHEPHERD.

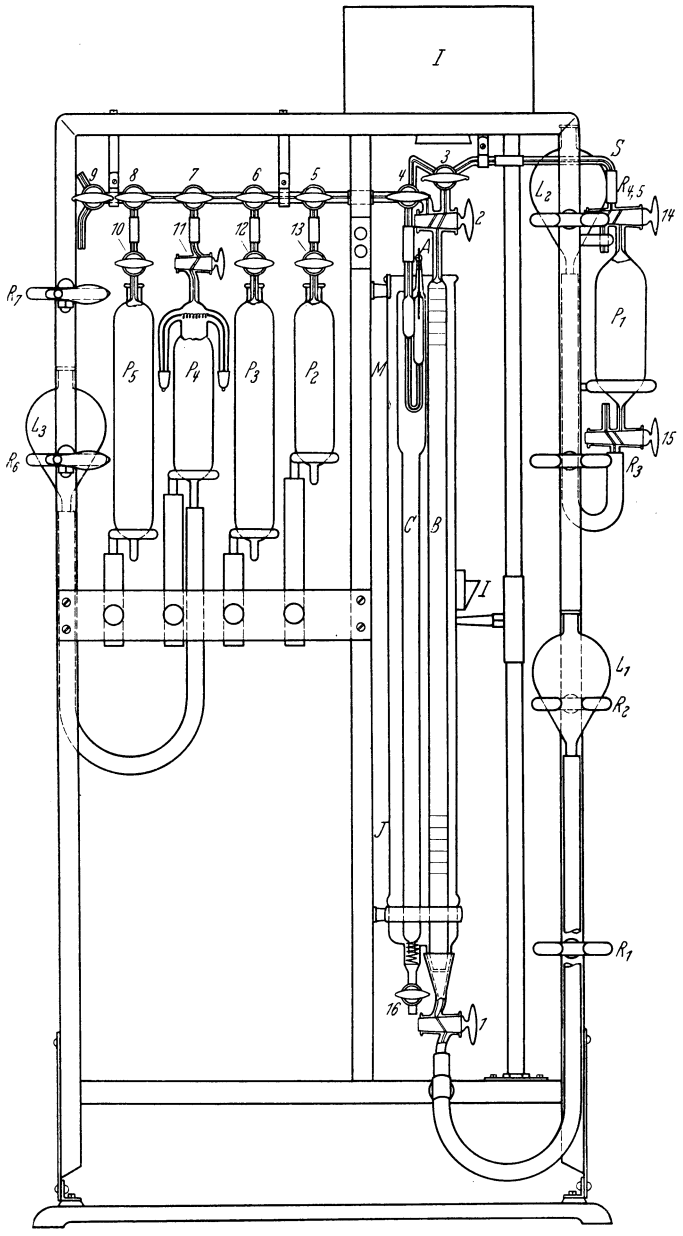


Abb. 53. Gesamtansicht des Apparates der Gasanalyse nach SHEPHERD.

(Abb. 53), die zur Aufnahme des Niveaugefäßes L dienen. Je nach dem gewählten Ring wird bei geeigneter Hahnstellung das Quecksilber die Bürette B mehr oder weniger füllen. Die Druckkontrolle wird durch Regelung der Ein- und Ausfließgeschwindigkeit des Quecksilbers mittels eines speziellen Kontrollhahnes bewirkt. Der drehbare Teil des Hahnes trägt eine feine und eine weitere Bohrung. Durch Einschaltung der weiteren Bohrung kann das Quecksilber rasch in die Nähe des Kontaktpunktes gebracht werden. Sodann wird durch

Einschaltung der feinen Bohrung langsame Einstellung des Kontaktes bewirkt, was durch Aufleuchten der Signallampe angezeigt wird. Die Herstellung des Kontrollhahnes und besonders der eine feine Verengerung tragenden Bohrung wird ausführlich beschrieben. Zwecks Markierung der Hahnstellungen ist die Anbringung einer Marke aus gefärbtem Glas an dem Griff des Hahnes erwünscht.

Der Wassermantel: An Stelle des üblichen Gummistopfens am unteren Ende des Wassermantels, durch den die Bürette hindurchgeführt wird, werden zwei Verbesserungen in Vorschlag gebracht. Bei der einen Anordnung wird das Bürettenende durch einen Glasansatz geführt und mit dem Kontrollhahn *1* (Abb. 53) mittels Gummischlauchs verbunden. Noch besser ist das Anschmelzen eines erweiterten Ansatzstückes am Kontrollhahn, das auf das untere konische Bürettenende paßt und mit dem Auslaßrohr des Wassermantels durch DE KHOTINSKI-Zement verbunden wird. In diesem Falle muß der Hahn abgeschnitten werden, wenn die Bürette entfernt werden soll.

Der Wassermantel wird zweckmäßig aus Jenaer Glas angefertigt. Der zweite Auslaß, in dem die Spiralfederung des Kompensators ruht, endigt in dem Hahn *16* (Abb. 53), der zur Entleerung des Gefäßes oder zum Einleiten von Druckluft zum Rühren des Wassers dient.

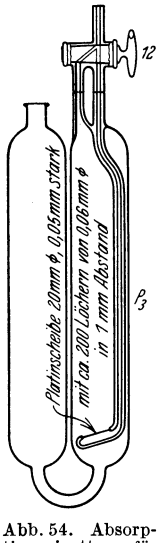


Abb. 54. Absorptionspipette für Kohlendioxyd nach SHEPHERD.

Der Verteiler: Der Verteiler ist bei der Analyse wie üblich mit Stickstoff und nicht mit dem theoretisch besseren Quecksilber gefüllt. Mit Hilfe der Reihe von *T*-Hähnen *5—8* (Abb. 53) wird das Gasgemisch aus der Bürette unter möglichster Ausschaltung toter Capillarräume in die gewünschte Pipette überführt. Ein Hahn mit Bohrung von 120° (Nr. 9 in Abb. 53) am Ende des Verteilers gestattet die Verbindung mit der Außenluft bzw. einer Stickstoffbombe oder einem Behälter mit saurem Wasser, wenn der Verteiler in situ gereinigt werden soll, was allerdings am besten vermieden wird. Die Dimensionen der Capillaren und die Toleranzen sind im Original einzusehen. Das rechte Ende des Verteilers ist mit dem Auslaß des Hahnes *4* (Abb. 53) verbunden. Für derartige Verbindungen empfiehlt sich die Anfertigung der zu verbindenden Teile aus dem gleichen Stück Capillarrohr, wobei die Verbindungsflächen etwas abgeschrägt sind und dicht aufeinander passen.

Absorptionspipetten: Zur Absorption des Kohlendioxyds, die gewöhnlich rasch vollendet ist, dient eine gewöhnliche zylindrische Pipette, in der vom Boden das Gasgemisch aus einem lippenförmigen Auslaß in Blasen aufsteigt. Zur Erleichterung sind am oberen Ende an den capillaren Auslässen Marken angebracht, auf denen der Reagensspiegel beim Heraussaugen des Gases aus der Pipette eingestellt wird. Um die gewöhnlich langsam verlaufende Absorption des Sauerstoffs durch alkalische Pyrogallollösung abzukürzen, wurde eine neuartige Pipette geschaffen, deren Gasaustrittsrohr tellerförmig erweitert ist (Abb. 54). Diese Erweiterung trägt eine 0,05 mm starke Platinscheibe von 20 mm Durchmesser, die etwa 200, je 1 mm voneinander entfernte, Bohrungen von 0,06 mm Durchmesser besitzt. Jenaer gesinterte Glasfilterscheiben erweisen sich als ungeeignet, da sie Gas zurückhalten.

Ein Druck von etwa 30 mm Quecksilber reicht hin, um 100 cm³ Gas in etwa 20 Sekunden in feinen Bläschen durch die Verteilerscheibe zu treiben. Während bei den früher üblichen Anordnungen (z. B. HALDANE) etwa 10 Passagen zur völligen O_2-Absorption erforderlich sind, wird hierdurch diese Zahl auf etwa 3 erniedrigt.

Die Verbrennungspipette: In der Apparatur wird eine geringfügige Modifikation der von WEAVER und LEDIG (98d) angegebenen Konstruktion benutzt, die Fehler älterer Vorrichtungen (z. B. nach DENNIS und HOPKINS) vermeidet. Die Pipette (P_4 in Abb. 53) ist aus Pyrexglas angefertigt, faßt etwa 150 cm³ und besitzt eine Quecksilberfüllung. Die Platinverbrennungsspirale wird durch die beiden Seitenarme eingezogen und an Stahlkappen befestigt, die Schrauben für die Batteriezuleitungen tragen. Die Spirale wird aus 20 cm eines Drahtes von 0,16—0,17 mm Durchmesser gefertigt, der zu 90 % aus Platin und zu 10 % aus Iridium besteht. Die zur Erhitzung zweckmäßige Stromstärke von 2 bis 2,3 Amp. wird durch Einschaltung eines Schiebewiderstandes in die Lichtleitung (110 Volt) erhalten. Durch Einfügung weiterer Hähne in die Verteilerleitung kann Vorsorge für eine weitere Pipette für Ausführung fraktionierter Verbrennungen getroffen werden.

Pipette für die Probenahme: Diese Pipette (P_1 in Abb. 53) ist mit zwei sog. Dreiwegehähnen *14, 15* versehen, die ein wahlweises Durchspülen gestatten. Die Kapazität beträgt für zwei Analysenproben 220 cm³ und für die Aufbewahrung von drei Proben 330 cm³.

Verbindungen: Über die dicht aneinandergefügten Rohrenden wird am besten transparenter Gummischlauch von etwas engerer Bohrung, als dem äußeren Durchmesser des Rohrs entspricht, gezogen und vor und hinter der Berührungsstelle mit gewachster Zahnseide in mehrfachen Windungen eingeschnürt. Für die Verbindung von L_1 mit B, von L_2

mit P_1 und L_3 mit P_4 wird schwefelfreier Gummischlauch verwendet (z. B. rötlichgrauer Nitrometerschlauch), um das Quecksilber rein zu halten.

Montage: Alle Teile des Apparats sind an einem stabilen, chromplattierten Eisenstativ derart befestigt, daß sie leicht zugänglich bleiben und daß der ganze Apparat binnen weniger Minuten zusammengesetzt oder auseinandergenommen werden kann.

Hahnfett: Es wird die von SHEPHERD und LEDIG (77 b) angegebene Mischung empfohlen:

	Teile
Gummi (frischer Crêpegummi, frei von Schmutz und Fasern)	6
Vaseline	7
Paraffin (Schmelzpunkt etwa 40—45°)	1

Das Paraffin und die Vaseline werden in einer geräumigen Porzellanschale geschmolzen und der Gummi in einigen Anteilen zugegeben. Die Mischung wird in einem Thermostaten 190 Stunden bei 155—160° C gerührt. Sodann wird sie in 50-g-Salbentöpfchen verteilt und sogleich auf Eis verfestigt, wobei die Kondensation von Wasser auf dem Schmiermittel vermieden werden muß.

Reagenzien: Zur Absorption der Kohlensäure wird Kalilauge und zur Absorption des Sauerstoffs wird alkalische Pyrogallollösung verwendet. Die für beide Reagenzien verwendete Kalilauge wird bereitet, indem 800 g KOH im Liter Wasser gelöst werden. Die Lösung wird auf einige Grade unter die Arbeitstemperatur für die Analysen abgekühlt. Die vom Carbonatniederschlage und KOH-Überschuß abdekantierte klare Lösung soll bei 20° C ein spezifisches Gewicht von ca. 1,55 besitzen. Für die Absorption von CO_2 in Pipette P_2 (Abb. 53) wird diese Stammlösung durch Zugabe von 50—60 cm³ Wasser zu je 100 cm³ der konzentrierten Lauge verdünnt.

Die alkalische Pyrogallollösung wird durch Auflösen von je 15—17 g krystallinischen Pyrogallols in etwa 5—10 cm³ heißen Wassers und Eintragen in 100 cm³ der Kalilauge bereitet. Es empfiehlt sich, die Reagenzien in den Pipetten durch Überschichten mit 10—15 mm leichten Mineralöls gegen Luftzutritt zu schützen. Die Pyrogallolmischung kann innerhalb der Pipette selbst (P_3 in Abb. 53) hergestellt werden, indem zunächst die Kalilauge eingefüllt und sodann das Öl darüber geschichtet wird.

Zum Schluß wird die Auflösung des Pyrogallols in Wasser mit Hilfe einer Pipette unter der Ölschicht mit der Lauge zusammengebracht und durch mehrere Passagen eines größeren Stickstoffvolumens von der Bürette in die Pipette gemischt.

Da es hier hauptsächlich auf die Hervorhebung der neuartigen Züge der Apparatur ankam, sei bezüglich der sehr eingehend gehaltenen Arbeitsvorschriften und der Berechnung der Analysenergebnisse auf das Original verwiesen.

8. Anhang: Analyse der Bodenluft nach STOKLASA (87).

Vor der Ausführung einer exakten Analyse der Bodenluft ist es nötig, eine größere Menge Bodenluft aus den fraglichen Bodenschichten, und zwar mindestens 20 l, zu entnehmen. Dazu bedient man sich nachstehender Methoden:

Man nimmt eine 1,5—3 m lange Messingstange mit einem Durchmesser von 5 cm, welche einen trichterförmigen, mit scharfen Spitzen versehenen Ansatz hat, der mit einer Anzahl von Löchern versehen ist. Diese Löcher sind von einem Sieb umhüllt, damit der trichterförmige Ansatz nicht von dem Boden verstopft wird. Diese Stange wird am Untersuchungsort möglichst tief in die Erde gebohrt. Man saugt längere Zeit die Bodenluft in einen Aspirator unter Benutzung einer Luftpumpe ein und nimmt sodann nach erfolgter Durchmischung die Analyse der Bodenluft vor.

Bestimmung des Wasserdampfes: Die Wasserdampfbestimmung in der Bodenluft kann mit genügender Genauigkeit dadurch ausgeführt werden, daß man gemessene oder gewogene Volumina von Bodenluft durch Röhren leitet, die mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid gefüllt sind. Die Gewichtszunahme derselben ergibt die Menge des Wasserdampfes.

Zum Einsaugen und Aufbewahren größerer Volumina der Bodenluft bedient man sich zweckmäßig eines Aspirators aus Zinkblech, wie solche zu gasanalytischen Arbeiten verwendet werden.

Bestimmung des Sauerstoffes: Dieselbe erfolgt mit einer der üblichen Methoden.

Bestimmung der Kohlensäure: Dieselbe kann ebenfalls mittels der üblichen luftanalytischen Methoden erfolgen.

Bestimmung des Ammoniaks: Eine zweckmäßige Methode zur Bestimmung des Ammoniaks ist von FODOR (s. u. 87a) angegeben worden.

Hierzu wird Luft in größeren Mengen benötigt; durch das Absorptionsgefäß passieren wenigstens 4—6, eventuell 10 m^3.

Das Ansaugen erfolgt langsam (ca. 1 m^3 in 24 Stunden). Eine Bestimmung nimmt daher etwa 5 Tage in Anspruch.

Die zu untersuchende Luft läßt man aus dem Boden durch ein enges Bleirohr ansaugen.

Durch Glaswolle und das Bleirohr gelangt die Luft in den Absorptionsapparat und von hier zu einer Gasuhr, welche das angesaugte Luftquantum abmißt; der Absorptionsapparat besteht aus zwei U-förmigen Röhren, in deren Schenkeln sich eine etwa 30 cm hohe Schicht von Glaswolle befindet.

Nach vollständigem Auswaschen der U-förmigen Röhren und der Glaswolle geschieht das Einstellen zur Ammoniakbestimmung folgendermaßen: In einer Flasche hält man destilliertes Wasser in Bereitschaft; in ihrem Stopfen befindet sich ein nach unten gekrümmtes weites Glasrohr, welches mit in Schwefelsäure getränkter Glaswolle ausgefüllt ist. Außerdem ist Schwefelsäure, im Verhältnis 1 : 3 verdünnt, in einer doppelt verschlossenen Flasche vorrätig zu halten.

Zur Leerbestimmung entnimmt man aus dem Wasserreservoir 100 und aus dem Schwefelsäuregefäß 4 cm^3 und bestimmt darin das Ammoniak nach der unten beschriebenen Methode. Dadurch wird der NH_3-Gehalt der Reagenzien gefunden. Darauf werden weitere 4 cm^3 der Schwefelsäure abgemessen und damit die Glaswolle in den U-förmigen Röhren befeuchtet. Nun läßt man das Ansaugen der Luft beginnen. Nachdem dieselbe beendet ist, wäscht man beide U-förmigen Röhren mit 100 cm^3 des destillierten Wassers aus; dazu gießt man auf einmal etwa 20 cm^3 Wasser in einen Schenkel der U-förmigen Röhre, läßt sie in den anderen Schenkel hinüberfließen, gießt sie dann in die andere U-förmige Röhre und, nachdem das Wasser auch durch diese geflossen ist, in ein bereit gehaltenes reines Fläschchen mit einem gut schließenden Gummistopfen von etwa 100 cm^3 Inhalt. Nach 4—5maligem Wiederholen des Waschprozesses bleibt das Wasser säurefrei. In den vereinigten Waschwässern wird das Ammoniak auf folgende Weise bestimmt:

Es wird unter Zusatz von etwas Kalkmilch in einem Destillationskolben unter Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben und in einer enghalsigen Flasche aufgefangen, in der sich verdünnte Schwefelsäure befindet.

Die so erhaltene Ammonsalzlösung wird dann mit NESSLERS Reagens versetzt und die Farbe zweckmäßig gegen eine Standard-Ammonsulfatlösung colorimetrisch gemessen[1].

Bestimmung des Methans und Wasserstoffes: Die Bestimmung des Methans und Wasserstoffes erfolgt nach den bekannten Methoden, die in Abschnitt A g und h beschrieben sind.

b) Spezielle Analyse der Kohlensäure und CO_2-haltigen Gasgemische.

1. Physikalische Daten.

Das Molekulargewicht des Kohlendioxyds beträgt 44,00; die Dichte wurde zu 1,52904 (auf Luft = 1 bezogen) bestimmt; das Litergewicht beträgt 1,97674 g und das Molarvolumen 22,26 l.

[1] Genaue Angaben über die Technik der colorimetrischen Ammoniakbestimmung s. bei YOE (108) 306—322.

Durch Wasser wird CO_2 erheblich absorbiert, und zwar lösen sich in 1 cm³ Wasser:

bei	0° C	1,7967 cm³ CO_2
„	15° C	1,0003 cm³ „
„	25° C	0,8843 cm³ „

oder in allgemeiner Form ausgedrückt:

$$\beta = 1{,}7967 - 0{,}07761 \cdot t + 0{,}0016424 \cdot t^2 ,$$

wobei β den Absorptionskoeffizienten des Gases bedeutet. Dieser gibt dasjenige Gasvolumen (gemessen bei 0° und 760 mm Druck) an, welches bei t^0 von 1 cm³ einer bestimmten Flüssigkeit aufgenommen wird, wenn auf derselben ein Druck von 760 mm lastet. Wenn von h cm³ der Flüssigkeit bei t^0 und B mm Druck Vt cm³ des Gases aufgenommen werden, so berechnet sich der Absorptionskoeffizient β zu:

$$\frac{Vt}{h\,(1 + \alpha t)}.$$

2. Absorptionsmittel für Kohlendioxyd.

Das meistgebrauchte Absorbens ist Kalilauge.

500 g reines, jedoch nicht mit Alkohol gereinigtes, Kaliumhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Die mit dieser Lösung noch sicher absorbierbare Kohlensäuremenge beträgt 40 cm³ pro Kubikzentimeter der Lösung. Meist genügt zur vollständigen Absorption der in einem Gasgemische enthaltenen Kohlensäure ein einmaliges Überführen in die Absorptionspipette.

Kleine Mengen Kohlendioxyd werden zweckmäßig in titriertem Barytwasser absorbiert; der verbliebene Überschuß des Bariumhydroxyds kann dann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit HCl zurücktitriert werden. Ausgefallenes $BaCO_3$ wird zweckmäßig vor der Rücktitration von der Lösung abgetrennt.

Was die Verwendung von Natronlauge als Absorbens anbetrifft, so wird sie von einigen Autoren (z. B. Rona und Knipping [69]) der Kalilauge vorgezogen, während ihre Verwendung von anderen nicht empfohlen wird. Als Gründe werden angeführt, daß Natronlauge zwar die gleiche Absorptionskraft wie Kalilauge besitze, das entstandene Bicarbonat bzw. Carbonat jedoch bei Verwendung von Natronlauge schwerer löslich sei als bei Kalilauge, ferner, daß Natronlauge in gleicher Konzentration Glas stärker angreife als Kalilauge, und schließlich auch leichter schäume (Winkler-Brunck 107).

In Kohlensäureabsorptionstürmen wird meist sog. Natronkalk, der ein Gemisch aus Natrium- und Calciumhydrat darstellt und der im Handel erhältlich ist, verwendet.

Klein und Steuber geben hierfür folgende Vorschrift: „10 kg frisch gebranntem Kalk wird wenig Wasser zugesetzt, so daß der Kalk in Pulver zerfällt. Dann wird mit einem groben Sieb gesiebt und dem durch das Sieb hindurchgehenden Pulver 30proz. Natronlauge zugesetzt, mit einem Glasstabe umgerührt, bis sich große Bröckelchen bilden. Dann wird wieder gesiebt; die auf dem Sieb bleibenden Brocken werden in den Apparat gefüllt, sobald sie abgekühlt sind."

Ascarit: Aus Gasgemischen, die von Wasserdampf befreit sind, absorbiert Natronkalk die CO_2 nicht vollständig. Für diesen Zweck empfehlen Ledig und Lyman (a. a. O.) das Handelspräparat *Ascarit*, welches aus Asbestfasern besteht, die mit Natriumhydroxyd imprägniert sind.

3. Bestimmungsmethoden.

Die Wahl der Bestimmungsmethode hängt wesentlich von der Art und Menge des Versuchsmateriales ab. Je nachdem, ob das Gas in der atmosphärischen Luft, in Gasgemischen in hoher Konzentration, in minimalen Mengen oder in Flüssigkeiten gelöst bestimmt werden soll, werden die einzelnen weiter unten angegebenen Methoden und Apparaturen in Anwendung kommen.

Bei Kohlendioxydbestimmungen zu pflanzenphysiologischen Zwecken ist zu beachten, daß bei der Assimilation ein Verbrauch, dagegen bei der Atmung eine Produktion von CO_2 stattfindet. Beide Prozesse laufen in der Regel kontinuierlich nebeneinander ab. Da die Atmung in ihrem äußeren Ablauf eine Umkehrung der Assimilation darstellt, so kann lediglich die Resultante aus den beiden antagonistischen Prozessen direkt der Messung zugänglich gemacht werden. Meist übersteigt die Größe des Assimilationsgaswechsels bedeutend diejenige der Atmung. Auch ist eine Unterscheidung der beiden Prozesse oft dadurch möglich, daß der Gasumsatz sowohl bei Belichtung wie im Dunklen gemessen wird. Die wahre Größe der zur Assimilation verbrauchten Kohlensäure wird erhalten, indem man zu dem bei Belichtung gefundenen CO_2-Verbrauch den Betrag der beim Atmen erzeugten zuzählt (= Zunahme im Dunkelversuch) oder aber die Differenz zwischen den beiden Werten bildet, wenn die Assimilation von kleinerer Größenordnung als die Atmung ist. Dabei wird natürlich die Voraussetzung gemacht, daß die Intensität der Atmung nicht durch die Belichtung beeinflußt wird.

Eine Schilderung der von WILLSTÄTTER und STOLL ausgearbeiteten exakten Methodik zur Erforschung der Assimilation der CO_2 durch die Pflanze würde den Rahmen dieses Kapitels überschreiten. Es sei deshalb auf die Monographie von WILLSTÄTTER und STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure verwiesen.

α) *Volumetrische Endbestimmung.*

CO_2-Bestimmung in großen Gasmengen von hohem CO_2-Gehalt. 1. Die Methode nach BUNSEN (s. u. 26), die in dem Einführen einer feuchten Kaliumhydroxydkugel in ein CO_2-haltiges Gasgemisch, das in einem Eudiometer eingeschlossen ist, besteht, wird auch bei Mikrobestimmungen der CO_2, z. B. nach NICLOUX, S. 189, und PRESCOTT, S. 190, benutzt.

2. Nach HEMPEL (26) wird die Bestimmung mittels der bereits beschriebenen Kombination von Gasbürette und Absorptionspipette ausgeführt. Zur Füllung der Pipette dient eine 33proz. Kalilauge.

Durch mehrmaliges Hin- und Hertreiben des Gasgemisches wird vollständige CO_2-Absorption bewirkt; dann wird in der Bürette die Volumabnahme bestimmt.

3. Die Kohlensäureabsorption kann auch in der von GEPPERT (20) angegebenen Apparatur, die im wesentlichen aus in Wasser hängenden Eudiometern besteht, durch Natronlaugebehandlung ausgeführt werden.

4. PETTERSON benutzte zu demselben Zweck seine bereits beschriebene Bürette, die auf dem Thermobarometerprinzip beruht. Bei Vornahme jeder Ablesung muß hierbei das Quecksilber in dem Manometer auf die eingeätzte Marke eingestellt werden.

CO_2-Bestimmung in großen Gasmengen von geringem CO_2-Gehalt. Mit sinkendem CO_2-Gehalt der zu analysierenden Gasproben steigen die Ansprüche an die Exaktheit der anzuwendenden Methode, da sonst erhebliche Fehler entstehen.

1. Ein älterer für derartige Bestimmungen brauchbarer Apparat ist der von PETTERSON (64) beschriebene.

2. Sodann kommt der Apparat von SONDÉN in Frage, der besonders zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der atmosphärischen Luft geeignet ist (S. 131). Auf Grund einer größeren Anzahl von Bestimmungen nach dieser Methode fanden SONDÉN und TIGERSTEDT (84) den wahrscheinlichen Fehler zu 0,0063 ‰.

3. Analyse nach ZUNTZ-GEPPERT: Zur Bestimmung nach dem Thermobarometerprinzip wird meist der Apparat von ZUNTZ-GEPPERT verwendet. Diese oft gebrauchte und von vielen Autoren modifizierte Apparatur findet sich ausführlich beschrieben bei MÜLLER (56d).

4. Analyse nach LUNDEGÅRDH. Der Apparat von LUNDEGÅRDH (52) dien zur raschen Bestimmung von CO_2 in der Luft und zur Bestimmung der CO_2 Assimilation bei höheren Pflanzen.

Prinzip: Bei dieser Methode wird die zu analysierende Luftprobe nicht wie sonst üblich in den Kaliapparat, sondern umgekehrt der Kaliapparat in den Luftraum überführt. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Volumen der Luftprobe und demjenigen nach stattgefundener Absorption mit KOH gibt den CO_2-Gehalt an.

Apparat, s. Abb. 55: „Die Hauptteile des Apparates sind ein Zylinderraum *A* mit Pistonvorrichtung *P*, in den die Luftprobe eingesaugt wird, und ein Kaliapparat besonderer Konstruktion. Dieser besteht aus einem mit dem Zylinder *A* durch Schliff verbundenen, mit 30proz. Kalilauge gefüllten Behälter *B*, der mit einer zentralen Röhre *N* versehen ist. Durch die Röhre läuft eine Metallstange *D*, die unten mit einer Handhabe, oben mit einer runden Scheibe *M* versehen ist, die als Deckel auf dem feingeschliffenen Rande des Behälters *B* ruht. Am unteren Ende der Röhre *N* ist eine Metallkapsel *G* mit Packung aus eingefettetem Kautschuk angebracht, so daß bei der Bewegung der Stange *D* keine Luft hindurchschlüpft. Die Scheibe *M* trägt an der unteren Seite einen Haken, an den mittels Platindraht ein Bündel dünner Glasröhren aufgehängt ist. Wird die Handhabe *D* durch Auflegen der Feder *F* abwärts gezogen, so ist der Kaliapparat *B* von dem Zylinderraum *A* abgeschlossen. Wird die Feder *F* ausgeklappt und die Handhabe *B* in die Höhe geführt, so bewegt sich der Deckel *M* mit den anhängenden kalifeuchten Röhren in den Zylinderraum *A* hinein, und die Kohlensäure wird absorbiert.

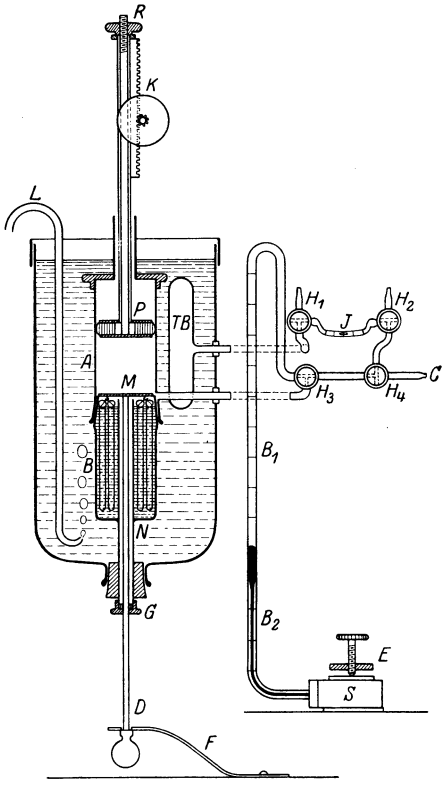


Abb. 55. CO_2-Bestimmungsapparat nach LUNDEGÅRDH.

Das Abmessen des Luftvolumens vor und nach der Absorption wird durch eine kleine graduierte Bürette B_1—B_2 in Verbindung mit einem Index *J* aus Petroleum ausgeführt. Die Bürette wird durch Umstellen der Hähne H_3, H_4 und H_2 in Verbindung mit dem Zylinderraum *A* und mit dem Index *J* gebracht. Auf der anderen Seite steht der Index in Verbindung mit einem Thermobarometer *TB*, das sich in dem den ganzen Apparat umhüllenden Wassermantel befindet. Die Meßbürette wird unten durch eine dickwandige, mit Quecksilber gefüllte Kautschukblase *S* abgeschlossen. Vermittels der Klemmschraube *E* wird das Niveau des Quecksilbers in der Bürette reguliert. Die Bürette hat einen oberen weiteren (B_1) und einen unteren engeren (B_2) Teil. In dem vom Verfasser benutzten Apparat entsprach bei einem Probevolumen von etwa 30 cm³ (Pistonhöhe 40 mm) ein Teilstrich der weiteren Röhre 0,03 %, ein Teilstrich der engeren Röhre 0,0025 % CO_2.

Der Gang der Analyse ist wie folgt: Die Hähne werden so umgestellt, daß der Zylinderraum *A* in das Auslaßrohr *C* mündet, das mittels eines englumigen Schlauches mit dem Untersuchungsgefäß verbunden wird. Darauf wird mittels des Zahntriebes *K* der Kolben langsam in die Höhe geschoben. Die aus dem Untersuchungsgefäß eingesaugte Luft wird durch Wasser ersetzt. Zu diesem Zweck wird die Gefäßzuleitungsröhre mit einem Wasserbehälter verbunden. Nachdem eine Probe von genügender Größe eingesaugt ist (es wurden bei diesen Versuchen immer 40 mm Pistonhöhe = etwa 30 cm³ Luft genommen), werden die Hähne wieder umgestellt; dann wird der Index auf Null eingestellt und das Quecksilber-

niveau in der Meßröhre abgelesen. Nun wird der Kaliapparat in die Höhe geschoben. Nach einigen Sekunden wird der Kaliapparat wieder in die Anfangslage zurückgebracht; man stellt von neuem den Index ein und liest den Quecksilberstand ab. Aus der Differenz der ersten und zweiten Ablesung wird der CO_2-Gehalt berechnet. Während der ganzen Operation wird ein kräftiger Luftstrom durch das Mantelwasser getrieben. Der Apparat soll in einem Zimmer von möglichst konstanter Temperatur stehen.

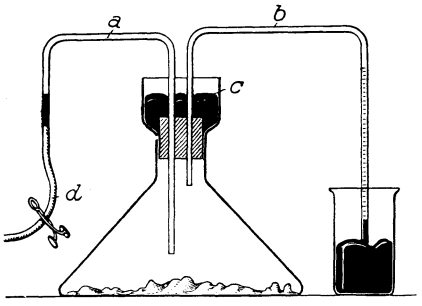


Abb. 56. Kolben mit Quecksilberabschluß nach KOSTYTSCHEW.

Zahlreiche Serienbestimmungen der ‚freien' Luft ergaben einen mittleren Fehler bei Einzelbestimmungen von etwa 0,003 Volumenprozent."

5. Ein Gasanalysenautomat für Respirationsversuche zur laufenden Registrierung des CO_2-Gehaltes ist neuerdings von KLEIBER und WIRTH (33) geschaffen worden.

Er arbeitet nach dem Kompensationsprinzip von PETTERSON. Die Druckverminderung in der Meßpipette nach vollzogener CO_2-Absorption wird durch Photographieren des Manometers registriert.

CO_2-Bestimmung in kleinen Gasmengen.

Ermittlung des respiratorischen Quotienten. *Prinzip*: Zur Bestimmung des respiratorischen Quotienten, d. h. des Verhältnisses von CO_2 zu O_2, wird das Pflanzenmaterial in geschlossenen Gefäßen untergebracht, aus denen in bestimmten Zwischenräumen Gasproben zur Analyse auf Kohlensäure und Sauerstoff entnommen werden.

Apparatur: Für größere Mengen Versuchsmaterial eignet sich der von KOSTYTSCHEW (38) angegebene Kolben, bei dem der Innenraum von der Außenluft lediglich durch Glas und Quecksilber getrennt ist.

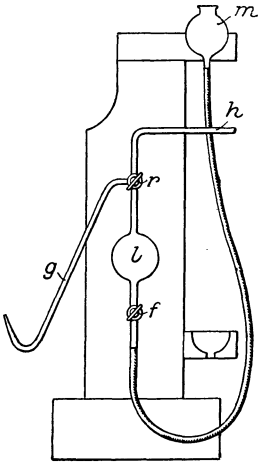


Abb. 57. Gaspipette nach KOSTYTSCHEW.

Ausführung: Der luftdichte Verschluß dieses Kolbens nach der Beschickung mit dem Versuchsmaterial wird von KOSTYTSCHEW folgendermaßen beschrieben (s. Abb. 56):

Man füllt die Erweiterung *C* am Halse des Kolbens oberhalb des Stopfens mit Quecksilber, taucht das Manometerrohr *b* ins Quecksilber und füllt das Zuleitungsrohr *a* samt dem daran angebrachten Gummischlauch *d* mit Quecksilber, nachdem man zunächst durch Entnahme einer entsprechenden Gasportion das Quecksilber im Manometer auf eine bestimmte Höhe gebracht hat. Zur Entnahme der Gasproben aus dem Pflanzenbehälter dient die spezielle Gaspipette, Abb. 57.

Mit Hilfe des Dreiwegehahnes *r* kann die Kugel *l* der Pipette entweder mit dem Rohr *g* oder mit dem Rohr *h* in Verbindung gebracht werden. Der einfache Hahn *f* setzt die Kugel *l* mit der Birne *m* in Verbindung. Die Pipette ist auf eine standfeste Holzfassung geschraubt.

Mit Hilfe der Birne *m* füllt man die Kugel *l* und die beiden Röhren *g* und *h* mit Quecksilber. Zu diesem Zwecke hebt man die Birne, verbindet die Kugel *l* mit dem Rohr *g* und öffnet den Hahn *f*. Sobald die Kugel und das ganze Rohr bis zu seiner äußeren Mündung mit Quecksilber gefüllt sind und aus der Mündung ein Tropfen Quecksilber herausragt, dreht man den Hahn *r* so um, daß nunmehr das Rohr *h* mit der Kugel kommuniziert, und füllt auch dieses Rohr mit Quecksilber, wonach man den Hahn *f* schließt. Alsdann taucht man das gebogene Ende des Rohres *g* in ein mit Quecksilber gefülltes dickwandiges Gefäß und verbindet das Rohr *h* mit dem Gummischlauch *d* (s. Abb. 56) des eben für den Versuch ausgerüsteten Atmungskolbens. Man entnimmt dem Kolben eine gewisse Gasmenge dadurch, daß man die Birne *m* senkt und den Glashahn *f* öffnet. Infolgedessen steigt das Quecksilber im Manometerrohr *b* des Versuchskolbens auf eine gewisse Höhe. Nun schließt man den Hahn *f*, setzt durch eine entsprechende Drehung des Dreiwegehahnes *r* die Kugel *l* mit dem

Rohr g in Verbindung, hebt die Birne m, öffnet den Hahn f und verdrängt das Gas aus der Kugel und dem Rohr g bis auf die letzten Spuren. Nach Schließen des Hahnes f verbindet man die Kugel l wieder mit dem Rohr h und füllt dieses Rohr und den angeschlossenen senkrechten Schenkel a des Kolbenrohres mit Quecksilber. Die hierzu notwendigen Manipulationen sind aus obiger Darlegung verständlich. Man hebt die Birne m und öffnet den Hahn f. Jetzt ist der Versuchskolben luftdicht verschlossen, wie es auf der Abbildung zu sehen ist. Nun notiert man den Barometerstand und das Quecksilberniveau im Manometerrohr und beginnt damit den Versuch.

Der eigentliche Versuch besteht darin, daß man von Zeit zu Zeit Gasproben auf die oben beschriebene Weise dem Versuchskolben entnimmt und durch das Rohr g in die mit Quecksilber gefüllten vollständig gefüllten Analysenröhren überführt. Dieses Verfahren ist dem ursprünglichen Schließen des Versuchskolbens vollkommen analog, nur braucht man im letzteren Falle die Gasportion nicht aufzubewahren und zu analysieren.

Die dem Versuchsgefäß entnommenen Gasproben analysiert man in einem der gebräuchlichen Apparate. KOSTYTSCHEW empfiehlt dafür den Apparat von POLOWZOW-RICHTER (s. u. 38), da derselbe sehr genaue Resultate liefert, eine Analyse von ganz kleinen Gasmengen ermöglicht und von einem einigermaßen erfahrenen Glasbläser zu mäßigem Preis angefertigt werden kann[1].

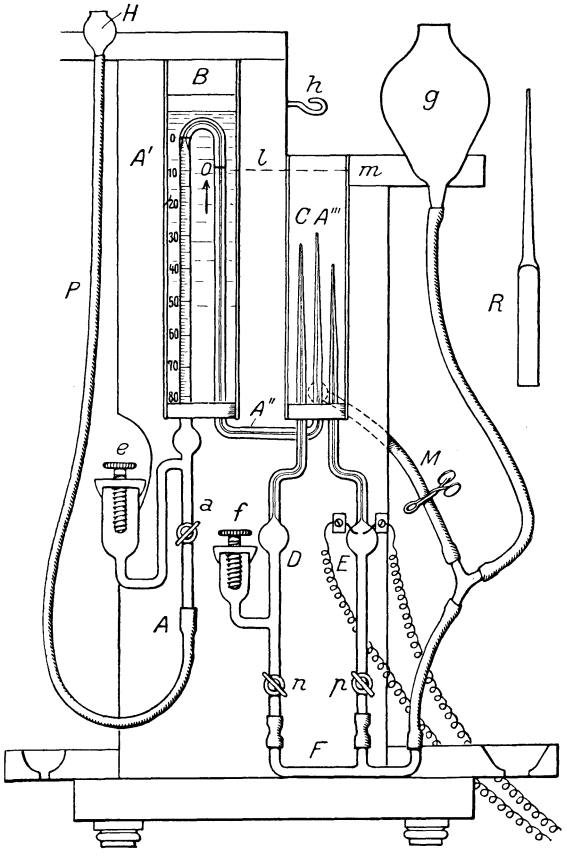


Abb. 58.
Apparatur zur Mikrogasanalyse nach POLOWZOW-RICHTER.

Das zu analysierende Gas überführt man aus der Gaspipette (Abb. 57) in ein kleines Analysenröhrchen mit eingeschmolzenem Halter, Abb. 58 R. Das Analysenrohr überträgt man in die Quecksilberwanne C des Apparates von POLOWZOW-RICHTER, setzt es unter dem Quecksilber auf das Ende A''' des Meßrohres $A\,A'\,A''\,A'''$ auf und saugt das Gas durch Senken der Birne H und Öffnen des Hahnes a ins Meßrohr ein, wo mit Hilfe eines Kathetometers das Gesamtvolumen des zu analysierenden Gases genau abgelesen wird.

Alsdann treibt man das Gas über das Analysenrohr in die mit Kalilauge gefüllte Absorptionspipette D. Zu diesem Zweck setzt man das Analysenrohr unter dem Quecksilber auf das Ende der Pipette auf, senkt die Birne g und öffnet den Hahn n. Nach Ablauf von etwa 10 Minuten treibt man das Gas aus der Pipette ins Meßrohr zurück und mißt es wieder. Die Differenz der beiden Ablesungen ergibt die Menge des durch Kalilauge absorbierten Kohlendioxydes. Nun setzt man dem Rest eine im Meßrohr genau gemessene Menge von reinem elektrolytisch dargestellten Wasserstoff hinzu und verpufft das Gemenge in der Explosionspipette E. Ein Drittel der gesamten Volumenverminderung nach der Explosion

[1] Genauere Angaben über den Apparat von POLOWZOW-RICHTER findet man bei KOSTYTSCHEW, (38).

entfällt auf den im analysierten Gas enthaltenen Sauerstoff. Die in Quecksilber getauchten Schrauben *e* und *f* ermöglichen feine Verschiebungen des Gases bzw. des Quecksilbers in den angeschlossenen Capillarröhren. Die Schraube *e* erleichtert die Einstellung auf den Nullpunkt im Meßrohr, die Schraube *f* verhütet eine Verunreinigung des Analysenrohres mit Kalilauge beim Verdrängen des Gases aus der Pipette *D* ins Analysenrohr nach stattgefundener CO_2-Absorption. Die Glasbirne *g* ist durch Gummischläuche und ein T-Rohr sowohl mit der Quecksilberwanne *C* als mit den beiden kleinen Pipetten *D* und *E* verbunden. Es ist also möglich, mittels dieser Birne sowohl die Wanne *C* mit Quecksilber zu füllen bzw. zu entleeren als auch das Gas in die Pipetten einzusaugen bzw. aus denselben zu verdrängen.

Die Gasanalysen ergeben den Prozentgehalt, nicht aber die absoluten Mengen der einzelnen Bestandteile der zu untersuchenden Gasmischung. Dies genügt aber für die Ermittlung der Größe von CO_2/O_2. Der Berechnung der Größe von CO_2/O_2 liegt die Tatsache zugrunde, daß bei der Atmung weder Absorption noch Ausscheidung von Stickstoff stattfindet. Nehmen wir an, daß *a* der Prozentgehalt an CO_2, *b* der Prozentgehalt an Sauerstoff und *c* der Prozentgehalt an Stickstoff und anderen inerten Gasen in der analysierten Gasmischung sei. Der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft sei O_2' und der Stickstoffgehalt der atmosphärischen Luft N_2. Hat sich das Gesamtvolumen der Gasmischung im Laufe des Versuches verändert, so ist die Menge des absorbierten Sauerstoffes gleich:

$$O_2 = \frac{O_2' \cdot c}{N_2} - b.$$

Wenn wir O_2'/N_2 durch *q* ausdrücken, so ergibt sich für den respiratorischen Quotienten

$$\frac{CO_2}{O_2} = \frac{a}{cq - b}.$$

In einigen Versuchen muß man jedoch auch die absoluten Mengen des absorbierten Sauerstoffes und des abgeschiedenen Kohlendioxydes bestimmen. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, außer dem Prozentgehalte der einzelnen Bestandteile auch das Gesamtvolumen der Gasmischung im Pflanzenbehälter zu ermitteln. Da ein direktes Kalibrieren des Versuchsgefäßes samt dem darin enthaltenen Versuchsmaterial in den meisten Fällen nicht ausführbar ist, so bestimmt man das Volumen des geschlossenen Raumes auf folgende Weise. Man entnimmt dem Versuchskolben vor Anfang des Versuches eine Gasportion *v*, die man beim atmosphärischen Drucke *H* in einem kalibrierten Meßrohr mißt. Dann notiert man mit Hilfe des Manometerrohres die durch Entnahme der Gasportion im Kolben entstandene Druckverminderung. Es sei *h* der Gasdruck im Kolben vor und *h'* der Gasdruck nach Entnahme der Portion *v*. Aus diesen Daten berechnet man das gesuchte Gesamtvolumen *x* des Gases im Kolben auf Grund des Gesetzes von BOYLE-MARIOTTE:

$$x = \frac{vH}{h - h'}.$$

Denn $xh' + vH = xh$.

Kennt man nun die Volumina des aufgenommenen Sauerstoffes und des abgeschiedenen Kohlendioxyds, so erhält man durch einfache Berechnung auch die Gewichtsmengen der beiden Gase.

Verwendet man sehr große Pflanzenmengen zum Versuch, oder ist man nicht imstande, das Versuchsmaterial in den Hals des Kolbens ohne Beschädigung einzuführen, so ersetzt man den Kolben durch eine Glasglocke, deren obere Öffnung durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. In die Bohrung des Stopfens führt man dieselben Röhren ein, von denen bei Beschreibung des Atmungskolbens die Rede war. Der untere Rand der Glasglocke muß einer angeschliffenen Glasplatte mittels Vakuumfett luftdicht angepaßt sein. Bei genauen Versuchen stellt man die Glocke samt der Glasplatte in eine flache mit Quecksilber gefüllte Schale, um einen vollkommenen Verschluß zu erzielen.

Bei Anwendung sehr geringer Mengen des Versuchsmaterials bedient man sich mit Vorteil dickwandiger Reagensgläser. Das Material führt man in den oberen Teil des Rohres ein und fixiert seine Lage mit Glaswolle.

CO_2-Bestimmungen in Flüssigkeiten. 1. BRAMIGK (6) hat in Fortführung des HEMPELschen Prinzipes („Apparatur für exakte Gasanalyse mit Hg als Sperrflüssigkeit") einen Apparat konstruiert, der zur Bestimmung der CO_2-Spannung des Alveolarblutes diente, jedoch zur korrekten Ermittlung des CO_2-Gehaltes beliebiger Flüssigkeiten dienen kann. Es wird mit seiner Hilfe in 10 cm³ ausgetriebenen Gases von ca. 5 % CO_2-Gehalt die Kohlensäure mit einer Genauigkeit von 0,05 %, d. h. 1 % der vorhandenen CO_2-Menge ermittelt.

2. Zur Bestimmung der CO_2-Spannung in kleinen Flüssigkeitsmengen (5—10 cm³) hat BECK eine Methode angegeben, die auf der von KROGH (42a) geschaffenen Technik basiert. Sie ist besonders für CO_2-reiche Körperflüssigkeiten geeignet und als Ergänzung zur p_H-Bestimmung gedacht.

3. Einen kompendiösen Apparat zur Bestimmung gelöster Kohlensäure hat HALL (23b) zusammengestellt. Derselbe war ursprünglich für Respirationsversuche an kleinen Wassertieren bestimmt, ist jedoch ebenso für Versuche an Wasserpflanzen usw. brauchbar.

Prinzip. Die im Wasser gelöste Kohlensäure wird nach dem Vakuumprinzip befreit. Die Bestimmung selbst erfolgt mittels Absorption durch Kalilauge und volumetrische Messung, s. Abb. 59:

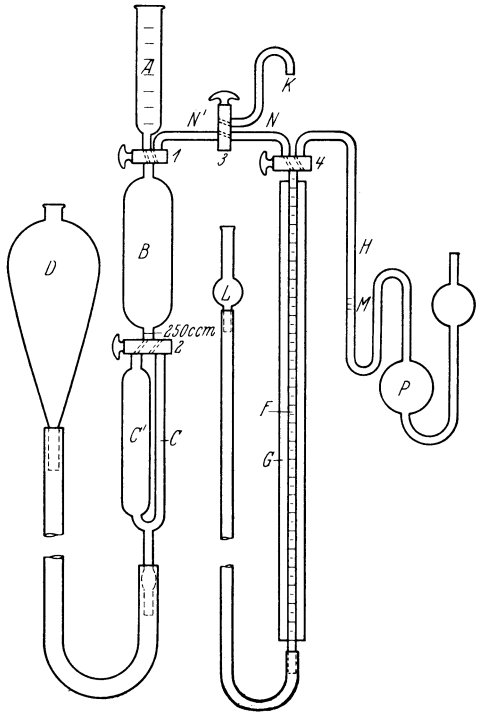


Abb. 59. Apparat zur Bestimmung gelöster Kohlensäure nach HALL.

Apparatur. Die Apparatur besteht aus drei Teilen: der Evakuierungsröhre, einer Meßbürette und einer Absorptionspipette. Die Evakuierungsröhre ist nach dem Prinzip des Blutgasanalysenapparates von VAN SLYKE gebaut. Wie dort wird durch eine Quecksilbersäule ein TORRICELLIsches Vakuum erzeugt. Die oben offene graduierte Meßröhre *A* befindet sich an einem Dreiwegehahn (*1*), der einerseits mit der Evakuierungspipette *B* (Fassungsvermögen 250 cm³), andererseits mit der in 0,01 cm³ unterteilten Meßbürette *F* in Verbindung steht. Das Quecksilber wird aus *B* durch den Dreiwegehahn (*2*) entweder über *C'* oder *C* abgesaugt. *D* ist das birnenförmige Quecksilberreservoir von ca. 500 cm³ Fassungsvermögen. Die Meßbürette *F*, deren Kapazität etwa 5 cm³ beträgt, ist zur Aufrechterhaltung konstanter Temperatur von dem weiten Glasmantel *G* umgeben. Das Niveaugefäß *L* dient zur Einstellung des Hg-Standes in der Meßbürette. Zwischen die Evakuierungspipette und die Bürette ist ein Dreiwegehahn (*3*) eingeschaltet. Der Ansatz *K* dient zur Entleerung der Evakuierungspipette und auch zur leichteren Füllung der Röhren *N* und *N'*. Zur Absorption der Kohlensäure dient die Absorptionspipette *P*, die mit 10proz. KOH beschickt wird. Die enge Röhre *H* gestattet eine genaue Einstellung des Quecksilberspiegels in der Meßbürette.

Die Bestimmung selbst wird folgendermaßen vorgenommen:

Ausführung: Die in der Röhre *H* enthaltene Luft wird in üblicher Weise CO_2-frei gemacht. Die Kalilauge wird bis zur Marke *M* gehoben und darauf der Hahn (*4*) so gedreht, daß das Quecksilber bis zum Hahn (*3*) emporsteigt. Sodann wird die Evakuierungspipette *B* mit Quecksilber gefüllt und der Hahn (*3*) so gestellt, daß eine kleine Menge Hg in das Auslaßrohr *K* gelangt.

Nunmehr werden 25 oder 50 cm³ der zu untersuchenden Wasserprobe in das Meßgefäß *A* gegeben. Falls der CO_2-Gehalt der Probe hoch ist, werden vorteilhaft einige Tropfen reines Paraffinöl auf die Wasseroberfläche gegeben, um Gasverluste zu vermeiden. Sodann wird die Probe langsam in die Evakuierungspipette *B* durch Senken des Niveaugefäßes *D* eingesaugt, wobei das Öl in *A* zurückbleiben soll. Hahn (*1*) wird sorgfältig geschlossen und durch Senken des Quecksilberstandes in *B* auf die 250-cm³-Marke ein Vakuum in *B* erzeugt. Nach etwa einer Minute wird das Wasser nach *C'* abgelassen und das Quecksilber dafür durch *C* zugelassen. Das entbundene Gas verdrängt nun das Quecksilber aus den Röhren *N* und *N'*. Bei Bestimmungen der Gesamtkohlensäure werden nach Zugabe der Probe 10 cm³ 10 n-Schwefelsäure zugegeben und weiter wie oben verfahren. Etwa 10maliges Evakuieren genügt zur völligen Austreibung aller vorhandenen CO_2. Wenn das Gas übergetrieben ist, wird das Quecksilber durch *C'* in feinem Strahl abgelassen. Dies beschleunigt die Geschwindigkeit der Gasentbindung.

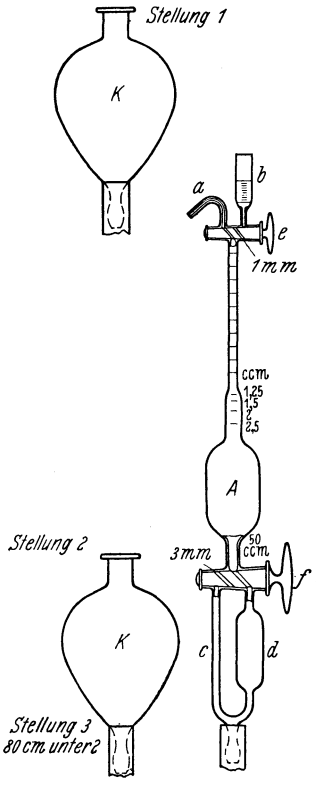


Abb. 60. Vorrichtung zur CO_2-Bestimmung in kleinen Flüssigkeitsmengen nach VAN SLYKE.

Wenn alles Gas ausgetrieben und in der Bürette *F* gesammelt ist, wird das Quecksilber bis in die Röhre *N* getrieben, wodurch alles Gas in die Bürette *F* gedrängt wird. Hahn (*4*) wird sodann auf die Verbindung von *F* mit der Absorptionspipette *P* gestellt, wobei auf möglichste Gleichheit des Quecksilberspiegels in dem Niveaugefäß *L* und der Meßbürette geachtet wird. Die Kalilauge wird genau bis *M* gebracht. Sodann wird an der Bürette abgelesen. Das Gasgemisch wird mehrmals in die Absorptionspipette hinübergetrieben. Ist das Volumen der absorbierten Gasmenge konstant, so wird es auf Normalvolumen nach der Formel:

$$V_0 = \frac{(B\text{-}p)\,V}{760\,(1 + 0{,}003667\,t)}$$

reduziert. (Siehe dazu den Abschnitt: Reduktion der Gasvolumina.)

4. Zur Kohlensäurebestimmung in kleinen Flüssigkeitsmengen verwendet v. SLYKE (82) folgenden Apparat:

Prinzip. Um die im Wasser gelöste CO_2 volumetrisch zu bestimmen, wird in der Apparatur ein TORICELLIsches Vakuum erzeugt und die Menge der CO_2 in eine graduierte Bürette gemessen.

Apparatur, s. Abb. 60:

A stellt eine 50 cm³ fassende Pipette dar, die mit Quecksilber gefüllt wird (*K* in Stellung 1). Durch das Rohr *a* werden 1—2,5 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit aus einer Pipette zugegeben. Falls sich in der zu untersuchenden Probe freie Kohlensäure befindet, wird bei *b* unter Quecksilber eingesaugt (Stellung 2 des Niveaugefäßes *K*). Etwa vorhandene Reste werden mit Hilfe von Wasser und 5 proz. Schwefelsäure (je 0,5 cm³) nachgespült und ebenfalls eingesaugt.

K wird nun um 80 cm gesenkt (Stellung 3) und so in *A* ein Vakuum erzeugt. Es wird zur raschen Entbindung der CO_2 30 Sekunden lang lebhaft geschüttelt, die Flüssigkeit in *d* abgesperrt und nach entsprechender Umstellung des Hahnes *f* das Quecksilber wieder durch *c* nach *A* zurückströmen gelassen. Das entbundene Gas wird im graduierten oberen Teil von *A* gemessen.

Von diesem abgelesenen Gasvolumen muß die Menge CO_2, die bei dem verminderten Druck noch vom Wasser absorbiert bleibt (durch Probebestimmung mit bekannter CO_2-Menge zu ermitteln!), sowie etwa im Wasser gelöste Luft in Abzug gebracht werden. (Die Höchstmenge der im Apparat befindlichen Flüssigkeit soll nicht mehr als 2,5 cm^3 betragen.)

Die Abweichung für Wasser oder Alkalicarbonatlösungen beträgt unter 0,6 % der Gasmenge.

Bei den folgenden Verfahren wird die Kohlensäure in Barytwasser absorbiert und titrimetrisch bestimmt.

β) Titrimetrische Endbestimmung.

CO_2-Bestimmung in großen Gasmengen mit niedrigem CO_2-Gehalt. *Luftstrommethoden.*

1. Analyse nach PETTENKOFER, modifiziert von KOSTYTSCHEW. Eine Versuchsanordnung für rasch aufeinanderfolgende CO_2-Bestimmungen zur Ermittlung des Verlaufes der Pflanzenatmung unter Benutzung der PETTENKOFERschen Rohre beschreibt KOSTYTSCHEW (39).

Prinzip. Über das Pflanzenmaterial wird ein CO_2-freier Luftstrom geleitet und die von den Pflanzen ausgeschiedene Kohlensäure in den PETTENKOFERschen Rohren mittels Barytlauge absorbiert. Durch Rücktitration der überschüssigen Lauge wird die absorbierte CO_2-Menge ermittelt.

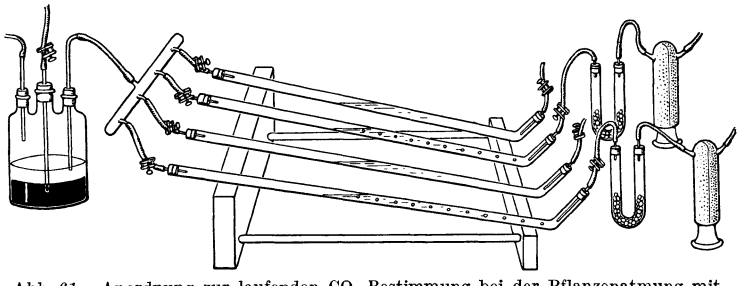


Abb. 61. Anordnung zur laufenden CO_2-Bestimmung bei der Pflanzenatmung mit PETTENKOFERschen Röhren nach KOSTYTSCHEW.

Anordnung: Zu jedem Versuchsgefäß gehören zwei PETTENKOFERsche Rohre, die man mit titriertem Barytwasser beschickt und in geneigter Lage befestigt, wie es auf der Abb. 61 zu ersehen ist. Die CO_2-freie Luft gelangt ins Versuchsgefäß (auf der Abbildung dient ein U-Rohr als Pflanzenbehälter) und alsdann ins PETTENKOFERsche Rohr, wo das abgeschiedene Kohlendioxyd absorbiert wird. Das zweite Rohr bleibt vorläufig außer Tätigkeit. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wird das erste Rohr ausgeschaltet und der Pflanzenbehälter mit dem anderen frischen PETTENKOFERschen Rohr sofort in Verbindung gebracht. Das ausgeschaltete Rohr entleert man nach Umschütteln in eine trockene Glasflasche mit eingeschliffenem und eingefettetem Glasstöpsel. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, titriert man einen aliquoten Teil der überstehenden klaren Lösung mittels Salzsäure und ermittelt auf diese Weise die Menge des absorbierten Kohlendioxydes. Es ist ersichtlich, daß man auf die soeben beschriebene Weise unter beständigem Röhrenwechsel im Verlaufe einer beliebig langen Zeit arbeiten und so die Atmungsintensität durch rasch aufeinanderfolgende Bestimmungen messen kann. Die Pflanzenbehälter haben je nach dem Versuchsmaterial verschiedene Form und Größe. Das Volumen des Versuchsgefäßes muß derart bemessen sein, daß bei der üblichen Geschwindigkeit der Luftdurchleitung (etwa 2 Liter pro Stunde) keine CO_2-Anhäufung stattfinden kann.

2. Analyse nach BOYSEN-JENSEN. BOYSEN-JENSEN (3) hat eine Apparatur zur exakten Bestimmung der Assimilation der Kohlensäure konstruiert, die wegen ihrer Wichtigkeit für pflanzenphysiologische Arbeiten ausführlicher beschrieben sei.

Prinzip. Durch die Apparatur wird ein kontinuierlicher Luftstrom gesaugt, dessen Kohlensäuregehalt, soweit er nicht von dem in den Strom eingeschalteten Pflanzenmaterial assimiliert wird, in einem mit Barytlösung beschickten Absorptionsgefäß absorbiert wird. Die Differenz zwischen Gesamtkohlensäuregehalt der Luft und der in der Barytlösung wiedergefundenen Menge ist dann gleich der assimilierten CO_2 zu setzen.

Apparatur. Das Saugen wird mit Hilfe von zwei Saugflaschen *A* und *B* (Volumen 5 Liter), die mit Einteilungen für je 100 cm³ versehen sind, bewerkstelligt. (Bei langdauernden Versuchen wurden Saugflaschen von 12 Liter Volumen verwendet.) Die Flaschen sind miteinander in der in Abb. 62 angegebenen Weise verbunden. Um die Temperatur in den Flaschen ablesen zu können, ist durch die Stopfen ein Thermometer eingeführt. Wird nun die eine Flasche *A* mit Wasser gefüllt und etwa 130 cm über die Flasche *B*, die sich auf dem Fußboden befindet, erhoben, so strömt das Wasser von *A* nach *B*; die in *B* vorhandene Luft wird durch die Röhren *b* und *d* ausgestoßen, und gleichzeitig wird Luft in die Flasche *A* durch die Röhren *a* und *c* gesaugt. Wenn während eines Versuches das Wasser von *A*

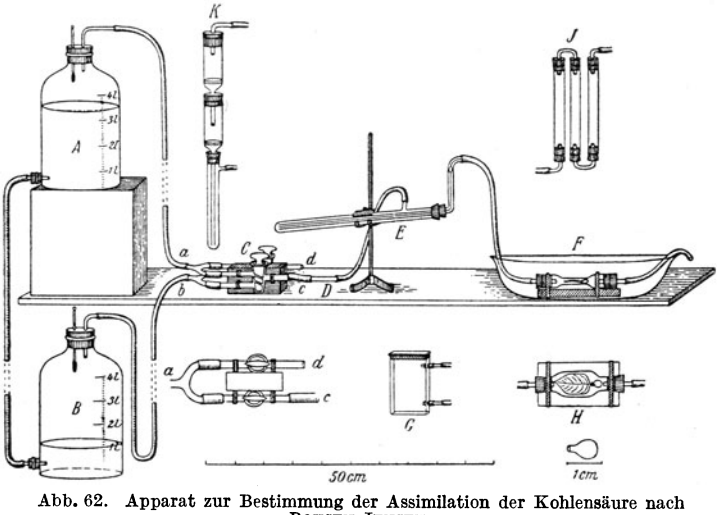


Abb. 62. Apparat zur Bestimmung der Assimilation der Kohlensäure nach BOYSEN-JENSEN.

nach *B* geströmt ist, werden die beiden Flaschen vertauscht; mit Hilfe eines Stromwechselapparates *C*, mit dem die Flaschen verbunden sind, erreicht man, daß die Luft auch beim nächsten Versuche durch *c* aufgenommen und durch *d* ausgestoßen wird. Der Stromwechselapparat besteht aus kleinen Gabelhähnen, die an einem kleinen Holzbrettchen angebracht und mit zwei Y-Röhren, wie aus Abb. 62 ersichtlich, verbunden sind. Wenn die beiden Flaschen vertauscht werden, werden gleichzeitig die beiden Glashähne um 180° gedreht.

Der Luftstrom geht zuerst durch den Pflanzenbehälter *F*. Als Rezipienten verwendet man verschiedene Behälter, deren Form sich nach den Blättern, die zu untersuchen sind, richtet; immer muß man dafür sorgen, daß der Raum im Rezipienten im Verhältnis zu den Blättern so klein wie möglich ist; die Luft im Innern soll während eines Versuches so oft wie möglich erneuert werden. Als geeignete Behälter können empfohlen werden: für kleine Blätter, Sprosse mit Nadeln und lange, schmale Blätter Glasröhren von verschiedener Dicke und Länge, die mit Kautschukstopfen verschlossen sind und bei Bedarf miteinander verbunden werden können (Abb. 62 *J*). Der Stiel der Blätter wird in kleine Glaskolben (aus Glasröhren von 1—2 mm Durchmesser hergestellt), die mit Wasser gefüllt sind, eingeführt. Der Pflanzenrezipient wird mittels Gummibändern mit einem viereckigen Stein beschwert und in ein Wasserbad gebracht, in dem die Temperatur konstant gehalten werden kann.

Nach dem Rezipienten passiert der Gasstrom die Absorptionsröhre *E*, eine modifizierte PETTENKOFERsche Röhre. Die Länge der Röhre ist 27 cm, die lichte Weite etwa 14 mm. Wenn die Absorptionsröhre mit 30 cm³ Barytwasser beschickt ist und das Capillarrohr, durch das die Zuleitung der Luft stattfindet, eingeführt ist, soll die Flüssigkeit etwa 2 cm unter dem seitlichen Tubus der Absorptionsröhre stehen (wenn diese vertikal gehalten wird).

Bei der Einführung der Zuleitungsröhre wird unter Umständen etwas von der Absorptionsflüssigkeit zurückgepreßt; um diese aufzufangen, ist der vertikale Teil des Rohres (s. die Abbildung) ein wenig aufgeblasen. Bei dem Gebrauch wird die Absorptionsröhre schräg gestellt und die Zuleitungsröhre gegen den Boden fest angepreßt, so daß das Gas die Absorptionsflüssigkeit in kleinen Blasen durchperlt.

Eine Anordnung mit Jenaer Glasfiltern erwies sich ebenfalls als Absorptionsvorrichtung brauchbar (s. Abb. 62 *K*).

Ein noch besserer Absorptionsapparat ist in Abb. 63 dargestellt.

Der Tubus *a* wird mit dem Pflanzenbehälter verbunden; 30 cm^3 Barytlösung werden in die Röhre *A* eingebracht. Wenn man dann bei *b* saugt, wird die Lösung in die senkrechte Röhre *B*, die oben mit einer Erweiterung versehen ist, hineingesaugt. Die Luft zieht durch die Lösung in langsam aufsteigenden großen Blasen, wodurch die in jedem Augenblick vorhandene absorbierende Oberfläche sehr groß wird. Die lichte Weite der Röhre *B* richtet sich nach der Luftstromgeschwindigkeit. Bei einer Geschwindigkeit von etwa 10 Liter pro Stunde soll sie etwa 8,5 mm, für 20 Liter dagegen etwa 9,3—9,5 mm betragen; die Länge ist 1,5 m.

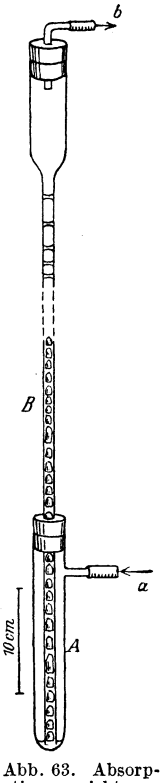


Abb. 63. Absorptionsvorrichtung für Kohlensäure nach Boysen-Jensen.

Die Geschwindigkeit des Luftstromes wird durch eine sehr feine Glascapillare *D* (Abb. 62), die zwischen die Absorptionsröhre und den Stromwechselapparat eingeschaltet wird, geregelt. Bei jedem Versuche wird eine Luftmenge von 2 Liter durchgesaugt. Die Versuchszeit betrug in den früheren Versuchen etwa 20 Minuten. Man kann aber mit dem in Abb. 63 dargestellten Absorptionsapparat die Versuchszeit auf 6—7 Minuten herabdrücken.

Reagenzien. Als Absorptionsflüssigkeit benutzt man eine ziemlich genau eingestellte $\frac{n}{22}$-Barytlösung (auf 10 Liter Wasser etwa 80 g $Ba(OH)_2 + 10$ g $BaCl_2$), die in größerer Menge hergestellt wird. Die Titration wird teils mit $\frac{n}{22}$-HCl, teils mit $\frac{n}{110}$-HCl ausgeführt. (Bei der an jedem Versuchstag frisch erfolgenden Herstellung derselben muß destilliertes Wasser benutzt werden, dessen p_H bei dem Umschlagspunkt des Phenolphthaleins liegt.) Als Indicator wird Phenolphthalein benutzt. Man titriert nicht auf Farblosigkeit, sondern auf einen schwachen Rosaton. Um diesen genau zu treffen, benutzt man als Vergleichsflüssigkeit eine Pufferlösung (z. B. Boratpuffer), die nach Zusatz von Phenolphthalein durch HCl oder NaOH schwach rosa gefärbt ist. Die näheren Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden.

3. Analyse nach Boysen-Jensen zur Bestimmung der CO_2 bei der aeroben Atmung. Eine Luftstrommethode zur Bestimmung der abgegebenen Kohlensäure bei aerober Pflanzenatmung beschreibt Boysen-Jensen (4) in dem Werk „Die Fermente" von Oppenheimer.

Prinzip. Die von dem Pflanzenmaterial an einen durch den Rezipienten gesaugten kohlensäurefreien Luftstrom abgegebene Kohlensäure wird mit Hilfe von Barytwasser absorbiert und durch Titration bestimmt.

Genauigkeit und Fehlerquellen der Methode. Ein wesentlicher Vorteil der Strömungsmethode ist, daß die jeweilige Kohlensäurespannung im Pflanzengefäß relativ klein und konstant ist. Die erzielbare Genauigkeit ist abhängig von der Exaktheit der Titrationsbestimmung. Die Genauigkeit der CO_2-Bestimmung beträgt etwa $\pm$ 0,1 mg CO_2.

Wesentliche Fehler können vor allem durch Änderungen in der Strömungsgeschwindigkeit während der Bestimmung bedingt werden.

Sind, z. B. bei langfristigen Versuchen, größere CO_2-Mengen zu absorbieren, so ist dafür die Barytlauge ihrer geringen CO_2-Kapazität wegen unbrauchbar. Sie kann entweder durch n-Natronlauge ersetzt werden, deren Titration jedoch besondere Kautelen erfordert (Sörensen und Andersen 85a), oder aber man verzichtet auf eine titrimetrische Bestimmung und fängt die Kohlensäure in Natronkalkröhren auf, wo sie gravimetrisch bestimmt wird.

4. Analyse nach McLean. Bei Felduntersuchungen über die CO_2-Absorption der Kokospalmenblätter bediente sich McLean (55) einer kompendiösen Versuchsanordnung.

Prinzip. Durch eine Glasröhre, die das zu untersuchende Blatt umschließt, wird ein Luftstrom gesaugt, dessen CO_2 von Barytlösung absorbiert wird. Die Differenz zwischen den Titrationswerten dieser Barytlauge und einem Kontrollsystem ohne Blatt stellt die assimilierte Kohlensäure dar.

Die Parallelbestimmungen stimmten meist bis auf 0,05 cm³ Säure überein. Zur Ermittlung der assimilierten CO_2-Menge wurde die Differenz zwischen der Kontrolle und dem Versuch gebildet, d. h. zwischen der Gesamtkohlensäure der Atmosphäre und der infolge CO_2-Entzuges durch das Blatt an CO_2 verarmten Luft.

4a. Analyse nach FERNANDES. FERNANDES (14) hat einen umfangreichen Apparat zum Studium der O_2-Aufnahme und CO_2-Abscheidung bei der Pflanzenatmung geschaffen, von dem nur das Prinzipielle mitgeteilt sei.

Prinzip. In einem geschlossenen Kreislaufsystem, in das die zu untersuchenden Pflanzenteile eingeschaltet werden, wird der CO_2-Gehalt durch Absorption mit Barytwasser und nachfolgende Titration und die verbrauchte O_2-Menge durch die Menge des bei der elektrolytischen O_2-Herstellung gleichzeitig entstandenen Wasserstoffs bestimmt.

Kurze Beschreibung der Apparatur. Mit Hilfe eines wärmeregulierenden Apparates wird die mittels Gummipumpe eingeführte Luft im Kreislauf herumgeführt: sie wird mit Schwefelsäure getrocknet, durch drei Absorptionsröhren mit je 100 cm³ Barytwasser geführt; diese Prozedur wird auf dem Rückwege in umgekehrter Reihenfolge wiederholt, dann wird die Luft von neuem in die Zirkulationsbahn geleitet. Um die Beobachtungen wiederholen zu können, erfolgt die CO_2-Absorption durch je drei frische Röhrchen. Es wird eine Doppelvorrichtung mit sechs Absorptionsröhren zwecks schnellen Wechsels verwendet. Während der Arbeitspausen wirkt der Apparat ventilierend, indem durch KOH-Lösungen hindurchgeführte Luftmengen durchgesaugt werden (nächtliche Dauerventilation). Es wird unter manometrischer Kontrolle Sorge getragen, daß im Atmungsgefäß kein für die Pflanzen schädlicher Überdruck entstehen kann. Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Sauerstoffherstellung sowie zur Regelung der O-Entwicklung ermöglicht eine genau dosierte Zulage von Sauerstoff zu verbrauchter Atmungsluft. Der bei der Elektrolyse gleichzeitig gebildete Wasserstoff wird in einer Bürette aufgefangen; nach den üblichen Korrekturen ergibt das halbe H_2-Volumen das Sauerstoffvolumen. Bei der Verwendung einer KJ-Lösung (mit etwas löslicher Stärke) als Manometerflüssigkeit ist das Manometer ein empfindlicher Indicator für etwaige Ozonspuren. Ozon ist der Pflanzenentwicklung manchmal abträglich und muß entfernt werden. Das Manometer kontrolliert zu gleicher Zeit die Gleichmäßigkeit der im ganzen System herrschenden Temperatur. Der Wasserdampf wird regelmäßig absorbiert, und zwar sowohl aus der Luft wie aus der Kalilauge. Das Manometer ist zur Abwehr etwaiger Quecksilberdämpfe mit etwas Paraffinöl versehen. Der 45 Liter Wasser enthaltende Thermostat besteht in der Hauptsache aus Glas und wird elektrisch bis auf 0,03° C konstant gehalten. Die Konstruktion der einzelnen Teilapparate muß im Original nachgelesen werden.

5. Analyse nach BROWN und ESCOMBE. Bei ihren Untersuchungen über die physiologischen Prozesse in grünen Blättern bedienten sich BROWN und ESCOMBE (8) einer ziemlich komplizierten Kreislaufapparatur zur Bestimmung der CO_2-Assimilation. Dabei wurden die zu untersuchenden Blätter in eine von Glasplatten und Holzrahmen abgeschlossene Kammer gebracht, durch die ein kontinuierlicher Luftstrom geleitet wurde.

Die gleichen Autoren modifizierten eine bis dahin lediglich für technische Zwecke benutzte Titrationsmethode zur exakten Bestimmung der freien und gebundenen CO_2 in Flüssigkeiten. Diese beruht auf der doppelten Titration mit zwei Indicatoren, von denen der eine, das Phenolphthalein, mit freiem Kohlendioxyd, und der andere, Methylorange, nur mit dem Überschuß der bei der Titration benutzten Mineralsäure reagiert.

Wenn z. B. eine Lösung von Natriumhydrat vorliegt, das zum Teil in Carbonat verwandelt worden ist, so wird zuerst Phenolphthalein zugefügt und sodann Mineralsäure (HCl) zugegeben, bis die rosa Farbe eben verschwindet. Dies zeigt den Punkt an, an dem das neutrale Carbonat völlig in das sauere

Carbonat überführt worden ist oder, genau gesagt, den Punkt, an dem die erste Spur CO_2 frei gemacht wird.

Bis zu diesem Punkt braucht die verbrauchte Säuremenge nicht gemessen zu werden, da erst hier die eigentliche Titration beginnt.

Jetzt wird nämlich Methylorange zugesetzt und $^1/_{10}$ n-HCl zugegeben, bis das gesamte sauere Carbonat zersetzt ist, wobei das Volumen der dafür benötigten $^1/_{10}$ n-Säure ein Maß für die gebildete CO_2-Menge darstellt.

6. Mikroanalyse nach KROGH *und* REHBERG. Neuerdings haben KROGH und REHBERG (47) eine Vorrichtung zur Mikrotitrationsbestimmung der atmosphärischen Kohlensäure angegeben.

Prinzip. Das Prinzip der Bestimmung besteht darin, daß eine abgemessene Luftmenge durch eine mit Barytlösung beschickte Vorlage gesaugt und das überschüssige Bariumhydrat mittels Salzsäure titriert wird.

Apparatur. Das benutzte Absorptionsrohr ist aus Pyrexglas geblasen und besitzt bei einer lichten Weite von 5 mm eine Gesamtlänge von ca. 15 cm. Etwa 1,5 cm vom Ende des Rohres entfernt befindet sich eine Kugel von ca. 1,5 cm Durchmesser, am unteren Ende läuft es in eine feine Spitze aus. Das Rohr wird zur Absorption schräg gestellt und mit ca. 0,5 cm³ Barytlösung gefüllt. Die Luft wird durchgesaugt, indem Wasser aus einer Ansaugepipette ausläuft (s. Abb. 64). Diese Ansaugepipette faßt 120 oder 60 cm³ und ist am oberen weiten Ende mit einer Teilung in Kubikzentimeter versehen.

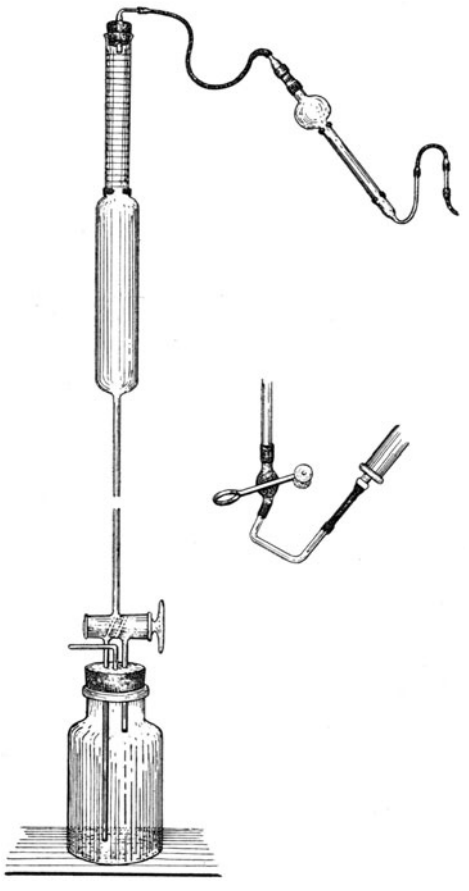


Abb. 64. Vorrichtung zur Mikrotitrationsbestimmung der atmosphärischen Kohlensäure nach KROGH und REHBERG.

Bestimmung. Die Abmessung und Überführung des Baryts aus der mit Natronkalkverschluß versehenen Vorratsflasche geschieht mittels einer Rekordspritze, die in einen Gummischlauch, der mit der Barytflasche verbunden ist, eingeführt wird.

Die Barytlösung wird mit etwas Kresolphthaleinlösung angefärbt. Das Absorptionsrohr muß vor der Bestimmung durch Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes CO_2-frei gemacht werden.

Die Spritze wird in das Rohr rasch entleert und darauf die Aspiratorpipette gefüllt, daß beim Auslaufen des Wassers gerade 100 cm³ Luft von Normalvolumen durch das Rohr gesaugt werden.

Nach erfolgter Absorption wird aus einer Mikrobürette unter Schutz vor atmosphärischer CO_2 mit HCl titriert.

Bei Benutzung von Bleiröhren zur Entnahme und Aufbewahrung von Luftproben zeigte sich, daß neues Bleirohr große CO_2-Mengen zu absorbieren vermag.

Aus diesem Grunde werden jetzt Celluloidrohre verwendet, die von der „Deutschen Celluloidfabrik“ Eilenburg (Prov. Sachsen) in passender Größe hergestellt werden und die sich für diesen Zweck bewährten.

Einzelheiten der subtilen Technik müssen im Original nachgelesen werden.

7. Apparate von LUNDEGÅRDH zur CO_2-Bestimmung in abgeschlossenen Räumen. Zwei für die exakte titrimetrische Bestimmung der Luftkohlensäure geeignete Apparate nach dem PETTENKOFERschen Prinzip hat LUNDEGÅRDH (51) konstruiert. Sie dienen bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen zur Ermittlung der Schwankungen des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre und können bequem bei Arbeiten unter freiem Himmel benutzt werden.

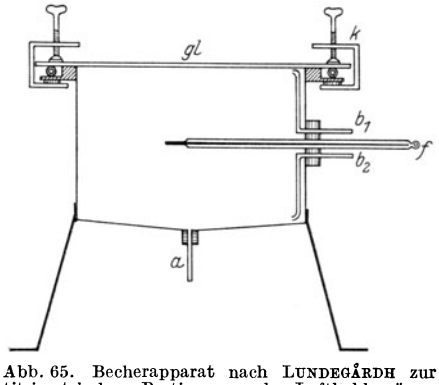


Abb. 65. Becherapparat nach LUNDEGÅRDH zur titrimetrischen Bestimmung der Luftkohlensäure.

1. Becherform, s. Abb. 65: Statt der von PETTENKOFER benutzten, umständlich zu handhabenden Flasche wird ein oben offenes becherförmiges Zinkgefäß von 15 cm Durchmesser und 16 cm Höhe verwendet. Dieses ist oben durch eine mit Vaseline gedichtete Glasscheibe verschlossen (*gl*), die mit Klemmen gegen den geschliffenen Gefäßrand gepreßt wird. Um den Ring wird ein mit Vaseline geschmierter Schlauch gelegt. Durch einen seitlichen Tubus werden zwei Zuleitungsröhren und ein empfindliches Thermometer eingeführt. Zur Probeentnahme wird das Gefäß einfach offen längere Zeit an den gewünschten Ort gestellt und sodann verschlossen. Die Luft kann auch bei aufgesetztem Deckel durch eine der beiden Zuleitungsröhren (b_1) eingesaugt werden, indem an b_2 eine Pumpe angeschlossen wird. Um eine CO_2-Absorption durch das Metall zu verhüten, ist das Gefäß inwendig paraffiniert.

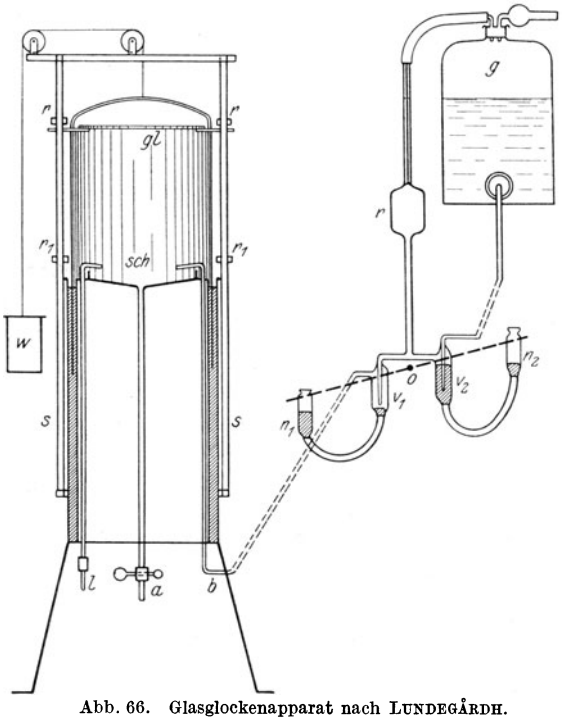


Abb. 66. Glasglockenapparat nach LUNDEGÅRDH.

Zur Bestimmung wird eine titrierte Barytlösung durch b_2 eingefüllt und nach einiger Zeit durch den Abfluß *a* entleert. Es wird mit Aqua destillata in einen mit CO_2-freier Luft gefüllten Kolben überspült und die Titration in demselben vorgenommen.

2. Gasglockentypus (Abb. 66): Dieser Apparat ist für die Untersuchung kleiner Luftmengen bestimmt. Er besteht aus einem Zylindermantel aus Zink, in dessen Hohlraum eine Zinkblechglocke beweglich angebracht ist. Als Sperrflüssigkeit wird Glycerin oder Paraffinöl benutzt. Auf der Zinkglocke befindet sich ein abnehmbarer Glasdeckel *gl*. Die Innenteile sind mit Paraffin überzogen.

In die Barytschale *sch* münden zwei Röhren *l* und *b*, durch die die Zuleitung der Luft bzw. das Eingießen der Barytlösung erfolgt. Die Röhre *a* dient als Abfluß.

Das Volumen der über der Luftmenge befindlichen Gasprobe kann mittels der Metallringe r—r_1 beliebig variiert werden. Vor der Vornahme der eigentlichen Bestimmung muß der kleine Gasraum, der bei der Nulleinstellung über der Schale verbleibt, zuvor von CO_2 befreit werden.

Der Gang der Analyse ist wie folgt: „Zuerst wird durch *b* die Barytlösung eingefüllt. Hierbei soll *l* offen sein, sonst muß eine Korrektion für das Volumen

der Barytlösung angebracht werden. Dann wird durch Anbringen des Gewichts *w* die Luftprobe durch *l* eingesaugt. Wenn die Stoppringe *r—r* erreicht sind, soll man einige Minuten warten, ehe *l* verschlossen wird, damit der Druck in *gl* auf Atmosphärenhöhe kommt. Wird die Probe einem geschlossenen Behälter entnommen (vgl. unten), so soll ein offener Manometer in die Leitung eingeschaltet werden. Wie aus der Abb. 66 ersichtlich ist, streicht die aus *l* eintretende Luft dicht über die Barytlösung hinweg, wodurch die Absorption beschleunigt wird. Nach dem Verschluß von *l* wird das Gewicht *w* an dem Haken aufgehängt. Die Schwere der Glocke versetzt die eingeschlossene Luft unter gelinden Druck. Hierdurch entgeht man der Gefahr, daß bei etwaiger Druckverminderung in der Glocke (z. B. bei Temperatursenkung) die Sperrflüssigkeit in die Schale *sch* hinaufsteigt. Nach einigen Stunden wird die Barytlösung durch *a* in den Titrationskolben entleert. Waschwasser wird durch *b* eingeführt und nachher in dem Kolben aufgefangen, worauf man mit Phenolphthalein und HCl titriert. Die Entleerung der Glocke erfolgt durch *l* oder *a*."

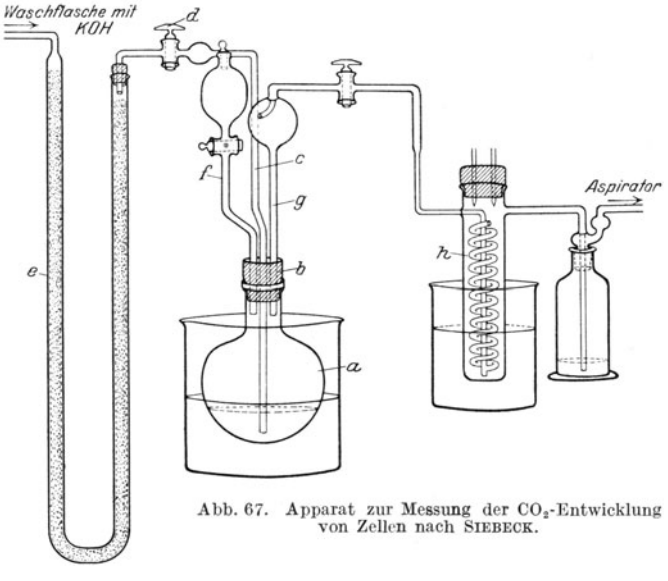


Abb. 67. Apparat zur Messung der CO_2-Entwicklung von Zellen nach SIEBECK.

8. Analyse nach LEUSDEN zur CO_2-Bestimmung in der Luft. Eine weit einfacherere Apparatur als die vorstehend beschriebene zur raschen Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft hat kürzlich LEUSDEN (49a) angegeben.

Prinzip. Ein durch Füllen eines Gummiballs eingesogenes Luftvolumen wird mit Barytwasser zur CO_2-Absorption behandelt. Die Barytlösung wird sodann mit Oxalsäurelösung titriert.

9. Analyse der von Pflanzen abgegebenen CO_2 nach BOYSEN-JENSEN. BOYSEN-JENSEN (3a) hat eine einfache Methode zur Kohlensäurebestimmung in ruhender Atmosphäre angegeben.

CO_2-Bestimmung in kleinen Gasmengen. 1. Bestimmung der CO_2-Assimilation nach LUNDEGÅRDH. Zur Bestimmung der CO_2-Assimilation durch Landpflanzen bei abgeschlossenem Gasraum hat LUNDEGÅRDH (s. u. 52a) ein Verfahren ausgearbeitet, das Bestimmungen fern vom Laboratorium gestattet.

Prinzip. Pflanzenteile werden in einem geschlossenen Gefäß mit CO_2-haltiger Luft zusammengebracht und die Menge der vorhandenen Kohlensäure vor und nach dem Versuch mittels Absorption in Barytwasser und Titration mit Oxalsäure bestimmt.

2. Messung der CO_2-Entwicklung von Zellen nach SIEBECK. Das Verfahren ist von SIEBECK (79) angegeben worden. Es sei hier der Beschreibung von RONA und KNIPPING (69) gefolgt.

Prinzip. In gleichen Mengen des Versuchsmaterials wird der CO_2-Gehalt in einer gemessenen Probe vor und nach dem Versuche bestimmt. Die Kohlen-

säure wird aus der Zellaufschwemmung mit Säure ausgetrieben, in einer gemessenen Laugenmenge gebunden und titriert.

Versuchsanordnung (s. Abb. 67). In einen dickwandigen Kolben *a* aus Jenaer Glas von 1—1,5 Liter Inhalt wird durch den Gummistopfen *b* ein Glasrohr *c* bis nahe zum Boden geführt. Dieses Glasrohr ist auf der anderen Seite mit einem (Natronkalk-) U-Rohr *e* verbunden; an letzteres ist angeschlossen eine mit starker Kalilauge gefüllte Waschflasche. Das Glasrohr zwischen U-Rohr und Kolben ist durch einen Hahn *d* verschließbar und zwischen Hahn und Kolben zu einer kleinen Kugel eingeschaltet. Die Luft tritt durch die Waschflasche ein und gelangt durch das U-Rohr zum Kolben. Der Kolben ist außerdem mit einem Fülltrichter *f* versehen. Ein weiteres mit Hahn versehenes Glasrohr führt vom Kolben zur Absaugevorrichtung *g*. Damit keine Spritzer mitgerissen werden, ist das Rohr zu einer Kugel aufgetrieben. Als Vorlage ist eine Flasche aus Quarz *h* mit zugehörigem Wasserbad eingeschaltet, zwei Pipetten führen durch den Gummistopfen der Vorlage. Die den Apparat durchströmende Luft passiert vor ihrem Eintritt eine Flasche mit starker Kalilauge. (Zum Ansaugen dient eine große mit Wasser gefüllte Flasche (10 Liter) mit Heberauslauf, welche die Ventilationsgröße leicht und genau abzulesen gestattet.)

Gang eines Versuches. Zunächst wird etwa 10 Minuten lang Luft durch den Apparat gesaugt, um die kohlensäurehaltige Luft auszuspülen. Mindestens das doppelte Volumen des Apparates muß durchgesaugt werden. Es folgt Einfüllen von 0,01 n-Barytlauge aus der Bürette, z. B. 25 cm^3, und langsames Durchsaugen von Luft, Einfüllen einer gemessenen Menge Zellen durch den Trichter in den Rundkolben.

Man läßt die Zellen eine Zeitlang bei konstanter Temperatur atmen, ermittelt den Kohlensäurewert und bestimmt in einem weiteren Versuch die Kohlensäure sofort nach Einfüllen der Zellen (präformierte CO_2). Zur Austreibung der Kohlensäure aus den Zellen folgt Einfließenlassen von ca. 50 cm^3 10proz. Phosphorsäure aus dem Trichter, Zugabe von etwa 20 cm^3 Alkohol, um das Schäumen zu vermeiden. Rasches Durchsaugen von Luft (etwa 150 cm^3 je Minute). Bei dieser Anordnung und Kohlensäuremengen von 10—15 mg in einer Stunde ist die CO_2-Austreibung und Absorption ausreichend. Abkühlen der Vorlage und Titration mit 0,01 n-HCl, die den Indicator (Phenolphthalein) enthält.

Berechnung des Resultates. Unter der Voraussetzung, daß sowohl bei der Bestimmung der präformierten CO_2 als auch der CO_2 nach der Atmung gleiche Mengen Barytlauge vorgelegen haben, entspricht die gebildete Kohlensäuremenge der Differenz der in beiden Bestimmungen bis zum Umschlag zugesetzten Salzsäure.

1 mg CO_2 kann bei dieser Anordnung auf etwa 5 % genau bestimmt werden.

3. Eine einfache Vorrichtung zur Bestimmung der CO_2-Produktion von Mikroorganismen haben MCKINLEY und COULTER (56) angegeben.

Sie besteht aus einer Flasche, die eine seitliche Kammer trägt, welche die Absorptionsflüssigkeit aufnimmt.

4. Mikroanalyse von MYRBÄCK und EULER. Eine Mikromethodik zur CO_2-Bestimmung bei Gärversuchen ist von MYRBÄCK und EULER (57) ausgearbeitet worden. Sie bedient sich im wesentlichen einer verkleinerten Ausführung der früher für größere Materialmengen benutzten Apparatur.

Die Autoren beschreiben zwei verschiedene Ausführungen, von denen die erste mit Gärgefäßen von ca. 15 cm^3 Inhalt und die zweite mit solchen von ca. 3 cm^3 Inhalt ausgestattet ist. Bei der ersten Form wird mit 2 cm^3 Gärmischung bei der zweiten mit 0,5 cm^3 und weniger gearbeitet.

Prinzip: Die in Gärmischungen von Hefe gebildete CO_2 wird durch Schütteln ausgetrieben und in einer feinen Meßbürette bestimmt.

Apparatur und Arbeitsweise (s. Abb. 68). 1. Als Gärgefäß dient hier ein kurzes Reagensglas *A* von ca. 15 cm^3 Fassungsvermögen, das mit Hilfe eines Gummistopfens an einer starkwandigen Capillarröhre *B* befestigt ist. Wie die Abbildung zeigt, wird das Ganze derart

angeordnet, daß das Gärgefäß vollständig in einen großen Thermostaten eintaucht, der elektrisch beheizt wird und mittels elektrischer Regulation (Toluol-Quecksilber-Regulator mit Relais) auf 30° gehalten wird. Das Gärgefäß wird während der ganzen Versuchsdauer mittels der mechanischen Schüttelvorrichtung *E* geschüttelt. Die Capillare *B* führt über einen Glashahn zur Meßbürette *C*, die mit Quecksilber gefüllt wird, dessen Niveau mit Hilfe des Reservoirs *D* eingestellt werden kann. Die Bürette faßt 25 cm³ und gestattet eine auf 0,05 cm³ genaue Ablesung. Die Gärung geht bei einem gewissen Unterdruck vor sich, der durch Tieferhängen des Niveaugefäßes *D* erzeugt wird; die Quecksilberoberfläche in der Bürette soll etwa 5 cm höher stehen.

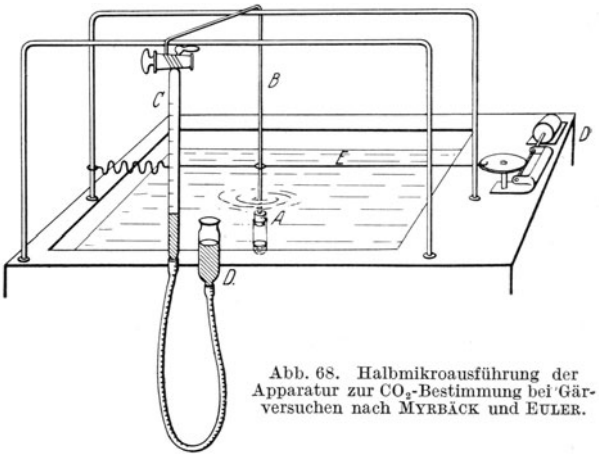


Abb. 68. Halbmikroausführung der Apparatur zur CO_2-Bestimmung bei Gärversuchen nach MYRBÄCK und EULER.

Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß die Apparatur luftdicht schließt, wird die Gärmischung in das Reagensglas *A* gefüllt (ca. 2 cm³), Hefe zugesetzt und das Rohr am Gummistopfen gut befestigt. Nachdem bei Unterdruck einige Minuten lang geschüttelt worden ist, wird mit Hilfe des Niveaugefäßes die Quecksilberoberfläche in der Bürette auf Null eingestellt. Es wird während des ganzen Versuches geschüttelt und alle 15 Minuten die entwickelte CO_2-Menge abgelesen. Zur quantitativen Berechnung wird eine Reduktion des Gasvolumens auf Normalbedingungen vorgenommen.

Eine zweite Mikromethode bedient sich der in Abb. 69 gezeigten Apparatur.

Sie gestattet die Ausführung der Bestimmungen mit der gleichen, wenn nicht größeren Genauigkeit wie die erste Vorrichtung, jedoch unter Anwendung erheblich kleinerer Substanzmengen.

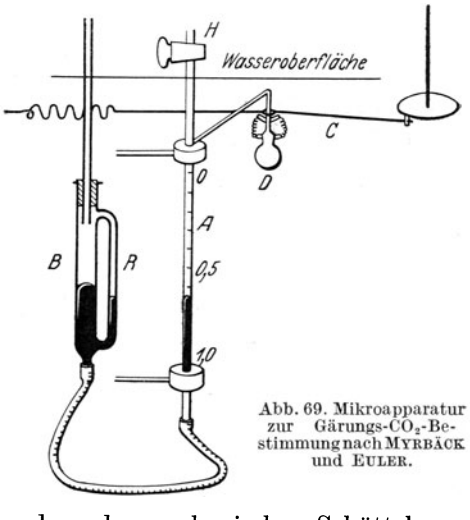


Abb. 69. Mikroapparatur zur Gärungs-CO_2-Bestimmung nach MYRBÄCK und EULER.

Die Apparatur besteht aus dem Gärgefäß *D*, das aus einem kleinen Glaskolben (Inhalt ca. 3 cm³) gefertigt ist, der durch einen Schliff mit der Gasbürette *A* verbunden ist. Hier ist auch die Bürette vollständig in den Thermostaten eingesenkt, der zur bequemen Ablesung des Gasvolumens zwei Glaswände besitzt. Die Meßbürette hat ein Volumen von 1 cm³ und gestattet eine auf 0,005 cm³ genaue Ablesung.

Die Gärmischung (z. B. Zucker-Hefe-Phosphat-Gemisch) wird in *D* eingefüllt und dieses nach sorgfältigem Fetten des Schliffes an *A* befestigt. Bei offengehaltenem Hahn *H* wird nun die Bürette nebst dem Niveaugefäß *B* in das Wasser des Thermostaten versenkt und an der mechanischen Schüttelvorrichtung befestigt. Das Niveaugefäß *B* hat ein seitliches Rohr *R* von der gleichen lichten Weite wie die Meßbürette. Beim Einstellen des Druckes in der Bürette wird darauf geachtet, daß die Oberflächen des sperrenden Quecksilbers in diesem Seitenrohr und in der Bürette gleich hoch stehen. Dadurch wird der Einfluß

der Capillardepression ausgeschaltet. Nach einigen Minuten, wenn der Apparat die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, wird das Quecksilber auf die Nullmarke eingestellt und der Hahn *H* verschlossen. Bei der Ablesung wird wie oben beschrieben verfahren.

CO_2-Bestimmung im Wasser usw. a) In strömendem Wasser. 1. Analyse nach COSTATINO. Einen leicht selbst herzustellenden Apparat zur Bestimmung von kleinen CO_2-Mengen in Flüssigkeiten hat COSTATINO (11) beschrieben.

Prinzip: Hierbei wird mit Hilfe eines geschlossenen Kreislaufsystems die aus der Flüssigkeit durch einen raschen Luftstrom entbundene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in eine Barytlösung überführt, in der sie auf übliche Weise titrimetrisch bestimmt wird.

2. Analyse nach BLACKMAN und SMITH. In ihren Experimentalarbeiten über die Assimilationstätigkeit der Wasserpflanzen bedienten sich BLACKMAN und SMITH (1b) einer Apparatur, in welcher ein kontinuierlicher Strom von Wasser, der gelöste Kohlensäure enthält, über die assimilierende Pflanze geleitet und die Differenz im CO_2-Gehalt des Wassers vor und nach dem Kontakt mit der Pflanze gemessen wird.

Das in Blasen entbundene Gas wird automatisch gesammelt, analysiert und aus seiner Beschaffenheit auf die Gesamtassimilation geschlossen. Die Pflanze wird in einer Glaskammer gehalten und die Beleuchtungs-, Temperatur- und CO_2-Versorgungsbedingungen genau kontrolliert.

Die Einzelheiten der Beschreibung und Handhabung des sinnreichen Apparates müssen im Original nachgelesen werden.

3. Mikroanalyse zur CO_2-Bestimmung nach LESCOEUR. Eine Vorrichtung zur Mikrobestimmung der Kohlensäure in Flüssigkeiten in einem geschlossenen Zirkulationssystem ist von LESCOEUR (49) beschrieben worden.

Es kann damit sowohl freie als auch gebundene Kohlensäure in Wässern, physiologischen Flüssigkeiten usw. bestimmt werden.

Prinzip. Mit Hilfe einer Quecksilberpumpe wird ein eingeschlossenes Gasgemisch in Zirkulation versetzt. Die vorhandene CO_2 wird mittels Barytlösung absorbiert und in derselben durch Titration mit Salzsäure bestimmt.

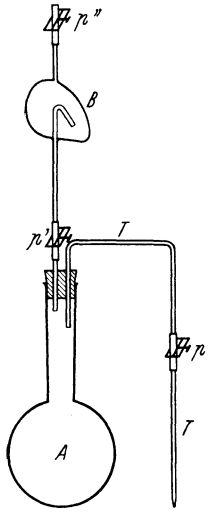


Abb. 70. Apparat zur CO_2-Bestimmung nach NICLOUX.

Apparatur. Als Zirkulationsmotor wird mit Vorteil eine kleine einfache Quecksilberpumpe benutzt, wie sie LEPAPE angegeben hat. Ihr Prinzip beruht darauf, daß durch eine enge Röhre herabfallende Quecksilbertropfen eine Saugwirkung ausüben und so eine Zirkulation des eingeschlossenen Gasgemisches bewirken. Um in einem Zeitraum von ca. 25 Minuten eine intensive Zirkulation zur völligen CO_2-Absorption zu bewirken, genügt eine Quecksilbermenge von 100 cm^3.

b) Bestimmung der CO_2 in abgeschlossenen Wassermengen. *1.* Analyse nach NICLOUX. NICLOUX (59) hat sich eingehend mit der Frage der exakten CO_2-Bestimmung in Flüssigkeiten usw. beschäftigt und mehrere Methoden angegeben, von denen die neueste hier beschrieben sei:

Apparatur (s. Abb. 70). Ein KJELDAHL-Kolben *A* (von 100—150 cm^3 Volumen für Bestimmungen mit 2,5—10 cm^3 Flüssigkeit und von 250 bis 350 cm^3 Volumen für 25—100 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit) wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch das eine Loch wird ein halbcapillares Glasrohr *T*, das T-förmig gebogen ist, durchgeführt; am abführenden Ast ist es durch ein kurzes Stück Vakuumschlauch unterbrochen, der von einem MOHRschen Quetschhahn *p* verschlossen wird. Unten ist *T* zu einer Spitze ausgezogen. Durch das andere Loch führt ein kurzes Stück Glasrohr, das mittels eines starkwandigen Schlauchstückes, das ebenfalls mit einem Quetschhahn (*p'*) versehen ist, mit der Absorptionskugel *B* in Verbindung steht,

deren obere Öffnung einen mit Quetschhahn p'' versehenen Gummischlauch trägt. Der Hals des Kolbens kann mit einem Glasmantel umgeben werden, in den Wasser als Abschluß eingefüllt wird.

Ausführung. Bei der Bestimmung des CO_2-Gehaltes einer Flüssigkeit wird nun folgendermaßen verfahren:

Es sind hier zwei Wege möglich: A. Der Kolben A wird mit 5 cm³ verdünnter Salzsäure (10 Volumenprozent) oder verdünnte Schwefelsäure (5 Volumenprozent) und mit etwas Methylrot beschickt und sodann in ein Wasserbad von 50—60° getaucht. Der Quetschhahn p wird geschlossen und nunmehr mittels einer an den mit der Klemme p' versehenen Gummischlauch angeschlossenen Wasserstrahlpumpe das Vakuum im Kolben hergestellt. Darauf wird die Kugel B aufgesetzt, in die 0,5 cm³ einer 2 n-Kalilauge eingefüllt sind. Der Hahn p'' wird geöffnet, p' zunächst geschlossen gehalten und nunmehr auch in B ein Vakuum durch Anschluß der Pumpe an p'' erzeugt. Wenn nunmehr auf einen Augenblick der Quetschhahn p' geöffnet wird, so steigt der Dampf aus dem Kolben bis zur Kugel B, wo er sich etwas kondensiert; dies zeigt das Bestehen eines guten Vakuums an. Nunmehr werden die Quetschhähne p' und p'' geschlossen; die Bestimmung wird begonnen. Die abgemessene, zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem passenden Gefäß an das Ende von T herangebracht. Bei Öffnung von p wird die Flüssigkeit quantitativ in den Kolben gesaugt, worauf mit ein wenig destilliertem Wasser nachgespült wird. Um die Absorption der durch die Säure, die Wärme und das Vakuum entbundenen Kohlensäure in B zu bewirken, wird während der 5—10 Minuten dauernden Bestimmung p' vier- oder fünfmal kurz geöffnet. Nachdem so die gesamte CO_2 von der Lauge in B absorbiert worden ist, wird zur Analyse geschritten.

B. Man kann aber auch gerade umgekehrt wie eben beschrieben verfahren: Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch reagiert, wird sie zuerst in den Kolben eingefüllt und direkt über ihr das Vakuum bei 50—60° erzeugt. Sodann wird durch T die entsprechende Säuremenge zugegeben und weiter wie oben verfahren.

Die Analyse wird kurz so vorgenommen, daß das im Absorbens gebildete Carbonat mit Bariumchlorid als $BaCO_3$ quantitativ gefällt und in der Zentrifuge abgetrennt wird. Das Zentrifugat wird zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und wiederum abzentrifugiert. Das Bariumcarbonat wird in $^1/_{20}$ n-HCl gelöst und der Säureüberschuß mit $^1/_{20}$ n-Natronlauge zurücktitriert.

Zur Bestimmung der in destilliertem Wasser gelöst enthaltenen Kohlensäure hat NICLOUX (59) einige Modifikationen der Apparatur angegeben.

2. Analyse nach KROGH und REHBERG. Im Anschluß an ihre Methode für CO_2-Bestimmung in der atmosphärischen Luft (S. 155) haben KROGH und REHBERG (47a) eine mikrotitrimetrische Technik ausgearbeitet für die Bestimmung von gelöstem und gebundenem CO_2 im Wasser, Blut und biologischen Flüssigkeiten. Die Methode benutzt das von NICLOUX beschriebene Prinzip der Austreibung und Absorption im Vakuum. Das Gas wird durch Phosphorsäure im Vakuum unter Erwärmen frei gemacht, in Barytlösung unter Kühlung aufgefangen und mittels einer Mikrobürette nach REHBERG mit n- oder n/10-HCl titriert.

3. Analyse nach KNIEP zur Ermittlung des Gasaustausches von Submersen. Für die Ermittlung des Gasaustausches von Wasserpflanzen in einem abgeschlossenen Wasserquantum hat KNIEP (34) eine einfache Methodik beschrieben. Sie sei hier nach der Beschreibung von SCHROEDER wiedergegeben.

Dieses Verfahren ist anwendbar für den Fall, daß während des Gasaustausches das Auftreten von Gasblasen unterbleibt.

Prinzip. Das zu untersuchende Material (z. B. Meeresalgen) wird in einer Menge von etwa 1—3 cm^3 Volumen in eine Cuvette mit planparallelen Wänden gebracht und diese ohne Luftblaseneinschluß mit Hilfe einer Glasplatte verschlossen, die auf den breiten, abgeschliffenen Cuvettenrand aufgedichtet wird. Der Cuvetteninhalt wird genau bestimmt. Vor und nach dem Versuch wird der CO_2- und der Sauerstoffgehalt des eingebrachten Seewassers bestimmt.

Ausführung. Zur Messung der Gesamtkohlensäure wird das Verfahren von TORNOE (s. u. 34) vorgeschlagen:

200 cm^3 Seewasser werden in einen in der abgebildeten Weise montierten Erlenmeyerkolben *C* gebracht. Durch schwaches Saugen wird durch *A* (40 cm lang, 1 cm Durchmesser) ein Luftstrom geleitet; er wird hier durch Natronkalk von CO_2 befreit. In *B* (Gefäß mit Barytwasser) Kontrolle. Nach Verlassen des Kolbens strömt die Luft zuerst durch einen Schlangenkühler, dann durch eine 9—10 cm hohe Schicht Barytwasser in *D*. Auf diesem Zylinder *D* steckt eine unten sehr stark verengte Glasröhre *E*, die 12,5 cm hoch und 2,3 cm

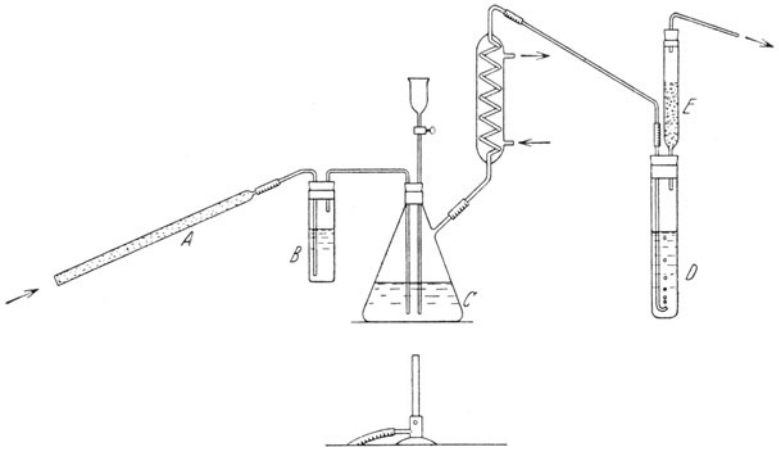


Abb. 71. Anordnung zur Messung der Gesamtkohlensäure von Flüssigkeiten nach TORNOE.

breit ist, bis zu zwei Dritteln mit Glasperlen und etwa bis zur Höhe der Perlen mit Barytwasser erfüllt wird. An der Verengungsstelle liegt eine größere Perle, die den Luftstrom beim Eintritt zerteilt.

Zu Versuchsbeginn wird zuerst der Apparat durch Durchleiten CO_2-freier Luft von Kohlensäure befreit. Dann wird rasch das Seewasser und 60 cm^3 Barytwasser eingefüllt, fest verschlossen, der Luftstrom erzeugt und durch den verschließbaren Trichter 10 cm^3 verdünnte Schwefelsäure dem Seewasser zugesetzt. Darauf wird langsam (ca. $^1/_2$ Stunde) zum Sieden erhitzt, eine weitere halbe Stunde bei langsamem Strom kleiner Blasen in dem Barytwasser gekocht. Nach Abschluß wird das Barytwasser des Aufsatzes *E* durch Einspülen mit dem im Hauptgefäß *D* befindlichen vereinigt und mit 0,1 n-HCl zurücktitriert. Das Barytwasser ist in einer Konzentration von etwa n/20 zu verwenden.

Die Abnahme der so gemessenen Gesamtkohlensäure des Seewassers ergibt den Verbrauch durch die Pflanzen.

Zur Sauerstoffbestimmung ist hierfür WINCKLERS (s. u. 34) Methode die einfachste. Diese Methode ist unter „Sauerstoff", S. 172, beschrieben.

Bei Süßwasser kann man ebenso verfahren.

Treten Gasblasen während des Versuches auf, so muß neben der Analyse der gelösten Gase auch die Menge und Zusammensetzung des frei gemachten Gasgemisches bestimmt werden.

Für abgeschnittene Stengel von Süßwasserpflanzen hat KNIEP (34) ein relativ einfaches Verfahren angewendet. Es wird dabei ein Sproß in eine planparallele Cuvette gebracht, wobei der Sproß an einem Glasstab befestigt wird. Die Cuvette wird mit filtriertem Wasser vom natürlichen Standort der betref-

fenden Pflanze gefüllt. Zur Vermeidung von Gasverlusten wird die Wasseroberfläche mit Paraffinöl bedeckt und ein Schwimmer auf die Oberfläche gesetzt; dieser besteht aus einem kurzen Stück Glasrohr, das in seiner Mitte eine Korkscheibe trägt. Zu Beginn des Versuches wird mit Hilfe eines Hebers eine Stöpselflasche bekannten Inhalts nach kurzem Durchspülen mit dem Wasser gefüllt und gut verschlossen aufbewahrt. In der gleichen Weise wird am Ende des Versuches eine zweite Probe entnommen, nachdem vorher durch Umrühren für gleichmäßige Durchmischung gesorgt war. Diese Proben werden ebenfalls nach den Methoden von TORNOE und WINCKLER analysiert.

Die Luft entweicht an der Schnittstelle in Form eines Blasenstromes. Ihre Zusammensetzung kann genügend genau durch Stichproben kontrolliert werden, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes konstant gehalten wird. Durch entsprechende Eichung kann zugleich das absolute Volumen der Ausscheidungen gemessen werden.

Die Zusammensetzung der Gasblasen wird z. B. mittels des KROGHschen Mikroapparates, S. 182, bestimmt.

4. Analyse nach HARDER. HARDER (24) untersuchte die Atmung und Assimilation submerser Wasserpflanzen (*Algen*), indem er den Sauerstoff (und manchmal den Kohlensäuregehalt) vor und nach dem Versuche im Versuchsgefäß bestimmte. Er bediente sich zur Kohlensäurebestimmung der Methode von HENZE (28). Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure und einem Stück Aluminiumdraht ausgekocht. Zur vollständigen Austreibung der entbundenen CO_2 wird ein Strom kohlensäurefreier Luft durchgeleitet. Die Absorption erfolgt in PETTENKOFERschen Röhren. Die überschüssige Barytlösung wird mittels 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert.

γ) *Physikalische Endbestimmung.*

a) Mittels Leitfähigkeitsmessung. 1. Methode nach SPOEHR und GEE. Auf physikalischer Grundlage beruht die Bestimmung der Kohlensäure nach SPOEHR und GEE (86).

Prinzip. Pflanzenmaterial, meist ein einzelnes Blatt, wird mit einem relativ viel CO_2 enthaltenden Gasgemisch in Berührung gebracht. Die durch die Atmung und Assimilation der Pflanzenteile verursachten Änderungen des Kohlensäuregehaltes werden durch Absorption der CO_2 in Barytlösung und Bestimmung der Leitfähigkeitsänderungen bis auf 0,002% genau gemessen.

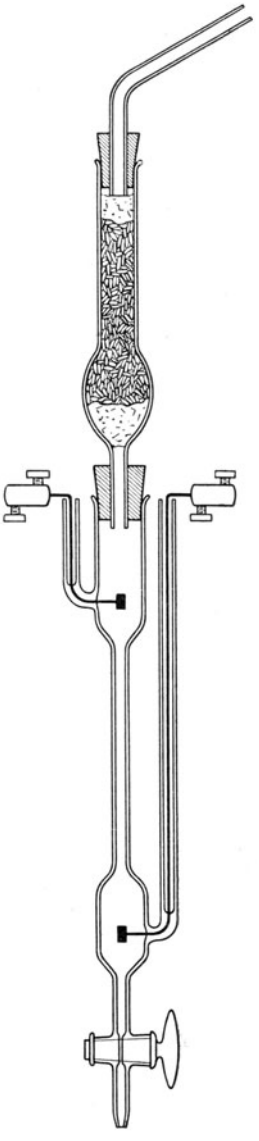


Abb. 72. Leitfähigkeitspipette zur CO_2-Bestimmung nach SPOEHR und GEE.

Apparatur. Die verwendete Zelle hat eine pipettenähnliche Form. Sie hat 30 cm³ Fassungsvermögen; zwei Ausbuchtungen dienen zur Aufnahme der beiden Elektroden, die eine Oberfläche von 0,25 cm² besitzen und mit der flachen Seite in vertikaler Stellung befestigt sind, um die Ansammlung von Gasblasen unter ihnen zu verhindern. Unten befindet sich ein Glashahn und oben eine Natronkalkröhre, um die Lösung gegen das Eindringen der atmosphärischen Kohlensäure zu schützen. Um die Widerstandswerte der Bariumhydratlösung auf CO_2-Konzentration umrechnen zu können, wurde eine genaue Eichkurve hergestellt. Dies wurde so durchgeführt, daß man von je 75 cm³ einer 0,1 n-Bariumhydratlösung bekannte Mengen CO_2 absorbieren ließ und sodann den Widerstand der klaren überstehenden Lösung nach völligem Absetzen des $BaCO_3$ bei 25° maß.

Bestimmungen des CO_2-Gehaltes der atmosphärischen Luft ergaben mit den übrigen Methoden gut übereinstimmende Resultate.

Die Eichkurve wechselt etwas mit der Konstanten der verschiedenen Zellen. Es wurde gefunden, daß die Absorption eines Milligramms CO_2 bereits eine Widerstandsänderung von 21,7 Ohm bewirkte.

Der größtmögliche Geltungsbereich derartiger Kurven wurde bis zu 30 mg Kohlensäure gefunden.

Die Genauigkeit der für kleinste CO_2-Mengen ausgearbeiteten Methode wird durch die Genauigkeit gegeben, mit der der Widerstand der Lösung gemessen werden kann. Die Empfindlichkeit einer Elektrolytzelle ist proportional ihrem Widerstand und hängt ab von der Stärke der Polarisation und der Selbstinduktion des benutzten Systems. Unter diesen Voraussetzungen wurde der benötigte Widerstand zur genauen Bestimmung kleiner CO_2-Mengen in kurzen Zeitabständen durch Rechnung zu 6000 Ohm oder mehr gefunden.

2. Bestimmung der Gärungskohlensäure nach RAYMOND und WYNEGARDEN. Eine ebenfalls auf physikalischer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung der Gärungskohlensäure ist von RAYMOND und WYNEGARDEN (67) ausgearbeitet worden.

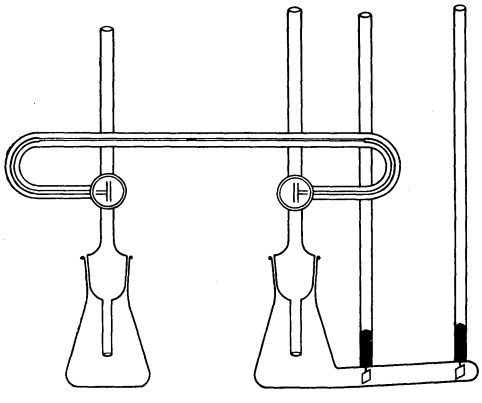


Abb. 73. Gaswechselbestimmung nach FENN.

Prinzip. Bei dieser wird die bei der Gärung entstandene CO_2 durch Schütteln aus der Flüssigkeit entbunden, durch einen CO_2-freien Luftstrom in das mit Bariumhydroxyd beschickte Absorptionsgefäß überführt und die CO_2-Menge, ähnlich wie bei der vorangehenden Methode, durch Messung der Leitfähigkeitsänderung der Barytlösung ermittelt.

3. Gaswechselbestimmung nach FENN. Eine Kombination einer volumetrischen mit einer konduktometrischen Methode stellt die von FENN (13) ausgearbeitete Gaswechselbestimmung von Gewebestücken dar, die auch für pflanzenphysiologische Zwecke Anwendung finden kann.

Prinzip. Der Sauerstoffverbrauch wird volumetrisch und die Kohlensäure konduktometrisch bestimmt.

Apparatur. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Differentialvolumeter. Die beiden Flaschen sind miteinander mittels einer feinen Capillarröhre verbunden, in der sich als Druckindicator ein Tropfen Petroleum befindet. In der rechts gezeichneten Flasche befindet sich das in der Luft liegende Gewebestück, die andere Flasche dient zur Temperatur- und Druckkompensation (PETTERSONsches Prinzip! s. S. 118). Die Absorption von Sauerstoff wird durch eine Bewegung des Indextropfens zu der Flasche hin angezeigt. Zur Absorption der Kohlensäure dient eine ca. 0,0066 n-Bariumhydroxydlösung. In der seitlichen Röhre der rechten Flasche befinden sich die beiden Elektroden für die Leitfähigkeitsbestimmung, die als Maß der Kohlensäureabsorption benutzt wird. Der Abstand der Elektroden beträgt 5 cm. Bei Vornahme der Untersuchung wird die Flasche zunächst derart gelagert, daß die Barytlösung in der Flasche selbst bleibt. Zur Leitfähigkeitsbestimmung wird sie durch Kippen in den Seitenarm überführt. Bei einer neueren Mikroausführung der Apparatur vom gleichen Autor kommt die Seitenröhre zum Fortfall, und die Elektroden sind direkt in den Boden des Absorptionsgefäßes eingeschmolzen. In dieser Ausführungsform wird nur 1 cm^3 der Barytlösung benötigt.

Die Empfindlichkeit der Methode ist sehr groß. Die Empfindlichkeit für Sauerstoff beträgt 0,03 und für CO_2 0,044 mm^3. Durch weitere Verfeinerungen konnte diese Grenze noch weiter erniedrigt werden.

Eine Eichkurve des Apparates für die Leitfähigkeitsbestimmung der Kohlensäure kann auf empirischem Wege erhalten werden. Es werden bekannte Mengen CO_2 in die

Zelle überführt und die resultierenden Änderungen der Leitfähigkeit gemessen. Die so gewonnene Kurve stimmt mit der auf theoretischem Wege berechneten gut überein.

Sauerstoffbestimmung. Um die absoluten Werte des trockenen Sauerstoffes bei normalen Druck- und Temperaturbedingungen zu finden, müssen einige besondere Umstände des Verfahrens berücksichtigt werden. Zunächst müssen die Volumina der Lufträume in den beiden Flaschen des Respirometers gleich oder bekannt sein. Zweitens muß die Größe des Dampfdruckes in beiden Flaschen gleich oder die Differenz genau bekannt sein. Falls die Volumina der Flaschen ungleich sind, gibt die Theorie folgende Möglichkeit der Ermittlung des Dampfdruckes:

Wenn V_r und V_c die Volumina der Respirations- bzw. der Kontrollflasche sind und weiter p der Anfangsdruck in beiden Gefäßen und p_1 der Druck ist, nachdem x cm³ trockenen Gases bei der herrschenden Temperatur und dem Druck in V_r verbraucht worden sind, und wenn der Druckausgleich in den beiden Flaschen durch Bewegung des Indextropfens über ein Capillarvolumen von d cm³ bewirkt wurde, so lautet die Gleichung, wenn der Dampfdruck in beiden Gefäßen y genannt wird:

$$\left(V_r - x - \frac{yd}{p}\right) p = (V_r - d)\, p_1$$

und

$$\left(V_c + \frac{yd}{p}\right) p = (V_c + d)\, p_1 .$$

Demnach:

$$\left(V_r - x - \frac{yd}{p}\right)(V_c + d) = \left(V_c + \frac{yd}{p}\right)(V_r - d)$$

und

$$x = d\left(\frac{V_c + V_r}{V_c + d}\right)\frac{(p - y)}{p} = \frac{d\,(l + f)}{f} - \frac{p - y}{p},$$

wobei $f = \frac{V_c}{V_r}$ und d gegenüber V_c vernachlässigt werden kann.

Ferner muß eine Korrektion für die Änderung des Kapillarvolumens infolge der Benetzung der Wandung mit Petroleum angebracht werden. In einem Falle besaß die Apparatcapillare ein Volumen von 0,001637 cm³ pro Zentimeter. Ein Petroleumtropfen verliert nach Durchlaufen von 11,5 cm Capillarlänge nach der Einführung 1,5 mm an Länge. Das korrigierte Capillarvolumen beträgt demzufolge

$$\frac{11{,}5 - 0{,}15}{11{,}5} \cdot 0{,}001637 = 0{,}001616 \text{ cm}^3 \text{ pro Zentimeter.}$$

b) CO_2-Bestimmung unter Benutzung des Katharometerprinzips. 1. Methode von Noyons. Eine interessante Anwendungsmöglichkeit einer ursprünglich für technische Zwecke bestimmten Vorrichtung zur CO_2-Bestimmung hat Noyons (62) angegeben.

Das Katharometerprinzip ist im Abschnitt „Analysenformen", S. 127, beschrieben worden.

Verwendungszweck. Die Apparatur wurde zur fortlaufenden Registrierung des CO_2-Gehaltes von Gasgemischen geschaffen.

Gasgemische von bekanntem CO_2-Gehalt kann man sich leicht durch Beimischung bestimmter Volumina reiner, einer Bombe entnommener, Kohlensäure zu dem Inhalt eines größeren Luftreservoirs von bekanntem Volumen selbst herstellen.

Der optimale Strom für die Messungen beträgt ca 1,5 Amp.

In der Technik sind ähnliche Anordnungen unter der Bezeichnung „Rauchgasprüfer" bekanntgeworden.

Hill (29) hat einen ähnlichen Apparat konstruiert, der auf dem gleichen Prinzip beruht, nur an Stelle der gespannten Drähte Spiralen besitzt.

2. Apparat nach Waller. Das bereits erörterte Katharometerprinzip wurde von Waller (97) auf die Messung des Gaswechsels einzelner Blätter angewendet. Diese Bestimmungsweise erwies sich als außerordentlich geeignet zur exakten Messung noch bedeutend unter 1 % betragender Änderungen des CO_2-Gehaltes von Lufträumen.

Prinzip. Eine von elektrischem Strom durchflossene Platinspirale befindet sich in einem Raum, dessen CO_2-Gehalt durch den Gaswechsel miteingeschlossener Blätter verändert wird. Die daraus resultierende Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Gasmischung hat eine Änderung der Temperatur der Platinspirale und folglich auch eine Änderung ihres elektrischen Widerstandes zur Folge, die als Maß der Änderungen des CO_2-Gehaltes benutzt wird.

Anordnung. Ein Strom von 120 Milliampere fließt durch eine WHEATSTONEsche Brücke. Die beiden Arme *A* und *B* besitzen einen konstanten Widerstand von ca. 10 Ohm und sind aus Manganin gefertigt. Die anderen beiden Arme *C* und *D* bestehen aus je einer feinen Platinspirale von ca. 10 Ohm Widerstand, deren Temperatur durch den Stromdurchgang steigt. Der Widerstand der Spirale *C* (die mit der Kontrollkammer in Verbindung steht, bleibt während des Versuches bei gleichbleibenden Bedingungen konstant, wohingegen der Widerstand von *D* variiert. Der Widerstand der Platinspirale ist eine Funktion der Temperatur, und diese wiederum hängt ab von der Größe des Heizstromes und von der Wärmeleitfähigkeit der umgebenden Luft. Der Heizstrom wird sorgfältig auf 120 Milliampere mittels eines Regulierwiderstandes und eines Milliamperemeters, die nicht in der Zeichnung wiedergegeben sind, eingestellt. Bei Verwendung eines 4-Volt-Akkumulators von 33 Amperestunden variiert die Stromstärke während 15stündiger Versuchsdauer im allgemeinen nicht wesentlich; tut sie es doch, so wird nachreguliert.

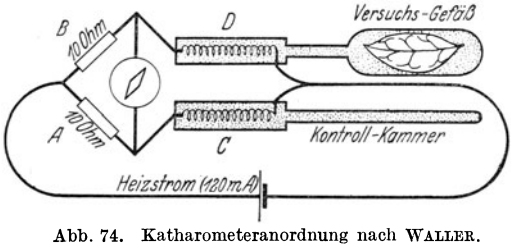


Abb. 74. Katharometeranordnung nach WALLER.

Da die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gasgemisches von seiner Zusammensetzung abhängt, so machen sich Änderungen in dieser Zusammensetzung, die durch den Gaswechsel des Versuchsobjektes bewirkt werden, durch einen Galvanometerausschlag bemerkbar. Die bei diesen Versuchen in Betracht kommenden Gase sind O_2, CO_2 und Wasserdampf. Ein Anwachsen des CO_2-Gehaltes hat eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches zur Folge, wobei nach den Versuchen von DAYNES (s. u. 97) die zwischen diesen beiden Größen herrschende Beziehung in weiten Grenzen ziemlich linear verläuft. Der Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff bewirkt eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, wobei ebenfalls eine lineare Beziehung herrscht. DAYNES hat aber gezeigt, daß O_2 die Wärmeleitfähigkeit nur zu einem Zehntel des Betrages für CO_2 beeinflußt. Bei einem Blatte also, dessen respiratorischer Quotient gleich 1 ist, werden die Galvanometerablesungen um 10% höher liegen, als wenn der beobachtete Ausschlag allein durch eine Änderung der CO_2-Konzentration hervorgerufen worden wäre.

Eine Eichung des Instrumentes kann nun in der Weise vorgenommen werden, daß man die verdünnte Ausatmungsluft eines normalen Mannes benutzt, dessen respiratorischer Quotient nicht kleiner als 0,8 ist. Am besten wäre natürlich die Vornahme der Eichung mit reinem, durch Verbrennung von reinem Kohlenstoff gewonnenen Kohlendioxyd oder durch die Respiration einer Pflanze oder eines tierischen Gewebes, deren respiratorischer Quotient gerade gleich 1 ist. Es wurde gefunden, daß ein Galvanometerausschlag von 1 cm einer Änderung der CO_2-Konzentration um 0,06% entsprach. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft hat auf die Ergebnisse keinen merkbaren Einfluß. Größere Druck- und Temperaturerhöhungen in den Kammern können erheblich fehlerhafte Resultate zur Folge haben.

Ein derartiges Instrument wurde von WALLER zum Studium der Photosynthese unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen benutzt. Dabei muß größte Sorgfalt auf gute Wärmeisolation der Platinspiralen verwendet werden.

c) Prinzipien der Methodik von GESELL *und Mitarbeitern.* Neue Wege haben GESELL und Mitarbeiter (21) bei der kontinuierlichen Registrierung des CO_2- und O_2-Gehaltes der Atmungsluft bei Tierversuchen eingeschlagen.

Wenn auch die Apparatur zunächst für Atmungsversuche an Tieren ausgearbeitet worden ist, so wird unter Umständen auch der Pflanzenphysiologe aus den angewandten Prinzipien Nutzen ziehen können.

Prinzip der CO_2-Bestimmung. Zur Messung des CO_2-Gehaltes wird eine neuartige Manganelektrode verwendet. Diese Bestimmung beruht auf der Tatsache, daß die Acidität einer wäßrigen Lösung von dem Partialdruck der mit ihr in Verbindung stehenden Kohlensäure abhängt; die Änderungen der Acidität einer wäßrigen Schicht, die der Ausatmungsluft ausgesetzt wird, werden mittels einer Mangandioxydelektrode und eines Potentiometers registriert. Die Manganelektrode besteht aus einer platinierten Platinelektrode in Kontakt mit MnO_2. Sie ist ein Beispiel für die metallischen Nichtgaselektroden, die ähnlich wie die Chinhydronelektroden auf dem Prinzip der Oxydationsreduktionselektroden beruhen. Näheres darüber s. bei MISLOWITZER (55a).

Das Prinzip der kontinuierlichen Sauerstoffregistrierung ist folgendes: Eine Gasflamme hat eine um so höhere Temperatur, je größer die zugeführte Sauerstoffmenge ist. Das zur Aufzeichnung der Temperaturen benutzte Aggregat bestand aus einem Bunsenbrenner, einem Thermoelementbehälter und einem Potentiometer.

Anordnung. Das Thermoelement (Type WILSON und EPPS) besteht aus 300 engen Windungen dünnen Drahtes (Advance Wire No. 40) um eine Platte aus Isoliermaterial. Die eine Hälfte jeder Windung ist mit einer dünnen Silberschicht überzogen, derart, daß an einer Kante der Platte 300 „*kalte*" und an der gegenüberliegenden Kante 300 „*warme*" Verbindungen liegen. Das Thermoelement wird derart in Isoliermaterial und eine Kupferhülse verpackt, daß die Verbindungen von einem kalten Wasserstrom konstanter Temperatur umspült werden. Die äußere Kupferhülse wird in eine ruhig brennende Flamme des städtischen Leuchtgases verbracht, deren Luftzuführung mit dem Gasstrom der Apparatur verbunden ist. Wird die Thermozelle nun mit einem Potentiometer und einer Schreibvorrichtung verbunden, so entsprechen die erhaltenen Kurven den Stromänderungen der Zelle, die ihrerseits durch die Temperaturänderungen der Flamme bedingt sind, welche von der Änderung im Sauerstoffgehalt der durchströmenden Luft hervorgerufen werden. Zur Vereinfachung der Anordnung wurde von den Autoren der Versuch unternommen, die Thermozelle durch ein Bolometer zu ersetzen, dessen Platindraht direkt in die Gasflamme hineinragt.

Geeigneter für den gedachten Zweck erscheint jedoch die kontinuierliche O_2-Bestimmung mittels des Katharometers (a. a. O. 48a).

d) Indicatorenmethode. BOLAS (2) bediente sich beim Studium der Respiration und Assimilation von abgeschnittenen Pflanzenteilen in geschlossenen Systemen zur fortlaufenden Bestimmung der Kohlensäurekonzentrationsänderungen einer Zirkulationsapparatur und Indicatorenmethode zur Ermittlung der p_h-Änderungen von Wasser oder wäßrigen Elektrolytlösungen, die sich mit der CO_2-haltigen Gasmischung in Gleichgewicht befinden.

Prinzip. Die zu analysierende Gasmischung wird durch eine Indicatorlösung geleitet. Die auftretenden Farbänderungen sind proportional den CO_2-Konzentrationsänderungen des Gasgemisches. Die Auswertung erfolgt mittels Vergleichs gegen gefärbte Gläser.

c) Methoden zur Sauerstoffbestimmung.

1. Physikalische Daten.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs beträgt 16, das Molekulargewicht 32. Die Dichte (auf Luft = 1 bezogen) wurde im Mittel zu 1,10529 bestimmt. Das Litergewicht beträgt 1,4289 g, das Molarvolumen 22,39 Liter.

Sauerstoff wird von Wasser nur in geringem Maße absorbiert; nach den Untersuchungen von WINKLER (104) werden von 1 Liter Wasser bei 760 mm Druck aus der atmosphärischen Luft die folgenden Gasmengen aufgenommen:

Absorptionskoeffizienten der atmosphärischen Luft nach WINKLER. 1000 cm³ absorbieren:

Temperatur	Sauerstoff cm³	Stickstoff cm³	Luft cm³	Temperatur	Sauerstoff cm³	Stickstoff cm³	Luft cm³
0°	10,24	18,57	28,81	30°	5,47	10,59	16,06
5°	8,98	16,45	25,43	35°	5,11	9,92	15,03
10°	7,97	14,67	22,64	40°	4,83	9,35	14,18
15°	7,16	13,29	20,45	45°	4,58	8,93	13,51
20°	6,50	12,19	18,69	50°	4,38	8,59	12,97
25°	5,93	11,31	17,24	55°	4,22	8,31	12,53

Hieraus berechnen sich die Absorptionskoeffizienten des reinen Sauerstoffs für Wasser von 0—55° C:

Da die von einer Flüssigkeit absorbierte Gasmenge, nach dem HENRY-DALTONschen Gesetz, dem Partialdruck proportional ist, und 1 cm³ Luft 0,2094 cm³ Sauerstoff enthält, so ist der Partialdruck des Sauerstoffes = 0,2094 · 1 Atmosphäre, und wir haben, da nach der vorstehenden Tabelle 1 Liter Wasser 10,24 cm³ Sauerstoff bei 0° aus der Luft absorbiert:

$$10{,}24 : x = 0{,}2094 : 1$$

$x = 10{,}24/0{,}2094 = 48{,}90$ cm³ O_2 ‰ und $\beta = 0{,}04890$ cm³ O_2 pro 1 cm³ Wasser.

Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes für Wasser nach WINKLER (103).

Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β
0°	0,04890	15°	0,03415	30°	0,02608	45°	0,02187
5°	0,04286	20°	0,03102	35°	0,02440	50°	0,02090
10°	0,03802	25°	0,02831	40°	0,02306	55°	0,02012

2. Absorptionsmittel für Sauerstoff.

Außer der alkalischen Pyrogallollösung, deren Bereitung bereits auf S. 128 bei Beschreibung der Gasanalyse nach HALDANE kurz angegeben wurde, sind u. a. noch folgende Absorbenzien für Sauerstoff in Gebrauch: Eine neuere Vorschrift zur Bereitung *alkalischer Pyrogallollösung* hat u. a. SCHWENTKER (76) angegeben: 600 g (nicht mit Alkohol gereinigten) Kaliumhydroxyds werden bis zur völligen Lösung mit 300 cm³ destilliertem Wasser im Wasserbade erhitzt. 100 cm³ dieser Lösung werden in einen Meßkolben abgefüllt und 3 Minuten nach der Entfernung aus dem kochenden Wasserbade gewogen. Falls die Dichte nach dieser Bestimmung nicht 1,517 beträgt, wird sie mittels KOH- bzw. Wasserzugabe entsprechend korrigiert. Auf je 100 cm³ der Kalilauge werden 9,7 g Pyrogallussäure (Merck) zugegeben und die Lösung vor Ingebrauchnahme etwa einen Monat in einem gut verschlossenen Glaskolben aufbewahrt.

Phosphor: Dieses von LINDEMANN zuerst vorgeschlagene Absorptionsmittel bindet Sauerstoff in kleineren Mengen restlos und rasch. Es wird feuchter gelber Phosphor unter warmem Wasser geschmolzen, so daß er eine 10—15 cm hohe Schicht bildet. Nunmehr werden in diese Schicht etwa 3 mm weite Glasröhrchen eingetaucht, am oberen Ende mit dem Finger verschlossen und die Rohre rasch in ein Gefäß mit kaltem Wasser überführt. Beim Erstarren zieht sich der Phosphor so erheblich zusammen, daß er sodann leicht unter Wasser unter evtl. Benutzung eines dünnen Stäbchens herausgestoßen werden kann. Die so erhaltenen Stangen werden in kurze Stücke zerteilt und z. B. in der auf S. 120 beschriebenen HEMPELschen Bürette zur Absorption von Sauerstoff benutzt. Die Füllung ist sehr lange haltbar, da 1 g Phosphor beim Übergang in phosphorige Säure 538 cm³ = 0,77 g Sauerstoff aufnimmt. Die mit Phosphor beschickten Absorptionsgefäße müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Unterhalb 15° verläuft die Sauerstoffabsorption merklich langsamer, weshalb Absorptionsbestimmungen mit Phosphor stets in geheizten Räumen auszuführen sind.

Natriumhydrosulfitlösung: 9 g Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) werden in 50 cm³ einer 10proz. Kalilauge aufgelöst. Der dabei ausfallende Niederschlag hindert die Absorption nicht. Alle 3—4 Tage muß die Lösung erneuert werden.

Nach VAN SLYKE (81) beschleunigt ein Zusatz von *anthrahydrochinon-β-sulfonsaurem Natrium* die Sauerstoffabsorption. 100 g Natriumhydrosulfit und 10 g des β-Sulfonates werden in einem Mörser verrieben und das fertige Gemisch in einer Pulverflasche aufbewahrt. Zur Bereitung der Absorptionsflüssigkeit werden 10 g dieses Gemisches unter Rühren in 50 cm³ n-NaOH gelöst und rasch durch Watte filtriert. Die Zugabe von einem Tropfen einer 10proz. Eisenchloridlösung soll die Wirksamkeit noch weiter erhöhen.

Eine *Chromchlorür* enthaltende Absorptionsflüssigkeit ist von PFORDTEN (65) angegeben worden. Dieselbe gestattet, Sauerstoff aus einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre heraus zu absorbieren.

Auch eine *Kupferoxydammoniak*lösung wird nach dem Vorgange von HEMPEL (26) zur Absorption von Sauerstoff verwendet. Sie wird durch Füllung einer Absorptionspipette mit fettfreien Kupferdrahtnetzröllchen und Einfüllen einer Mischung aus gleichen Teilen einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat und einer Lösung von Ammoniak (spezifisches Gewicht 0,93) erhalten. Diese Lösung, in welcher sich der bekannte blaue Kupferoxydammoniakkomplex befindet, vermag Sauerstoff bis zum 24fachen ihres eigenen Volumens ohne Abhängigkeit von Temperatureinflüssen zu binden.

Zu den noch von anderen Autoren vorgeschlagenen Absorbenzien für Sauerstoff gehören u. a. *Ferrosulfatlösungen* (HEMPEL 26) und *Triacetylhydrochinon* (HENRICH 27).

3. Bestimmungsmethoden.

Sauerstoff kann 1. durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff, 2. durch Absorption und 3. auf elektrischem Wege mit dem Katharometer bestimmt werden.

Außer den im Abschnitte „Luftanalyse", S. 128ff. und im Abschnitte „Kohlensäurebestimmung", S. 142ff., beschriebenen Methoden zur Sauerstoffbestimmung im Gemisch mit anderen Gasen seien hier noch folgende spezielle Methoden beschrieben:

α) *Freier Sauerstoff.*

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen gasförmigen Sauerstoffs hat SHEAFF (77) ausgearbeitet.

Prinzip. Eine abgemessene Luftmenge von unbekanntem Sauerstoffgehalt wird in einen Überschuß an Stickoxyd in Gegenwart von Natronlauge geleitet. Die Menge des so gebildeten Nitrits wird colorimetrisch mit einer bekannten Nitritmenge verglichen. Mit Hilfe bekannter Sauerstoffmengen wird eine Eichkurve gewonnen, der bei Vornahme der Analyse der einem bestimmten Nitritwert entsprechende Sauerstoffgehalt entnommen wird.

Apparatur. Der Apparat (s. Abb. 75) ist an den angedeuteten vier verschiedenen Punkten mit Gefäßen verbunden (nicht gezeichnet), die n/10-Natronlauge bzw. Stickoxyd, Wasserstoff und Respirationsluft enthalten. Der Apparat besteht aus einzelnen Teilen, die mittels dicker Gummischläuche verbunden sind (die Punkte sind in der Skizze durch Linien gekennzeichnet, die die Röhren rechtwinklig schneiden). Das Ganze ist auf einem passenden Brett montiert. Die Zahlen bezeichnen Hähne, die Buchstaben Röhren oder Kammern. *A* ist die Reaktionskammer, in der Stickoxyd mit Sauerstoff in Gegenwart von Natronlauge reagiert. *2* und die nach *A* führende Röhre sind auf Hundertstel Kubikzentimeter genau zur Abmessung des Stickoxyds kalibriert. *B* stellt eine graduierte 1-cm³-Bürette dar, die mit einem Quecksilber-Niveaugefäß von gleicher Weite zur Abmessung der nach *A* zu leitenden Proben verdünnter Luft verbunden ist. *C* ist die Respirationskammer von veränderlicher Größe (Maximum 20 cm³), in welcher das Untersuchungsobjekt untergebracht wird. Der Deckel ist eingeschliffen und so tief eingesetzt, daß noch Quecksilber zur Dichtung heraufgegeben werden kann. Die bei *10* angebrachte Seitenröhre gestattet den Zufluß von Luft, die als Respirationsmedium verwendet werden soll. Die Seitenröhre bei *9* gestattet den Ausfluß von zum Waschen benutzter Luft. Diese Kammer dient bei der Eichung als Sauerstoffreservoir. *F* ist eine graduierte 3-cm³-Bürette, die unten an eine kalibrierte weite Röhre von 38 cm³ Fassungsvermögen angeschmolzen ist, die mit einem Niveaugefäß gleicher Weite verbunden ist. Die Bürette und das Niveaugefäß sind Teile des VAN SLYKEschen Amino-N-Mikroapparates. Die Bürette dient zur Verdünnung von Respirationsluft, die durch *9*, *8*, *11* eingesaugt wird. Sie kann entweder hier aufbewahrt oder aber durch *8* und *7* nach *E* zur Aufbewahrung überführt werden.

Bestimmung. Zur Vornahme einer Bestimmung wird die zu analysierende Luftprobe nach *C* verbracht. Stammt die Luft von außen, so wird sie durch *9* unter entsprechendem Senken des Niveaugefäßes eingesaugt, nachdem *C* vorher bis *9* und seinem Auslaß mit Quecksilber gefüllt worden war. Wenn es sich um Respirationsluft handelt, so kann die Luft durch *10* hereingelassen werden. Falls die Vornahme einer Verdünnung notwendig ist, um die Sauer-

stoffkonzentration auf ca. 0,3—0,9% zu bringen, so wird ein Teil davon durch *9*, *8*, *11* nach *F* überführt und dort abgemessen und sodann mit durch *11* eingelassenem Wasserstoff bis zur Marke in *D* verdünnt. Die Mischung wird sodann unter Druck nach *E* überführt, wo sie bis zur Analyse aufgehoben wird. Vor der Analyse muß das System *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *A*, *6* völlig mit 0,1 n-Natronlauge gefüllt werden. Das System *B*, *7*—*5* einerseits und *E* andererseits müssen mit Quecksilber gefüllt werden. Die notwendige Menge Stickoxyd wird durch *2*

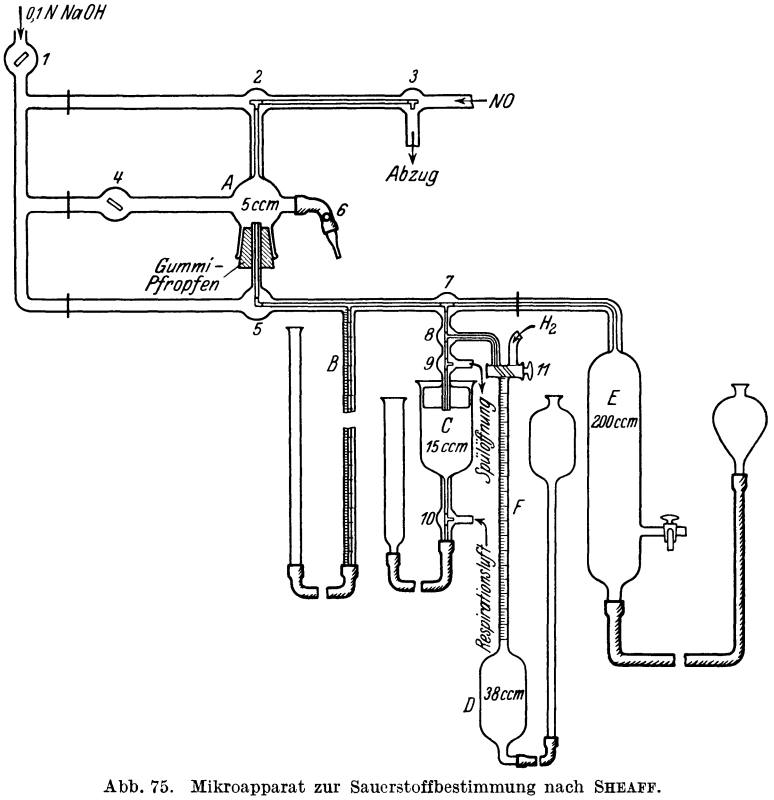


Abb. 75. Mikroapparat zur Sauerstoffbestimmung nach SHEAFF.

abgemessen und mittels Alkali durch *2* nach *A* getrieben; *6* muß immer geöffnet werden, wenn eine Zuführung nach *A* geöffnet wird. Von *E* wird eine Luftprobe nach *B* entnommen und bei geschlossenem Hahn *7* nach *A* hinein abgemessen, wobei das in der Röhre über *5* sitzende Gas durch *5* mittels Alkali nach *A* getrieben wird. Die Reaktion geht bis zum Gleichgewicht vor sich, und die Reaktionsprodukte werden mittels Lauge, die durch *2*, *4* und *5* eintritt, durch *6* herausgetrieben, wobei darauf geachtet werden muß, daß das restliche Gas in *A* verbleibt. Von *6* aus werden die Produkte direkt in einen Meßkolben überführt, das die zur Farbentwicklung benutzten Reagenzien enthält. Die Intensität der Färbung, die in einem Colorimeter gegen einen Standard ermittelt wird, dient als Maß für die Menge des bei der Reaktion beteiligten Sauerstoffs.

Reagenzien. Reiner Sauerstoff für die Versuche wird durch Behandlung von Wasserstoffperoxyd mit Mangansuperoxyd in alkalischer Lösung erhalten. Ein Nitrometer, das oben mit einem capillaren Hahn, unten mit einem Niveaugefäß sowie mit einer Seitenröhre mit Hahn und angesetztem Trichter versehen ist, wird mit 5proz. Natronlauge gefüllt. Sodann werden durch die Seitenröhre ein paar Kubikzentimeter Wasserstoffperoxyd in das Nitrometer gegeben und eine kleine Menge Braunstein zugefügt. Der

Sauerstoff wird durch den capillaren Hahn in den zur Verdünnung dienenden Apparat entnommen.

Eine 0,1 n-Natronlauge genügt, um die Produkte der Sauerstoff-Stickoxyd-Reaktion rasch zu absorbieren. Sie wird bereitet, indem zu siedendem redestilliertem Wasser allmählich die erforderliche Menge reinen festen Natriumhydrates zugegeben und die Abkühlung unter einem Strom sauerstofffreien Wasserstoffs vorgenommen wird. Die abgekühlte Lauge wird sodann in ihr Reservoir am Apparat eingesogen. Vor Ausführung der Analysen wird mehrere Tage hintereinander die Lauge des Vorratsgefäßes erneuert, um die an der Glaswandung okkludierten Sauerstoffspuren zu entfernen. Trotzdem ist das Auftreten von O_2-Spuren in der Apparatur nicht ganz zu verhindern. Diese können herabgemindert werden, indem durch einen Tropftrichter in das Reservoir einige Tropfen einer 10proz. Manganchloridlösung gegeben werden. Es wird weißes Manganhydroxyd ausgefällt, das sich unter Umwandlung in MnO_2 schwärzt, wenn die O_2-Spuren im Alkali mit dem Niederschlag reagieren. Die Anwesenheit von unverändertem $Mn(OH)_2$ nach einigen Stunden ist ein Beweis dafür, daß kein Sauerstoff mehr vorhanden ist.

Als Verdünnungsmittel für den Sauerstoff dient Wasserstoff, da dieser im Handel leichter in reinerer Form erhältlich ist als Stickstoff. Zum Gebrauch wird er durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung, eine mit gekochtem Leinsamenöl und wieder durch eine mit der alkalischen Pyrogallollösung gefüllte Waschflasche geleitet, wodurch alle Verunreinigungen, wie O_2, CO und Ozon entfernt werden.

Stickoxyd wird in einem KIPPschen Apparat durch Reduktion von Salpetersäure mittels Kupfer bereitet. Es werden hierzu 35proz. HNO_3 und Kupferspäne verwendet. Das Gas wird zweimal mit 20proz. Natronlauge gewaschen, um andere Stickoxyde zu entfernen, und sodann im Apparat über Alkali der gleichen Konzentration aufbewahrt. Das so gewonnene Stickoxyd zeigt bei der Bestimmung im VAN SLYKE-Apparat einen Reinheitsgrad von 81—85 %. Diese Konzentration hat sich für die Versuche als am zweckmäßigsten erwiesen.

Zur colorimetrischen Bestimmung werden die von WOODMAN und NORTON (107a)[1] angegebenen Reagenzien benutzt.

Die Sulfanilsäure und das α-Naphthylamin in essigsauerer Lösung werden literweise bereitet und in getrennten Flaschen aufbewahrt. 10 cm^3 einer Mischung der Reagenzien zu gleichen Teilen werden in einen 50-cm^3-Kolben gegeben, sodann 5 cm^3 der verdünnten Natriumnitritlösung und n/10-Natronlauge zur Auffüllung des Volumens auf 50 cm^3 zugegeben. Nach Umschütteln wird 30 Minuten stehengelassen und im DUBOSCQ-Colorimeter gegen den Standard (Permanganatbichromatmischung), der auf 10 mm eingestellt wird, oder gegen die unbekannte Lösung colorimetriert, wobei der vorher genannte Nitritstandard auf 20 mm eingestellt wird. Es wird Natriumnitrit pro analysi benutzt. Der Vergleichsstandard bestand aus einer Mischung von 60 Teilen m/1000-Kaliumpermanganatlösung mit 40 Teilen m/1000-Kaliumbichromatlösung, die sich von der Diazofärbung nur durch einen kleinen Stich ins Purpurne unterscheidet (ARNY und RING 1a).

Die Tiefe der Färbung dient als Maß für die Menge des anwesenden Nitrites. Das gebildete Nitrit wiederum gestattet einen Rückschluß auf die Menge des vorhandenen Sauerstoffs in der Probe. Die Eichung erfolgt mittels einer empirischen, selbst herstellbaren Kurve. Es ist notwendig, die Konzentration des Stickoxyds bei allen Versuchen einigermaßen konstant zu halten, da die gebildete Nitritmenge auch eine Funktion der Stickoxydkonzentration darstellt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Farbintensität wurde bei Zimmertemperatur (23°) innerhalb 5° C als unerheblich befunden. Testversuche werden mit bekannten, mit Wasserstoff verdünnten, Sauerstoffmengen angestellt.

Mit Hilfe der Apparatur können sowohl genaue Bestimmungen sehr kleiner Sauerstoffmengen in Gasgemischen als auch des Gaswechsels von pflanzlichen und tierischen Gewebestückchen oder Mikrobenkulturen ausgeführt werden. Ist die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre zu hoch, so kann sie mit Wasserstoff beliebig verdünnt werden. Die in der Respirationsluft vorhandenen Sauerstoffmengen werden sodann mit Hilfe folgender Formel ermittelt:

$$\frac{g\ O_2 \text{ (aus der Kurve abgelesen)} \times cm^3 \text{ verdünnter Luft} \times cm^3 \text{ Respirationsluft} \times \text{feuchter } O_2 \text{ pro Kubikzentimeter zur Zeit der Bestimmung}}{\text{feuchter Sauerstoff pro Kubikzentimeter zur Zeit der Verdünnung} \times \text{Volumen der zur Analyse benutzten Luft} \times \text{Volumen der zur Verdünnung benutzten Luft.}}$$

[1] 1) Sulfanilsäure: 1 g Sulfanilsäure + 14,7 g Eisessig + 15 cm^3 H_2O erwärmen und mit 270 cm^3 Wasser verdünnen. 2) α-Naphthylamin: 0,2 g α-Naphthylamin + 14,7 g Eisessig + 25 g H_2O erwärmen und mit 300 cm^3 H_2O verdünnen. Vgl. hierzu YOE (108b).

β) Gelöster Sauerstoff.

1. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes nach WINKLER (100). *Prinzip.* Wird Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält, in einem verschlossenen Gefäß mit Manganohydroxyd behandelt, so wird dieses nach der Reaktionsgleichung:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3$$

zu manganiger Säure oxydiert. Der derart aufgenommene Sauerstoff wird sodann jodometrisch bestimmt, indem die manganige Säure mit Salzsäure + Jodkalium versetzt und das frei gemachte Jod mit Thiosulfatlösung titriert wird.

$$H_2MnO_3 + 4HCl = MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$
$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2 .$$

1 G.-Atom Jod entspricht demnach 8 g = 5597,75 cm³ Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Reagenzien. 1. ca. 4/n-$MnCl_2$-Lösung, die durch Auflösen von 400 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in destilliertem Wasser zu 1 Liter hergestellt wird.

Das verwendete $MnCl_2$ muß frei von Eisen sein.

2. Natronlauge. Das im Handel erhältliche NaOH ist wegen seiner Verunreinigung mit Nitrit meist nicht brauchbar; man bereitet sich die Lauge aus $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2$ selbst. Nach dem Abhebern der klaren Flüssigkeit wird diese in einer Silberschale bis zu einer Dichte von 1,35 konzentriert.

In 100 cm³ der Lauge werden 10 g Kaliumjodid gelöst.

3. 1/10 n-Natriumthiosulfatlösung.

Ausführung der Bestimmung. Man füllt eine genau geeichte Stöpselflasche (ca. 250 cm³) vollständig mit Wasser aus der Versuchscuvette, wobei man etwas durchspült, um die ersten Teile, die etwas von der Flaschenluft absorbiert haben, zu entfernen. Dann setzt man mittels enghalsiger Pipetten die Reagenzien hinzu. Zuerst 1 cm³ der jodkaliumhaltigen Natronlauge, darauf 1 cm³ der Manganosalzlösung, verschließt unter Vermeidung einer Luftblase und dreht einige Male um. Wenn der flockige Niederschlag zu Boden gesunken ist, trägt man mit einer langstieligen Pipette 3 cm³ reiner rauchender Salzsäure ein (oder so viel, daß der Niederschlag sich eben löst), verschließt, mischt und titriert die entstehende klare braune Lösung mit n/10-Thiosulfatlösung unter Benutzung von Stärkelösung als Indicator. 1 cm³ dieser Lösung entspricht bei 0° und 760 mm Druck 0,0558 cm³ Sauerstoff = 0,08 mg.

Die Berechnungsformel lautet daher:

$$x = \frac{0{,}0558 \cdot V}{v} (n - n_1) ,$$

worin x die Menge des Sauerstoffes in Kubikzentimetern bedeutet, V den Wassergehalt der Cuvette in Kubikzentimetern, v das Volumen der Stöpselflasche, n die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung nach Beendigung des Versuches, n_1 die entsprechende Zahl für das frische Wasser. Für beide Titrationen muß die gleiche Stöpselflasche benutzt werden.

Soll der Wert in Milligramm Sauerstoff angegeben werden, so ist der Faktor 0,0558 durch 0,08 zu ersetzen.

2a. Analyse nach THRESH. Zur Bestimmung gelösten Sauerstoffes in kleinen Mengen hatte THRESH (91) eine Methode angegeben, der das folgende Prinzip zugrunde lag:

Spuren von Stickstoffdioxyd besitzen die Fähigkeit, die Oxydation von Jodwasserstoffsäure durch in Wasser gelösten Sauerstoff zu katalysieren, wodurch eine äquivalente Jodmenge frei wird. Wenn demnach ein Überschuß von Alkalijodid in einen Raum verbracht wird, der (mittels Durchleiten eines kontinuier-

lichen CO-Stromes) frei von atmosphärischem Sauerstoff gehalten wird, so setzt der in einem gemessenen Volumen des zu untersuchenden Wassers gelöste Sauerstoff in Gegenwart einer kleinen Menge Alkalinitrit eine ihm äquivalente Jodmenge in Freiheit, die durch Titration mit eingestellter Thiosulfatlösung gemessen werden kann.

Die statthabenden Reaktionen können durch die nachstehenden Gleichungen wiedergegeben werden:

$$2NO\,OH + 2H\,J \rightarrow 2NO + J_2 + 2H_2O \quad . . . . . (1)$$

$$NO + O \rightarrow NO_2 \quad . . . . . (2)$$
(gelöst)

$$NO_2 + 2HJ \rightarrow NO + J_2 + H_2O \quad . . . . . (3)$$

Aus der Gleichung (1) geht hervor, daß das zugesetzte Nitrit ebenfalls ein Äquivalent Jod in Freiheit setzt. Wenn beim Endergebnis sowohl dieser Umstand als auch die in den Reagenzien gelöste Sauerstoffmenge berücksichtigt wird, so kann der in der untersuchten Wasserprobe befindliche Sauerstoffgehalt leicht berechnet werden.

2b. Modifikation von SUBRAHMANYAN. Es zeigte sich jedoch, daß bei obigem Verfahren stets zu wenig Sauerstoff gefunden wurde, was von SUBRAHMANYAN (88) auf Jodverluste durch das durchgeleitete CO-Gas zurückgeführt wurde.

Dieser Autor modifizierte daher die THRESHsche Methodik in der nachstehend beschriebenen Weise:

Apparatur. Der Aufbau des Apparates ist dem des THRESHschen ähnlich: Die große Flasche *A* hat einen Inhalt von ca. $1^1/_2$ Litern. Kohlenoxyd wird durch die Röhre *B* eingeleitet, die direkt mit dem Gashahn verbunden wird und ein Drittel der Flaschenhöhe in *A* eintaucht. Das Gas verläßt *A* durch die Röhre *C* und kann unter Einschaltung eines T-Stückes entweder durch den Bunsenbrenner *D* oder den Gummischlauch *E* entweichen. *G* (am besten ein großer Scheidetrichter mit engem Hals und von 750—1000 cm³ Inhalt) ist das Gefäß, in dem die Probe gesammelt und die Freisetzung des Jodes vorgenommen wird. Der Ausfluß des Trichters setzt sich in ein angeschmolzenes Glasrohr fort, das bis auf den Boden von *A* heruntertaucht. Dadurch kann die in *G* befindliche Flüssigkeit ganz langsam abgelassen werden, wodurch jedes Verspritzen vermieden wird.

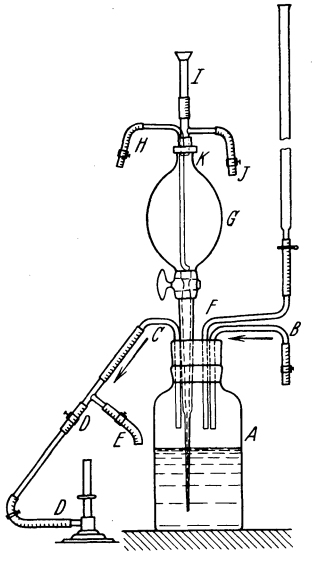


Abb. 76. Apparat zur Sauerstoffbestimmung nach SUBRAHMANYAN.

Die gebogene Röhre *H* endet horizontal, so daß die eintretende Flüssigkeit ganz langsam hereingelangt. *I* ist ein kleiner Trichter mit einem unten angebrachten Hahn.

Reagenzien. 1. Nitritlösung, enthaltend 5 % Nitrit und 20 % KJ; 2. 1 : 3 verdünnte H_2SO_4 und n/10- oder n/20-Thiosulfatlösung.

Ausführung. Bevor der Stopfen auf *A* aufgesetzt wird, wird 1 cm³ einer 5proz. Stärkelösung zugesetzt. Sodann werden alle in der Zeichnung gezeigten Verbindungen vorgenommen; es wird bei geschlossenem Hahn von *G* und offenem Quetschhahn *E* ein ziemlich rascher Strom von Kohlenoxyd durch *A* hindurchgeleitet. Sobald alle Luft aus *A* verdrängt worden ist, wird der Quetschhahn *E* geschlossen und das Gas am Brenner entzündet. Während der Luftverdrängung aus *A* kann die Probe bereits in *G* gesammelt und der Reaktionsbeginn eingeleitet werden.

Der Stopfen von *G* wird für einen Augenblick entfernt; 2 cm³ der Nitrit-Jod-Lösung werden zugegeben. Der Stopfen wird wieder aufgesetzt, und die Quetschhähne *H* und *J* werden geöffnet, während *I* geschlossen wird. *H* wird mit einer

Röhre verbunden, die in das zu analysierende Wasser taucht. J wird mit einer Pumpe verbunden und ganz schwach angesaugt. Die Geschwindigkeit des Wasserzuflusses kann mittels des Quetschhahnes J derart reguliert werden, daß keine Blasen aus der Flüssigkeit nach oben steigen; die Geschwindigkeit soll wenige Kubikzentimeter je Minute nicht überschreiten. Wenn der gewünschte Stand K in G erreicht ist, werden G und H geschlossen und die Verbindungen mit der Wasserquelle entfernt. Der freie Raum K soll so klein wie möglich und die zuführenden Röhren halbcapillar sein, um zu verhindern, daß beträchtliche Mengen des in G gebildeten Jodes und Stickoxydes in den darüber befindlichen Raum diffundieren.

Nunmehr wird Schwefelsäure (1 : 3 verdünnt) in den Trichter I bis zur Marke gefüllt. Sodann werden noch genau 2 cm³ mehr von der Säure dazugegeben. Der Hahn von I wird rasch geöffnet und der Säurespiegel bis zur Marke abgelassen. So gelangen genau 2 cm³ der Säure ohne Luftbeimischung nach G. Nun wird der ganze Apparat gut geschüttelt, um eine vollständige Reaktion der Bestandteile herbeizuführen. Nach einer Viertelstunde wird der durch A gehende Gasstrom gestoppt; die Verbindungsröhren B und D werden geschlossen.

Jetzt wird die Seitenröhre E mit der Röhre J verbunden; die Quetschhähne E und J werden geöffnet. Darauf wird der Hahn von G geöffnet und die gesamte darin befindliche Flüssigkeit langsam nach A abgelassen. Sodann wird E kurz mit H verbunden, um das darin eingeschlossene Wasser zu entnehmen. E und G werden sodann geschlossen und es wird mit der Titration begonnen.

Das Thiosulfat wird tropfenweise unter häufigem Umschütteln zugegeben, bis gerade der Endpunkt erreicht ist. Nach einigen Minuten erscheint die blaue Farbe wieder, und es wird wiederum Thiosulfat zugegeben, bis Entfärbung eingetreten ist.

Die Thiosulfatzugabe wird in kurzen Intervallen wiederholt, bis nur noch weniger als 2 Tropfen zur Entfärbung notwendig sind.

Um die letzte, noch im Gasraum befindliche Jodmenge zu berücksichtigen, werden 0,05 cm³ zu dem Endwerte addiert.

Berechnung des Sauerstoffgehaltes. Angenommen, V sei das Volumen der entnommenen Wasserprobe und x ihr Sauerstoffgehalt in Milligramm pro Kubikzentimeter.

Y sei der gesamte Sauerstoff, der der benutzten Nitritmenge + Säure + Stärkelösung (2 + 2 + 1 cm³) entspricht und T sei der einem Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung in Milligramm äquivalente Sauerstoff, von der n cm³ zur Titration verbraucht werden; Z sei der gelöste Sauerstoff, der der gleichen Lösung entspricht.

Dann ist $$xV + Y + nZ = nT\,.$$

Y und Z werden folgendermaßen bestimmt: Es wird dabei angenommen, daß der gelöste Sauerstoff Z pro Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung gleich ist der im gleichen Volumen enthaltenen Menge destillierten Wassers, mit dessen Hilfe die Lösung hergestellt wurde.

Mit dem destillierten Wasser des Laboratoriums werden zwei Bestimmungen des gelösten Sauerstoffes ausgeführt. Bei der einen Bestimmung werden die vorgeschriebenen Reagenzienmengen, bei der anderen die Hälfte davon benutzt. Wenn n und n' die beiden erhaltenen Titrationswerte, und V und V' die benutzten Wasservolumina darstellen, so ist

$$\begin{aligned} Vx + Y + nZ &= nT\,,\\ V'x + 1{,}5\,Y + n'Z &= n'T\,. \end{aligned}$$

Wenn Z durch x ersetzt wird:

$$x(V+n) + Y = n \cdot T \qquad (1)$$

$$x(V'+n') + 1{,}5\,Y = n \cdot T \qquad (2)$$

Bei Auflösung nach x und Y erhalten wir:

$$x = \frac{T(3n - 2n')}{3(V+n) - 2(V'+n')}$$

$$Y = \frac{T\{n(V+n) - n(V'+n')\}}{3(V+n) - 2(V'+n')}\,.$$

Durchschnittliche Fehler der Parallelbestimmungen:
Für die Titrationswerte: ± 0,068 cm³.
Für die Werte von Sauerstoff in Milligrammen pro Liter: ± 0,026 mg.
Für die Werte von Sauerstoff in Kubikzentimetern pro Liter: ± 0,019 cm³.

Die in den meisten Wasserproben enthaltenen Nitritmengen sind zu unbeträchtlich, um die für gelösten Sauerstoff erhaltenen Zahlen unsicher zu gestalten. Die vorzunehmende Korrektur ist im allgemeinen sehr klein, und wenn die Nitritmenge unter 10 mg pro Liter beträgt, so kann der Nitritgehalt mit der colorimetrischen Methode von GRIESS-ILOSWAY (s. u. 92) bestimmt werden.

3a. Mikroanalyse nach THOMPSON und MILLER. *Prinzip.* Die Apparatur ist für die exakte Bestimmung gelösten Sauerstoffs in kleinen Wasserproben nach dem WINKLERschen Prinzip geschaffen worden. Die üblichen Reagenzien zur O_2-Bestimmung nach WINKLER werden in einer für kleine Flüssigkeitsmengen konstruierten Glasapparatur unter Luftabschluß mit der zu untersuchenden Wasserprobe zusammengebracht und das in Freiheit gesetzte Jod wird mit einer Mikrobürette titriert.

3b. Modifikation von SNOKE. SNOKE (83) hat die von THOMPSON und MILLER ausgearbeitete Mikromodifikation der WINKLERschen Methodik für Sauerstoffbestimmung durch Endtitration mit Thiosulfat auch für andere Zwecke angewandt, wo früher die Originalmakromethodik in Gebrauch war (Expeditionszwecke usw.).

Sowohl bei der Makro- wie bei der Mikrobestimmung benutzte dieser Autor eine 0,002 oder 0,003 n-Natriumthiosulfatlösung zur Titration des in Freiheit gesetzten Jods. Die Lösung wurde stets frisch bereitet und vor Beginn einer Titrationsserie gegen 0,01 n-Jodlösung eingestellt. Es wurde ein Tropfen Stärkelösung zugegeben und in einem kleinen Erlenmeyerkolben titriert, der in einen großen Porzellantiegel eingestellt wurde, um einen gleichförmigen weißen Hintergrund zu erhalten.

Die erzielbare Genauigkeit erwies sich bei der Mikroausführung als beinahe noch größer als bei der Makrobestimmung.

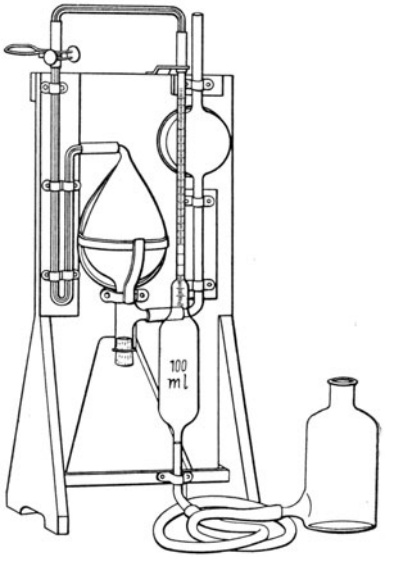


Abb. 77. Apparat zur Reinheitsprüfung von Sauerstoff.

4. Anhang: Analyse von Sauerstoff hohen Reinheitsgrades. Bei der Untersuchung des gereinigten Sauerstoffes, wie sie z. B. bei der Prüfung von Bombensauerstoff auf Reinheit erforderlich werden kann, versagen die üblichen Sauerstoffabsorptionsmittel: Alkalische Pyrogallollösungen entwickeln unter diesen Umständen leicht geringe Mengen Kohlenmonoxyd, und fester Phosphor kann mit dem reinen Sauerstoff mit explosionsartiger Heftigkeit reagieren. Hier ist die bereits erwähnte Anordnung: (s. S. 169): Kupferspiralen, eingetaucht in ammoniakalische Kupferchloridlösung, in Verbindung mit einem speziellen Analysenapparat (Eimer & Amend, New York) zweckmäßig.

Der Apparat besteht aus einer 100-cm³-Bürette, deren Graduierung zur Ablesung von 0,01 cm³ eingerichtet ist, einer Absorptionsröhre mit besonderer Capillare, die die Rückkehr des gesamten nicht absorbierten Gases aus der Pipette in die Bürette sichert, und endlich einer Pipette vom HEMPELschen Typ. Das Ganze ist auf einem Holzgestell montiert. Wie aus der Abbildung

ersichtlich, ist die Bürette mit einer größeren Aspiratorflasche verbunden. Mit diesem Apparat kann die Reinheit von Sauerstoff auf 0,1 % genau bestimmt werden.

d) Bestimmung des Stickstoffs.

1. Physikalische Daten.

Stickstoff hat ein Molekulargewicht von 28,02, eine Dichte von 0,96727 (Luft = 1). Das Litergewicht beträgt 1,2505 g und das Molarvolumen 22,41 Liter.

In Wasser ist Stickstoff sehr wenig löslich.

Absorptionskoeffizienten des Stickstoffes für Wasser nach WINKLER (101).

Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β
0°	0,02348	15°	0,01682	30°	0,01340	45°	0,01129
5°	0,02081	20°	0,01542	35°	0,01254	50°	0,01087
10°	0,01857	25°	0,01432	40°	0,01183	55°	0,01051

Stickstoff läßt sich auf gewöhnlichem gasanalytischem Wege weder durch Absorption noch durch Verbrennung bestimmen; er wird bequem nach Entfernung der übrigen Bestandteile eines Gemisches als Gasrest erhalten und meist aus der Differenz von 100 ermittelt.

Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß der indifferente Gasrest bei Gemischen, die mit Hilfe atmosphärischer Luft hergestellt wurden, auch geringe Mengen von Edelgasen enthält.

Nach HEMPEL (26) läßt sich der Stickstoff quantitativ von den Edelgasen durch Absorption des ersteren mittels des unter 2. beschriebenen Gemisches abtrennen. Die Edelgase werden hierbei nicht absorbiert.

Die meistgebrauchten Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs als Gasrest sind im Abschnitt „Luftanalyse" beschrieben (s. S. 128ff.).

2. Absorptionsmittel für Stickstoff.

Als geeignetes Absorbens für Stickstoff schlägt HEMPEL (26) ein zum Glühen erhitztes Gemisch von Magnesium mit Kalk und Natrium vor:

1 Gewichtsteil fein gepulvertes metallisches Magnesium wird mit 5 Gewichtsteilen auf etwa Mohnsamengröße gepulverten, frisch gebrannten Kalkes innig gemischt. Kurz vor dem Gebrauch wird das Natrium von der Außenkruste befreit und in einer Menge von 0,25 Gewichtsteilen in einer Anzahl von Stücken von der Größe einer halben Erbse in der Masse verteilt. Auf die angewendete Menge Magnesium bezogen ist der zulässige Absorptionswert 8,15 cm^3.

Auch glühendes Magnesium, Lithium, Bariumcarbid, Calciumcarbid und metallisches Calcium sind für den gleichen Zweck empfohlen worden.

3. Reinigung des Stickstoffs.

Für manche Verwendungszwecke (Bestimmung der anaeroben Gärung von Bakterien, Hefezellen usw.) wird Stickstoff benötigt, der von jeder Spur Sauerstoff frei ist. Der käufliche Bombenstickstoff wird von vorhandenen Sauerstoffresten zweckmäßiger durch Leiten über heißes Kupfer als durch flüssige Absorbenzien (Pyrogallol oder Natriumhydrosulfit) befreit.

Sollte der benutzte Bombenstickstoff über 1 % O_2 enthalten, so geht der endgültigen Reinigung eine Vorabsorption mit Pyrogallol voraus. Sodann wird das Gas bei 450—500° C mit mäßiger Strömungsgeschwindigkeit durch ein elektrisch beheiztes Rohr aus Jenaer Glas oder Quarz geleitet, das mit einer abwechselnden Füllung mit dicht passenden Rollen aus feinem Kupfernetz und Packungen von feinen Stückchen Kupferoxyddraht beschickt ist.

Eine ausführliche Darstellung der Anordnung, die auch zur Reinigung von Wasserstoffgas von Sauerstoffresten benutzt werden kann, findet sich bei MICHAELIS und RONA (57a).

Eine Modifikation der dort beschriebenen Vorrichtung gibt KENDALL (32) an.

4. Bestimmung der Stickstoffassimilation.

SCHLOESING und LAURENT (73) haben ein Verfahren angegeben, das die Assimilation gasförmigen Stickstoffs durch Bodenbakterien gasanalytisch zu verfolgen erlaubt.

e) Bestimmung des Kohlenmonoxyds.

1. Physikalische Daten.

Kohlenoxyd = CO, hat das Molekulargewicht 28,00, die Dichte (auf Luft = 1 bezogen) 0,96702, das Litergewicht von 1,25016 g und ein Molarvolumen von 22,397 Liter.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds geschieht durch Absorption und durch Verbrennung.

In Wasser ist das Kohlenoxyd fast unlöslich.

Absorptionskoeffizienten des Kohlenoxyds für Wasser nach WINKLER (105).

Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β
0°	0,03537	15°	0,02543	30°	0,01998	45°	0,01690
5°	0,03149	20°	0,02319	35°	0,01877	50°	0,01615
10°	0,02816	25°	0,02142	40°	0,01775	55°	0,01548

In Alkohol ist das Kohlenoxyd etwa zehnmal leichter löslich als in Wasser.

Außer den im Abschnitt „Luftanalyse", S. 128 ff., und im Abschnitt „Kohlensäurebestimmung", S. 142 ff., beschriebenen CO-Bestimmungsmethoden seien hier noch die folgenden aufgeführt:

2. Absorptionsmittel für Kohlenoxyd.

Die quantitative Absorption von CO wird meist mittels salzsaurer oder ammoniakalischer Lösungen von Cuprochlorid vorgenommen. Nach der Vorschrift von WINKLER (107) wird eine ammoniakalische Lösung folgendermaßen bereitet:

250 g Ammoniumchlorid werden in 75 cm^3 Wasser gelöst und in einer mit Gummistopfen verschließbaren Flasche 200 g Kupferchlorür zugesetzt. Nach Umschütteln erhält man eine bräunliche Lösung, der kurz vor Gebrauch ein Drittel ihres Volumens an Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht 0,91 zugefügt wird. 1 cm^3 der so erhaltenen Lösung absorbiert 16 cm^3 Kohlenoxyd.

Die weniger zu empfehlende salzsaure Kupferchlorürlösung wird nach WINKLER (107) derart hergestellt, daß man 86 g Kupferoxyd und 17 g Kupferpulver (durch Reduktion von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom erhalten) langsam und unter Umschütteln in 1086 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,124 (= 16° B) einträgt, darauf in die Lösung eine Kupferdrahtspirale einstellt, die vom Boden bis zum Hals des Gefäßes reicht und die Flasche mit einem Kautschukstopfen verschließt. Ein Kubikzentimeter dieser Lösung absorbiert bequem 4 cm^3 Kohlenoxyd.

Für Vornahme der spektroskopischen Bestimmung von CO wird Tierblut als Absorptionsflüssigkeit benutzt.

3. Mikrobestimmung von CO nach NICLOUX.

Eine sehr empfindliche Methode zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlenoxyd in Gasgemischen hat NICLOUX (61) angegeben.

Prinzip. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Das zu untersuchende Gas wird mittels Natriumhydrosulfitlösung von Sauerstoff befreit. Man läßt mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung Blase für Blase in eine verdünnte Hämoglobinlösung eintreten, die frisch durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit bei leicht ammoniakalischer Reaktion auf eine verdünnte Methämoglobinlösung erhalten wird. Das notwendige Gasvolumen zur Erzielung der beiden Banden von Kohlenoxyhämoglobin im Spektrum gestattet einen Rückschluß auf die in dem Gasgemisch vorhandene CO-Menge, wobei man sich einer empirischen Eichkurve bedient.

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist außerordentlich groß. Mit ihrer Hilfe können noch 0,006 cm³ CO in dem 200000 und sogar 300000fachen Luftvolumen bestimmt werden.

Einen empfindlichen Apparat zur Bestimmung kleiner CO-Mengen stellt das *Reversionsspektroskop* von HARTRIGDE dar. (Über seine Handhabung siehe bei RONA und KLEINMANN: Blut-Harn, S. 112 u. 129. Berlin, 1929.)

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenmonoxyd in Gasgemischen empfehlen FLORENTIN und VANDENBERGHE (17) ebenfalls die Absorption mit Hämoglobin und spektroskopische Bestimmung.

Vorher wird der Sauerstoff durch Absorption mittels alkalischer konzentrierter Natriumhydrosulfitlösung gebunden.

Zur Absorption des CO kann man entweder eine 1 : 100 verdünnte Lösung von Blut oder Lösungen des im Handel befindlichen Hämoglobins, deren Absorptionswerte vorher bestimmt werden müssen, verwenden. Die Geschwindigkeit des Gasstromes soll etwa auf 600 cm³ pro Stunde eingestellt werden.

Es wird das erste Auftreten der charakteristischen Absorptionsbanden des Kohlenoxyhämoglobins abgewartet und eine empirische Eichkurve hergestellt, die die Menge des CO zu schätzen gestattet.

Wenn das zu untersuchende Gasgemisch mehr als 1 Teil CO auf 1000 Teile Luft enthält, so muß es vor der Bestimmung entsprechend verdünnt werden.

Die gleichen Autoren haben die häufig benutzte Methode der CO-Bestimmung durch Reduktion von Jodpentoxyd:

$$J_2O_5 + 5\,CO = J_2 + 5\,CO_2$$

einer Nachprüfung unterzogen und sie, abgesehen von offenbaren methodischen Fehlern, als unzuverlässig befunden.

f) Stickoxyd: NO.

Stickoxyd besitzt das Molekulargewicht von 30,01, die Dichte 1,0366, das Litergewicht 1,3402 g und das Molarvolumen 22,39 l.

Absorptionskoeffizienten des Stickoxyds für Wasser nach WINKLER.

Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β
0°	0,07381	15°	0,05147	30°	0,04004	45°	0,03311
5°	0,06461	20°	0,04706	35°	0,03734	50°	0,03152
10°	0,05709	25°	0,04323	40°	0,03507	55°	0,03040

Stickoxyd kann nach den im Abschnitt „Luftanalyse“ ,S. 128 ff., und „Kohlensäure“, S. 142 ff., besprochenen Methoden in Gemengen mit anderen Gasen sowohl durch Absorption als auch durch Verbrennung bestimmt werden.

1. Absorptionsmittel für Stickoxyd.

Absorptionsmittel sind gesättigte Lösungen von Ferrosulfat oder saure Kaliumpermanganatlösung. Nach DIVERS (12) kann auch eine alkalische Natriumsulfitlösung benutzt werden: 40 g Natriumsulfit werden mit 4 g Kaliumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gelöst. Es kommt dabei zur Bildung von $Na_2N_2O_2SO_3$.

2. Analyse nach ROTHEN und BOISSONAS.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Stickoxyd in Gasgemischen bedienten sich ROTHEN und BOISSONAS (71) folgender Methode:

Prinzip. Das stickoxydhaltige Gasgemisch wird in 30proz. Kalilauge eingeleitet, wo die Absorption unter Nitrat- und Nitritbildung stattfindet. Nunmehr wird durch Behandlung mit DEWARDAscher Legierung zu Ammoniak reduziert und das durch Destillation abgetrennte NH_3 konduktometrisch bestimmt.

Anordnung. Auf einem Destillationskolben befindet sich ein mit Glasperlen gefüllter 15 cm hoher Aufsatz, auf den ein Kühler gesetzt wird. Um das Herauslösen von Alkali aus dem Glas, welches ca. 0,56 cm³ n/50-Kalilauge entsprechen kann, zu vermeiden, empfiehlt sich die Herstellung der Apparatur aus Zinn. (Zweckmäßiger wohl Jenaer Glas!)

Da das käufliche destillierte Wasser des öfteren zu Ammoniak reduzierbare Stickstoffverbindungen enthält (etwa einer Konzentration von n/20000 entsprechend), muß es nochmals in Gegenwart von DEWARDAscher Legierung bei alkalischer Reaktion destilliert werden.

Auch aus der Kalilauge kann etwas Ammoniak bei der Bestimmung entbunden werden. Sie wird deshalb vorher durch Auskochen mit DEWARDAscher Legierung gereinigt.

Die kleinen, von der Legierung selbst gelieferten NH_3-Spuren (Aluminiumnitrid), werden darin belassen und auf Reinigung zweckmäßig verzichtet. Jedoch muß dann immer die gleiche Menge Legierung zum Versuch benutzt werden.

Es können NO-Mengen von der Größenordnung von 0,002 cm³, entsprechend 0,0000016 g Ammoniak genau bestimmt werden.

3. Anhang: Bestimmung kleinster Mengen NO_2.

Zur Bestimmung kleinster Mengen NO_2 in der Luft hat KOHN-ABREST (37) eine exakte Methode angegeben.

Prinzip. Das Stickstoffdioxyd wird mittels Alkali nach folgender Gleichung gebunden:

$$2\,NO_2 + 2\,NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O\,.$$

Das gebildete Nitrat wird mit Permanganat titriert.

Ausführung. Die Methode kann an Ort und Stelle ausgeführt werden. Eine doppelt tubulierte Flasche von 4 l Fassungsvermögen wird luftleer gepumpt und die Tubuli mit Hähnen verschlossen. Man überzeugt sich von dem Vakuum mit Hilfe eines Taschenmanometers. Sodann läßt man die zu untersuchende Luft einströmen, wobei noch ein leichter Unterdruck verbleiben soll. 10 cm³ n/10-NaOH werden mit 50 cm³ Wasser verdünnt und durch einen Tubus in die Flasche einsaugen gelassen. Nach 5 Minuten langem Schütteln wird die Flüssigkeit ausgegossen und nach Filtrieren in 30 cm³ (also der Hälfte) die Titration mit n/10-Permanganatlösung vorgenommen. Dazu werden die 30 cm³ in ein mit Stopfen versehenes Fläschchen überführt, in welches noch 3 cm³ $^1/_5$ verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen Säure + 4 Volumen H_2O) und 25 cm³ destilliertes Wasser gegeben werden.

Beim Titrieren wird die Permanganatlösung tropfenweise zugegeben, wobei nach jeder Zugabe das Fläschchen verstopft und leicht geschüttelt wird.

Beim Beginn ist die Entfärbung des Permanganats fast augenblicklich zu beobachten, gegen Ende bleibt die rosa Färbung 1—2 Minuten bestehen. Falls die Färbung länger als 3 Minuten bestehen bleibt, ist die Titration beendet.

1 cm³ n/10-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0,00235 g HNO_2 gleich 0,0046 g NO_2.

Wenn für die 30 cm³ der Probe n cm³ Permanganatlösung verbraucht wurden, so wird der Gehalt an NO_2 in Milligrammen pro Liter Luft nach der Formel berechnet:

$$\frac{n \cdot 2 \cdot 4{,}6}{4} \text{ oder } 2{,}3\,n\,.$$

g) Bestimmung des Wasserstoffs.

1. Physikalische Daten.

Wasserstoff besitzt das Molekulargewicht 2,016, eine Dichte (gegen Luft = 1) von 0,06960. Sein Litergewicht beträgt 0,089979 g und das Molarvolumen 22,405 l.

Wasserstoff ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Absorptionskoeffizienten des Wasserstoffes für Wasser nach WINKLER (102).

Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β
0°	0,02148	15°	0,01883	30°	0,01699	45°	0,01624
5°	0,02044	20°	0,01819	35°	0,01666	50°	0,01608
10°	0,01955	25°	0,01754	40°	0,01644	55°	0,01604

Wasserstoff läßt sich durch Absorptions- und Verbrennungsanalyse bestimmen.

Siehe dazu die im Abschnitt „Luftanalyse", S. 128 ff., und „Kohlensäure", S. 142 ff. angegebenen Verfahren.

2. Absorptionsmittel für Wasserstoff.

Nach dem Vorschlage von PAAL (63) wird meist eine kolloidale Suspension von Palladium als Absorbens für Wasserstoff benutzt.

Eine geeignete Absorptionsflüssigkeit wird erhalten, wenn ein Gemisch von 2 g festem kolloidalen Palladium mit 3 g Pikrinsäure in 22 cm³ n-Natronlauge gelöst und sodann auf 100 cm³ verdünnt wird. Die Lösung kann auch fertig von Kalle & Co., Biebrich, bezogen werden. Die angegebene Reagensmenge vermag theoretisch über 4 l Wasserstoff zu absorbieren. Praktisch beginnt allerdings die Absorptionskraft nach längerem Stehen abzunehmen.

HOFMANN und SCHNEIDER (30) haben folgende Anordnung zur Absorption von Wasserstoff benutzt: Eine HEMPELsche Pipette wird völlig mit porösen Tonröhren angefüllt, die durch Eintauchen in eine 5proz. Platinchloridlösung und folgendes Ausglühen platiniert worden sind. Sodann wird eine Lösung von 35 g Natriumchlorat, 5 g Natriumbicarbonat, 0,05 g Palladiumchlorür und 0,02 g Osmiumdioxyd in 250 cm³ Wasser eingesaugt. Von 100 cm³ reinem Wasserstoff werden nach der Angabe von WINKLER-BRUNCK in 10 Minuten 80—90 cm³ absorbiert, die letzten Reste allerdings erst in 30—50 Minuten.

Weiterhin sei genannt:

Eine konzentrierte Natriumoleatlösung, die bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel als Katalysator den Wasserstoff absorbiert, wobei das Oleat in Stearat übergeht (auch als technisches Verfahren der sog. Fetthärtung gebräuchlich):

$$\underset{\text{Oleat}}{C_{17}H_{33}COONa} + H_2 = \underset{\text{Stearat}}{C_{17}H_{35}COONa}$$

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die gelegentliche starke Schaumbildung (s. dazu FISCHLI 15).

3. Als Beispiel für eine *gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption* sei hier kurz die Methode von PAAL und HARTMANN (63) skizziert.

Prinzip. Eine Lösung von kolloidalem Palladium, der als Schutzkolloid etwas protalbinsaures Natrium zugesetzt ist, absorbiert große Mengen Wasserstoff quantitativ unter Bildung eines Palladiumwasserstoffsols. Zur Regeneration des Palladiums wird Pikrinsäure zugefügt, die durch den Wasserstoff zu Triamidophenol reduziert wird:

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 18\,H = C_6H_2(OH)(NH_2)_2 + 6\,H_2O\,.$$

Ausführung der Bestimmung: Zuerst werden Kohlensäure, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Absorption aus dem zu untersuchenden Gasgemisch entfernt. Dann füllt man 2,74 g Natriumpikrat und 2,44 g eines 61,33proz. Palladiumsols (zu beziehen von Kalle & Co., Biebrich) in 130 cm³ in eine modifizierte HEMPEL-Pipette und schüttelt kräftig und mehrmals um. Nach 15—20 Minuten ist die Absorption beendet.

Der Fehler der Bestimmung soll bei 20 cm³ Wasserstoff etwa 0,1 cm³ gleich 0,5 % betragen.

Regenerierung des Absorptionsmittels. Der Inhalt der Absorptionspipette wird mit Hilfe von Wasser ausgespült und zu der verdünnten Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, als noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, sodann in wenig Wasser suspendiert und durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht. Nach Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumpikrat ist das Reagens wieder gebrauchsfertig.

h) Methan: CH_4.

1. Physikalische Daten.

Methan hat ein Molekulargewicht von 16,032, die (gegen Luft = 1 bezogene) Dichte ist gleich 0,5545. Sein Litergewicht beträgt 0,7168 g und das Molarvolumen 22,36 l.

Methan ist in Wasser nur wenig löslich.

Absorptionskoeffizienten des Methans für Wasser nach WINKLER (106).

Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β	Temperatur	β
0°	0,05563	15°	0,03690	30°	0,02762	45°	0,02238
5°	0,04805	20°	0,03308	35°	0,02546	50°	0,02134
10°	0,04177	25°	0,03006	40°	0,02369	55°	0,02038

In Alkohol ist das Methan zehnmal löslicher als in Wasser.

2. Die Bestimmung des Methans

geschieht, da keine Absorptionsmittel bekannt sind, durch Verbrennung bei heller Rotglut.

Die Verbrennungsgleichung lautet:

$$\underset{1.\text{ Vol.}}{CH_4} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} + \underset{0\text{ Vol.}}{2H_2O}$$

Die Bestimmung des Methans in Gemischen mit anderen Gasen ist im Abschnitt „Luftanalyse", S. 128ff, und im Abschnitt „Kohlensäure", S. 142ff, beschrieben.

CH_4- und H_2-Bestimmung nach ZUNTZ, LEHMANN und HAGEMANN. Hat man auf Spuren von Methan und Wasserstoff in Gasgemischen zu prüfen, so verfährt man zweckmäßig nach dem von ZUNTZ, LEHMANN und HAGEMANN (109) angegebenen Verfahren, das eine Kombination einer Verbrennungs- und Absorptionsanalyse darstellt.

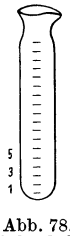


Abb. 78. Schnabelrohr.

Das Gasgemisch wird zunächst in einem Schnabelrohr durch eine Kalikugel von CO_2 befreit, sodann in ein zweites Schnabelrohr zur Vermeidung jeder Spur von KOH übergeführt. Die Volumenmessung erfolgt in einem langen Eudiometer mit nur ca. 2 mm Wassermeniskus. Nach Zusatz von 30% ganz reinen Knallgases wird das Gemisch verpufft und die Kontraktion bestimmt. Nach Zusatz 3proz. Kalilauge wird am folgenden Tage nach kräftigem Schütteln die gebildete CO_2-Menge bestimmt. Diese entstammt dem Methan. Die gefundene Gesamtkontraktion minus dieser CH_4-Menge ergibt die Wasserstoffmenge = zwei Drittel dieser Restkontraktion. Da durch die Anwesenheit so kleiner CH_4-Mengen die Genauigkeit der Sauerstoffanalyse (Verbrennungsanalyse) störend beeinflußt wird, setzt man zweckmäßig große Mengen Wasserstoff zur Explosion hinzu, wodurch sich der Fehler verringert.

i) Bestimmung des Ammoniaks.

Bestimmung in der Luft. Dieses Gas kommt in atmosphärischer Luft höchstens in Spuren (hauptsächlich in der Nähe faulender organischer Substanzen) vor.

a) Gravimetrische Bestimmung. Man saugt eine große Menge Luft durch eine mit Salzsäure beschickte Gaswaschflasche, dampft sodann die Flüssigkeit ab und bestimmt das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid.

Dazu wird nach TREADWELL (93) der Rückstand, welcher aus Ammoniumchlorid besteht, mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit etwas überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure und Salzsäure versetzt und bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, durch Filtration in einem GOOCH-Tiegel (oder Jenaer Glasfiltertiegel) gesammelt, bei 130° getrocknet und gewogen. Der Gehalt des Niederschlages an NH_3 wird durch Multiplikation mit einem empirischen Faktor gefunden: Ist das Gewicht des $(NH_4)_2(PtCl_6) = p$ Gramm, so ist:

$$p \cdot 0{,}07643 = NH_3.$$

Anstatt das Ammoniumplatinsalz als solches zu wägen, kann es durch vorsichtiges Glühen in einem geräumigen, mit gut schließendem Deckel versehenen Porzellantiegel zersetzt und das zurückbleibende Platin gewogen werden. Beträgt das Gewicht des so erhaltenen Platins p Gramm, so findet man die entsprechende Ammoniakmenge durch die Gleichung:

$$p \cdot 0{,}17364 = NH_3.$$

b) Colorimetrische Bestimmung. Vgl. die Bestimmung des Ammoniaks in der Bodenluft auf S. 142. Es kann in diesem Rahmen auf die Technik der für Mikrobestimmungen sehr zu empfehlenden colorimetrischen NH_3-Bestimmung nicht eingegangen werden. Es wird auf die ausführliche Darstellung bei YOE (108) verwiesen. Eine für allerkleinste Ammoniakmengen geeignete mikrokolorimetrische Methode gibt KLEINMANN (33a).

c) Mikroammoniakbestimmung nach TASHIRO. TASHIRO (89) arbeitete eine Methode zum Nachweis kleinster, von Geweben abgegebener Ammoniakmengen aus.

Prinzip: Die Methode erlaubt den Nachweis von 0,000,000,1 g gasförmigen Ammoniaks unter Verwendung des bekannten Prinzips der Neutralisation von Säure durch NH_3, dessen Menge durch Rücktitration ermittelt wird.

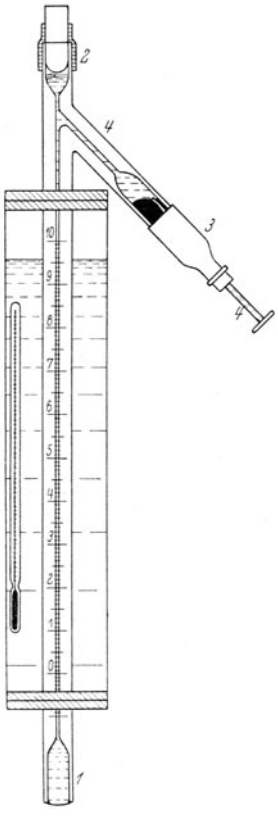


Abb. 79.
Apparat nach KROGH zur Analyse von einzelnen Gasblasen.

Anordnung: Das zu untersuchende Gewebe wird in einer Röhre aus Pyrexglas (bzw. Jenaer Glas) über einer kleinen Menge sehr verdünnter Schwefelsäure aufgehängt, der als Indicator eine Mischung von Methylenblau und Methylrot zugefügt ist. Nach Beendigung des Versuchs wird die CO_2 der Absorptionsmischung durch 6 Minuten dauerndes Eintauchen in siedendes Wasser ausgetrieben und die verbleibende Acidität durch tropfenweise Titration mit verdünnter Natronlauge bestimmt. Die Differenz zwischen der am Anfang und Ende des Versuches gefundenen Acidität stellt die aufgenommene Ammoniakmenge dar.

Bezüglich der sehr subtilen Technik sei auf die eingehende Beschreibung in der zitierten Originalarbeit verwiesen.

Der gleiche Autor zeigte, daß eine Bestimmung der gleichen Ammoniakmengen ebenfalls durch Neßlerisation und auf nephelometrischem Wege unter Benutzung von GRAVES Reagens ausgeführt werden kann. Methodik s. a. bei YOE (108a).

B. Mikrogasanalytische Systeme.

a) Verschiedene Apparaturen.

1. Mikrogasanalyse nach KROGH.

Bei der Mikrogasanalyse nach KROGH hat man zu unterscheiden zwischen der einfachen Mikroanalyse, die mit Luftblasen von 150 bis 1 mm³ Inhalt in eingeteilten Capillaren von entsprechendem Durchmesser (1 bis 0,2 mm) angestellt wird, und der mikroskopischen Gasanalyse, die mit Luftblasen von 1 bis 0,01 mm³ operiert, welche als Kugeln angesehen und unter dem Mikroskop direkt gemessen werden. Die Mikroanalyse wird entweder als einfache Absorptionsanalyse ausgeführt, für die Luftblasen von 7 bis 1 mm³ und Capillaren von 0,25 mm lichter Weite am besten geeignet sind, oder sie wird mit Verbrennungsanalyse kom-

biniert. Diese benötigt eine Luftmenge von 50—150 mm³ und entsprechend weitere Capillaren.

Zur Analyse von Gasblasen wird die Mikroapparatur von KROGH (46) empfohlen, deren Beschreibung hier nach SCHROEDER (75) gegeben sei.

Prinzip. In einer für Gasmengen von 1—150 mm³ Volumen konstruierten Vorrichtung wird die Bestimmung der CO_2 durch Absorption mit Kalilauge und die O_2-Bestimmung mit Hilfe von Pyrogallol ausgeführt. Die Endbestimmung erfolgt auf volumetrischem Wege.

Der Apparat besteht aus einem in Millimeter geteilten Capillarrohr (0,25 oder 0,5 mm lichte Weite), das oben und unten Erweiterungen trägt. Seitlich ist schräg nach unten ein kurzer Stutzen angeschmolzen, dessen Bauch Quecksilber enthält und in eine Fassung mit Mikrometerschraube ausläuft. Man stülpt den unteren Trichter des wassergefüllten und gut gereinigten Apparates über das Glasrohr des Schwimmers und fängt so viele Blasen auf, daß eine Luftblase von einer Länge von etwa 9 mm, wenn sie in die Capillare überführt wird, eingezogen werden kann.

Ausführung. Zur Analyse wird mit Hilfe der Mikrometerschraube zuerst die Gasblase völlig in den Bereich der Skala gebracht und ihre Länge (mit Ableselupe auf 0,1 mm) gemessen. Nun wird der um eine horizontale Achse drehbare Apparat gekippt, so daß das vordere untere Ende schräg nach oben zeigt, und die Luftblase bis nahezu an die benachbarte Öffnung der Capillare zurückgeschraubt, mit einer passend gebogenen Pipette das Wasser im Trichter bis auf einen geringen, die Gasblase eben abschließenden Rest entfernt und darauf 10proz. Kalilauge in den Trichter gebracht. Nun dreht man den Apparat abermals, so daß der Trichter schräg (ca. 45°) nach unten steht, drückt die Blase fest, aber nicht vollkommen in den unteren Trichter und bewegt die Schraube etwas hin und her, damit die Absorption rascher vor sich geht. In einer halben Minute kann sie als beendet angesehen werden. Es muß unbedingt vermieden werden, daß vom Absorbens etwas in das Innere der Meßrohre gelangt; in diesem Falle ist die Analyse zu verwerfen und der Apparat sorgfältig zu säubern.

Nachdem nunmehr die Lauge nach Einziehung der Luftblase eben ins Innere des Capillarrohres sorgfältig weggespült wurde (zuerst verdünnte H_2SO_4, dann Wasser), wird das Gasvolumen im Skalenrohr zum zweiten Male bestimmt. Dann wird auf die gleiche Weise der Sauerstoff mit alkalischer Pyrogallollösung absorbiert und zum dritten Male gemessen. Der verbleibende Rest wird als Stickstoff angesprochen.

Bei allen Ablesungen muß die Temperatur genau bestimmt und bei Änderungen eine entsprechende Korrektur der Gasvolumina vorgenommen werden.

Beispiel. Analyse atmosphärischer Luft nach KROGH:

Oben	93,4	93,7	73,9
Unten	0,2	0,3	0,0
	93,2	93,4	73,9
Temperatur	17,6°	17,6°	17,8°
Korrigiert		93,25	73,8

$CO_2 = -0{,}05$ mm $= 0$ %; $O_2 = 19{,}45$ mm $= 20{,}9$ %.

Die Geschwindigkeit des Blasenstromes mißt man mit einer Stoppuhr, indem man auf eine Zehntelsekunde genau die Zeit bestimmt, die verstreicht, bis eine gewisse Anzahl Blasen entwickelt ist. Sammelt man nun etwa die gleiche Zeit (je nach der Ergiebigkeit des Stromes 2—4 Minuten) die ganze Gasmenge im KROGHschen Apparat, so kann aus dem Gesamtvolumen auf das der einzelnen Blase geschlossen werden.

Sowie sich die Geschwindigkeit des Stromes ändert, ist das Gas von neuem zu analysieren.

Außer für Kohlensäure und Sauerstoff kann die Mikroabsorptionsanalyse auch auf Kohlenoxyd und Wasserstoff angewendet werden.

Kohlenoxyd wird mittels salzsaurer Kupferchlorürlösung absorbiert. Herstellung der Absorptionsflüssigkeit s. S. 177. Die Absorption von Kohlenoxyd muß nach der Sauerstoffabsorption erfolgen; sie geht ziemlich langsam vonstatten.

Die Mikroabsorptionsanalyse von Wasserstoff ist von SCHMIT-JENSEN (74) ausgearbeitet worden.

Wasserstoff wird mit kolloidalem Palladium und Natriumpikrat nach den Angaben von PAAL und HARTMANN (63) absorbiert. Siehe dazu S. 180. Die Vornahme der Absorption des Wasserstoffs muß nach der Sauerstoffabsorption erfolgen, da sonst Sauerstoff mit absorbiert wird. Die vollständige Absorption von Wasserstoff beansprucht 2—3 Minuten, wenn man die Luftblase ständig hin und her bewegt.

Die Mikrogasanalyse mittels Verbrennung und Absorption.

Prinzip. Die Luftblasen müssen größer sein als bei der Absorptionsanalyse, damit sie bei der Einführung des Verbrennungsdrahtes nicht seitlich ausweichen. Zur regelmäßigen und langsamen Ansaugung der Gasblasen hat SCHMIT-JENSEN ein Uhrwerk eingeführt. Dadurch wird das Haftenbleiben einer größeren und variablen Flüssigkeitsmenge an der Capillarenwand vermieden. Im übrigen wird die Verbrennung wie üblich durch einen elektrisch erhitzten Platindraht vorgenommen und die brennbaren Bestandteile aus der Kontraktion ermittelt, vgl. Abb. 80

Der Verbrennungsdraht im Verbrennungsapparat hat eine Dicke von 0,05 mm und eine freie Länge bis zu 6 mm und ist zwischen zwei Zuleitungsdrähten aus Platin angebracht. Der Strom wird von einer 4-Volt-Akkumulatorenbatterie geliefert; es wird ein fein regulierbarer Widerstand von 8—10 Ohm und ein Stromschlüssel in den Stromkreis eingeschaltet.

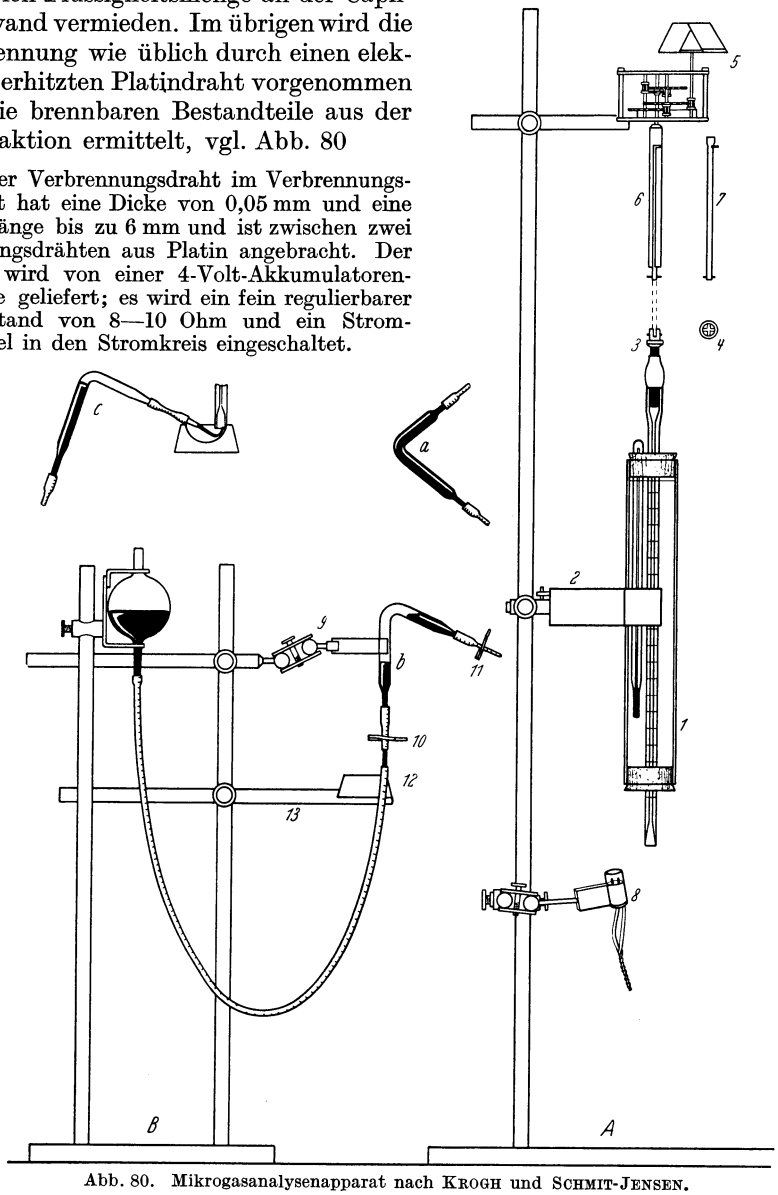


Abb. 80. Mikrogasanalysenapparat nach KROGH und SCHMIT-JENSEN.

Benutzung des Apparates. Der Apparat wird mit einer Mischung aus gleichen Teilen Glycerin und gesättigter, angesäuerter Kochsalzlösung gefüllt. Die Flügel des Uhrwerks werden so einreguliert, daß sich die Gasblase in 30 Sekunden etwa 100 mm weit bewegt. Der Apparat *B* stellt die Einhüllpipette dar.

Nach Einführung der Gasblasen unter dem GS.-Gemisch wird die Länge der Gasblase abgelesen und wie oben beschrieben die CO_2-Absorption und eventuell Sauerstoffabsorption durchgeführt. Nach den Absorptionen wird vor der Verbrennung sorgfältig mit Wasser ausgespült.

Da die in der Natur vorkommenden Gasgemische mit brennbaren Gasen gewöhnlich sehr arm an Sauerstoff sind, muß in der Regel atmosphärische Luft oder Sauerstoff zur Verbrennung zugesetzt werden. Zu einer Blase von 20 bis 30 mm Länge der zu untersuchenden Gasprobe werden beispielsweise 100 bis 120 mm CO_2-freier atmosphärischer Luft zugesetzt und die Blasen miteinander vereinigt und gemessen. Zur Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff ist eine viel niedrigere Temperatur des Drahtes notwendig als für Methan, das starke Rot- bis Weißglut erfordert. Es ist demnach eine fraktionierte Verbrennung dieser Gase möglich.

Die Verbrennung von Wasserstoff und Methan wird folgendermaßen vorgenommen: Die Gasblase wird nach unten geschraubt, aber nie völlig aus der Röhre gebracht. Der Verbrennungsapparat wird angesetzt und der Draht in die Blase gebracht. Jetzt wird der Strom geschlossen und langsam der Widerstand im Stromkreise vermindert. Sobald der Draht sichtbar aufglüht oder man eine Verminderung der Gasblase bemerkt, wird der Strom ausgeschaltet, die Gasblase mit Hilfe des Uhrwerkes hinaufgezogen und abgelesen. Sodann wird die Verbrennung wiederholt, und nunmehr der Draht bis zur Weißglut erhitzt. In 5 Sekunden ist dann die Verbrennung des Methans beendet.

Die Verbrennung muß ganz langsam vor sich gehen, da eine Explosion falsche Werte liefert.

Nach jeder Methan- oder CO_2-Verbrennung muß zunächst die gebildete Kohlensäure durch Einspritzen von Lauge an die Gasblase mittels Pipette absorbiert werden.

Berechnung der Analysen. Die Berechnung der Kohlensäure- und Sauerstoffprozente findet in üblicher Weise statt.

Bei der Berechnung des Wasserstoffes ist zu beachten, daß die Verbrennung nach der Gleichung

$$\begin{array}{ccc} 2\,\text{Vol.} & 1\,\text{Vol.} & 0\,\text{Vol.} \\ 2\,H_2 & + O_2 & = 2\,H_2O \end{array}$$

vor sich geht. Von den drei verschwundenen Gasvolumina sind somit zwei Wasserstoff, das dritte Sauerstoff.

Die Methanverbrennung geht nach der Gleichung

$$\begin{array}{cccc} 1\,\text{Vol.} & 2\,\text{Vol.} & 0\,\text{Vol.} & 0\,\text{Vol.} \\ CH_4 & + 2\,O_2 & = CO_2 & + 2\,H_2O \end{array}$$

vor sich. Von den drei verschwundenen Volumina ist demnach nur eines Methan.

Genauigkeit der Methode. Nach Schmit-Jensen beträgt der systematische Fehler für Kohlensäure in der Regel unter 1 %. Die Bestimmungen von Wasserstoff und Methan sind nicht mit merklichen systematischen Fehlern behaftet, wenn die Menge jedes Gases nicht 20 % übersteigt.

Die zufälligen Fehler hängen nur von der Genauigkeit der Ablesung ab und können bei einiger Übung mit $\pm$ 0,1 mm veranschlagt werden.

Die mikroskopische Gasanalyse nach Krogh. *Prinzip.* Hierbei wird die zu analysierende Luftblase als Kugel betrachtet und ihre Größe vor und nach der Absorption einzelner Bestandteile direkt unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Mikrometers gemessen. Zu dieser von Krogh (45) ausgearbeiteten Analysenform, mit der auch die kleinsten Gasmengen, z. B. die Tracheenluft von Insekten oder die Intercellularluft von Submersen, analysiert werden können, sind folgende Vorrichtungen erforderlich:

Apparatur. 1. Ein Mikroskop mit schwacher Vergrößerung und Okularschraubenmikrometer.

2. Ein Analysentisch.

Der Tisch, welcher zum Heranführen der Pipetten dient, wird mittels Klemmen seitlich am Mikroskop befestigt.

3. Ein Analysentrog aus Glas oder Metall bis 10 mm hoch. Zum Trog gehört eine Brücke aus zwei gleichen Messingklötzchen und einem darüber gekitteten schmalen Glasstreifen.

4. Die Reagenzienpipetten aus Glas (*5*) werden durch Ausziehen von Glasröhren von 5 mm Dicke in der Flamme bis zu einer Dicke von ca. 1 mm hergestellt. Diese Spitze kann noch weiter ausgezogen werden. Oben wird eine Messingschraube (*6*) luftdicht eingekittet.

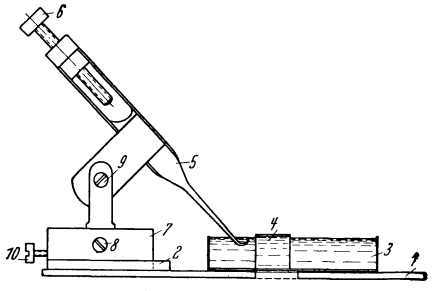


Abb. 81. Anordnung zur mikroskopischen Gasanalyse nach KROGH.

Jede Pipette wird auf einem Metallklotz (*7*) montiert, der in die Schiene (*2*) eingesetzt und so bis zum Zentrum des Gesichtsfeldes geführt werden kann. Die richtige Höhe der gebogenen Pipettenspitze liegt ca. 1 mm unter der Brücke (*4*) des Analysentroges.

Bei den Analysen hat man nach Justierung der Pipetten durch Verschiebung des Troges dafür zu sorgen, daß sich die zu untersuchende Gasblase im Gesichtsfelde befindet.

5. Reagenzien. Zum Füllen des Troges wird Glycerin benutzt, von dem immer je 200 cm^3 mit einem Tropfen n-Salzsäure angesäuert und gut mit Luft durchschüttelt werden.

Ferner wird Kalilauge bereitet, deren spez. Gewicht etwas unter demjenigen des Glycerins liegt (25 Gewichtsprozent KOH).

Die Absorptionsflüssigkeit für CO_2 wird aus 1 cm^3 der Kalilauge und 9 cm^3 Glycerin hergestellt und mit Rosolsäure stark rot gefärbt.

Das Absorbens für Sauerstoff wird so hergestellt, daß in eine 20-cm^3-Flasche zuerst 0,2 g Pyrogallol, dann 2 cm^3 der Kalilauge gegeben werden, worauf fast bis zum Rande mit Glycerin aufgefüllt wird. Nach Umschütteln wird gekühlt und eine Schicht von 3—5 mm Paraffinöl auf das Absorbens gegeben, um die weitere Sauerstoffabsorption zu verhindern. In die Absorptionspipette wird stets etwas Paraffinöl mit aufgesaugt und nach der Füllung sorgfältig außen abgewischt.

Analysengang. Nach Justierung der Hilfsapparate und Füllung der Pipetten wird die Gasblase in den Trog überführt und das Mikroskop scharf auf den Blasenrand eingestellt. Mittels des Mikrometers wird der Durchmesser der Blase gemessen und aus der Kalipipette etwas Kaliglycerin zugegeben. Nach der etwa 1 Minute beanspruchenden Absorption wird der Durchmesser der Blase von neuem gemessen und sodann die Sauerstoffabsorptionsflüssigkeit zugegeben. Nunmehr wird zum dritten Male gemessen. Die Volumina sind der dritten Potenz der abgelesenen Durchmesser proportional. Zur Ausrechnung bedient man sich zweckmäßig eines Rechenschiebers mit spezieller dritter Potenzskala. Erst nach Ermittlung der dritten Potenzen werden die CO_2- und O_2-Prozente auf die übliche Weise berechnet.

Genauigkeit. Man kann die Messungen mit einer Genauigkeit von ca. 0,3 % durchführen. Dies entspricht einer Genauigkeit der Volumenmessungen von ca. 1 %.

Stellt sich die Notwendigkeit heraus, genauere CO_2-Bestimmungen durchzuführen, so muß der Diffusionsfehler nach dem von KROGH beschriebenen Verfahren durch Analysen von Gasgemischen mit bekanntem CO_2-Gehalt ermittelt werden (s. dazu KROGH 44).

Daselbst findet sich auch eine eingehende Darstellung der Bestimmung von Gasspannungen in Flüssigkeiten und Geweben mittels Mikrotonometrie.

Bestimmung des Gaswechsels einer einzelnen Zelle. Methoden für die Bestimmung der Atmung einer einzelnen Zelle sind bisher meist auf Protozoen, wie z. B. Paramaecium caudatum und Actinospaerium Eichhornii, angewendet worden. Da es jedoch möglich erscheint, mittels ähnlicher Anordnungen Messungen an einer größeren oder mehreren kleineren pflanzlichen Zellen (Hefen, Algen usw.) durchzuführen, sei hier auf die Publikation von HOWLAND und BERNSTEIN (31) hingewiesen.

Die Autoren brachten die zu untersuchende Zelle mit Hilfe eines Mikromanipulators in eine capillare Glasröhre von etwa 6 cm Länge und 0,3 mm innerem Durchmesser. Dem

Objekt, das sich in einem Mediumtröpfchen befindet, zunächst wird eine Luftblase eingesogen. An diese schließt sich 1 Tropfen einer 5proz. Kalilauge an. Beide Enden der Röhre werden mit gasundurchlässigem Mineralöl abgeschlossen. Die Abnahme des Gasvolumens, die den Sauerstoffverbrauch darstellt, wird unter einem Mikroskop mit Okularmikrometer messend verfolgt.

Um einen Anhaltspunkt hinsichtlich der so erfaßbaren Gasmengen zu geben, sei angeführt, daß der Sauerstoffverbrauch eines einzelnen *Actinosphaeriums eichhornii* zu 0,00113 mm^3 pro Stunde und derjenige eines *Paramaeciums caudatum* zu 0,00049 mm^3 für die gleiche Zeit gefunden wurde.

2. Mikrorespirationsapparat nach Krogh (41).

Prinzip. Dieser Apparat stellt eine Modifikation des Barcroftschen Apparates dar und beruht auf dem Prinzip, daß, wenn Pflanzen oder Pflanzenteile in einem Behälter, der gleichzeitig eine CO_2-absorbierende Flüssigkeit enthält, untergebracht werden, infolge der Sauerstoffabsorption durch die Pflanzen eine Druckabnahme oder eine Volumenverminderung im Apparat auftritt, die als Maß der Sauerstoffaufnahme dienen kann. Nähere Beschreibung s. Boysen-Jensen (5).

Die Methode wird erst dadurch zu einer exakten, daß der Apparat mit einem Kompensationsbehälter verbunden wird.

(Der Apparat wird hergestellt von der Firma F. C. Jacob, Kopenhagen.)

Zur Bestimmung der anaeroben Kohlensäureabgabe nach der Luftstrommethode wird der gleiche Apparat verwendet, jedoch wird hierbei anstatt Luft Wasserstoff über das Material geleitet.

3. Modifikation der Kroghschen Apparatur durch Christiansen.

Eine einfache Apparatur zur Vornahme von Bestimmungen an Gasgemischen von 20 mm^3 und weniger Volumen hat Christiansen (10) beschrieben.

Dieselbe lehnt sich an die von Krogh angegebene Mikroapparatur (s. S. 182) an und zeigt gegenüber derselben einige Verbesserungen:

Das zu analysierende Gasgemisch wird in einem Gasbehälter von der Form *A* (Abb. 82) gesammelt.

Ein solcher Behälter kann aus zwei Reagensgläsern von geeigneten Abmessungen hergestellt werden. Das kleinere Glas (8 × 27 mm) wird mittels eines Kittes (De Khotinski-Zement) derart in dem Innern der größeren Probierröhre (25 × 50 mm) befestigt, daß die Spitze *C* der Gasbürette *B* von unten her in dasselbe eingeführt werden kann. Der Gasbehälter wird mit Quecksilber gefüllt, wobei man sich zur Füllung der engen Röhre der Saugvorrichtung *I* bedient.

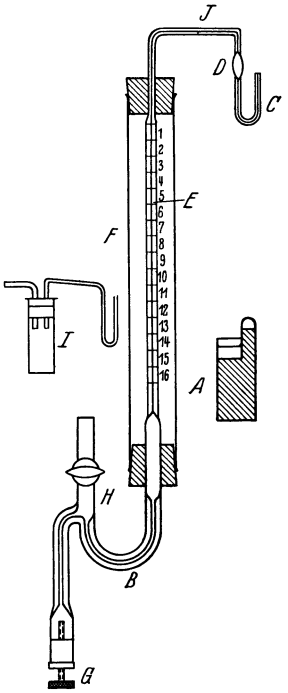


Abb. 82. Mikroapparatur nach Christiansen.

Die Bauart von *B* geht aus der Abbildung hervor. Die Hauptteile sind die Gaszuführungsspitze *C*, die Absorptionskugel *D*, die graduierte Röhre *E*, die von der wassergefüllten Röhre *F* umgeben ist, die quecksilberdichte Schraube *G* und der Glashahn *H*. Die Meßröhre ist auf eine Strecke von 15 cm in Millimeter unterteilt und besitzt auf diese Länge ein Volumen von ca. 10 mm^3, da die lichte Weite ca. 0,3 mm beträgt. Die Schraube ist aus Hartgummi gefertigt und paßt dicht in ein stählernes Gewinde, das in die Glasröhre eingekittet oder in ihr mit Siegellack befestigt ist. Die Spitze *C* und die Capillare, die die Meßröhre *E* mit der Absorptionskugel verbindet, besitzen eine etwas engere Bohrung als *E* (ca. 0,1 mm). Der Inhalt der Absorptionskugel muß sich zu demjenigen der Meßröhre wie etwa 1,5 : 1 bis 2 : 1 verhalten. Der Durchmesser der Erweiterung darf 1,5 mm nicht bedeutend überschreiten, da sonst eine durch die obere Capillare eintretende Quecksilbersäule abbrechen würde. Die Spitze *C* ist scharf abgebrochen und mit Hilfe einer sehr feinen Feile, die mit einer Lö-

sung von Campher in Terpentin angefeuchtet ist, so eben wie möglich gefeilt. Der Hahn *H* dient lediglich zur Füllung der Apparatur mit Quecksilber und ist nicht absolut notwendig. Der Apparat wird mit Quecksilber gefüllt und durch tropfenweises Herauspressen des Quecksilbers und Abwiegen der einzelnen Tröpfchen geeicht. Eine kleine in *E* verbliebene Luftblase dient dabei als Index.

Die Absorptionsflüssigkeiten werden am zweckmäßigsten über Quecksilber in Gasbehältern von der oben beschriebenen Art aufbewahrt. Die gewöhnlich benutzten Reagenzien sind: eine 20proz. Kalilauge für CO_2, eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit für O_2 und eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür (s. S. 121 „Absorptionsmittel"). Als Abschlußflüssigkeiten können sowohl Wasser wie Quecksilber Verwendung finden; der Gebrauch von Wasser ist jedoch bequemer. Das Quecksilber im Gasbehälter und die Gefäße, welche die Absorbenzien enthalten, sind mit Wasser bedeckt, das nach dem Gebrauch entfernt werden muß.

Ausführung der Analysen. Mittels der Schraube *G* wird die gesamte Apparatur mit Quecksilber gefüllt. Das zu untersuchende Gasgemisch wird mit Hilfe der gleichen Schraube aus einem Gasbehälter in die Kugel eingesogen und die Spitze sodann in das Wasser gesteckt, das die äußere Quecksilberoberfläche bedeckt. Durch weiteres Schrauben wird Wasser eingesogen und die Gasblase auf diese Weise in die Capillare *E* befördert, wo ihre Länge gemessen wird. (Die Spitze *C* bleibt dabei mit Wasser bedeckt!).

Nun wird die Gasblase in die Erweiterung *D* getrieben, so daß lediglich die Spitze mit Wasser gefüllt bleibt, und diese sodann in die Absorptionsflüssigkeit getaucht. Die Flüssigkeit wird in die Kugel eingesaugt, wo die Absorption durch öfteres Hin- und Herdrehen der Schraube bewerkstelligt wird. Wenn nötig, kann die Geschwindigkeit der Absorption durch weiteres Zurückschrauben, bis die Gasgrenze die Marke *J* erreicht, kontrolliert werden, wobei die Lage der unteren Oberfläche der Gasblase bestimmt wird. Wenn die Absorption vollständig ist, wird die Flüssigkeit so vollständig wie möglich in ihr Aufbewahrungsgefäß zurückgepreßt, die Spitze in Wasser getaucht und die Reste der Lösung durch wiederholte Füllung und Entleerung der Kugel mit Wasser ausgewaschen. Schließlich wird wiederum die Länge der Gasblase gemessen.

Brennbare Gase (Wasserstoff und Methan) können in der gleichen Apparatur dadurch bestimmt werden, daß man sie unter Beimischung von Sauerstoff explodieren läßt. Dazu wird die Gasprobe nach Entfernung der Kohlensäure, des Sauerstoffes und des Kohlenmonoxydes mit einem geeigneten Volumen Sauerstoff, das einem Mikrogasbehälter (Type *A*) entnommen wird, gemischt und das Volumen der Mischung wie oben beschrieben gemessen, wobei das Wasser, welches die Quecksilberoberfläche bedeckt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden muß. Nach der Messung wird die Mischung in die Kugel gepreßt. Sie wird nunmehr auf der einen Seite von einer kleinen Wassersäule begrenzt, die sich stets während der Absorptionen bildet und auf der anderen Seite von einer Säule angesäuerten Wassers, das zu dem auf der Oberfläche des Sauerstoffbehälters befindlichen Wasser eine elektrische Verbindung schafft. Wenn nunmehr die Pole eines kleinen Induktionsapparates an das Quecksilber bzw. das Wasser des Sauerstoffbehälters und an das Stahlgewinde *G* angelegt werden, so kann durch *D* ein Funke geschickt werden, der die Explosion bewirkt. Nach der Explosion wird das Volumen wiederum gemessen, und wenn Methan zugegen ist, das durch die Verbrennung gebildete Kohlendioxyd durch die oben beschriebene Absorptionsbestimmung ermittelt. Funkenübergang zwischen freien Quecksilberoberflächen muß vermieden werden, da sonst Oxydation eintritt.

Um die Gefahr einer Oxydation des Stickstoffs zu vermeiden, muß die Dauer der Funkenentladung möglichst beschränkt werden.

Der Gebrauch von Quecksilber als Sperrflüssigkeit ist nur dann erforderlich, wenn der CO_2-Gehalt des Gasgemisches groß ist und eine exakte Bestimmung gefordert wird. In diesem Falle muß darauf geachtet werden, daß im Augenblick der Messung der Länge der Gasblase die begrenzende Quecksilbersäule folgende Form hat ∩, so daß die eine der beiden Oberflächen auf dem (oberen) Nullpunkt der auf der Capillare *E* angebrachten Skala steht, während die andere sich in der Kugel *D* in gleicher Höhe befindet. Zur Absperrung des Gases ist demnach immer die gleiche Quecksilbermenge erforderlich. Bei Verwendung von Quecksilber darf die Einlaßspitze *C* nicht zu eng sein. Reines Quecksilber und Freiheit der Säule von Wassertröpfchen sind weitere Vorbedingungen.

Der Vorteil der beschriebenen Apparatur gegenüber der KROGHschen besteht darin, daß keine Analyse dadurch verlorengehen kann, daß die Gasblase sich in der Meßcapillare trennt, da die einzelnen Teile durch geschicktes Manipulieren stets wieder vereinigt werden können. Auch sind alle Absorptionsflüssigkeiten gegen Lufteinwirkung geschützt. Ein Nachteil dagegen ist eine etwas längere Dauer der Bestimmungen, deren jede ca. $^1/_2$—1 Stunde in Anspruch nimmt.

Bei Gebrauch von 10 mm^3 Gasgemisch beträgt die erzielbare absolute Genauigkeit etwa 0,1 %.

Die Berechnung der Analysenresultate gestaltet sich analog derjenigen beim ursprünglichen KROGHschen Verfahren.

CHRISTIANSEN und HUFFMAN (10a) haben die vorstehend beschriebene Mikrogasbürette modifiziert, wodurch ein schnelleres Arbeiten ermöglicht wird. Eine Analyse läßt sich damit in 15—20 Minuten durchführen.

4. Apparatur von REEVE.

Eine andere Methodik der Mikrogasanalyse ist von REEVE (68) ausgearbeitet worden.

Sie ist für Gemische von CO_2 mit CO, H_2, O, Kohlenwasserstoffen, wie Methan und Formaldehyd brauchbar, deren Volumina ca. 0,05 cm^3 und weniger betragen. Die Methode lehnt sich in ihrer Ausführung an die von HEMPEL für größere Gasmengen entwickelte Makromethodik an und benötigt zu ihrer Ausführung nur eine einfache Apparatur.

Prinzip. Die Gasprobe wird in einer geeigneten Capillare gemessen, Kohlendioxyd und Sauerstoff mit festen Absorbienzen absorbiert und die übrigen Bestandteile durch Explosionsanalyse bestimmt.

5. Eudiometermethode von NICLOUX.

Ein Eudiometer in verkleinerter Ausführung hat NICLOUX (60) bei der Analyse von kleinen Gasmengen benutzt.

Prinzip. Der einfachen Übertragung der großen Eudiometer in kleinere Dimensionen steht der Umstand hindernd im Wege, daß in engen Röhren die Verbrennung der Gasgemische nur unvollkommen vor sich geht. NICLOUX hat die Schwierigkeiten überwunden, indem er nur die Ablesung der Gasvolumina in einem engen Rohr vornimmt, die Explosion dagegen in einem normal dimensionierten Rohre vor sich gehen läßt.

Anordnung. Eine Glocke von 12 mm Durchmesser, in die sich ohne Schwierigkeit die Inflammationsspirale aus Platin einführen läßt, geht oben in eine enge Meßröhre über, die ein Volumen von 2—2,5 cm^3 faßt; und in $^1/_{50}$ cm^3 unterteilt ist. Die Ablesung kann auf $^1/_4$ Teilstrich gleich 0,005 cm^3 gemacht werden. Seitlich in der Glocke befindet sich eine kleine Ausbuchtung.

Ausführung. Die zu untersuchende Gasprobe, deren Volumen nicht größer als 2—2,5 cm^3 sein darf, wird in die Glocke des Mikroeudiometers, das sich auf

einer kleinen, mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne befindet, eingeführt und mit Hilfe eines sauberen, gebogenen Kupferdrahtes, den man bis zur Spitze der Meßröhre hinaufführt, in die kalibrierte Röhre dirigiert. Sodann wird der Draht zurückgezogen und das Volumen der Gasprobe abgelassen. Nun wird die Röhre etwa um 45° geneigt gehalten und mit Hilfe des Kupferdrahtes die Gasblase aus der Meßröhre in die seitliche Ausbuchtung der Eudiometerglocke praktiziert. Sodann wird das Eudiometer wieder senkrecht gestellt, worauf die Gasblase sich unterhalb der Meßröhre ansammelt, aber wegen der Capillarität der Meßröhre, deren Durchmesser ca. 3 mm beträgt, nicht in dieselbe hinaufsteigt. Jetzt wird die Platinspirale in die Glocke eingeführt und die Explosion vorgenommen. Es genügt meist eine schwache Rotglut zur vollständigen Verbrennung. Wenn die Mischung sehr arm an brennbaren Bestandteilen ist, so empfiehlt es sich, den Platindraht etwa 50mal in rascher Folge auf helle Rotglut zu heizen. Etwa bei der Verbrennung entstandene Kohlensäure wird mit festem Kaliumhydrat in üblicher Weise absorbiert und sodann die Volumkontraktion nach Überführen der Gasblase in die Meßröhre gemessen.

6. Apparat von PRESCOTT.

Eine Mikroapparatur zur Analyse von CO_2-, CO-, H_2- und N_2-haltigen Gasgemischen wurde kürzlich von PRESCOTT (66) beschrieben.

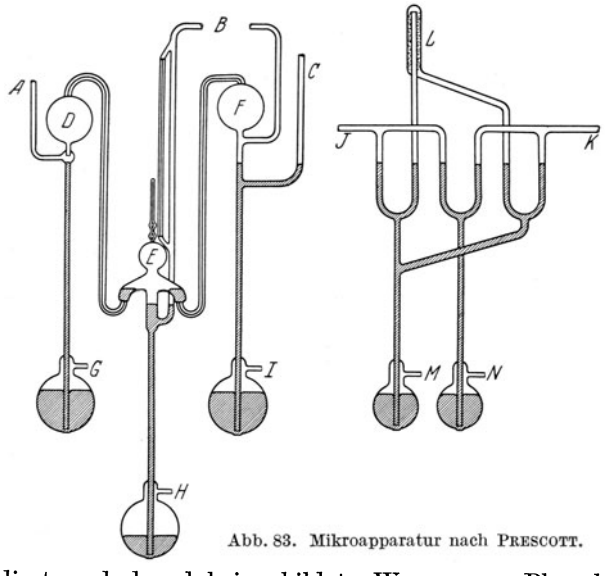


Abb. 83. Mikroapparatur nach PRESCOTT.

PRESCOTT benutzte dieselbe zur Bestimmung von Stickstoff als nichtabsorbierten Rest in Gasmengen von 0,3 cm^3 und weniger. Die Methodik ist nach dem Autor auch auf Gasmengen bis herunter zu 1 mm^3 anwendbar.

Prinzip. Das Gasgemisch wird bei erniedrigtem Druck über Quecksilber mit festen Reagenzien behandelt. Der Druck beträgt weniger als 2 mm. Das Kohlendioxyd wird von Natronkalk absorbiert, das Kohlenmonoxyd und der Wasserstoff werden mit Kupferoxyd bei 250° oxydiert und das dabei gebildete Wasser von Phosphorpentoxyd absorbiert; das nunmehr zu CO_2 umgewandelte Kohlenmonoxyd wird mittels Natronkalk absorbiert, so daß nunmehr nur noch Stickstoff hinterbleibt.

Nach Vornahme jeder Absorption wird das Gas gesammelt und in einer graduierten Capillarpipette gemessen, wobei der herrschende Druck in einer Vergleichsröhre abgelesen wird. Diese Operation nimmt jedesmal eine Stunde in Anspruch.

Verfahren und Apparatur. Die Röhre *A* ist mit dem Apparat verbunden, der das zu analysierende Gas bei niedrigem Druck enthält. Eine Quecksilberstrahlpumpe wird bei *C* angeschlossen. Bei *B* wird die Absorptionsvorrichtung eingeschaltet, von der ein Satz seitlich abgebildet ist. Bei *H*, *I*, *M*, *N* usw. wird gesaugt, wodurch das Quecksilber von allen Verschlußstellen entfernt wird, und die Pipettte und die Absorptionsvorrichtung werden bis auf 10^{-4} mm Druck durch die Röhre *C* evakuiert. Sodann wird das Saugen eingestellt. Durch

Einpressen von komprimierter Luft bei *G* treibt die TOEPLER-Pumpe *D* eine Gasprobe in die Pipette *E*. Die Probe wird sodann in der Capillare durch Druckanwendung bei *H* komprimiert und ihr komprimiertes Volumen gemessen. Sodann wird bei *H* gesaugt und das Gas die Vergleichsröhre hinauf und durch die Absorptionsvorrichtung zur Pumpe *F* befördert. Die Pumpe *F* wird durch Druckanwendung bei *I* in Betrieb gesetzt und das Gas durch Zurückpumpen nach *E* in Kreislaufbewegung versetzt. Die Kontraktion und Expansion des Gasvolumens, die durch diese Operationen bewirkt wird, trägt dazu bei, daß der tote Raum in *E* von Gas freigemacht wird. Sodann wird das Saugen bei *H* eingestellt und das Gas in die Pipette zurückgepumpt und hier gemessen. Die Absorptionsröhren sind alle wie bei *L* angebracht und mittels der Röhren *J* und *K* usw. in Serie geschaltet. Um das Gas durch eine Röhre zu treiben, wird bei *M* gesaugt, wodurch das Quecksilber von den beiden Verschlüssen weggesaugt wird. Um das Gas an einer Röhre vorbeizutreiben, wird bei *N* gesaugt, wobei das Saugen bei *M* eingestellt wird. Um den Apparat zu säubern, werden alle Verschlüsse gesenkt und das Gas durch *C* herausgelassen.

Eine Absorptionsröhre *(L)* enthäl $t^1/_3$ g Kupferoxyd, das für mehrere Tausend Analysen ausreicht. Die nächste Absorptionsröher enthält 1,2 g Natronkalk und die letzte etwa 0,6 g Phosphorpentoxyd gemischt mit gepulvertem Bimsstein. Diese Absorptionsröhren werden im Vakuum bis zum Erweichungspunkt des Pyrexglases erhitzt, um alle absorbierten Gase herauszutreiben. Es wurde gefunden, daß 20 Cyclen der Pumpe ausreichten, um eine vollständige Absorption zu bewirken. 15 Cyclen genügten, um das nichtabsorbierte Gas wiederzugewinnen.

Versuche mit bekannten Gasgemischen zeigten, daß die Genauigkeit der Methodik den höchsten Anforderungen entspricht.

7. Mikroanalyse nach LANGMUIR.

LANGMUIR (48) hat kurz Methoden beschrieben, mittels welcher Gasmengen bis herab zu 1 mm^3 bei Atmosphärendruck analysiert werden können. Hierbei wird das Gasgemisch in geeigneten Apparaturen mit wäßrigen Reagenzien bei Atmosphärendruck behandelt.

8. Vaselinpfropfenmethode von BROWN.

Als Beispiel für die zahlreichen Methoden zur Bestimmung der *Gasproduktion von Bakterienkulturen* sei hier die von BROWN (7) ausgearbeitete Likromethode beschrieben. Dies eMethodik ist auch für ähnliche Zwecke, wie z. B. Algenkulturen, anwendbar.

Prinzip. Die Kultur wird mit einem Vaselinpfropfen in einem üblichen Reagenzglas luftdicht verschlossen. Durch die Gasentwicklung der Kultur wird der Pfropfen wie ein Kolben in die Höhe getrieben. Aus dem abgesperrten Gasraum wird mittels einer Injektionsspitze ein abgemessenes Gasvolumen entnommen und in der Spritze unter Verwendung geeigneter Absorbenzien analysiert.

Abmessung des Gases über dem Kulturmedium. Interessiert außer der relativen Zusammensetzung des produzierten Gasgemisches auch die absolute Menge desselben, so benutzt man einen kalibrierten Meßschirm.

Bestimmung der CO_2 über dem Kulturmedium. Mittels einer LUERschen Tuberkulinspritze, an der eine lange feine Injektionsnadel (Kaliber 20; 6 Zoll lang) mittels eines kurzen capillaren Gummischlauches befestigt ist, wird das Gas aus dem Hohlraum wie folgt entnommen und bestimmt: Spritze und Nadel werden gründlich mit verdünnter Säure ausgespült und durch Einziehen von Luft weitgehend davon befreit. Die Nadel wird zur Sterilisierung mehrmals durch die Flamme gezogen, der die Kulturröhre verschließende Baumwollpfropfen herausgezogen und seitlich von ihm die Nadel in die Röhre eingeführt und sodann durch den Vaselinpfropfen hindurch in das Innere des Gasraumes gestoßen. Nun wird eine etwas weniger als 1 cm^3 betragende Gasmenge durch Zurückziehen des Stempels hochgezogen, wobei der Vaselinpfropf entsprechend in das Innere hineinrutscht. Nun wird die Nadel zurückgezogen, bis sie im oberen Teil der Vaseline steckt und ein kleiner heißer Spatel an die der Einstichstelle benachbarte Wandung des Rohres gehalten. Wenn durch Verschmelzen die Öffnung nach unten hin verschlossen ist, wird die Nadel vollends heraus-

gezogen und sogleich in verdünnte Säure getaucht, die aufgezogen wird, bis der Meniskus des Gases sichtbar wird. Die Gasblase wird an der Spritzenteilung genau abgemessen und das Nadelende nunmehr in eine 2—3proz. Natronlauge eingetaucht. Mit nach unten gehaltener Spritze wird Lauge hochgesaugt, wobei zunächst die Säure neutralisiert und dann die Kohlensäure absorbiert wird. Durch Hin- und Herbewegen der Spritze wird Beschleunigung der Absorption bewirkt. Immer noch mit der Nadel in der Lauge, wird jetzt die Spritze mit dem Stempel nach oben gehalten und das Volumen abgelesen. Die Volumenkontraktion entspricht der absorbierten CO_2-Menge. Die Genauigkeit der Bestimmung ist lediglich von der Exaktheit der Spritzenteilung abhängig. Es ist nicht nötig, die Nadelöffnung während des kurzen Transportes von der Röhre in die Säure zu verschließen, da kein merkbarer Gasaustausch in dieser kleinen Zeitspanne eintritt.

Die Bestimmung der Carbonate und CO_2 im Medium selbst ist bedeutend komplizierter und muß im Original nachgelesen werden.

An die CO_2-Bestimmung, wie sie oben beschrieben wurde, kann eine O_2-Bestimmung in der Weise angeschlossen werden, daß die Nadel in eine konzentrierte wäßrige Lösung von Pyrogallussäure eingetaucht und etwas von derselben hochgezogen wird. Wenn die Pyrogallussäure sich in der Spritze mit der Lauge vermischt, tritt Sauerstoffabsorption ein, und es wird automatisch Absorbens nachgesaugt. Wenn die Spritze während der Absorption hin- und herbewegt wird, ist nach 2—3 Minuten aller Sauerstoff absorbiert, und es kann das Volumen bestimmt werden. Diese Bestimmung ist natürlich nur dann genau, wenn sich vor dem Einsaugen der Gasprobe keine atmosphärische Luft in der Spritze befand. Dies kann leicht erreicht werden, wenn beim Durchstoßen des Vaselinepfropfes der Raum zwischen dem Spritzenstempel und dem Nadelende anstatt mit Luft mit verdünnter Säure gefüllt ist.

b) Manometrie.

1. Prinzip.

WARBURG und Mitarbeiter (98) haben eine Reihe von Methoden zur Messung des Energiewechsels ausgearbeitet, die auf manometrischen Druckmessungen beruhen. Alle Lebensvorgänge, die mit einem Gaswechsel verbunden sind oder künstlich mit einem Gaswechsel gekoppelt werden können, sind dieser Methodik zugänglich.

Es können z. B. manometrisch bestimmt werden:

die *Sauerstoffatmung* — bei der Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure gebildet wird,

die *alkoholische Gärung* — bei der Kohlensäure entsteht,

die *Milchsäuregärung* — bei der, wenn sich die Zellen in bicarbonathaltiger Lösung befinden, Kohlensäure in den Gasraum ausgetrieben wird,

die *Assimilation der Kohlensäure* durch die grünen Pflanzen — bei der Kohlensäure verbraucht und Sauerstoff gebildet wird.

Es werden die bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur auftretenden Veränderungen des Gasdruckes gemessen und mit Hilfe der Gasgesetze aus den beobachteten Drucken die Größe der entstandenen oder verschwundenen Gasmengen berechnet.

Die Möglichkeit der manometrischen Atmungsmessung beruht auf dem großen Unterschied der Löslichkeit von Kohlensäure und Sauerstoff in Wasser und wäßrigen Lösungen. Wird in einem Gefäß, das eine Zellsuspension enthält, Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt (Atmung), so nimmt der Druck ab, weil Kohlensäure in Wasser leichter löslich ist als Sauerstoff. Die Ausschläge sind jedoch nur dann erheblich, wenn in den Versuchsgefäßen eine im Verhältnis zum Gasraum sehr große Flüssigkeitsmenge enthalten ist.

Wird bei Assimilationsvorgängen dagegen Kohlensäure in Sauerstoff verwandelt, so nimmt aus dem gleichen Grunde der Druck zu.

Kennt man nun die Volumina der flüssigen und gasförmigen Phase, so ergibt sich durch Anwendung der Gasgesetze und des HENRIschen Absorptionsgesetzes

ein einfacher Ausdruck für die umgesetzte Sauerstoffmenge, die einer Druckänderung von 1 mm entspricht (Gefäßkonstante).

Findet die Assimilation in Carbonatgemischen statt, so wird durch die Zersetzung der Kohlensäure das Gleichgewicht zwischen Bicarbonat, Carbonat und Kohlensäure gestört. Es zerfällt neues Bicarbonat in Carbonat und Kohlensäure, und die Konzentrationen der Salze — mithin auch die Konzentration der Kohlensäure — ändern sich. Ist der Kohlensäureverbrauch jedoch klein gegenüber der Menge der anwesenden Salze, so fällt die Änderung der Konzentration nicht ins Gewicht, und die Carbonatgemische spielen die Rolle von Puffergemischen.

Wird mit Zellsuspensionen in destilliertem Wasser oder in einer Nährlösung gearbeitet, so wird der Gasraum der Manometer mit einer Gasmischung von 5% Kohlensäure in Luft bzw. Sauerstoff oder Stickstoff gefüllt. Arbeitet man mit Carbonatgemischen, so fällt die Gaseinleitung fort.

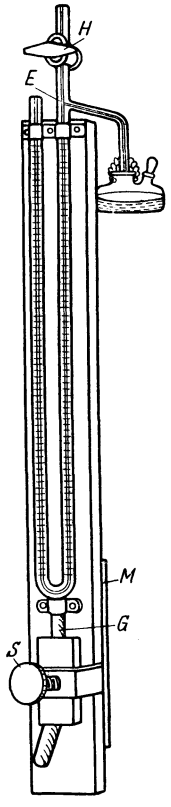


Abb. 84. Einfaches Manometer.

Die folgende Darstellung der erforderlichen Apparatur und einzelner Anwendungen der Methodik ist z. T. den Originalarbeiten WARBURGS (98), zum anderen Teil den Übersichten und Arbeiten von KREBS (40), GAFFRON (19), SIEBECK (78), RONA und KNIPPING (69), NEGELEIN (58) und WIND (99) entnommen.

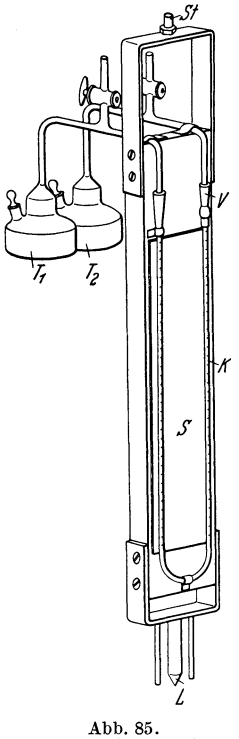


Abb. 85. Differentialmanometer.

2. Apparatur.

Die benutzten Manometer sind je nach dem Verwendungszweck einfache (dem Blutgasmanometer von HALDANE und BARCROFT ähnelnde) oder Differentialmanometer:

1. Das einfache Manometer besteht aus einer U-förmigen Capillare, die mit einem unten verschlossenen Gummischlauch kommuniziert. Der Durchmesser der Capillare beträgt — je nach der Größe der Versuchsgefäße — 0,8 bis 1,2 mm. Durch die Schraube *S* läßt sich die Sperrflüssigkeit verschieben und das Volumen des Versuchsraumes konstant halten. Als Sperrflüssigkeit wird die BRODIESche Flüssigkeit benutzt. Diese wird bereitet, indem 23 g Natriumchlorid und 5 g Natrium choleinicum (MERCK) in 500 cm^3 Wasser gelöst und dazu einige Tropfen einer konzentrierten alkoholischen Thymollösung gegeben werden. Zur Erleichterung der Ablesung kann die Flüssigkeit mit Fluorescein angefärbt werden. Eine Säule von 10000 mm dieser Flüssigkeit übt bei Zimmertemperatur den Druck von 1 Atmosphäre aus. Durch den Hahn *H* kann die Verbindung des Versuchsgefäßes mit der äußeren Atmosphäre hergestellt werden. Das Manometer wird mit Hilfe einer Messingklammer *M* in die später zu besprechende Schüttelvorrichtung eingesetzt.

2. Differentialmanometer. Die Capillare des Differentialmanometers hat einen Querschnitt von 0,17 mm^2. Jeder Schenkel ist 350 mm lang und über eine Strecke von 300 mm in Millimeter unterteilt. Hinter der Capillare befindet sich ein Spiegel. Zur genauen Ablesung des Differentialmanometers wird ein sog. Kathetometer, das ein Doppelablesemikroskop darstellt, vorgeschlagen (Hersteller R. Fueß, Berlin-Steglitz). In diesem Falle kommt man mit einem einfachen weißen Hintergrund aus (s. Abb. 86).

Als Sperrflüssigkeit dient zweimal unter vermindertem Druck destillierte Isokapronsäure (Isobutylessigsäure), der eine Spur gallensaures Natrium zugesetzt wird. Diese

Flüssigkeit hat bei Zimmertemperatur einen verschwindend kleinen Dampfdruck und hält die Wände der Capillare infolge ihrer fettlösenden Eigenschaft sauber.

Versuchströge. Die Ansatzstücke der Tröge sind am Manometer angeschmolzen. Die Form der Tröge variiert mit dem Verwendungszweck. Die Abb. 87 zeigt Atmungsgefäße verschiedener Form. Zu jedem Gefäß gehört ein eigenes Manometer[1]. Das Volumen der Gefäße wird durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt. Dabei wird der Raum bis zum Meniskus der Sperrflüssigkeit gemessen. Die an das Differentialmanometer angeschlossenen Tröge sollen möglichst gleich groß sein. Kleine Unterschiede werden durch Einlegen von kleinen Glasperlen ausgeglichen. Das Volumen beträgt hier ca. 56 cm^3.

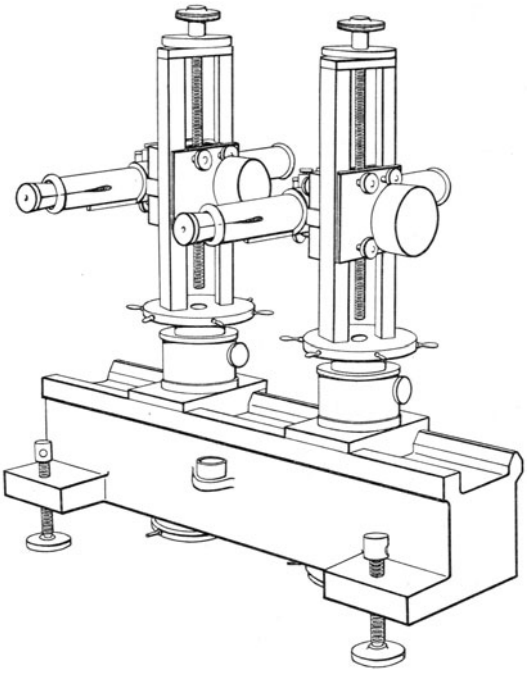


Abb. 86. Kathetometer (Doppelablesemikroskop).

Die *Berechnung der Gefäßkonstanten* geschieht nach WARBURG (98) in folgender Weise:

A. Für einfache Manometer. „Man denke sich ein Gefäß teilweise mit Flüssigkeit gefüllt und durch ein U-förmig gebogenes Flüssigkeitsmanometer verschlossen. In dem Gefäß entstehe ein Gas, das Gasvolumen werde konstant gehalten. Die Aufgabe besteht darin, aus dem bei konstantem Volumen auftretenden Druck die Menge des entstandenen Gases zu berechnen. Wenn die Entstehung des Gases beginnt, herrscht in dem Gefäß ein Druck P, der „Anfangsdruck" genannt wird, und der im allgemeinen gleich dem jeweiligen Luftdruck ist. Nach der Gasentwicklung herrscht in dem Gefäß ein größerer Druck, und zwar, wenn mit h die am Manometer beobachtete Druckänderung bezeichnet wird, der Druck $P + h$. P und h werden in Millimeter Sperrflüssigkeit angegeben. Weiterhin sei:

v_G das Volumen des Gasraumes in Kubikmillimeter,
v_F das Volumen der eingefüllten Flüssigkeit in Kubikmillimeter,
T die absolute Versuchstemperatur,
α der Absorptionskoeffizient des entstehenden Gases,
P_0 der Normaldruck in Millimeter Sperrflüssigkeit.

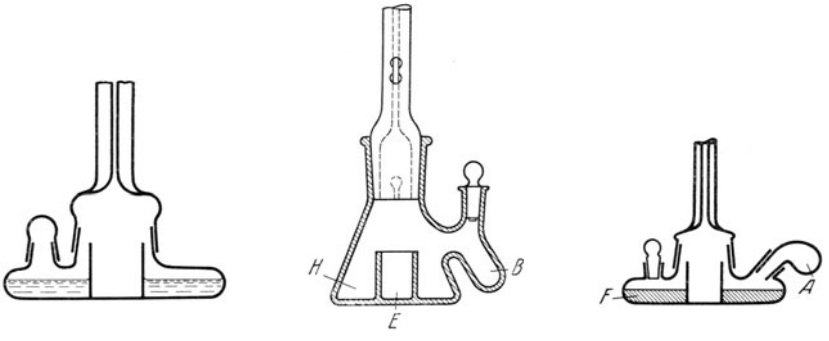


Abb. 87. Versuchströge verschiedener Form.

[1] Neuerdings werden von der Firma H. L. Kobe, Berlin NW., Hessische Straße, Manometer und Versuchsgefäße angefertigt, die mit Din-Denog-Normalschliffen versehen, in allen Dimensionen genormt und beliebig untereinander austauschbar sind.

Dann ist die Zunahme an Gas im Gasraum (in Kubikmillimeter):

$$\frac{P+h}{P_0}\frac{273}{T}v_G - \frac{P}{P_0}\frac{273}{T}v_G = \frac{h}{P_0}\frac{273}{T}v_G \tag{1}$$

und die Zunahme an Gas in der Flüssigkeit (in Kubikmillimeter):

$$\frac{h}{P_0}v_F\alpha\,. \tag{2}$$

Die Summe beider Zunahmen ist die insgesamt entwickelte Gasmenge x:

$$x = h\left[\frac{v_G\frac{273}{T}+v_F\alpha}{P_0}\right]. \tag{3}$$

x ist also proportional h und unabhängig von dem Anfangsdruck P. Der eingeklammerte Ausdruck der Gleichung (3) ist die „Gefäßkonstante" k. Je nach der Natur des entstehenden Gases werden Gefäßkonstanten für Sauerstoff (k_{O_2}), Kohlensäure (k_{CO_2}), Stickstoff (k_{N_2}) usw. unterschieden und berechnet nach Gleichung (3), indem für die Absorptionskoeffizienten α_{O_2}, α_{CO_2}, α_{N_2} eingesetzt wird.

Die Gefäßkonstanten sind von der Dimension einer Fläche, und zwar von der Dimension qmm, wenn die Drucke in Millimeter und die Volumina in Kubikmillimeter angegeben werden. Ihr Vorzeichen ist immer positiv. Das Vorzeichen von h ändert sich, je nachdem ein Gas entsteht (positiv) oder verschwindet (negativ). Im ersten Fall wird x positiv, im zweiten negativ.

Im allgemeinen hat man es nicht mit *einem* Gas zu tun, das entsteht oder verschwindet, sondern mit mehreren Gasen, beispielsweise Sauerstoff und Kohlensäure oder Wasserstoff und Kohlensäure. Dann ist die beobachtete Druckänderung h gleich der Summe der Partial-Druckänderungen der verschiedenen Gase, z. B.

$$h = h_{O_2} + h_{CO_2} \tag{4}$$

und die entwickelten oder verschwundenen Gasmengen sind:

$$x_{O_2} = h_{O_2}k_{O_2} \tag{5}$$

$$x_{CO_2} = h_{CO_2}k_{CO_2}\,. \tag{6}$$

Die Gleichungen 4—6 genügen nicht zur Berechnung von x_{O_2} und x_{CO_2}, da sie vier Unbekannte enthalten, nämlich außer x_{O_2} und x_{CO_2} noch h_{O_2} und h_{CO_2}.

Um die notwendigen Gleichungen zu gewinnen, werden zwei Gefäße verwandt, in die bei gleichem Gesamtvolumen verschiedene Mengen Flüssigkeit und gleiche Zellmengen eingefüllt werden. Dann ist x_{O_2} und x_{CO_2} in beiden Gefäßen gleich, aber die Gefäßkonstanten und damit auch die Druckänderungen in beiden Gefäßen sind verschieden. Werden die Gefäßkonstanten und Druckänderungen für beide Gefäße durch große und kleine Buchstaben unterschieden, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x_{O_2} &= h_{O_2}k_{O_2} & \qquad x_{O_2} &= H_{O_2}K_{O_2} \\ x_{CO_2} &= h_{CO_2}k_{CO_2} & \qquad x_{CO_2} &= H_{CO_2}K_{CO_2} \\ h &= h_{O_2} + h_{CO_2} & \qquad H &= H_{O_2} + H_{CO_2}\,. \end{aligned}$$

h und H dieser Gleichungen werden durch direkte Beobachtung gewonnen, die Gefäßkonstanten nach dem Klammerausdruck der Gleichung (3) berechnet. Es bleiben noch die Unbekannten x_{O_2}, x_{CO_2}, h_{O_2}, h_{CO_2}, H_{O_2} und H_{CO_2}, also sechs Unbekannte, zu deren Berechnung sechs Gleichungen zur Verfügung stehen. Die Auflösung ergibt:

$$x_{O_2} = \frac{h\,k_{CO_2} - H\,K_{CO_2}}{\frac{k_{CO_2}}{k_{O_2}} - \frac{K_{CO_2}}{K_{O_2}}} \tag{7}$$

$$x_{CO_2} = \frac{h\,k_{O_2} - H\,K_{O_2}}{\frac{k_{O_2}}{k_{CO_2}} - \frac{K_{O_2}}{K_{CO_2}}}\,. \tag{8}$$

B. Die Gefäßkonstanten für Differentialmanometer nach WARBURG. Zwei wichtige Bedingungen müssen beachtet werden:

1. Wenn sich der Druck in dem Versuchsgefäß ändert, so ändert sich gleichzeitig das Volumen.

2. Wenn sich der Druck in dem Versuchsgefäß ändert, so ändert sich gleichzeitig der Druck in dem Kompensationsgefäß. Deshalb ist die beobachtete Niveauänderung der Manometer-

schenkel nicht gleich der Druckänderung im Versuchsgefäß, sondern es ist zu unterscheiden zwischen der beobachteten Niveauänderung h und der Druckänderung Δp.

Es sei:

P der Anfangsdruck in dem Versuchs- und Kompensationsgefäß,
P_0 der Normaldruck (der 760 mm Quecksilber äquivalent ist),
h die beobachtete Niveauänderung der Manometerschenkel,
h' die Druckzunahme im Kompensationsgefäß,
Δp die Druckzunahme im Versuchsgefäß,
A der Querschnitt der Manometercapillare,
v_G der Gasraum des Versuchsgefäßes,
v_G' der Gasraum des Kompensationsgefäßes,
v_F das Flüssigkeitsvolumen im Versuchsgefäß,
v_F' das Flüssigkeitsvolumen im Kompensationsgefäß,
T die absolute Versuchstemperatur,
α der BUNSENsche Absorptionskoeffizient des Gases, das in dem Versuchsgefäß entsteht,
α' der BUNSENsche Absorptionskoeffizient der Gase im Kompensationsgefäß.

Wie bei der Herleitung der Gefäßkonstanten für einfache Manometer wird der Fall betrachtet, daß in dem Versuchsgefäß ein Gas entsteht, wobei der Druck von P auf $P + \Delta p$ steigen soll.

Die Zunahme an Gas im Gasraum des Versuchsgefäßes ist, analog (1):

$$\frac{P+\Delta p}{P_0}\frac{273}{T}\left(v_G + A\frac{h}{2}\right) - \frac{P}{P_0}\frac{273}{T}v_G. \tag{9}$$

Ist der Querschnitt der Manometercapillare A klein, so ergibt die Subtraktion in (9):

$$\Delta p\left(\frac{v_G\dfrac{273}{T}}{P_0} + \frac{A}{2}\frac{273}{T}\frac{P}{P_0}\right). \tag{10}$$

Hier ist $\dfrac{A}{2}\dfrac{273}{T}\dfrac{P}{P_0}$ von der Größe eines Korrektionsgliedes. Bedenken wir, daß P in der Regel nahezu gleich P_0 ist, so können wir ohne merklichen Fehler den Faktor P_0, mit dem das Korrektionsglied multipliziert wird, gleich 1 setzen und erhalten dann statt (10) als Zunahme an Gas im Gasraum:

$$\Delta p\left(\frac{v_G\dfrac{273}{T}}{P_0} + \frac{A}{2}\frac{273}{T}\right). \tag{11}$$

Die Zunahme an Gas in der Flüssigkeit des Versuchsgefäßes ist, analog (2):

$$\frac{\Delta p}{P_0}v_F\alpha \tag{12}$$

und folglich die Gesamtzunahme an Gas in dem Versuchsgefäß nach (11) und (12):

$$x = \Delta p\left(\frac{v_G\dfrac{273}{T} + v_F\alpha}{P_0} + \frac{A}{2}\cdot\frac{273}{T}\right). \tag{13}$$

Es bleibt noch die Aufgabe, Δp mit Hilfe von h aus Gleichung (13) zu eliminieren. Ist die Niveauänderung h, so sind in das Kompensationsgefäß $A\dfrac{h}{2}\dfrac{P}{P_0}\dfrac{273}{T}$ mm³ Gas (0°, 760 mm) hineingedrückt worden.

Der hierbei entstehende Druck h' ist gemäß Gleichung (3):

$$A\frac{h}{2}\frac{P}{P_0}\frac{273}{T} = h'\left[\frac{\left(v_{G'} - A\dfrac{h}{2}\right)\dfrac{273}{T} + v_{F'}\alpha'}{P_0}\right]$$

$$h' = h\frac{\dfrac{A}{2}\cdot\dfrac{273}{T}\cdot\dfrac{P}{P_0}}{\dfrac{\left(v_{G'} - A\dfrac{h}{2}\right)\dfrac{273}{T} + v_{F'}\alpha'}{P_0}}. \tag{14}$$

Da h' die Bedeutung eines Korrektionsgliedes besitzt, kann in Gleichung (14) $P = P_0$ gesetzt und $A\,h$ gegenüber $v\,g'$ vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann:

$$h' + h \frac{\frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}}{\frac{v_{G'} \frac{273}{T} + v_{F'} \alpha'}{P_0}}, \tag{15}$$

und, da $\Delta p = h + h'$:

$$\Delta p = h \left(1 + \frac{\frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}}{\frac{v_{G'} \frac{273}{T} + v_{F'} \alpha'}{P_0}} \right) \tag{16}$$

schließlich aus (16) und (13):

$$x = h \left[\left(1 + \frac{\frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}}{\frac{v_{G'} \frac{273}{T} + v_{F'} \alpha'}{P_0}} \right) \left(\frac{v_G \frac{273}{T} + v_F \alpha}{P_0} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T} \right) \right]. \tag{17}$$

Der eckig geklammerte Ausdruck der Gleichung (17) ist die „Gefäßkonstante" für das Differentialmanometer, wobei darauf zu achten ist, daß α' der Absorptionskoeffizient des Gasgemisches ist, mit dem der Kompensationstrog gefüllt ist, α dagegen der Absorptionskoeffizient des Gases, das im Versuchstrog entsteht. Setzt man in Gleichung (17) für A sehr kleine Werte ein, so geht der eckig eingeklammerte Ausdruck über in:

$$\frac{v_G \frac{273}{T} + v_F \alpha}{P_0},$$

d. h. die Gefäßkonstante für Differentialmanometer wird gleich der Gefäßkonstanten für einfache Manometer. Doch ist dieser Grenzfall im allgemeinen nicht gegeben, da es aus verschiedenen Gründen unzweckmäßig ist, mit dem Querschnitt der Manometercapillare allzu weit herunterzugehen.

Zur Erläuterung der Gleichung (17) sei ein Zahlenbeispiel angeführt:

Der Querschnitt einer Manometercapillare A war 0,158 mm². Die Versuchstemperatur T war 283°, P_0 war 11160. Versuchs- und Kompensationstrog waren mit 5 % Kohlensäure in Luft gefüllt. Die Absorptionskoeffizienten waren

$$\alpha_{O_2} = 0{,}038, \qquad \alpha_{CO_2} = 1{,}182, \qquad \alpha' = 0{,}08.$$

Die Gas- und Flüssigkeitsvolumina waren (mm³):

$$v_G = 16530, \qquad v_F = 37000 \text{ (Versuchstrog)},$$
$$v_{G'} = 16530, \qquad v_{F'} = 37000 \text{ (Kompensationstrog)}.$$

Unter diesen Bedingungen wurde das Glied

$$1 + \frac{\frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}}{\frac{v_{G'} \frac{273}{T} + v_{F'} \alpha'}{P_0}}$$

der Gleichung (17) gleich 1,045, das Glied $\frac{A}{2} \frac{273}{T}$ der Gleichung (17) gleich 0,076 mm² und es ergab sich für die Gefäßkonstanten (mm²):

$$k_{O_2} = 1{,}045\ (1{,}556 + 0{,}076) = 1{,}70,$$
$$k_{CO_2} = 1{,}045\ (5{,}348 + 0{,}076) = 5{,}67.$$

Mit diesen Gefäßkonstanten kann man in derselben Weise wie mit den Gefäßkonstanten für einfache Manometer rechnen. Insbesondere sind die Gleichungen (7) und (8),

die für das einfache Manometer abgeleitet sind, direkt auf das Differentialmanometer übertragbar. Alles für das Differentialmanometer Besondere ist mit der Berechnung der Gefäßkonstanten erledigt.

Thermostate. Die Ausführung der Thermostate richtet sich nach dem Verwendungszweck. Für Versuche, bei denen *Licht* keine Rolle spielt, also beispielsweise Atmungsversuche, kommt man mit einem aus verzinktem Eisenblech gefertigten Behälter aus. Dieser wird mit einer geeigneten Rührvorrichtung und einem Thermoregulator versehen. An den beiden Längsseiten befindet sich eine Schüttelvorrichtung, mit der je 6 Manometer in dem Bade bewegt werden können. Als Antrieb dient ein Elektromotor, dessen Geschwindigkeit unverändert bleiben kann, während die Schüttelgeschwindigkeit der Manometer mit Hilfe eines Riemenvorgeleges variiert werden kann. Die Unterbrechung der Schüttelbewegung wird durch Übertragung des Treibriemens auf eine Leerlaufrolle bewerkstelligt.

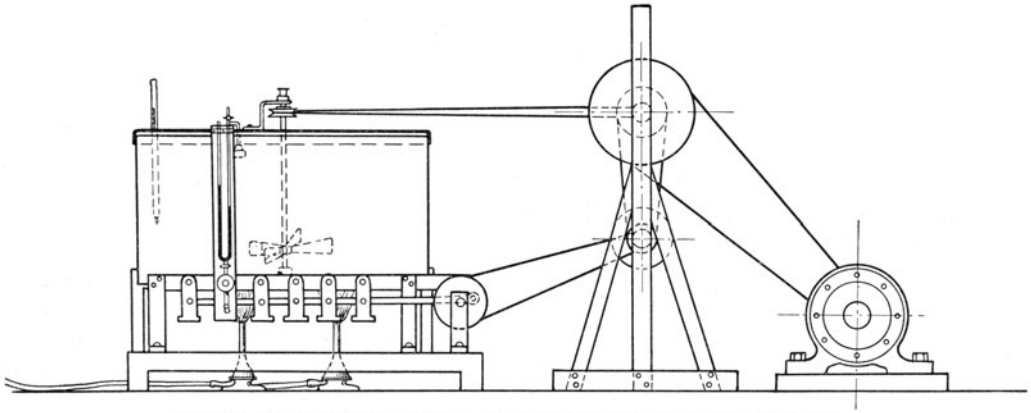


Abb. 88. Thermostat mit Schüttel- und mit Rührvorrichtung nach WARBURG.

Abb. 88 zeigt einen derartigen Thermostaten. Mit Hilfe der Riemenscheibe und eines verstellbaren Exzenters wird die Schwingungsweite reguliert.

Gasgemische. Es empfiehlt sich, wenn der Gasraum der Versuchströge nicht mit Luft, sondern mit Gasgemischen von besonderem CO_2-Gehalt gefüllt wird, sich verschiedene solcher Gasmischungen selbst herzustellen und bis zum Verbrauch, z. B. in Stahlflaschen, vorrätig zu halten. Soll z. B. eine Mischung von 5 % CO_2 mit 95 % Sauerstoff hergestellt werden, so wird in eine leere, mit Sauerstoff ausgespülte Gasbombe Kohlensäure bis zu einem Überdruck von 5 Atmosphären hineingedrückt und sodann mit Bombensauerstoff auf 100 Atmosphären aufgefüllt. Die vollständige Durchmischung der Gase infolge Diffusion ist nach 24—36 Stunden sicher vollzogen. Die genaue Zusammensetzung muß mittels Gasanalyse (z. B. nach HALDANE) nachgeprüft werden.

Eichung der Gefäße. Das Volumen v der Versuchsgefäße einschließlich der Manometercapillare bis zum Meniskus der Sperrflüssigkeit kann mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden bestimmt werden (s. Abb. 84).

Das genaueste Verfahren dürfte das Auswiegen mit Quecksilber darstellen. Wo eine Füllung der Tröge ihrer Form nach mit Quecksilber möglich ist, ist dieses Verfahren das zweckmäßigste. Der völlig blasenfreie mit reinstem Quecksilber gefüllte Trog wird mit einem Ruck auf den Manometerschliffansatz aufgesetzt, wobei sich die Capillare bis zum Punkte E mit Quecksilber füllen muß. Der übrige leere Teil der Manometerkapillare wird sodann von unten her gefüllt, indem man unter Verschluß der oberen Öffnung des linken Schenkels einen mit Quecksilber gefüllten Schlauch rasch aufsetzt. Durch den Hahn H (Abb. 84) läßt man sodann das Quecksilber bis zur gewünschten Marke ablaufen. (Gewöhnlich Marke *18*.) Das spez. Gewicht des Quecksilbers beträgt bei 18° 13,55.

Falls ein Auswiegen mit Quecksilber nicht gut möglich ist, kann die Eichung der Tröge auf manometrischem Wege ausgeführt werden.

Dazu wird der leere, innen feuchte Trog mit dem zugehörigen Manometer verbunden, dasselbe in den auf Zimmertemperatur eingestellten Thermostaten eingesetzt und die Sperrflüssigkeit bei offenstehendem Hahn H um die Höhe Δh unter die Nullmarke gesenkt. Sodann wird der Hahn H geschlossen und die Sperrflüssigkeit mit Hilfe der Schraube S in die Höhe gedrückt, bis der rechte Schenkel wieder über der Nullmarke steht. Gleichzeitig steigt der linke Sperrflüssigkeitsschenkel um die Höhe h_1 über die Nullmarke. Jetzt werden in den Trog a cm³ Wasser gefüllt und die gleiche Operation wiederholt. Nun wird der linke Mano-

meterschenkel höher als zuvor steigen, weil die gleiche Gasmasse (x) in einen kleineren Raum hineingedrückt wird. Seine Steighöhe betrage dieses Mal h_2. Nach BOYLES Gesetz ist dann

$$P\,(v + x) = (P + h_1)\,v \tag{1}$$

und

$$P\,(v - a + x) = (P + h_2)\,(v - a), \tag{2}$$

wo P der Druck der äußeren Atmosphäre ist. Aus den Gleichungen (1) und (2) erhält man das Volumen v (Trog + Capillare bis zur Nullmarke):

$$v = a\,\frac{h_2}{h_2 - h_1}.$$

Wird das eingedrückte Gasvolumen derart bemessen, daß die verfügbare Manometerhöhe voll ausgenutzt wird, und a so, daß es etwa gleich $v/2$ ist, so wird das gesuchte Volumen mit hinreichender Genauigkeit erhalten. Die Messung von h_1 und h_2 muß unter praktisch gleichen äußeren Temperatur- und Druckverhältnissen vorgenommen werden. Die Differenzen bei Vornahme der beiden Messungen soll nicht mehr als 0,5° und 5 mm Hg betragen.

Bei Gefäßen, die mit einem Anhang versehen sind, kann ein drittes Eichungsverfahren angewendet werden. Hat man es beispielsweise mit der in Abb. 87 gezeigten Gefäßform[1] zu tun, so wird zunächst das Gefäß mit seinem Manometer verbunden, der Hauptraum mit einem bestimmten Volumen einer Natriumcarbonatlösung von gegebener Konzentration und der Anhang je nach seinem Fassungsvermögen mit 0,2—0,5 cm³ einer n/5-Schwefelsäure gefüllt. Im Gasraume befindet sich Stickstoff oder Sauerstoff. Als Thermobarometer wird ein mit der gleichen Flüssigkeitsmenge beschicktes Gefäß verwendet. Es wird nun so lange im Thermostaten bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis sich Temperatur- und Gasgleichgewicht eingestellt hat, also der Manometerstand konstant geworden ist. Nunmehr wird die im Anhang befindliche Schwefelsäure in den Hauptraum eingekippt, nochmals bis zur Konstanz des Manometerstandes geschüttelt und der entstandene positive Druck abgelesen.

Ist h der abgelesene Druck, so erhält man das Volumen v (Volumen des Gefäßes + Volumen der Manometercapillare bis zum Meniskus der Sperrflüssigkeit) aus der auf S. 195 abgeleiteten Formel (3). Wird diese Gleichung nach v aufgelöst, so ergibt sich:

$$v = \left(\frac{P_0\,x_{CO_2}}{h} - v_F\,\alpha\right)\frac{T}{273} + v_F,$$

wo x_{CO_2} die eingefüllte Carbonatmenge (in Kubikmillimeter Kohlensäure) und h der nach dem Einkippen der Säure abgelesene Druck (in Millimeter BRODIEscher Flüssigkeit) ist. Für v_F, α, T und P_0 gelten die auf S. 196 angegebenen Bezeichnungen.

Um bei der Druckmessung die ganze Manometerskala ausnutzen zu können, wird vor dem Einkippen der Schwefelsäure der Meniskus der Sperrflüssigkeit im linken Manometerschenkel in der beschriebenen Weise möglichst tief eingestellt.

Der Bestimmungsfehler für v bei Vornahme der Eichung nach diesem Verfahren beträgt — falls die eingefüllte Carbonatmenge (x_{CO_2}) nicht zu klein gewählt wurde — ca. 1 % .

Auf ein viertes Eichungsverfahren, das auf dem gleichen Grundprinzip wie das dritte beruht, sei hier nur kurz hingewiesen. Es findet sich ausführlich beschrieben in MICHAELIS und RONA: Praktikum der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 241, 96. Übung. Berlin 1930.

Als gaserzeugende Reaktion wird hierbei die Oxydation von *Hydrazin* durch *Kaliumferricyanid* benutzt, die quantitativ nach der Gleichung verläuft:

$$4\,Fe^{III}CN_6''' + NH_2 - NH_2 \rightarrow 4\,Fe^{II}(CN_6'''' + 4\,H^+ + N_2.$$

3. Allgemeine Arbeitsvorschriften.

Untersuchungsobjekte. Die Anwendung der manometrischen Untersuchungstechnik in der Pflanzenphysiologie beschränkt sich meistens auf die Untersuchung des Gaswechsels vonniedrigstehenden Einzelorganismen, wie Algen, Hefen und Bakterien. Während nämlich tierische Gewebsschnitte in geeigneten Nährlösungen den gleichen Gaswechsel wie die Ursprungsgewebe zeigen, ist der Gaswechsel pflanzlicher Gewebeschnitte infolge des stimulierend wirkenden Wundreizes ein abnormer. Von den isolierten Zellen sind wiederum die Hefen und Algen besser geeignet als Bakterien, da der unbeeinflußte Bakterienstoffwechsel in vielen Fällen für die manometrische Messung zu kompliziert ist. Es laufen häufig mehrere energieliefernde Prozesse nebeneinander her, außer Kohlen-

[1] Mittleres und rechtes Gefäß.

säure entstehen oft noch Wasserstoff und Stickstoff. Am besten eignen sich noch frische (10—20stündige) Kolonien von Staphylococcus aureus und Bacillus typhi abdominalis. Übersichtlicher gestaltet sich die Untersuchung „ruhender" Bakterien, d. h. von Bakterien im Zustande der Nichtfortpflanzung, nach QUASTEL (66a).

Als Suspensionsflüssigkeit für Hefe wird meist eine 1/20 m primäre Kaliumphosphatlösung (KH_2PO_4) mit Zusatz von 1% Glukose verwendet. Lösungen, die sekundäres Phosphat enthalten, komplizieren die manometrische Messung, da nach der Gleichung

$$Na_2HPO_4 + H_2CO_3 = NaHCO_3 + NaH_2PO_4$$

Kohlensäure vom sekundären Phophat chemisch gebunden wird. Diese Retention der Kohlensäure kann bestimmt werden (s. KREBS: S. 649ff.).

Die Zellmenge wird derart bemessen, daß der zur Beobachtung gelangende Manometerausschlag etwa 100 mm je Stunde beträgt.

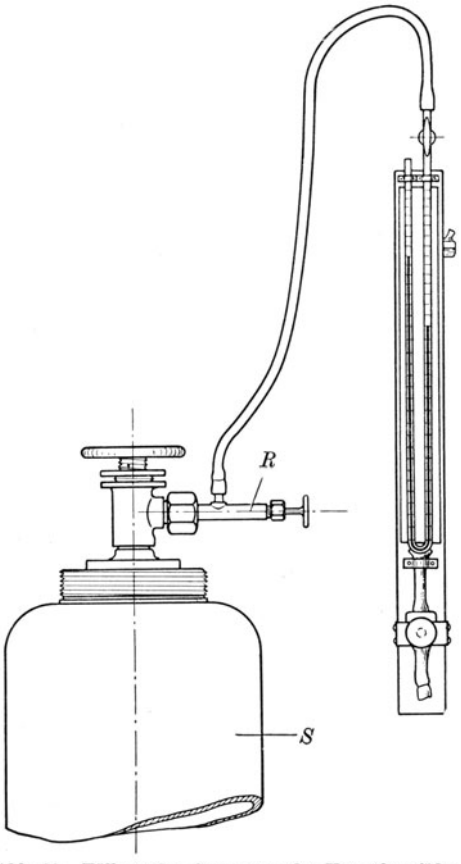


Abb. 89. Füllung des Gasraumes des Versuchsgefäßes mit Hilfe eines Rossignolventils.

Vorbereitung der Gefäße und Manometer. Alle angewandten Gefäße müssen vorher durch konzentrierte Schwefelsäure mit Chromatzusatz ausgespült und sorgfältig mit destilliertem Wasser nachgespült werden. Die Schliffe werden mit einem hochschmelzenden säurefreien Hahnfett gefettet und die Tröge nach festem Aufsetzen auf den Manometerschliff durch zwei Schraubenzugfedern oder ein Gummiband an diesem festgehalten.

Die Füllung des Gasraumes mit dem Gasgemisch wird mit Hilfe eines sog. „Rossignol"-Ventils vorgenommen. Die Anordnung zeigt die Abb. 89. Das Ventil *R* ist mit Hilfe des Gummischlauches bei offenstehendem Hahn mit dem Gasraum verbunden. Der Glasstopfen für den Tubus des Gefäßes wird gefettet und ohne Andrücken leicht aufgesetzt, so daß der eintretende Gasstrom zwischen den Schliffflächen entweichen kann. War die Versuchslösung bereits mit dem Gasgemisch gesättigt, so reicht ein Gasstrom von etwa 15 Sekunden zur Vertreibung der Luft aus. Im anderen Falle läßt man einige Minuten durchströmen und schüttelt währenddessen stark. Zur Unterbrechung des Gasstromes wird zuerst das Rossignolventil geschlossen, sodann wird der Stopfen *S* fest in den Tubus eingepreßt und der Hahn geschlossen.

Bei der Vornahme eines Versuches wird ein gleichartig gefüllter Trog ohne lebendes Material mitbeobachtet. Die in diesem Gefäß (Thermobarometer) gemessene Druckänderung, die durch die Schwankungen des äußeren Atmosphärendruckes und der Thermostatentemperatur bedingt ist, wird von den in den Versuchsgefäßen beobachteten Druckänderungen abgezogen, um die allein durch den Stoffwechsel der Versuchsobjekte bedingten Druckänderungen zu erhalten.

Ablesetechnik und Schüttelgeschwindigkeit. Falls der Thermostat auf eine höhere als die Zimmertemperatur eingestellt ist, entsteht beim Einsetzen der Manometer in den

Gefäßen ein starker positiver Druck. Um eine Verdrängung der Sperrflüssigkeit aus dem rechten Manometerschenkel zu verhüten, wird der Hahn H schnell um 180° gedreht, wodurch ein Druckausgleich bewirkt wird (s. Abb. 84).

In der Regel wird 15 Minuten lang bei einer Schüttelgeschwindigkeit von 80—100 Schwingungen je Minute und einer Exkursion der Gefäße von etwa 5 cm bis zum Temperaturausgleich geschüttelt. Es ist darauf zu achten, daß die Schüttelgeschwindigkeit mindestens so groß ist, daß jederzeit Absorptionsgleichgewicht zwischen der Gasphase und der Flüssigkeitsphase besteht, da nur unter dieser Voraussetzung der Gaswechsel überhaupt berechnet werden kann. Bei Gefäßen mit Kalilaugeeinsätzen muß auf genügende Größe derselben geachtet werden, da sonst die CO_2-Absorption ungenügend bleiben kann.

Vor der Ablesung verschiebt man zweckmäßig die Sperrflüssigkeit einige Millimeter über die Nullmarke hinaus, damit die Manometercapillaren benetzt sind. Dann unterbricht man das Schütteln, indem man den Treibriemen auf die Leerlaufrolle hinüberlegt, stellt den Meniskus im rechten Manometerschenkel auf die Nullmarke ein und liest den Stand links ab. Die Ablesung sämtlicher Manometer muß so rasch wie möglich hintereinander erfolgen. Man bedient sich dazu zweckmäßig einer Lupe.

Die Genauigkeit der Ablesung beträgt etwa 0,5 mm.

Sogleich nach Beendigung des Ablesens wird das Schütteln fortgesetzt. Die weiteren Ablesungen folgen, je nach der Größe des Ausschlages, gewöhnlich in Abständen von 10—20 Minuten.

4. Beispiele für Anwendungen der manometrischen Methodik.

Messung der Atmung von Hefezellen. Für die Bestimmung der Hefeatmung werden Tröge von der in Abb. 87 mitte gezeichneten Form verwendet. Ihr Fassungsvermögen beträgt etwa 15 cm³. Der Hauptraum H wird mit 2 cm³ der Hefesuspension, der Einsatz E und die Birne B zur Absorption der Atmungs- und Gärungskohlensäure mit je 0,2 cm³ 5proz. Kalilauge beschickt. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$x_{O_2} = h_{O_2} \cdot K_{O_2},$$

wo x die insgesamt entstandene Gasmenge, K_{O_2} die Gefäßkonstante für Sauerstoff und h_{O_2} die Partialdruckänderung für Sauerstoff bedeutet.

Messung der Gärung von Hefe unter anaeroben Bedingungen. Es werden Gefäße von der gleichen Form wie im vorangehenden Beispiel verwendet. In den Hauptraum H werden 2 cm³ der Hefeaufschwemmung gefüllt und der Gasraum mit Stickstoff angefüllt, der zur vollständigen Befreiung von Sauerstoff über glühendes Kupfer geleitet wurde (s. S. 176). Sodann wird Phosphor frisch geschmolzen und daraus kleine Stäbchen von 2—3 mm Durchmesser gegossen. In den Einsatz E wird ein wenig Wasser gegeben und ein Phosphorstäbchen hineingegeben, das etwa bis zur Hälfte eintauchen soll. Dadurch läßt sich der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs unter 1/100000 Volumprozent bringen. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$x_G = h \cdot k_{CO_2}.$$

Über die *Messung der alkoholischen Gärung unter aeroben Bedingungen* siehe bei Krebs (40).

Die Untersuchung der *Kohlensäureassimilation der Grünalge Chlorella* findet sich bei Gaffron (19) ausführlich mit genauer Versuchsanordnung beschrieben.

Eine Methode zur Bestimmung der *Atmung von Bacterium coli* haben Rona und Nicolai (70) ausgearbeitet.

Messung des Einflusses eines Hilfsfermentes auf Bakterienatmung. Von Friedheim (18a) wurde der Einfluß eines Hilfsfermentes der Atmung, *Pyocyanin*, auf die Bakterienatmung untersucht. Pyocyanin ist der in krystallisierter Form erhältliche Farbstoff, der vom *B. pyocyaneus* auf bestimmten Nährböden gebildet wird. Die als Versuchsobjekt dienenden Bakterien der gleichen Spezies werden auf anderen festen Nährböden gezüchtet, auf denen die Farbstoffbildung unterbleibt. Von den 24stündigen Kulturen werden die Bakterien

abgeschwemmt und durch mehrfaches Waschen auf der Zentrifuge von allen Bestandteilen des Mediums befreit. Die gewaschenen Bakterien werden in Phosphatpuffer von p_H 7,0 durch längeres Schütteln gleichmäßig suspendiert und von dieser Suspension 1—2 cm³ in den Hauptraum von Warburggefäßen (Form ähnlich wie Abb. 87 mitte) eingefüllt. In den Einsatz kommt 0,1—0,2 cm³ 6proz. Natronlauge zur CO_2-Absorption und in den Anhang 0,1—0,2 cm³ einer ca. 1/500 m-Lösung von Pyocyanin im gleichen Phosphatpuffer. Im Gasraum befindet sich Luft. Temperatur des Thermostaten 24° C. Nachdem eine gewisse Zeit hindurch ($^1/_2$—1 Stunde) die Druckabnahme (Sauerstoffverbrauch) durch die Atmung der unbeeinflußten Bakterien verfolgt worden ist, wird durch Kippen des Gefäßes die Bakteriensuspension mit dem im Anhang befindlichen Pyocyanin vermischt.

Literatur.

(*1*) ANTHONY: Ztschr. f. Biologie **90**, 633 (1930). — (*1a*) ARNY u. RING: Journ. Franklin Inst. **180**, 199 (1915).

(*1b*) BLACKMAN u. SMITH: Proc. Royal Soc. London B **83**, 374 (1911). — (*2*) BOLAS: New Phytologist **25**, 127 (1926). — (*3*) BOYSEN JENSEN: Planta **6**, 456 (1928); Jahrb. Bot. **70**, 493 (1929). — (*3a*) Bot. Tidskr. Kopenhagen **36**, 234 (1918). — (*4*) In OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 672. 1929. — (*5*) In OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 677. 1929. — (*6*) BRAMIGK: Biochem. Ztschr. **137**, 53 (1923). — (*7*) BROWN: Journ. of exper. Med. **35**, 667 (1922). — (*8*) BROWN u. ESCOMBE: Proc. Royal Soc. London B **76**, 29 (1905).

(*9*) CARPENTER: Journ. metabol. Research **4**, 1 (1923). — (*9a*) Lee und Finnerty, Wiss. Arch. f. Ldwtsch. **4**, 1 (1930). — (*10*) CHRISTIANSEN: Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 109 (1925). — (*10a*) CHRISTIANSEN u. HUFFMAN: Ztschr. f. anal. Ch. **80**, 435 (1930). — (*11*) COSTANTINO: Arch. ital. Biol. **72**, 58 (1923).

(*11a*) DAYNES: Proc. Royal Soc. A **97**, 273 (1920). — (*12*) DIVERS: Journ. Coll. Science Imp. Univ. Tokyo **11**, Pt. I, 11. — (*12a*) DOUGLAS u. PRIESTLEY: Human Physiology. Oxford 1924.

(*13*) FENN: Amer. Journ. Physiol. **84**, 110 (1928). — (*14*) FERNANDES: Versl. kgl. Akad. Wiss. Amsterdam, Afd. Natuurkde **32**, 542 (1923). — (*15*) FISCHLI: Dissert., Zürich 1915. — FISCHLI u. BOSSARD: Ztschr. f. angew. Ch. **1**, 365 (1915). — (*16*) FLEISSNER: Chem.-Ztg **1908**, 770. — (*17*) FLORENTIN u. VANDENBERGHE: C. r. d. l'Acad. des sciences **172**, 391 (1921). — (*18*) FRANKLAND u. ARMSTRONG: Journ. Chem. Soc. **91**, 103 (1868). — (*18a*) FRIEDHEIM: Journ. exper. Med. **54**, 207 (1931).

(*19*) GAFFRON in ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 4, 101ff. — (*20*) GEPPERT: Die Gasanalyse und ihre physiologische Anwendung. Berlin 1885. — (*21*) GESELL u. MCGINTY: Amer. Journ. Physiol. **79**, 72 (1926). — (*22*) GMEINER: Biochem. Ztschr. **188**, 285 (1927). — (*23*) GRAFE: Ztschr. f. ges. exper. Med. **54**, 613 (1927).

(*23a*) HABER: Habil.-Schr., München 1896. — (*23b*) HALL: Journ. Biol. Chem. **55**, 751 (1923). — (*24*) HARDER: Jahrb. wiss. Bot. **56**, 254 (1915). — (*25*) HARRIS: Journ. of Physiol. **56**, XXI (1922). — (*26*) HEMPEL: Gasanalytische Methoden. — (*27*) HENRICH: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 2006 (1915). — (*28*) HENZE in ABDERHALDEN: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **3**, 1084. 1910. — (*29*) HILL: Journ. of Physiol. **56**, XX (1922). — (*30*) HOFMANN, B.: B. **49**, 1650 (1916). — (*31*) HOWLAND u. BERNSTEIN: Journ. gen. Physiol. **14**, 339 (1931).

(*32*) KENDALL: Science **73**, 394 (1931). — (*33*) KLEIBER u. WIRTH: Biochem. Ztschr. **192**, 241 (1928). — (*33a*) KLEINMANN: Biochem. Ztschr. **179**, 287, 1926. — (*34*) KNIEP nach SCHROEDER in ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 3, 695; Internat. Rev. f. Hydrobiol. **1**, 38 (1914). — (*35*) KNIPPING u. RONA: Stoffwechsel. RONA, P.: Praktikum der physiologischen Chemie **3**. 1928. — (*36*) KNOP: Chem. Zentralbl. **1860**, 243. — (*37*) KOHN-ABREST: C. r. d. l'Acad. des sciences **184**, 482 (1927). — (*38*) KOSTYTSCHEW: Die Pflanzenatmung. Berlin 1924. Monographien Physiol. **8**. — (*39*) Pflanzenphysiologie **1**, 465. — (*40*) KREBS in OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 635ff. 1929. — (*41*) KROGH in ABDERHALDEN: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **8**, 529. 1915. — (*42*) Biochem. Journ. **14**, 276 (1920). — (*42a*) Biochem. Ztschr. **199**, 21 (1928). — (*43*) Die Mikrogasanalyse. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1, 179. 1920. — (*44*) In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV,

T. 10, H. 1, 195, 196. — (*45*) Skand. Arch. f. Physiol. **25**, 188 (1911); **29**, 29 (1913); ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, 192. 1928. — (*46*) Skand. Arch. f. Physiol. **29** (1913). — (*47*) KROGH u. REHBERG: Biochem. Ztschr. **205**, 265 (1929). — (*47a*) KROGH u. REHBERG: Ebenda **225**, 177 (1930).

(*47b*) LANGE u. WARD: Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1000 (1925). — (*48*) LANGMUIR: Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1378 (1918); Ind. and Engin. Chem. **20**, 333 (1928). — (*48a*) LEDIG u. LYMAN: Journ. clin. Invest. **4**, 495 (1927). — (*49*) LESCOEUR: Journ. Pharm. et Chim. **8**, 11 (1928). — (*49a*) LEUSDEN: Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **109**, 213 (1928). — (*50*) LOEWY: Arch. f. Anat. u. Physiol. **1898**, 484. — (*51*) LUNDEGÅRDH: Biochem. Ztschr. **131**, 109 (1922). — (*52*) Ebenda **154**, 195, u. zw. S. 203 (1924). — (*52a*) Nach SCHROEDER in ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 3, 681.

(*53*) MANEY, HARDING u. PLAGGE: Science **2**, 44 (1929). — (*53a*) MARSCHAK: Journ. of Physiol. **68**, XIV (1930). — (*54*) MARTINI u. PIERACH: Arch. f. exp. Pathologie u. Pharmak. **120**, 341 (1927). — (*55*) McLEAN: Ann. of Bot. **34**, 367 (1920). — (*55a*) MISLOWITZER: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen in Flüssigkeiten, S. 229ff. Berlin 1928. — (*56*) McKINLEY u. COULTER: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **24** (1927). — (*56a*) MÜLLER, FRANZ: Gasanalyse, S. 21, Abb. 21. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1. 1920. — (*56b*) ebenda, S. 24, Abb. 26. — (*56c*) ebenda, S. 38. — (*56d*) Quantitative Bestimmung des Gasstoffwechsels mittels des ZUNTZ-GEPPERTschen Apparates. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, H. 1, 240. — (*57*) MYRBÄCK u. EULER: In OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 1297. 1929. — (*57a*) MICHAELIS u. RONA: Praktikum der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 209. 1930.

(*58*) NEGELEIN: Biochem. Ztschr. **158**, 121 (1925). — (*59*) NICLOUX: Comptes rendus de la Soc. de biol. **97**, 811; **101**, 182, 186 (1929). — (*60*) Ebenda **85**, 118 (1921). — (*61*) Skand. Arch. f. Physiol. **49**, 190 (1926). — (*62*) NOYONS: Arch. néerl. Physiol. **7**, 488 (1922).

(*63*) PAAL u. HARTMANN: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 243 (1910). — (*64*) PETTERSSON: Ztschr. f. anal. Ch. **25**, 467 (1886). — (*65*) PFORDTEN: Ann. der Chem. **228**, 112 (1885). — (*66*) PRESCOTT: Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 3237 (1928).

(*66a*) QUASTEL: Ruhende Bakterien. OPPENHEIMER u. PINCUSSEN: Methodik der Fermente, S. 1155. 1929.

(*67*) RAYMOND u. WYNEGARDEN: Journ. Biol. Chem. **74**, 189 (1927). — (*68*) REEVE: Journ. Chem. Soc. London **125**, 1946 (1924). — (*69*) RONA u. KNIPPING: Stoffwechsel. RONA, P.: Praktikum der physiologischen Chemie **3**. 1928. — (*70*) RONA u. NICOLAI: Biochem. Ztschr. **172**, 82 (1926). — (*71*) ROTHEN u. BOISSONNAS: C. r. Soc. physique et d'hist. nat. de Genève **42**, 98 (1925).

(*72*) SAMOJLOFF: Arch. f. Anat. u. Physiol. **1901**, 338. — (*73*) SCHLOESING u. LAURENT: Ann. Inst. Pasteur **6**, 65 (1892). — (*74*) SCHMIT-JENSEN: Biochem. Journ. **14**, 4 (1920). — (*75*) SCHROEDER: Bestimmung der Assimilation der Kohlensäure. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 3, 698. — (*76*) SCHWENTKER: Journ. Labor. a. clin. Med. **12**, 287 (1926/27). — (*77*) SHEAFF: Journ. Biol. Chem. **52**, 35 (1922). — (*77a*) SHEPHERD: Bureau of Standards, Journ. of Research **6**, 121 (1931). — (*77b*) SHEPHERD u. LEDIG: Journ. Ind. and Engin. Chem. **9**, 1059 (1927). — (*78*) SIEBECK in ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV. T. 10, 251ff. — (*79*) In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 10, 283. — (*80*) SIMONSOHN: Arbeitsphysiol. **1**, 224 (1929). — (*81*) SLYKE, VAN: Journ. Biol. Chem. **73**, 124 (1927). — (*82*) Hospital Rockefeller Inst. Res. **377** (1916). Zit. n. MÜLLER, Biol. Gasanalyse. — (*83*) SNOKE: Ecology **10**, 163 (1929). — (*84*) SONDÉN u. TIGERSTEDT: Skand. Arch. f. Physiol. **6**, 16 (1895). — (*85*) SÖHNGEN: Zentralbl. f. Bakter. II **15**, 513 (1906). — (*85a*) SÖRENSEN u. ANDERSEN: Ztschr. f. anal. Ch. **47**, 279 (1908). — (*86*) SPOEHR u. McGEE: Carnegie Inst. Publications **325**, 22, 28, 89 (1923); Ind. and Engin. Chem. **16**, 128 (1924). — (*87*) STOKLASA in ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 3, 1 (1928), u. zw. S. 36. — (*87a*) l. c. 87, S. 38. — (*88*) SUBRA-MAHNYAN: Journ. Agricult. Sci. **17**, 468 (1927).

(*89*) TASHIRO: Amer. Journ. Physiol. **60**, 519 (1922). — (*90*) THOMPSON u. MILLER: Ind. and Engin. Chem. **20**, 774 (1928). — (*91*) THRESH: Journ. Chem. Soc. **57**, 185 (1890). — (*92*) TREADWELL: Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 11. Aufl., 724. — (*93*) Lehrbuch der analytischen Chemie **2**, 51. — (*94*) TRAVERS: Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig 1905.

(*95*) DU VIGNEAUD: Journ. Labor. a. clin. Med. **13**, 175 (1927).

(*96*) WAGNER: Ztschr. f. anal. Ch. **13**, 383 (1874); **15**, 250 (1876). — (*97*) WALLER: New Phytologist **25**, 109 (1926). — (*98*) WARBURG: Über den Stoffwechsel der Tumoren. Berlin 1926; Über die katalytischen Wirkungen der lebenden Substanz. Berlin 1928; ferner: Biochem. Ztschr. **100**, 230 (1919); **110**, 66 (1920); **142**, 317 (1923); **146**, 380 (1924); **152**, 51 (1924); **164**, 481 (1925); **172**, 432 (1926); **177**, 471 (1926). — (*98a*) WILLARD u. SMITH:

Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2255 (1922); Ind. and Engin. Chem. **16**, 20 (1924). — (*98 b*) WEAVER u. SHEPHERD: Bureau of Standards, Sci. Paper. Nr. 559. — (*98 c*) WEAVER u. LEDIG: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1177 (1920). — (*98 d*) Journ. Ind and Engin. Chem. **12**, 368 (1920). — (*99*) WIND: Biochem. Ztschr. **179**, 384 (1926). — (*100*) WINKLER: B. B. **21**, 2843 (1888). — (*101*) B. B. **24**, 3606 (1891). — (*102*) B. B. **24**, 99 (1891). — (*103*) B. B. **24**, 3609 (1891). — (*104*) B. B. **34**, 1410 (1901). — (*105*) B. B. **34**, 1414 (1901). — (*106*) B. B. **34**, 1419 (1901). — (*107*) WINKLER u. BRUNCK: Technische Gasanalyse. 5. Aufl. 1927. — (*107 a*) WOODMAN u. NORTON: Air, water and food from a sanitary standpoint, 4. Ausg., S. 81. New York 1914.

(*108*) YOE: Photometrical chem. Analysis I. Colorimetry, S. 502. New York 1928. — (*108 a*) Photometric chem. Analysis II. Nephelometry, S. 97—106, New York 1929. — (*108 b*) Colorimetry, S. 308. New York: John Wiley & Sons 1928.

(*109*) ZUNTZ, LEHMANN u. HAGEMANN: Landw. Jahrb. **18**, 30 (1889).

II. Organische Stoffe.

1. Alkohole.

Von **Friedrich Frhr. von Falkenhausen**, Zürich und **Carl Neuberg**, Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen.

Zusammenfassende Darstellungen.

Abderhalden, E.: Biochemisches Handlexikon **1**. Berlin: Julius Springer 1911.

Beilstein, Prager, Jacobson: Handbuch der organischen Chemie, **1** u. **6**. Berlin: Julius Springer 1918 u. 1923.

Houben, J.: Die Methoden der organischen Chemie, **3**, 3. Aufl. Leipzig: G. Thieme 1930.

Meyer, H.: Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verb., 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1916. — Meyer, V., u. P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, **1** u. **2**, 2. Aufl. Leipzig: Veit & Co. 1907.

Oppenheimer-Pincussen: Die Fermente und ihre Wirkungen, **3**. Leipzig: G. Thieme 1928.

Rosenthaler, L.: Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1923.

A. Einteilung und Vorkommen.

Die Alkohole leiten sich formal von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ab. Nach der Anzahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man ein- und mehrwertige Alkohole. Entsprechend der Struktur der Stammkohlenwasserstoffe kann man die Alkohole in aliphatische, hydroaromatische und aromatische einteilen.

a) Aliphatische Alkohole.

Alkohole aus allen diesen Gruppen kommen in der Natur teils frei vor, teils gebunden an organische Säuren als Ester oder an Zucker als Glykoside. In freiem Zustande wurden die niedrigsten Glieder der Reihe — Methyl- und Äthylalkohol — zuerst in den Früchten von Heracleum nachgewiesen, ferner wurden sie isoliert aus Pflanzenblättern und Äthylalkohol auch aus Holz, wo er in den tieferen Schichten vorkommt[1]. Als Ester sind die aliphatischen Alkohole ein Bestandteil der aus Pflanzenteilen gewonnenen ätherischen Öle und können daraus durch Verseifung erhalten werden; Methylalkohol kommt auch frei, z. B. im Kümmelöl vor. Die höheren Glieder der Reihe bilden als Ester der kohlenstoffreichen Fettsäuren die Wachse. Auch Alkohole mit doppelten Bindungen kommen in Pflanzen vor. So konnten T. Curtius und H. Franzen aus Hainbuchenblättern ungesättigte Alkohole mit 4, 5, 6 und 8 Kohlenstoffatomen isolieren, ferner gehören hierher die Terpenalkohole, wie das Geraniol, das frei und verestert in vielen ätherischen Ölen vorkommt, weiter das Phytol, das einen Hauptbestandteil des Chlorophylls bildet; beide werden in anderem Zusammenhange ausführlicher abgehandelt.

[1] Den älteren Angaben über das Auftreten von Alkoholen in freiem Zustand in Pflanzen gegenüber ist Vorsicht am Platze, da bei den angewandten Methoden eine Verseifung von primär vorhandenen Estern oft nicht ausgeschlossen ist.

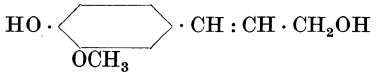
R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

b) Hydroaromatische Alkohole.

Von den *hydroaromatischen Alkoholen*, soweit sie im Pflanzenreich vorkommen, sind besonders Menthol und Borneol erwähnenswert, die wie viele chemisch mit ihnen nahe verwandte Vertreter der Gruppe aus zahlreichen ätherischen Ölen isoliert wurden und auf die im Kapitel „Ätherische Öle" näher eingegangen wird. Ferner gehören zu dieser Gruppe die sämtlichen Sterine, die aber wegen ihrer besonderen Bedeutung und charakteristischen Eigenschaften für sich bearbeitet werden.

c) Aromatische Alkohole.

Unter *aromatischen Alkoholen* versteht man Substanzen, die in einer Seitenkette an einem Benzolkern eine Hydroxylgruppe tragen, im Gegensatz zu den *Phenolen*, bei denen die Hydroxylgruppe am Benzolkern selbst haftet und denen ein besonderes Kapitel gewidmet ist. Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist der Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, der frei und an Essig-, Benzoe- und Zimtsäure gebunden in verschiedenen ätherischen Ölen, z. B. im Jasmin- und Tuberosenöl, und in Harzen und Balsamen vorkommt. Ein ähnliches Vorkommen zeigen der β-Phenyläthylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und der ungesättigte Zimtalkohol $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$. Einige Phenolalkohole finden sich als Glykoside im Pflanzenreich, so der Salicylalkohol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$, im Salicin der Weidenrinde, und der Coniferylalkohol



im Coniferin.

d) Mehrwertige Alkohole.

Von den *mehrwertigen Alkoholen* ist das Glycerin der wichtigste Vertreter. Es bildet als Ester, an 3 Moleküle Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure gebunden, die Fette und fetten Öle. Die homologen Verbindungen dieser Gruppe, z. B. Sorbit $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, der in Vogelbeeren und vielen anderen Früchten vorkommt, und der isomere, im Pflanzenreich vielfach angetroffene Mannit, ferner der Erythrit und Adonit werden wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit den Zuckern bei diesen beschrieben.

B. Biochemische Bildung der Alkohole.

Weit wichtiger als das Vorkommen der einfachen aliphatischen Alkohole in den höheren Pflanzen ist ihre Bildung als Endprodukt der Stoffwechselvorgänge der Mikroorganismen. Der bekannteste dieser Prozesse ist der der alkoholischen Gärung, zu der außer Hefe auch Essigbakterien (unter Sauerstoffausschluß), ferner Aspergillaceen, Mukorarten, Torulaceen usw. befähigt sind. Neben anderen Produkten bilden manche Bakterien Alkohol, z. B. Coli-, Lactis aerogenes- und einige Buttersäurebakterien. Die alkoholische Gärung ist nicht an die lebende Zelle gebunden, sondern wird auch von Preßsäften und Trockenpräparaten geleistet (Buchner). Der Gesamtprozeß, bei dem aus Zucker Kohlensäure und Alkohol gebildet wird, läßt sich in folgende Formel zusammenfassen (Gay-Lussac):

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH\,.$$

Über die Folge der intermediären Reaktionen, die in diese Bruttoformel eingehen, ist man durch die Arbeiten Neubergs orientiert. Die erste Stufe ist wohl in einer Veresterung des Zuckers mit Phosphorsäure zu suchen; dabei dürfte

eine Umlagerung eintreten. Sodann erfolgt Aufspaltung der 6-Kohlenstoffkette des Zuckers in der Mitte unter Bildung von 2 Molekülen Methylglyoxal:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CHO + 2\,H_2O\,.$$

Durch Maßnahmen, die eine Weiterverarbeitung dieses α-Ketonaldehyds ausschließen, ließ sich dieses aus der Gärflüssigkeit isolieren (NEUBERG und KOBEL [47, 49]). Mit 2 Molekülen Methylglyoxal geht dann unter Mitwirkung von Wasser ein Oxydoreduktionsprozeß vor sich, der zu Glycerin und Brenztraubensäure führt:

$$\begin{array}{lll} CH_3 \cdot CO \cdot COH & O & CH_3 \cdot CO \cdot COOH \quad \text{Brenztraubensäure} \\ & + \parallel = & \\ CH_2 = COH \cdot CHO + H_2O & H_2 & CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \quad \text{Glycerin} \end{array}$$

Brenztraubensäure läßt sich unter geeigneten Bedingungen als Hauptprodukt der Gärung gewinnen (NEUBERG und KOBEL [50]). Normalerweise wird sie unter dem Einfluß des Ferments Carboxylase in Acetaldehyd und Kohlendioxyd gespalten:

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH = CH_3 \cdot COH + CO_2$$

Der Acetaldehyd tritt jetzt an Stelle eines Moleküls Methylglyoxal in den oben erwähnten Oxydoreduktionsprozeß ein, so daß neben Brenztraubensäure nunmehr Äthylalkohol entsteht und eine weitere Glycerinbildung unterbleibt; infolgedessen spielt das Glycerin in der normalen alkoholischen Gärung nur die Rolle eines verhältnismäßig unwichtigen Nebenproduktes:

$$\begin{array}{lll} CH_3 \cdot CO \cdot COH & O & CH_3 \cdot CO \cdot COOH + \\ & + \parallel = & \\ CH_3 \cdot CHO & H_2 & CH_3 \cdot CH_2OH\,. \end{array}$$

Die so erzeugte Brenztraubensäure wird wieder zu Acetaldehyd decarboxyliert, der wieder mit neugebildetem Methylglyoxal in Reaktion tritt usw., so daß schließlich recht genau die Mengenverhältnisse der obigen Bruttogleichung erreicht werden.

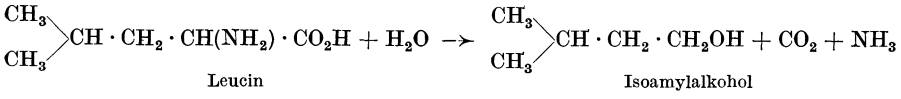
Verhindert man das Eingreifen des Acetaldehyds in den Oxydoreduktionsprozeß durch Zusatz geeigneter Acetaldehyd bindender Stoffe, wie z. B. Sulfit oder Dimedon oder Semicarbazid (*Abfangverfahren* von NEUBERG, REINFURTH und KOBEL [23, 46, 52, 53, 54]), oder bewirkt man seine Dismutation zu Essigsäure und Alkohol, wozu die Hefe im alkalischen Milieu in der Lage ist (*III. Vergärungsform* von NEUBERG und HIRSCH [38, 41—43]), so persistiert, wie man seit NEUBERG und FÄRBER [1916] weiß (38), die Reaktion teilweise in der 3-Kohlenstoffreihe unter Bildung von Glycerin, und die Ausbeute daran erreicht 80% der Theorie (KUMAGAWA [25a]); bei der technischen Durchführung des Verfahrens nach CONNSTEIN und LÜDECKE (7) sind die Erträge geringer.

Zu einer Art alkoholischer Gärung scheinen auch Teile höherer Pflanzen befähigt zu sein. So können Zuckerrübenwurzeln, keimende Samen usw. Zucker bei Sauerstoffausschluß, bei der sog. *anaeroben Atmung*, zu Alkohol abbauen. Dafür, daß auch hier der gleiche Weg wie oben eingeschlagen wird, spricht die Möglichkeit, auch dabei Acetaldehyd abzufangen (NEUBERG und GOTTSCHALK [39, 40], KLEIN und PIRSCHLE [20, 21]).

Einer anderen Reaktionsfolge scheint der n-Butylalkohol seine Bildung zu verdanken. Er entsteht neben Aceton, Äthylalkohol, Butter-, Milch-, Essig-, Ameisen- und Kohlensäure bei der Vergärung von Glycerin, Zucker oder auch Stärke durch eine Reihe Mikroorganismen, wie Bac. butylicus und Granulobacter butylicum, und wird so auch technisch gewonnen. Er wird wohl durch eine Synthese von Körpern der C_2- bzw. C_3-Reihe zu solchen der C_4-Reihe erzeugt, und zwar wahrscheinlich mittels einer Aldolkondensation von primär gebildetem Acetaldehyd

bzw. von Brenztraubensäure. Diese Annahme ließ sich bestätigen durch Abfangung von Acetaldehyd in Gärversuchen mit dem Fitzschen Bac. butylicus durch Sulfit (Neuberg und Arinstein [37]), das die synthetischen Reaktionen, nicht aber die Decarboxylierung der Brenztraubensäure verhindert; unter diesen Bedingungen traten dann keine Körper der C_4-Reihe auf. Ferner wurde bei der Vergärung von Brenztraubensäurealdol Buttersäure erhalten. Eine technisch wichtige Modifikation dieser Gärung ist die sog. *Aceton-Butylalkoholgärung*, z. B. durch B. macerans, B. acetobutylicus und B. granulobacter pectinovorum, bei der Butylalkohol und Aceton als Hauptprodukte entstehen (70—72, 64).

Ein zumindesten in der ersten Phase ganz anderer Mechanismus liegt der Bildung der *Fuselölalkohole*, iso-Butylalkohol, akt. und iso-Amylalkohol, zugrunde. Sie entstehen nicht aus Zucker, sondern infolge des Eiweißaufbaues durch lebende und zugleich gärende Hefe (Ehrlich). Dazu deckt die Hefe ihren Stickstoffbedarf durch Abbau von Aminosäuren, z. B. von Valin, Leucin und iso-Leucin, und die Alkohole bleiben nach der Desaminierung und Decarboxylierung als für Hefe unverdaulicher Rückstand übrig. Der Abbauweg führt über Imino- und Ketosäure, aus der dann ebenfalls durch carboxylatische Spaltung Aldehyd und durch dessen mit der Oxydation (Ketosäurenstufe) gekoppelte Reduktion der zugehörige Alkohol hervorgeht. Diese Theorie findet ihre wichtige Stütze darin, daß Darreichung ande-



rer Stickstoffquellen die Fuselölbildung herabdrückt, und darin, daß der Gehalt des Fuselöls an den einzelnen Alkoholen der Verteilung der Aminosäuren im Gärsubstrat entspricht. So enthält Fuselöl aus der iso-leucinreichen Melasse 48—58 % aktiven Amylalkohol gegen 13—22 % in normalen Fuselölen. Außer den drei obengenannten enthalten die Fuselöle noch etwas n-Amylalkohol (51) sowie eine ganze Reihe von höher siedenden Alkoholen in geringer Menge, und zwar u. a. je mehrere isomere Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Decylalkohole (74).

C. Eigenschaften und chemische Reaktionen der Alkohole.

a) Allgemeine Eigenschaften.

Die Alkohole der Fettreihe sind farblose Flüssigkeiten; mit dem Molekulargewicht steigt ihr Siedepunkt. Die höheren Glieder der Reihe sind fest. Sie reagieren neutral. Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol mischen sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Bei den höheren Gliedern nimmt die Löslichkeit in Wasser mit wachsender Kohlenstoffkette ab, wie überhaupt der Alkoholcharakter bei den Alkoholen mit sehr hoher Zahl der Kohlenstoffatome mehr und mehr in den Hintergrund tritt. Äthylalkohol und die Propyl- und Butylalkohole, nicht aber Methylalkohol, geben mit Wasser konstant siedende Gemische, deren Siedepunkte unter denen der Komponenten liegen; sie sind also durch fraktionierte Destillation nicht vollständig von Wasser zu trennen. Aus wäßrigen Lösungen werden die Alkohole vorteilhaft durch Sättigen mit Kaliumcarbonat abgeschieden.

Die 2- und 3-wertigen Alkohole sind zähe, farblose Flüssigkeiten, die leicht in Wasser, aber z. T. nur schwer in Aceton oder Äther löslich sind. Sie lassen sich z. T. nur im Vakuum unzersetzt destillieren.

b) Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole[1].

In ihrer Reaktionsfähigkeit verhalten sich die Alkohole verschieden, je nach der Stelle, die die Hydroxylgruppe im Molekül einnimmt.

So ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* bei der *Veresterung* im allgemeinen bei den primären Alkoholen, d. h. denen mit der Gruppe $R \cdot CH_2OH$ größer als bei den sekundären (mit der Gruppe $R \cdot CHOH \cdot R_2$) und den tertiären, $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot C(OH)$. Umgekehrt verhalten sich allerdings die Alkohole bei ihrer Veresterung mit Salzsäure mittels einer Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in konzentrierter Salzsäure. Versetzt man einen Alkohol mit diesem Reagens, so geben primäre keine Reaktion, mit sekundären (außer Isopropylalkohol) trübt sich die Lösung innerhalb 5 Minuten, und nach einer Stunde zeigt sich eine ausgesprochene obere Schicht; bei tertiären Alkoholen scheidet sich sofort das Chlorid unter Ausbildung von zwei Schichten ab (31). Die für Konstitutionsfragen wichtige Entscheidung darüber, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, läßt sich außer durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit auch durch *Oxydation* gewinnen.

Hierbei entstehen aus primären Alkoholen über die Zwischenstufe der Aldehyde Säuren:

$$R \cdot CH_2OH + O \longrightarrow R \cdot CHO + O \longrightarrow R \cdot COOH.$$

Bei sekundären Alkoholen dagegen kommt schon nach Aufnahme eines Atoms Sauerstoff die Reaktion zum Stehen; wird eine weitere Oxydation erzwungen, so wird das Kohlenstoffskelett des gebildeten Ketons gesprengt:

$$R \cdot CHOH \cdot R' + O \longrightarrow R \cdot CO \cdot R'.$$

Tertiäre Alkohole endlich sind gegen Oxydationsmittel verhältnismäßig unempfindlich; sie können nur unter Zerreißung ihrer Kohlenstoffkette zu Ketonen oder Säuren oxydiert werden, die dann nur eine geringere Anzahl Kohlenstoffatome enthalten können als das Ausgangsmaterial.

Als Oxydationsmittel können nach DENIGÈS Brom, Kaliumpermanganat oder Bleidioxyd verwendet werden. Man erwärmt 0,1 g Alkohol z. B. in 1 cm³ Wasser mit 10 cm³ 0,3—0,6proz. Bromwasser im Wasserbade bis zur völligen Entfärbung (bei einwertigen Alkoholen ca. 5, bei mehrwertigen 20 Minuten) oder erhitzt mit 5 cm³ 2proz. Kaliumpermanganatlösung eben zum Sieden, gibt tropfenweise 0,1 cm³ Schwefelsäure dazu, entfärbt nach ca. $^1/_4$ Minute das unverbrauchte Permanganat mit Oxalsäurelösung und kühlt rasch ab. Man kann auch die schwefelsaure Lösung des Alkohols kurz mit Bleidioxyd kochen und nach dem Abkühlen filtrieren. War ursprünglich ein primärer Alkohol vorhanden, so kann man jetzt Aldehyd mit den entsprechenden Reagenzien nachweisen, z. B. erhält man mit fuchsinschwefliger Säure rotviolette Färbungen (über die Isolierung der gebildeten Aldehyde als Derivate von substituierten Hydrazinen s. im Kapitel „Aldehyde").

War ein sekundärer Alkohol neben einem primären vorhanden, so muß man in einer Probe den Aldehyd durch weitere Oxydation zerstören, um dann das Keton durch die Reaktionen auf die Carbonylgruppe nachweisen zu können. (Hydrazone, Semicarbazone; Reaktion mit Nitroprussidnatrium und Alkali usw.; s. „Aldehyde und Ketone".)

Tertiäre Alkohole reagieren unter den angegebenen Bedingungen nicht. Auch NESSLERS Reagens (alkalisches Kalium-quecksilber-jodid) wird nur von primären und sekundären Alkoholen reduziert.

Ähnlich verhalten sich die Alkohole beim Überleiten ihrer Dämpfe über auf 300° erhitztes reduziertes Kupfer. Primäre Alkohole werden dabei katalytisch in Aldehyde und Wasserstoff gespalten, sekundäre in Ketone und Wasserstoff, tertiäre in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Wasser. Man untersucht alsdann die Destillate mit den üblichen Aldehyd- und Ketonreagenzien und prüft endlich auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Brom, das bei deren Anwesenheit sofort entfärbt wird.

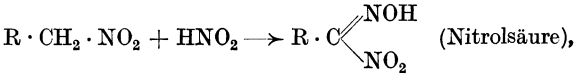
Auch die *Temperaturbeständigkeit* richtet sich nach der Stellung der Hydroxylgruppe: Tertiäre Alkohole spalten schon bei ca. 200° Wasser unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ab, sekundäre geben diese Reaktion erst bei 360°, während primäre auch dann noch beständig sind.

Ferner lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterscheiden durch Überführung in die betreffenden Nitroverbindungen, die charakteristische Reaktionen mit salpetriger Säure geben. Die Alkohole werden mit rotem Phosphor und Jod in die Jodalkyle übergeführt, diese mit Silbernitrit umgesetzt unter Bildung der entsprechenden Nitroverbindungen:

$$\rangle COH + P + J \longrightarrow \rangle CJ; \quad \rangle CJ + AgNO_2 \longrightarrow \rangle CNO_2 + AgJ.$$

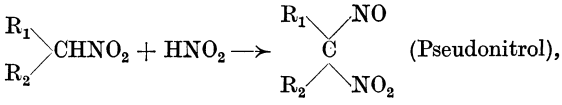
[1] Siehe auch im Kapitel „Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften" A, c. (Bd. I, S. 195).

Mit salpetriger Säure entstehen aus den primären Nitroverbindungen Nitrolsäuren, deren alkalische Lösungen blutrot gefärbt sind:



(Nitrolsäure),

aus den sekundären Pseudonitrole, die, obwohl im festen Zustand farblos, in Lösung oder flüssig intensiv blau gefärbt sind:



(Pseudonitrol),

während die tertiären nicht mit salpetriger Säure reagieren[1].

c) Chemische Reaktionen der Alkohole.

Bei Ausschluß von Wasser sind die Alkohole zu einer Art Salzbildung befähigt, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppen unter Bildung von *Alkoholaten* durch Metall ersetzt wird, und zwar vollzieht sich dieser Austausch bei der Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium auf den wasserfreien Alkohol bei den niederen Gliedern der aliphatischen Reihe in lebhafter Reaktion, bei den höheren muß die Temperatur gesteigert werden. Aluminium reagiert am besten in amalgamierter Form. Die entstehenden Alkoholate werden von Wasser in Metallhydroxyd und Alkohol gespalten, sie werden leicht zu Aldehyden oxydiert und werden wegen ihrer Reaktionsfähigkeit vielfach in der organischen Chemie verwendet.

Mit Säuren können sich die Alkohole unter Wasseraustritt verbinden. Mit Halogenwasserstoffen entstehen so die Alkylhalogenide, mit organischen Säuren die Ester. Es handelt sich dabei um eine typische Gleichgewichtsreaktion:

$$R \cdot OH + HAc \rightleftarrows H_2O + R \cdot Ac\,.$$

Eine vollständige Umsetzung erreicht man also nur, wenn dauernd eins der Reaktionsprodukte aus dem Gemisch entfernt wird, d. h. wenn entweder der gebildete Ester dauernd abdestilliert oder wenn mit Wasser entziehenden Mitteln gearbeitet wird. Durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und Abdestillieren der entstandenen Halogenverbindung kann man so in quantitativer Ausbeute z. B. vom Äthylalkohol zum Äthyljodid kommen. Es ist dies eine Reaktion, die von Zeisel zur quantitativen Bestimmung der Alkohole ausgearbeitet worden ist. Bei mehrwertigen Alkoholen wirkt der Jodwasserstoff gleichzeitig reduzierend, so entsteht aus Glycerin Isopropyljodid ($CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$) und aus Erythrit, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, 2-Jod-butan ($CH_3 \cdot CHJ \cdot C_2H_5$); das eintretende Jodatom tritt dabei an ein sekundäres Kohlenstoffatom.

Statt mit Halogenwasserstoff zu destillieren oder im Einschlußrohr zu erhitzen, kann man auch die Halogenide des Phosphors (PCl_3 und PCl_5) oder Phosphor und Jod oder Thionylchlorid ($SOCl_2$) auf die Alkohole einwirken lassen.

Bei der Veresterung mit organischen Säuren arbeitet man mit Säurechloriden oder -anhydriden, gemäß den Gleichungen:

$$R \cdot OH + R_1 \cdot COCl \longrightarrow R \cdot O \cdot CO \cdot R_1 + HCl\,.$$

$$R \cdot OH + R_1 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot R_1 \rightleftarrows R \cdot O \cdot COR_1 + R_1 \cdot COOH\,.$$

Eine vielfach angewandte Ausführungsform der Veresterung ist die nach Schotten-Baumann: Man läßt das Säurechlorid in wäßrig alkalischer Suspension auf den Alkohol einwirken. Man bevorzugt jetzt, besonders beim Verestern mit Benzoylchlorid, das Arbeiten in Pyridinlösung, wobei der entstehende Chlorwasserstoff statt von zugesetztem Alkali von dem als Base fungierenden Lösungsmittel gebunden wird. Aber auch bei den Acylierungen mit Säureanhydrid arbeitet man vorteilhaft in Pyridinlösung.

Die Umkehrung der Veresterungsreaktion, die Verseifung, hat für die Pflanzenanalyse Bedeutung in den Fällen, wo der Alkohol in Form eines Esters in der Natur vorkommt. Sie kann in einigen Fällen durch Kochen mit viel Wasser allein durchgeführt werden, doch arbeitet man zweckmäßiger unter Zusatz von basischen oder sauren Stoffen, die man je nach der Beständigkeit und Löslichkeit des Esters und der Empfindlichkeit der Spaltprodukte gegen die verseifenden Agenzien auswählt. Es kommen dafür in Betracht: Schwefel-

[1] Ausführung s. im Kapitel „Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften" A, c. (Bd. I, S. 195).

säure und Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen oder die Hydroxyde und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Ammoniak. Im allgemeinen ist die Verseifungsgeschwindigkeit im alkalischen Medium größer als im sauren. Am kräftigsten wirkt siedende Alkalilauge; aber natürlich ist die Gefahr, daß Nebenreaktionen eintreten, bei so eingreifenden Mitteln besonders groß. Verhältnismäßig schnell wirken alkoholische Kali- und Natronlauge; diese Agenzien haben den Vorteil der leichteren Löslichkeit der Ester in Alkohol, andererseits besteht gerade hier die Möglichkeit, daß Isomerisierungen eintreten. Milder als die Alkalihydroxyde wirkt Baryt, der außerdem durch Schwefelsäure leicht wieder aus dem Verseifungsgemisch entfernt werden kann. In einzelnen Fällen kann man auch mit Vorteil alkoholisches Ammoniak verwenden. Endlich soll noch auf die Spaltung von Estern durch Enzyme hingewiesen werden: So werden außer den Fetten auch viele andere, z. B. die Mandelsäure-ester durch Lipasen bzw. Esterasen der verschiedensten Herkunft gespalten, ferner die Phosphorsäureester durch Phosphatasen, und zur Spaltung von Chlorophyll in Phytol und Chlorophyllid konnte WILLSTÄTTER das Enzym Chlorophyllase benutzen.

Eine weitere für die quantitative Bestimmung der Alkohole sehr wichtige Reaktion ist die mit Alkylmagnesiumverbindungen, wobei aus diesen nach der Gleichung:

$$ROH + R_1MgJ \longrightarrow RO \cdot MgJ + R_1H$$

Kohlenwasserstoffe entstehen (s. unten).

D. Isolierung der Alkohole.

Die einwertigen Alkohole lassen sich leicht durch Destillation oder Wasserdampfdestillation gewinnen, bei den höheren Gliedern der Reihe wendet man zweckmäßig Extraktion mit Lösungsmitteln an. Durch Extraktion bzw. Destillation aus saurer bzw. alkalischer Lösung lassen sie sich von den alkalischen resp. sauren Substanzen abtrennen. Sollte mit einfachen physikalischen Methoden eine Abtrennung von anderen neutralen Begleitstoffen nicht möglich sein, so kann man durch Veresterung, Abtrennung der Ester und Verseifung zum Ziel gelangen. Zur Abtrennung leicht flüchtiger Neutralstoffe, insbesondere der Kohlenwasserstoffe, kann man auch so verfahren, daß man im trockenen Medium die Alkohole mit Alkylmagnesiumhalogeniden zu Verbindungen des Typus (RO) Mg (Hlg) umsetzt, die teilweise in Äther unlöslich sind und dann durch Filtration unter Ausschluß von Wasser gewonnen werden können, von denen man aber auch die flüchtigen Begleitstoffe abdestillieren kann. Aus diesen Magnesiumverbindungen können die Alkohole durch Behandlung mit Wasser zurückgewonnen werden (TSCHUGAEFF).

E. Identifizierung der Alkohole.

Die reinen Alkohole zeichnen sich nicht durch besonders charakteristische Eigenschaften aus, die ihre sichere Identifizierung erlauben würden. Man ist deshalb auf die Darstellung von gut krystallisierten Derivaten mit definiertem Schmelzpunkt oder besonderen analytischen Merkmalen, wie Stickstoff- oder Bromgehalt, angewiesen.

Der Veresterung[1] kommt hierfür und ganz allgemein für die Erkennung der Alkoholnatur einer unbekannten sauerstoffhaltigen, stickstofffreien Verbindung besondere Bedeutung zu, da nur alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen mit Säureresten eine derartige Bindung eingehen können.

Die *Essigsäure-ester* sind für die Bestimmung der Gesamtmenge an Hydroxylgruppen in einer Substanz von Wichtigkeit (s. unten). Von den *Benzoesäure-estern* macht man zur Identifizierung der niederen Alkohole Gebrauch, da diese Ester charakteristischen Geruch besitzen. Bei den mehrwertigen Alkoholen stellen sie meist gut krystallisierte Verbindungen dar. Wichtiger noch sind die p-Brom-,

[1] Über ihre praktische Durchführung s. oben und im Kapitel „Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften" A, a, 1. (Bd. I, S. 192).

p-Nitro- und 3,5-Di-nitro-benzoesäure-ester (60), die gut krystallisieren und durch ihren Schmelzpunkt sowie Ermittlung des Brom- bzw. Stickstoffgehalts, die Identifizierung des Alkohols gestatten.

Veresterung mit p-Nitro-benzoesäure (73). Man erhitzt eine Probe des Alkohols mit p-Nitro-benzoylchlorid am Rückflußkühler eine halbe Stunde nicht höher als auf 140°, nimmt mit alkoholfreiem Äther auf und schüttelt zur Entfernung des überschüssigen Säurechlorids mit sehr verdünntem Ammoniak durch. Nach dem Verdampfen des Äthers kocht man mit Petroläther aus, wobei p-Nitrobenzamid zurückbleibt. Beim Verdampfen des Petroläthers erhält man den Ester.

In mancher Beziehung noch praktischer als die Veresterung mit p-Nitrobenzoesäure ist die mit *3,4-Di-nitro-benzoesäure* (60), da deren Ester noch schwerer löslich sind und charakteristische Komplexverbindungen mit aromatischen Aminen geben.

Zur Darstellung dieser Ester gibt man einige Tropfen des Alkohols zu einer Lösung des 3,5-Di-nitro-benzoylchlorids[1] in Benzol und fügt trockenes Pyridin hinzu. Nach einigem Stehen — tertiäre Alkohole werden zweckmäßig eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt — wird mit absolutem Äther verdünnt, da das als Nebenprodukt entstehende Säureanhydrid in Äther unlöslich ist, und mit verdünnter Salzsäure und dann gründlich mit verdünnter Natronlauge und viel Wasser gewaschen. Bei mehrwertigen Alkoholen verestert man besser durch Schütteln mit wäßrigem Alkali und ätherischer Chloridlösung. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man die Ester durch Verdampfen des Äthers und Umkrystallisieren aus Petroläther, Ligroin oder Benzin, evtl. auch aus Toluol.

Die *α-Naphthylamin-verbindungen* dieser Ester krystallisieren z. T. noch besser als die Ester; sie eignen sich aber nicht zur Charakterisierung der höheren aliphatischen Alkohole. Zu ihrer Darstellung löst man den Ester in möglichst wenig Äther und fällt kalt mit einem großen Überschuß an α-Naphthylamin, gelöst in wenig 80proz. Alkohol. Die meist in orangeroten Nadeln ausfallende Verbindung wird abgesaugt, sofort mit 90proz. Alkohol und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzin, unter Umständen im Gemisch mit Toluol, nicht aber Alkohol wegen der dabei zu befürchtenden Umesterung.

Nicht für tertiäre, wohl aber für die höheren aliphatischen Alkohole eignet sich die Veresterung mit *Anthrachinon-β-carbonsäure* (61) zur Charakterisierung. Man versetzt die Lösung des trockenen Alkohols in trockenem Äther oder Benzol mit überschüssigem Anthrachinon-β-carbonsäure-chlorid in Benzol und mit Pyridin, läßt verschlossen längere Zeit stehen, filtriert und wäscht mit Äther nach. Das Filtrat wird gründlich mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung des Überschusses an Säurechlorid kurz mit ungefähr 1 cm^3 50proz. Kalilauge geschüttelt. Die abgegossene Lösung wird noch einmal mit 1 cm^3 50proz. Kalilauge 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt, abgegossen, filtriert und das Lösungsmittel verjagt. Der Rückstand wird aus Petroläther oder Benzin umkrystallisiert.

Als zweckmäßig zur Identifizierung der Alkohole hat sich ferner die Veresterung mit solchen Säuren erwiesen, die eine weitere reaktionsfähige Gruppe enthalten und durch deren Derivate leicht zu kennzeichnen sind. Es seien

---

[1] Das Chlorid läßt sich leicht nach den Vorschriften der Literatur [L. Berend und F. Heymann: J. prakt. Chem. (2) **65**, 291 (1902); **69**, 455 (1904)] aus der Säure und Phosphorpentachlorid darstellen. Eine Lösung davon in alkoholfreiem Äther darf, um Fehlschlüsse mit Sicherheit ausschließen zu können, nach gutem Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge keinen Rückstand hinterlassen. Insbesondere darf aber eine etwaige Spur Rückstand mit α-Naphthylamin keine orange Färbung geben.

hier erwähnt die *Brenztraubensäure-ester*, die gut krystallisierte *Semicarbezone* geben und die von BOUVEAULT zur Erkennung von Alkoholen vorgeschlagen wurden.

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH + ROH = CH_3 \cdot CO \cdot COOR + H_2O$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOR + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = CH_3 \cdot \underset{\displaystyle COOR}{\overset{\displaystyle |}{C}} = N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$$

Das Verfahren ist z. B. von WILLSTÄTTER zur Charakterisierung des Phytols benutzt worden. Die Brenztraubensäure-ester werden hergestellt, indem man eine Mischung von Alkohol und Brenztraubensäure mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt und im Vakuum destilliert. Läßt man auf den Ester eine Lösung von Kaliumacetat und der berechneten Menge Semicarbazid-hydrochlorid einwirken, so erhält man die Semicarbazone. Zu beachten ist dabei, daß ungesättigte Alkohole oft anomal reagieren und daß tertiäre unter Wasserabspaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen.

Geeignet sind ferner die sauren *Phthal-* oder *3-Nitro-phthalsäure-ester*, die man in Form ihrer Salze zur Abscheidung bringt. Ihre Darstellung hat den Vorteil, daß man dadurch gleichzeitig ein Gemisch von Alkoholen trennen kann; denn primäre Alkohole und besonders Methanol reagieren schon unter 100° und auch bei Verdünnung mit einem Lösungsmittel, wie Benzol, mit Phthalsäureanhydrid, während sich sekundäre erst bei ca. 120° und ohne Zusatz von Lösungsmittel und tertiäre überhaupt nicht damit verbinden. Es entstehen die sauren Ester, die mit Laugen wasserlösliche Salze geben.

Man verfährt derart, daß ein Überschuß an Alkohol mit 1 g Phthalsäureanhydrid 1 Stunde auf 100° (bei primären Alkoholen) oder auf 140° (bei sekundären) erwärmt wird. Bei den leichter flüchtigen Alkoholen muß man im Einschlußrohr arbeiten. Das Reaktionsprodukt wird 15 Minuten mit 15 cm³ Äther, 10 cm³ Wasser und 5 cm³ n-Natronlauge geschüttelt und die ätherische Schicht mit etwas Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden wiederum mit etwas Äther ausgeschüttelt, um unumgesetztes Material zu entfernen. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung erhält man die Natriumsalze.

Diese werden nach REID (62) zur Identifizierung zweckmäßig mit p-Nitrobenzyl-bromid[1] umgesetzt:

$$C_6H_4\begin{cases}COOR\\COONa\end{cases} + BrCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}COOR\\COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\end{cases} + NaBr\,.$$

Man erhitzt dazu das Natriumsalz mit 5 cm³ Wasser, 10 cm³ 95proz. Alkohol und 1 g p-Nitro-benzylbromid eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Die Ester krystallisieren beim Abkühlen oder werden durch Zusatz von Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Auch die Silbersalze eignen sich zur Charakterisierung der Phthalestersäuren, da sie teilweise in organischen Lösungsmitteln löslich sind und so von den phthalsauren Salzen getrennt werden können.

Eine weitere, für ihre Identifizierung sehr wichtige Eigenschaft der Alkohole ist ihre Fähigkeit, mit *Phenylisocyanat* unter Bildung von Phenylurethanen (Phenyl-carbaminsäure-estern) zu reagieren:

$$R \cdot OH + C_6H_5 \cdot N : C : O = C_6H_5 \cdot NH \cdot COOR\,.$$

[1] Das p-Nitro-benzyl-bromid wird dargestellt durch einstündiges Erhitzen von p-Nitrotoluol mit der Hälfte der berechneten Menge Brom im Einschlußrohr auf 125—130°. Man öffnet dann das Rohr, läßt den Bromwasserstoff entweichen und erhitzt nach dem Einschmelzen mit noch einmal derselben Menge Brom mehrere Stunden auf dieselbe Temperatur. Man löst dann in heißem Alkohol und erhält beim Kühlen fast weiße Krystalle, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. F. 99,0.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch leichte Isolierbarkeit und gutes Krystallisationsvermögen aus.

Zur Darstellung der Phenylurethane bringt man eine Mischung gleicher molarer Mengen an getrocknetem Alkohol und Phenylisocyanat kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten löst man das unumgesetzte Isocyanat mit Benzol heraus, trocknet, wäscht mit Wasser aus und krystallisiert aus einem geeigneten Lösungsmittel um.

Vielfach kann man mit Vorteil das von Neuberg empfohlene *α-Naphthyl-iso-cyanat*, $C_{10}H_7 \cdot N : C : O$, verwenden, wie es z. B. Willstätter beim Phytol getan hat. Manchmal reagiert dieses langsamer mit den Hydroxylverbindungen als die entsprechende Phenylverbindung; dafür besitzen die Derivate oft besseres Krystallisationsvermögen.

Höhere Schmelzpunkte als die Phenylurethane haben die *p-Nitrophenyl-urethane*, die von Shriner und Cox (69) zur Identifizierung der Alkohole vorgeschlagen wurden. Als Reagens dient das p-Nitro-phenylisocyanat $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NCO$.

Zur Darstellung dient ein mit Tropftrichter versehener großer Rundkolben mit absteigendem Kühler und Einleitungsrohr für Phosgen. Dieses wird zuvor in einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure gewaschen; um etwa entstehenden Überdruck unschädlich zu machen, ist eine mit Quecksilber beschickte Sicherheitsflasche im Nebenschluß einzufügen. Als Vorlage dient eine große Saugflasche, deren Ableitungsrohr mit einer Waschflasche mit Natronlauge verbunden wird. Man sättigt in dem Kolben 500 cm³ Essigester mit Phosgen. Dann läßt man aus dem Tropftrichter unter weiterem Einleiten von Phosgen innerhalb von $2^1/_2$—3 Stunden eine Lösung von 150 g p-Nitranilin in 1500 cm³ Essigester derart einfließen, daß sich kein bleibender Niederschlag bildet; gegen Ende der Reaktion wird die Lösung zum Kochen gebracht. Nach vollständigem Zusatz wird noch 5 Minuten lang Phosgen eingeleitet und dann der Essigester abdestilliert. Der Rückstand wird mit 800 cm³ heißem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen und filtriert. $^2/_3$ des Lösungsmittels werden abdestilliert und das p-Nitro-phenylcarbaminsäurechlorid durch Kühlen zur Krystallisation gebracht. Es spaltet beim Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff HCl ab und bildet das Isocyanat; hellgelbe Nadeln vom F. 57°.

Die Urethane werden durch Versetzen einer benzolischen Lösung des Reagenzes mit einem geringen Überschuß an trockenem reinem Alkohol dargestellt. Die Reaktion ist in einigen Minuten beendet; man destilliert dann das Benzol ab, nimmt mit Tetrachlorkohlenstoff zur Entfernung des darin unlöslichen disubstituierten Harnstoffs auf, setzt Tierkohle zu und filtriert. Die Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft und das Urethan durch Kühlen zur Krystallisation gebracht.

Um höhere ungesättigte Alkohole, wie sie in trocknenden Ölen vorkommen, zur Krystallisation zu bringen, soll sich das *4′-Jod-diphenylyl-4-isocyanat*, $J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : C : O$ (19) gut eignen, das aus 4′-Jod-4-amino-diphenyl gewonnen wird, indem man in eine durch Lösen in heißem Toluol und schnelles Abkühlen gewonnene Suspension des letzteren unter Kühlen Phosgen einleitet, im Verlauf einer Stunde auf 90° erwärmt, zwei Stunden kocht und im Vakuum einengt, F. 100—101°. Die Urethane werden daraus durch einstündiges Kochen molarer Mengen von Alkohol und Isocyanat in benzolischer Lösung dargestellt; sie werden im allgemeinen am besten aus Tetrachlorkohlenstoff oder aus Aceton umkrystallisiert. Sehr hoch schmelzende Derivate gibt ferner das p-Biphenylylisocyanat, das zur Isolierung und Kennzeichnung der Phenole von Morgan und Pettet vorgeschlagen wurde (35).

Auf das ähnlich reagierende *Carboxäthyl-isocyanat*, $C_2H_5O \cdot CO \cdot N : C : O$, sei als Reagens auf Alkohole nur hingewiesen, ferner können Derivate des Diphenylharnstoffchlorides und der Cyansäure zur Identifizierung dienen. Letztere wird durch Depolymerisation von Cyanursäure gewonnen und in Dampfform in den Alkohol eingeleitet, es bilden sich Allophansäure-ester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot COOR$, die mit Äther zur Entfernung von Urethan und unumgesetztem Alkohol gewaschen und aus absoluten Alkohol, Benzol oder Aceton umkrystallisiert werden. Auch ungesättigte und tertiäre Alkohole sind auf diese Weise zur Reaktion zu bringen (Béhal [1]).

F. Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Eine der wichtigsten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppen in unbekanntem Material ist die Veresterung. Liegt eine einheitliche Substanz vor, so gelingt es in günstigen Fällen, aus der Elementaranalyse von Derivaten, also hauptsächlich von Acetyl-, Benzoyl- und Carbaminsäureverbindungen festzustellen, wieviel solche Gruppen in das Molekül aufgenommen worden sind, wieviel Hydroxylgruppen also vorhanden waren.

Sicherer führen alle Verfahren zum Ziel, bei denen aus der hydroxylhaltigen Substanz ein Ester dargestellt wird, und entweder die Menge des dabei unverbraucht gebliebenen Veresterungsmittels ermittelt wird oder bei denen der Ester wieder zerlegt und die abgespaltene Säure bestimmt wird.

1. Acetylbestimmung nach Verley.

So hat sich bei einigen Terpenalkoholen das Verfahren von A. Verley und F. Bölsing bewährt, bei denen der Alkohol durch Erhitzen mit einer Mischung von Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert wird:

$$R \cdot OH + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + Py \rightarrow RO \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3COOH, Py.$$

Das unverbrauchte Essigsäureanhydrid verwandelt sich beim Verdünnen mit Wasser sofort in Pyridinacetat, das sich wie Essigsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein titrieren läßt.

Ausführung s. im Kapitel „Ätherische Öle".

Sicherer arbeiten wohl jene Methoden, bei denen zunächst nach einer der üblichen Methoden die Hydroxylgruppen acetyliert werden und dann der Gehalt an Acetylresten bestimmt wird.

2. Acetylbestimmung nach Freudenberg (11)[1].

Die Methode beruht auf der Umesterung der Acetylverbindung in alkoholischer Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Toluolsulfosäure, die vor Schwefelsäure den Vorteil hat, daß bei der Reaktion weniger Nebenreaktionen, Verkohlung usw., auftreten. Der nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OR + C_2H_5OH \rightarrow ROH + CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$$

entstandene Essigester wird abdestilliert und die Essigsäure nach alkalischer Verseifung ermittelt. Der Fehler der Bestimmung liegt zwischen $-0{,}1$ und $+0{,}4\,\%$. An Stickstoff gebundene Acetylgruppen werden so gleichfalls bestimmt, doch dauert diese Reaktion länger. Über die Ausarbeitung eines entsprechenden Mikroverfahrens s. K. Freudenberg und E. Weber (12), ferner F. Kögl und Y. Postowsky (24).

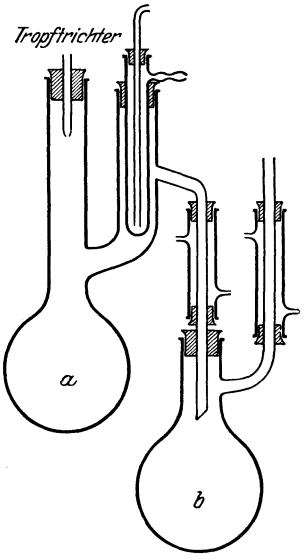


Abb. 90.

Ausführung der Bestimmung. Zur Acetylbestimmung dient die abgebildete, aus Laboratoriumsmitteln herstellbare Vorrichtung (Abb. 90). Der Kolben *a* hat 100, *b* 150 cm³ Inhalt. Das absteigende Ansatzrohr des oberen Kolbens und das aufsteigende des unteren muß mindestens 5 mm lichte Weite haben. Der obere Kolben wird mit 0,3—0,4 g Substanz, 30 cm³ absolutem Alkohol, 5 g p-Toluol-

[1] Siehe auch die nach ähnlichem Prinzip arbeitende Mikromethode von Wenzel und Pregel und Soltys im Kapitel „Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften" A, f. (Bd. I, S. 198).

sulfosäure und einigen Siedesteinchen beschickt. Der untere enthält 10 cm³ absoluten Alkohol und wird mit Wasser gekühlt. Zunächst wird der im Destillationshals des oberen Kolbens angebrachte kleine Kühler entleert und der Kolbeninhalt abdestilliert. Sobald dies geschehen ist, wird von dem im Tropftrichter befindlichen Alkohol (40 cm³) ein Teil zugegeben und abdestilliert. Zugabe und Destillation werden noch einmal wiederholt. Dabei sind folgende Zeiten einzuhalten: 10 Min. kochen; Kühler in Betrieb; Bad 100°. Die Badtemperatur beträgt für alle folgenden Operationen 95°. 15 Min. abdestillieren bei entleertem Kühler. Danach 20 cm³ Alkohol zufließen lassen und 10 Min. kochen am Rückflußkühler, 10 Min. abdestillieren, bei entleertem Kühler. 15 Min. lang 20 cm³ Alkohol zutropfen lassen und gleichzeitig abdestillieren bei leerem Kühler; 10 Min. weiter abdestillieren bei leerem Kühler.

Sobald die Destillation beendet ist, werden durch das aufgerichtete Ansatzrohr des unteren Kolbens 30 cm³ n/5-Natriumhydroxydlösung zugegeben. (Zur Einstellung der Lauge wird eine Probe von etwa $^1/_5$ Normalität mit einem Volumenteil Wasser und zwei Volumteilen Alkohol verdünnt und mit n/5-Schwefelsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert.) Während die Temperatur des oberen Kolbens auf 80° gehalten wird, ersetzt man das kalte Bad des unteren Kolbens durch ein heißes und hält es 10 Min. lang im Sieden. Nach Entfernung dieses Bades und Erkalten des unteren Kolbens wird dieser abgenommen, sein Inhalt mit 30 cm³ Wasser versetzt und im Kolben bei Gegenwart von Phenolphthalein mit n/5-Schwefelsäure titriert. Vor Beginn einer Versuchsreihe sind blinde Versuche nötig zwecks Prüfung der verwendeten Reaktionsmittel.

3. Bestimmung des „aktiven" Wasserstoffs nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

Eine Methode, die auch die Bestimmung von wenig reaktionsfähigen Hydroxylen, z. B. tertiären Alkoholen, gestattet, die sich nicht verestern lassen und auch mit Iso-cyanaten nicht regieren, ist die von Tschugaeff und Zerewitinoff. Sie beruht auf der Umsetzung von Stoffen mit aktiven Wasserstoffatomen, mit Methyl-magnesium-jodid gemäß der Gleichung:

$$RH + CH_3MgJ \rightarrow RMgJ + CH_4.$$

Das Volumen des entstehenden Methans wird gemessen. Es werden also nicht nur Hydroxylgruppen bestimmt, sondern alle jene Stoffe und Atomgruppen, die aus Methyl-magnesium-jodid Methan frei machen, wie Wasser, Säuren, Phenole, Enol-, Imid-, Amid- und Sulfhydrylgruppen. Besonders störend wirkt Wasser, da ein Molekül zwei Moleküle Methan frei macht, weshalb alle Reagenzien und Geräte absolut trocken sein müssen. Wegen des hohen Dampfdruckes des Äthyläthers arbeitet man mit Amyläther oder Pyridin als Lösungsmittel; letzteres wird durch mehrtägiges Stehen über Bariumoxyd getrocknet, über frischem Bariumoxyd destilliert und in gut verschlossenen Gefäßen über Bariumoxyd aufbewahrt.

Ausführung der Bestimmung (13)[1].

Aus 20 cm³ über Natrium destillierten Amyläthers, 7 g Methyljodid und 2 g Magnesium bereitet man sich in einem schräggestellten Fraktionierkolben, dessen Ansatzrohr mit einem kleinen Kühler (der hier als Rückflußkühler wirkt) versehen ist, unter Zusatz von einigen Körnchen Jod eine Grignard-lösung. Tritt

[1] Siehe auch die entsprechende Mikromethode von B. Flaschenträger im Kapitel „Bestimmung genereller Gruppen und Radikaleigenschaften" A, f. 3 (Bd. I, S. 201).

die Reaktion nicht von selbst ein, so leitet man sie durch kurzes Erwärmen auf 50° ein und beendet schließlich durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Dann dreht man den Fraktionierkolben in die Normallage und erhitzt nochmals $^1/_4$ Stunde am Wasserbad, wobei die letzten Reste Jodmethyl abdestillieren. Die so erhaltene Grignard-lösung wird vom unverbrauchten Magnesium abgegossen; sie läßt sich in gut verschlossener Flasche aufbewahren. Für jede Bestimmung verwendet man etwa 5 cm³ davon.

Die Apparatur zur Bestimmung des aktiven H ist in Abb. 91 wiedergegeben. Das LUNGEsche Nitrometer *a* wird mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt. Der Übertritt von Wasserdampf in das Reaktionsgefäß wird durch ein dazwischengeschaltetes kurzes Calciumchloridrohr *b* verhindert. Zur Bestimmung wägt man mit Hilfe eines Wägeröhrchens in den längeren Schenkel *c* des gut getrockneten Reaktionsgefäßes je nach Molekulargewicht und Hydroxylgehalt der Substanz etwa 0,1—0,2 g genau ein, übergießt mit Amyläther und bringt durch vorsichtiges Schütteln zur Lösung. Dann füllt man in den anderen Schenkel *d* mit Hilfe eines Trichters 5 cm³ Grignardlösung. Man verbindet das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines sauberen, dicht schließenden Gummistopfens und -schlauches mit dem Calciumchloridrohr des Nitrometers, dessen Hahn man herausgenommen hat, taucht das Reaktionsgefäß in ein Becherglas mit Wasser von Zimmertemperatur, wartet 5 Min., bis die Temperatur sich ausgeglichen hat, setzt den Hahn ein und füllt das Nitrometer durch Heben des Niveaugefäßes mit der Kochsalzlösung. Dann dreht man den Hahn um 90°, stellt das Niveaugefäß tief und verbindet durch weiteres Drehen um 90° das Reaktionsgefäß mit der Bürette.

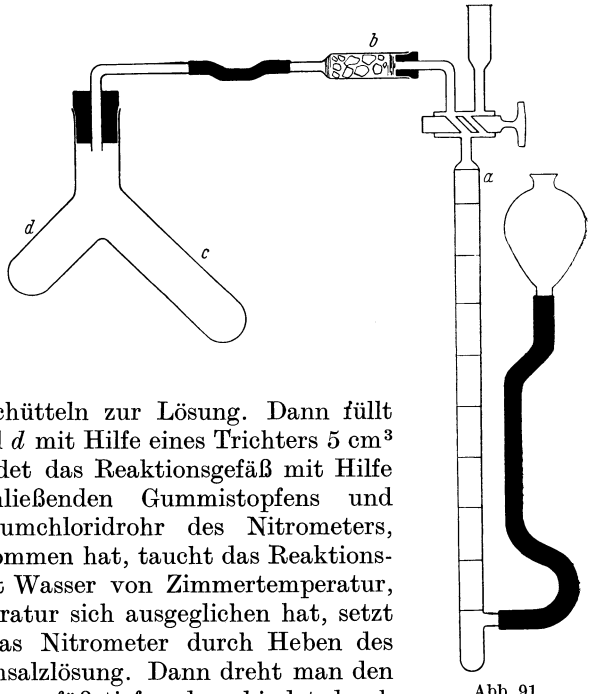


Abb. 91.

Jetzt nimmt man das Reaktionsgefäß aus dem Wasserbad, läßt die Lösung der Substanz zur GRIGNARDschen Lösung fließen, spült ein paarmal hin und her und schüttelt so lange, bis der Meniskus in der Bürette nicht weiter sinkt, die Entwicklung von Methan also beendet ist. Das Reaktionsgefäß wird in das Wasserbad zurückgebracht; man wartet 10 Min., bis es wieder die Temperatur wie vor Beginn des Versuches angenommen hat (Kontrolle mit Thermometer), und liest in der üblichen Weise die Menge gebildeten Methans ab, indem man die Oberflächen der NaCl-Lösung im Nitrometer und im Niveaugefäß auf die gleiche Höhe bringt. Gleichzeitig bestimmt man mit Hilfe eines an der Bürette hängenden Thermometers die Temperatur des Gases sowie den Barometerstand. Das Volumen wird auf 0° und 760 mm reduziert nach der Formel $V = \frac{V_1 \cdot (B - f) \cdot 273}{760\,(273 + t)}$, worin V_1 das abgelesene Gasvolumen, B den Barometerstand, f die Wasserdampftension der Kochsalzlösung bei der betreffenden Temperatur (t) bedeutet. Die weitere Berechnung s. bei der entsprechenden Mikromethode (a. a. O.).

G. Beschreibung der einzelnen Alkohole.

1. Methylalkohol (Methanol) $CH_3 \cdot OH$.

α) *Eigenschaften.*

Farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack. F. — 94,9°; Kp_{760} 64,5°; D_{15}^{15} = 0,769472; n_D^{25} = 1,32761. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Methylalkohol löst eine Reihe organischer Salze, z. B. Jodnatrium, Cyankalium, Chlorcalcium. Er läßt sich vom Wasser durch anhaltende fraktionierte Destillation trennen.

β) *Vorkommen.*

Methylalkohol findet sich frei oder verestert in zahlreichen ätherischen Ölen. Isoliert wurde er ferner aus Heracleumfrüchten durch Extraktion mit alkoholfreiem Äther, woraus man auf sein Vorkommen darin in freiem Zustand schließen darf, ferner aus den Wasserdampfdestillaten der Früchte von Heracleum giganteum hort., Pastinaca sativa, Anthriscus cerefolium Hoffm., aus den Wasserdampfdestillaten von Blättern und Gräsern und aus der Kalmuswurzel, endlich aus Orangensaft. Häufig kommen in der Natur die Methylester der Benzoesäure, der Anthranilsäure und der Salicylsäure vor. Gebunden findet sich der Alkohol ferner im Lignin und Pektin. Auf die Methylgruppen im Pektin ist das Vorkommen von Methanol im Tabakrauch (48) zurückzuführen. Aus dem Lignin wird er bei der trockenen Destillation des Holzes frei und bildet daher den Hauptbestandteil des Holzgeistes.

Als ein Produkt entsteht u. a. Methylalkohol auch bei der Vergärung von Glycerin durch den aus Kuhmist isolierten Bac. Boocopricus. Methylalkohol findet sich ferner in geringen Mengen in Johannisbeer-, Pflaumen-, Mirabellen-, Kirsch-, Apfel- und Weintraubensaft. Nach der Vergärung steigt der Gehalt daran bedeutend (bis zu ca. 1 %), bei der Vergärung von Saft aus Trauben besonders, wenn sie mit den Kämmen vergoren werden (Wolff). Auch in manchen Trinkbranntweinen findet sich Methylalkohol; nach v. Fellenberg dürfte er aus dem Pektin stammen, das ein Methylester ist.

γ) *Isolierung und Nachweis.*

Aus verdünnten wäßrigen Lösungen gewinnt man den Methylalkohol nach v. Fellenberg (9), indem man 60 % des Volumens abdestilliert. Dann ist der Methylalkohol quantitativ in das Destillat übergegangen. Vom Destillat werden wiederum 60 % abdestilliert und so fort, bis der Methylalkohol in hinreichender Konzentration vorliegt.

Soll der Alkohol in Substanz gewonnen werden, so kann man ihn durch Sättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat zur Abscheidung bringen und dann abheben.

Da Aldehyde, besonders beim qualitativen Nachweis stören können, kann deren Entfernung zweckmäßig sein; man führt sie durch halbstündiges Erhitzen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat und Natronlauge und anschließende Destillation durch.

Zur Abtrennung von Aceton und anderen Ketonen aus Methyl- bzw. Äthylalkohollösungen kann man mit verhältnismäßig gutem Erfolg die Fähigkeit der Ketone benutzen, mit Benzaldehyd eine Kondensation einzugehen. Man kocht eine abgemessene Menge der Flüssigkeit (50 cm^3) mit Benzaldehyd im Überschuß und je 1 g KOH auf 10 cm^3 Flüssigkeit 30 Min. am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten und Zusatz von 100 cm^3 Wasser wird abdestilliert. Zu den ersten 100 cm^3 Destillat gibt man 50 cm^3 gesättigte Kochsalzlösung und

notfalls Kochsalz bis zur Sättigung, schüttelt zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit 75 cm³ Ligroin 5 Min. durch, trennt die Schichten nach halbstündigem Stehen und wiederholt dieses Verfahren nötigenfalls noch einmal. Die Ligroinlösung wird mit 25 cm³ Kochsalzlösung ausgeschüttelt und der Alkohol aus den vereinigten, wenn nötig, neutralisierten, wäßrigen Lösungen abdestilliert. In den ersten 100 cm³ Destillat führt man die Bestimmung aus (MACOUN [32]).

Um Carbonylverbindungen aus Alkohollösungen zu entfernen, führt man sie am sichersten in ihre p-Nitro-phenylhydrazone oder 2,4-Dinitro-phenylhydrazone über, indem man sie mit einem Überschuß an substituierten Hydrazin in essigsaurer bzw. salzsaurer Lösung stehen läßt und destilliert. Dann bleiben auch die nicht ausgefallenen Hydrazone im Rückstand. Zur Bindung etwa mit übergegangenen nitrierten Phenylhydrazins destilliert man noch einmal unter Zusatz von Knochenkohle und etwas Schwefelsäure und zur Entfernung der Essigsäure ein weiteres Mal über Natronlauge (52).

Soll Methylalkohol in viel Äthylalkohol enthaltenden wäßrigen Lösungen angereichert werden, so verfährt man nach v. FELLENBERG (9) folgendermaßen: 1000 cm³ der auf ca. 10% Alkoholgehalt gebrachten Lösung werden mit Pottasche versetzt und der abgeschiedene Alkohol abgehoben. Mit dem Zusatz von Kaliumcarbonat und Abheben wird so lange fortgefahren, bis sich 75—80 cm³ Alkohol abgeschieden haben, wozu ca. 700 g Kaliumcarbonat nötig sind. Der Hauptteil des Methylalkohols bleibt so in der wäßrigen Lösung.

Durch Oxydation geht Methylalkohol zunächst in Formaldehyd, dann in Ameisensäure und schließlich in Kohlendioxyd über. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, die Reaktion auf der Stufe des Formaldehyds teilweise zum Stehen zu bringen. Darauf beruhen die meisten Nachweisreaktionen für Methylalkohol.

Eine wichtige Nachweisreaktion ist die nach DENIGÈS, die von v. FELLENBERG zu einer colorimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols ausgestaltet worden ist; sie wird in dieser Ausführungsform weiter unten beschrieben.

Ferner sind zum Nachweis folgende Reaktionen von Wichtigkeit:

1. In die zu untersuchende Lösung (ca. 3 cm³) wird eine oberflächlich oxydierte, glühende Kupferspirale mehrfach eingetaucht; dazu wird ein Tropfen einer 0,5proz. Resorcinlösung gegeben und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt an der Berührungsstelle eine rosenrote Zone auf. (Ameisensäure, sek. und tert. Butylalkohol, Acrolein und Di-methyl-äthyl-carbinol geben die gleiche Reaktion, auch Furfurol stört.)

2. Einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Lösung werden in einem 100-cm³-Kolben eine halbe bis eine Stunde mit frisch gefälltem Pt-Schwarz geschüttelt; man filtriert und gibt zu dem Filtrat 2 cm³ 1proz. wäßrige Phloroglucinlösung und 1 cm³ 50proz. KOH. Bei Anwesenheit von CH_3OH in der ursprünglichen Lösung tritt Rotfärbung auf. Zum Nachweis des gebildeten Formaldehyds kann auch eine Lösung von salzsaurem Morphin oder Apomorphin in konzentrierter Schwefelsäure dienen; die entstehende Färbung ist dann violett bzw. blauviolett. Statt dessen kann man auch eine Lösung von guajacolsulfosaurem Kalium in konzentrierter H_2SO_4 verwenden; man bekommt dann eine Rotfärbung.

3. Man vermischt 1 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 1 cm³ 25proz. Schwefelsäure und 8 cm³ n/10-Permanganat, filtriert nach 10 Min. und gibt zu 1 cm³ Filtrat ein Gemisch von 1 Tropfen Eisenchloridlösung, 1 cm³ Wasser

und 1 cm³ Milch. Nach dem Unterschichten mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure soll sich ein violetter Ring bilden.

4. Nach Trillat kann man den Methylalkohol mit Bichromat und Schwefelsäure auf oxydativem Wege in Methylal, $(CH_3O)_2CH_2$, umwandeln und dieses mit Dimethylanilin zu Tetra-methyl-diamino-diphenylmethan, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, kondensieren, das bei der Oxydation einen blauen Farbstoff gibt.

Man gibt zu 130 cm³ der mit Wasser verdünnten Alkohollösung unter Kühlung 20 g konzentrierte Schwefelsäure und 10 g Kaliumbichromat, läßt mehrere Stunden stehen und destilliert dann 20—30 cm³ ab. Diese werden nach Verdünnung mit der zehnfachen Menge Wasser mit 2 cm³ reinem Dimethylanilin und 1 cm³ verdünnter Schwefelsäure im verschlossenen Gefäß 5 Stunden auf 70° erwärmt. Man macht dann alkalisch und destilliert unumgesetztes Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und mit einer wäßrigen Anreibung von Bleidioxyd versetzt. Bei Anwesenheit von Methylalkohol in der zu untersuchenden Lösung tritt Blaufärbung auf, die sich beim Erwärmen verstärkt. Mit Äthylalkohol zeigt sich zwar gleichfalls eine Blaufärbung, doch verschwindet diese beim Erhitzen.

5. Zum Nachweis von Methyl- und Äthylalkohol nebeneinander kann man auch der durch Oxydation gewonnenen Aldehydlösung Ammoniak zusetzen und kochen, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, wobei sich der Acetaldehyd verflüchtigt, während Formaldehyd als Hexamethylentetramin (Urotropin) zurückbleibt. Man kocht dann kräftig einmal mit konzentrierter Salzsäure auf und weist den Formaldehyd mit Resorcin (s. oben, 1) nach.

6. Zum Nachweis kleiner Mengen Methanol neben viel Äthylalkohol oxydiert man nach Mohr (34) 5 cm³ der auf ca. 5% verdünnten Alkohollösung mit 2 cm³ 3proz. Permanganatlösung und 0,3 cm³ 85proz. Phosphorsäure. Nach 10 Min. setzt man 1 cm³ 10proz. Oxalsäurelösung und nach weiteren 2 Min. 10—12 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Die völlig entfärbte Lösung destilliert man bis auf einen kleinen Rückstand in ein gut gekühltes Reagensglas, das mit 5 cm³ 2,5proz. Ammonchlorid- oder -acetatlösung beschickt war. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Destillat auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in 0,5—1 cm³ gekühlte Dimethyl-hydroresorcinlösung, der ein Tropfen 10proz. Natronlauge zugesetzt war, überdestilliert. Dann säuert man die Methonlösung mit einem Tropfen Essigsäure an und prüft mikroskopisch auf das Erscheinen der nadelförmigen Krystalle der Methylenverbindung. (Siehe auch im Kapitel „Aldehyde und Ketone" unter Formaldehyd.)

7. Endlich kann zum Nachweis des Methylalkohols noch seine Überführung in Nitromethan dienen. Man verwendet dazu die bei der Destillation zuerst übergehenden Anteile. 10 cm³ davon werden in einem Kolben von 60 cm³ Inhalt mit 5 g rotem Phosphor und allmählich mit 20 g Jod versetzt. Dann wird 20 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und das Methyljodid abdestilliert. Das Destillat wird über 3 g gepulvertem Silbernitrit noch einmal aus einem kleinen Kölbchen destilliert. Auf Zusatz von 5 Tropfen Ammoniak und etwa 10 mg Vanillin zu den ersten 5 Tropfen des Destillats und Erwärmen tritt Rotfärbung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet. Statt mit Vanillin kann man das entstandene Nitromethan in der ammoniakalischen Lösung auch mit einer wäßrigen Lösung von Nitroprussidnatrium nachweisen. Es tritt eine indigoblaue Färbung ein, die über Grün und Gelb in Gelbrot übergeht. Nitroäthan gibt eine kirschrote Färbung, Aceton eine violette.

Aus dem Jodide kann man auch mit Anilin Methylanilin darstellen, das im Gegensatz zu der Äthylverbindung bei der Oxydation einen violetten Farbstoff gibt (RICHE-BARDY).

δ) *Quantitative Bestimmung des Methylalkohols.*

Zur quantitativen Bestimmung kann man den Methylalkohol in sein Jodid verwandeln und dessen Volumen messen.

Bestimmung von Methylalkohol und Methoxylgruppen nach ZEISEL. Besser ist es, nach ZEISEL, den Alkohol mit wäßriger Jodwasserstoffsäure zu erhitzen und das entstandene Jodid in eine Vorlage mit alkoholischer Silbernitrat-

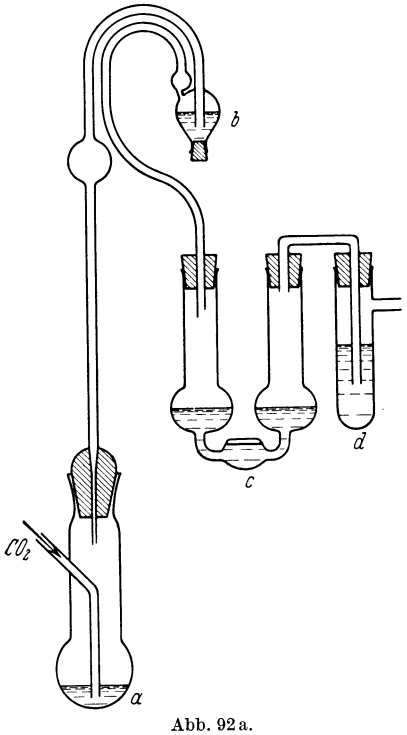


Abb. 92a.

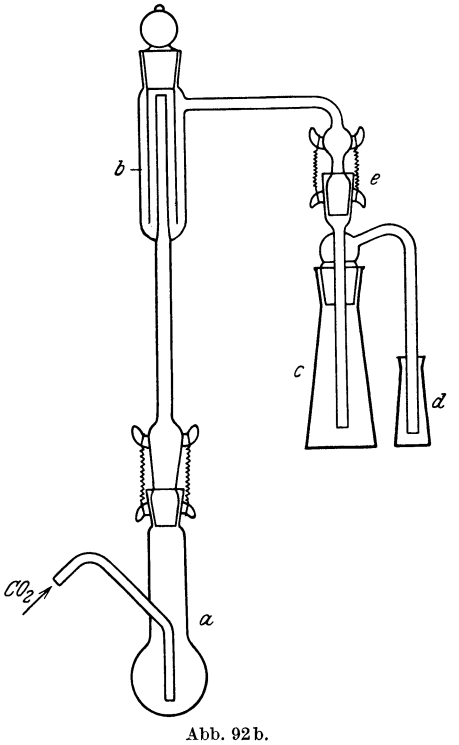


Abb. 92b.

lösung überzudestillieren (13)[1]. In der Vorlage wird das übergehende Methyljodid verseift, und es fällt zunächst eine Additionsverbindung von Silberjodid mit Silbernitrat, $AgJ \cdot 2AgNO_3$, aus, die beim Erwärmen mit viel Wasser in die Komponenten zerfällt. Ist die Substanz in Jodwasserstoffsäure nicht merklich löslich, so gibt man Eisessig zur Erhöhung der Löslichkeit zu. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es auch die Bestimmung äther- und esterartig gebundenen Alkohols gestattet, und zwar ist es mit geringen Modifikationen für die Alkohole bis zur C_5-Reihe verwendet worden. Leicht flüchtige Substanzen erhitzt man vor der Destillation im Einschlußrohr mit der Jodwasserstoffsäure, doch sind mit Methylalkohol im hiesigen Laboratorium auch nach der gewöhnlichen Methode bei Benutzung des Apparates (Abb. 92b) befriedigende Resultate erzielt worden.

[1] Siehe auch die PREGLsche Mikromethode im Kapitel „Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften" D, a. (Bd. I, S. 222).

Für schwefelhaltige Substanzen ist das Verfahren nicht ohne weiteres brauchbar (s. unten).

Reagenzien: *Jodwasserstoffsäure* vom spez. Gew. 1,7, Siedepunkt 127°; sie muß frei sein von Schwefel- und Phosphorverbindungen, darf daher nicht aus Jod und Schwefelwasserstoff bereitet sein.

Roter Phosphor. Er dient in dem Waschgefäß *b* in Wasser suspendiert, zur Bindung übergegangenen Jods; verflüchtigter Jodwasserstoff wird durch das Wasser festgehalten. Der Phosphor muß gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther und schließlich wieder mit viel Wasser gewaschen sein[1].

Alkoholische Silbernitratlösung; sie wird durch Auflösen von 4 g Silbernitrat in 10 cm³ Wasser unter Zusatz von 90 cm³ reinem, über Ätzkali destilliertem Alkohol bereitet und im Dunklen aufbewahrt.

Zur Ausführung der Bestimmung (Apparatur s. die Abb. 92a u. b) gibt man in das Waschgefäß *b* des umgekehrten Apparates (Abb. 92a) etwa 50 mg roten Phosphor und etwas Wasser und verschließt dann den Tubus mit einem Korkstopfen. Die Vorlage wird mit 30 cm³, die Vorlage *d* mit 10 cm³ der Silbernitratlösung beschickt, das Kochkölbchen *a* mit 10 cm³ Jodwasserstoff und 0,15—0,2 g Substanz. Die Vorlage *c* wird durch eine Stativklammer gehalten. Nach dem Einsetzen des Aufsatzes in den Schliff wird das Kölbchen *a* bis zum Sieden des Inhalts durch einen Mikrobrenner erhitzt, während in verdünnter Bleiacetatlösung und konzentrierter Schwefelsäure gewaschenes Kohlendioxyd mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 Blasen in 2 Sekunden durch den Apparat streicht.

15—20 Minuten nach dem Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure trübt sich die Silbernitratlösung und wird bald durch Ausscheidung der weißen Doppelverbindung undurchsichtig. Wenn die Flüssigkeit über dem sich absetzenden krystallinen Niederschlag sich vollkommen geklärt hat, ist die Operation beendet, Dauer der Bestimmung 1—2 Stunden.

Der Inhalt des Ansatzröhrchens *d* bleibt in der Regel klar, auch wenn er, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, 10 Min. lang stehengelassen wird. Die Lösung aus *c* wird mit dem Niederschlag quantitativ in ein Becherglas gebracht, mit Wasser auf 500 cm³ verdünnt und zur Zerlegung der Doppelverbindung auf dem Wasserbade auf etwa $^3/_4$ eingedampft. Dann erhitzt man nach Zugabe von wenig reiner verdünnter Salpetersäure bis zum Absitzen des Silberjodids weiter und bestimmt dieses wie üblich, d. h. durch Wägung des Silberjodids oder durch Titration des überschüssigen Silbernitrats mit eingestellter Ammoniumrhodanidlösung und Eisenammoniakalaun als Indicator.

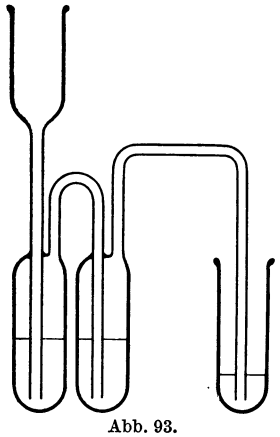


Abb. 93.

Will man *Äthyl-* neben *Methyl*gruppen in derselben Substanz bestimmen, so leitet man nach einem Vorschlag von Willstätter und Utzinger die entstehenden Jodide in eine 10proz. Lösung von Trimethylamin in Alkohol. Es bilden sich dann Tetra-methylammonium-jodid und Tri-methyl-äthyl-ammoniumjodid, von denen das erste in kaltem absolutem Alkohol sehr schwer, das zweite dagegen sehr leicht löslich ist, so daß sie durch einfache Filtration getrennt werden können. Das Verfahren ist dann von Küster und Maag zu einer Mikromethode ausgestaltet worden (s. im Kapitel Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften Bd. I, S. 225).

Bei Anwesenheit von *schwefelhaltigen Substanzen* fängt man das überdestillierende Methyljodid statt in Silbernitrat in Pyridin auf, am besten in einem

[1] Besser verwendet man eine 7—8proz. Brechweinsteinlösung.

besonderen Absorptionsapparat nach Abb. 93, dessen einzelne Gefäße mit je 3—4 cm³ Pyridin beschickt sind, spült den Inhalt der Vorlagen nach Beendigung der Destillation quantitativ in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst den Rückstand in Wasser und titriert das Pyridin-jodmethylat mit Silbernitratlösung und Kaliumchromat als Indicator. Wenn der Umschlag nicht scharf genug ist, gibt man einen Überschuß an Silbernitratlösung und eine abgemessene Menge n/10-Kochsalzlösung zu und titriert mit Silbernitrat zurück. Äthylgruppen können so nicht bestimmt werden (KIRPAL und BÜHN).

Bestimmung von Methyl- neben Äthylalkohol nach THORPE und HOLMES (75, 76). Die Methode von THORPE und HOLMES zur Bestimmung von Methyl- neben Äthylalkohol beruht darauf, daß Methylalkohol bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure in Kohlensäure, Äthylalkohol aber fast ausschließlich in Essigsäure übergeht.

Die Lösung der Alkohole wird so weit verdünnt, daß sie nicht mehr als 1 cm³ Methanol und 4 cm³ Gesamtalkohol enthält. 50 cm³ werden in einen mit Tropftrichter und seitlichen Ansätzen versehenen Schliffkolben gebracht, 10 g Kaliumbichromat und 50 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und die Mischung 18 Stunden stehengelassen. Dann werden weitere 10 g Bichromat und 50 cm³ mit dem gleichen Volumen Wasser gemischter Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung unter Durchleiten eines mit Kalilauge gewaschenen Luftstromes zum Sieden erhitzt. Das entweichende CO_2 wird in einem gewogenen Natronkalkrohr aufgefangen und bestimmt. Zweckmäßig schaltet man zwischen dieses und die Apparatur ein Chlorcalciumrohr, das vorher mit Kohlensäure und dann gründlich mit Luft durchspült wurde, und schützt das Absorptionsgefäß auf der anderen Seite vor Aufnahme von Kohlensäure oder Wasser aus der Luft durch ein Chlorcalcium- und ein Natronkalkrohr. 1 g Äthylalkohol entwickelt ungefähr 0,01 g CO_2, die vom Resultat abgezogen werden müssen. Ätherische Öle usw. können vorher durch Ausschütteln der mit Wasser verdünnten, mit Kochsalz gesättigten Lösung mit Ligroin entfernt werden (s. S. 218); Aceton wird auf diese Weise nicht vollständig entfernt und stört deshalb die Bestimmung.

Bestimmung des Methylalkohols nach v. FELLENBERG (9). Die Methode erlaubt die Bestimmung sehr kleiner Mengen Methylalkohol neben Äthylalkohol. Sie beruht darauf, daß Methylalkohol von Kaliumpermanganat unter bestimmten Bedingungen teilweise zu Formaldehyd oxydiert wird, der sich leicht auch in den geringsten Konzentrationen durch seine Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure nachweisen läßt. Die Farbreaktion wird in stark saurer Lösung ausgeführt, wodurch die Reaktion von Acetaldehyd stark zurückgedrängt und die mit Formaldehyd gefördert wird. Obwohl also bei der Oxydation große Mengen Acetaldehyd entstehen können, läßt sich die Bestimmung des Formaldehyds exakt durchführen. Die entstandene Farbstärke wird im Colorimeter mit Standardfärbungen aus Methylalkohollösungen bekannten Gehalts verglichen. Die Farbstärke ist der Konzentration an Methylalkohol nicht proportional, so daß man sich zur Berechnung des Analysenergebnisses der experimentell gefundenen Werte in den Tabellen bedienen muß.

Erforderliche Lösungen. 1. Alkohol-Schwefelsäure, hergestellt durch Lösen von 20 cm³ reinem, absolutem Alkohol oder 21 cm³ 95proz. Alkohol in Wasser, Zusetzen von 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 200 cm³.

2. Kaliumpermanganatlösung, 5 g $KMnO_4$ in 100 cm³.

3. Oxalsäurelösung, 8 g in 100 cm³.

4. Reine konzentrierte Schwefelsäure.

5. Fuchsinschweflige Säure, bereitet durch Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Natriumsulfit und 100 cm³ n-Schwefelsäure zum Liter. Diese Lösung muß sorgfältig vom Licht abgeschlossen, am besten in einer von schwarzem Papier umgebenen Stöpselflasche aufbewahrt werden. So hält sie sich sehr lange Zeit.

Von der methylalkoholhaltigen Lösung, die etwa 0,1—2 mg Methylalkohol im Kubikzentimeter enthalten soll, werden 3 cm³ in einem 40—50 cm³ fassenden weiten Reagensglase mit 1 cm³ Alkohol-Schwefelsäure und mit 1 cm³ Permanganatlösung versetzt, einmal umgeschüttelt und genau 2 Minuten sich selbst überlassen. In gleicher Weise behandelt man drei Typen, von denen der erste 0,5 cm³ 1 proz. Methylalkohollösung (= 5 mg) und 2,5 cm³ Wasser, der zweite 1 cm³ 1 proz. Lösung (= 1 mg) und 2 cm³ Wasser, der dritte 0,3 cm³ 1 proz. Lösung (= 0,3 mg) und 2,7 cm³ Wasser enthält. Nach 2 Minuten setzt man überall 1 cm³ Oxalsäurelösung zu und neigt die Reagensgläser in der Weise, daß die Flüssigkeit alle etwa an der Wandung hängenden Tropfen Permanganat mit sich nimmt. Man setzt nun 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zu (am besten aus einer Pipette mit recht enger Mündung, um das Aufsteigen von Luftblasen zu verhindern) und gleich darauf 5 cm³ fuchsinschweflige Säure und mischt gehörig um, indem man wieder die Wandungen des Gefäßes mit der Flüssigkeit abspült. Man läßt nun 1 Stunde stehen und vergleicht die zu prüfende Lösung vorerst mittels Auge mit den Typen. Die genaue colorimetrische Vergleichung geschieht mit dem Typ, der der Lösung in der Farbstärke am nächsten steht. Ist es der Typ von 5 mg, so verdünnt man mit 100 cm³ Wasser, ist es einer der beiden anderen, so verdünnt man mit 25 cm³ Wasser und vergleicht die Intensitäten in einem empfindlichen Colorimeter, z. B. demjenigen von Duboscq.

Wenn der Gehalt bedeutend höher ist als derjenige des Typs, so empfiehlt es sich, die Farbreaktion zu wiederholen unter Verwendung der auf die Typstärke berechneten Menge der Lösung, wobei man mit Wasser auf 3 cm³ ergänzt.

Für genaue Bestimmungen ist diese Wiederholung unerläßlich, da die höchste Genauigkeit nur erreicht wird, wenn die Lösung mit dem Typ möglichst übereinstimmt.

Aus der gefundenen Farbstärke ergibt sich nach Tab. 1—3 der Gehalt an Methylalkohol in der verwendeten Flüssigkeitsmenge.

Tabellen zur Berechnung des Methylalkoholgehalts aus den gefundenen Farbstärken.

Tabelle 1. Unter Verwendung des Types von 5 mg und Verdünnen mit 100 cm³ Wasser.

Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz
0,4	0,60		1,8	2,18		3,2	3,40	
		0,30			0,18			0,18
0,6	0,90		2,0	2,36		3,4	3,58	
		0,27			0,17			0,17
0,8	1,17		2,2	2,53		3,6	3,75	
		0,24			0,18			0,18
1,0	1,41		2,4	2,71		3,8	3,93	
		0,20			0,17			0,18
1,2	1,61		2,6	2,88		4,0	4,11	
		0,21			0,17			0,19
1,4	1,82		2,8	3,05		4,2	4,30	
		0,18			0,17			0,18
1,6	2,00		3,0	3,22		4,4	4,48	
		0,18			0,18			0,18
1,8	2,18		3,2	3,40		4,6	4,66	

Fortsetzung von Tabelle 1.

Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz
4,6	4,66		6,6	6,20		9,5	8,80	
		0,17			0,15			0,50
4,8	4,83		6,8	6,35		10,0	9,30	
		0,17			0,15			1,15
5,0	5,00		7,0	6,50		11,0	10,45	
		0,16			0,16			1,25
5,2	5,16		7,2	6,66		12,0	11,70	
		0,16			0,16			1,40
5,4	5,32		7,4	6,82		13,0	13,10	
		0,15			0,16			1,30
5,6	5,47		7,6	6,98		14,0	14,40	
		0,15			0,17			1,40
5,8	5,62		7,8	7,15		15,0	15,80	
		0,15			0,17			1,35
6,0	5,77		8,0	7,32		16,0	17,15	
		0,14			0,48			1,40
6,2	5,91		8,5	7,80		17,0	18,55	
		0,14			0,50			1,75
6,4	6,05		9,0	8,30		18,0	20,30	
		0,15			0,50			
6,6	6,20		9,5	8,80				

Tabelle 2. Unter Verwendung des Types von 1 mg und Verdünnen mit 25 cm^3 Wasser.

Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz
0,13	0		0,6	0,658		1,2	1,132	
		0,036			0,050			0,060
0,15	0,036		0,65	0,708		1,3	1,192	
		0,092			0,047			0,063
0,2	0,128		0,7	0,755		1,4	1,255	
		0,085			0,049			0,061
0,25	0,213		0,75	0,804		1,5	1,316	
		0,074			0,047			0,064
0,3	0,287		0,8	0,851		1,6	1,380	
		0,073			0,039			0,060
0,35	0,360		0,85	0,890		1,7	1,440	
		0,066			0,038			0,068
0,4	0,426		0,9	0,928		1,8	1,508	
		0,059			0,038			0,062
0,45	0,485		0,95	0,966		1,9	1,570	
		0,065			0,034			0,060
0,5	0,550		1,0	1,000		2,0	1,630	
		0,056			0,070			
0,55	0,606		1,1	1,070				
		0,052			0,062			
0,6	0,658		1,2	1,132				

Tabelle 3. Unter Verwendung des Types von 0,3 mg und Verdünnung mit 25 cm^3 Wasser.

Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz
0,096	0		0,12	0,060		0,16	0,127	
		0,014			0,040			0,031
0,10	0,014		0,14	0,100		0,18	0,158	
		0,046			0,027			0,029
0,12	0,060		0,16	0,127		0,20	0,187	

Fortsetzung von Tabelle 3.

Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz	Farbstärke	CH_3OH mg	Differenz
0,20	0,187		0,38	0,370		0,54	0,480	
		0,025			0,014			0,013
0,22	0,212		0,40	0,384		0,56	0,493	
		0,023			0,015			0,013
0,24	0,235		0,42	0,399		0,58	0,506	
		0,023			0,015			0,014
0,26	0,258		0,44	0,413		0,60	0,520	
		0,022			0,014			0,013
0,28	0,280		0,46	0,427		0,62	0,533	
		0,020			0,013			0,013
0,30	0,300		0,48	0,440		0,64	0,546	
		0,020			0,013			0,014
0,32	0,320		0,50	0,453		0,66	0,560	
		0,017			0,014			0,013
0,34	0,337		0,52	0,467		0,68	0,573	
		0,017			0,013			0,014
0,36	0,354		0,54	0,480		0,70	0,597	
		0,016						
0,38	0,370							

Charakteristische Derivate des Methylalkohols:
Methyljodid: Kp. 43°
Methylnitrit: Kp. —12°
Nitromethan: Kp. 43°
Ameisensäure-methylester: Kp. 32,3°
Essigsäure-methylester: Kp. 57,5°
Benzoesäure-methylester: Kp. 198,6°
p-Nitro-benzoesäure-methylester: Blättchen, F. 96°
3,5-Di-nitro-benzoesäure-methyl-ester: aus Alkohol F. 107,8°
α-Naphthylaminverb: F. 121—122°
Phthalsäure-methylester-p-nitrobenzylester: F. 105,7°
Phenylurethan: Blättchen aus Alkohol, F. 47°
α-Naphthylurethan: F. 124°
p-Nitro-phenylurethan: F. 179,5°
Anthrachinon-β-carbonsäure-methylester: F. 167—168°

2. Äthylalkohol. Äthanol: C_2H_5OH.

Wasserhelle Flüssigkeit vom Kp 78,37°. F. —112°. D = 0,8063. $n_D^{25} = 1{,}35941$. Mit Wasser, Äther, Glycerin, Petroläther mischbar. Ganz trockener Äthylalkohol ist sehr hygroskopisch. Äthylalkohol gibt mit Wasser ein konstant-siedendes Gemisch von 95,57 Gew. % Alkohol, das bei 78,15° unter 760 mm Druck siedet, er kann daher durch fraktionierte Destillation nicht ganz vom Wasser getrennt werden. Zur Trocknung kocht man über viel Calciumoxyd und destilliert, die letzten Reste kann man durch Zugabe von wenig metallischem Calcium oder Natrium und Abdestillieren vom gebildeten Natrium- oder Calciumäthylat entfernen. Wasserfreier Alkohol macht aus Calciumcarbid kein Acetylen frei, löst Ätzbaryt mit gelber Farbe unter Bildung des Äthylats und löst sich klar in wenig Benzol, während bei Anwesenheit von mehr als 3 % Wasser sich die Lösung trübt. Chlorcalcium löst sich in Äthylalkohol, ist also zur Trocknung nicht zu gebrauchen.

Äthylalkohol findet sich in manchen ätherischen Ölen und wurde aus frischen Pflanzenblättern isoliert (Lieben). Über die Bildung von Alkohol bei der Gärung s. S. 206.

α) *Qualitative Reaktionen.*

Zur Abtrennung des Äthylalkohols von Carbonylverbindungen dienen die unter Methylalkohol beschriebenen Verfahren. Ferner kann man nach Gorr und Wagner (14) die äthylalkoholhaltigen Lösungen mit der 3—4fachen molaren Menge des vorhandenen Aldehyds bzw. Acetons an Mercurioxyd versetzen und 4—5 Stunden am Rückflußkühler kochen. Aceton und Aldehyd sind dann teils

zerstört, teils in Quecksilberverbindungen übergeführt, und der Alkohol kann mit nur geringem Verlust (ca. 3—5 %) abdestilliert werden.

Äthylalkohol gibt mit Jod in alkalischer Lösung Jodoform, das sich durch Schwerlöslichkeit, charakteristische Kristallform und eigentümlichen Geruch auszeichnet:

$$C_2H_5OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + HCOOK + 5KJ + 5H_2O.$$

Die Reaktion tritt auch mit vielen anderen organischen Substanzen ein, die die Gruppe $CH_3 \cdot CHOH$— oder $CH_3 \cdot CO$— enthalten, z. B. sek.-Butylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Milchsäure, Brenztraubensäure, Aldol, β-Oxybuttersäure, Quercit, Inosit (NEUBERG), Isopropylalkohol, Essigester, nicht aber mit Methylalkohol, n-Propylalkohol, Essigsäure und Äther. Mit Aceton tritt die Reaktion schon mit Jod und Sodalösung, also bei geringerem p_H, und in der Kälte ein, was zur Unterscheidung dienen kann.

Zu der auf ca. 50° erwärmten Lösung gibt man Jodkaliumlösung und Kalilauge bis eben zur Entfärbung. Bei größerer Alkoholkonzentration scheidet sich sofort Jodoform in sechsseitigen Täfelchen oder sechsstrahligen Sternen ab, bei geringerer trübt sich die Lösung erst nach längerem Stehen. Bei zweifelhaftem Ausfall der Reaktion kann man die Lösung ausäthern und den Ätherrückstand mikroskopisch untersuchen.

Zum Nachweis kann man den Alkohol auch mit etwas Benzoylchlorid versetzen; bei Anwesenheit von Äthylalkohol tritt nach der Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids durch Kalilauge der charakteristische Geruch des Benzoesäureäthylesters auf. Da hierbei Täuschungen natürlich nicht ausgeschlossen sind, wird man zweckmäßiger die krystallisierten Ester der p-Nitro- oder 3,5-Dinitrobenzoesäure darstellen und durch ihren Schmelzpunkt identifizieren.

Ferner läßt sich Äthylalkohol nach DENIGÈS nachweisen (s. S. 209).

Zum Nachweis neben Methylalkohol im Holzgeist erhitzt man mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. Aus Äthylalkohol bildet sich Äthylen, das man in den entweichenden Gasen durch die Entfärbung von Bromwasser nachweist, während aus Methylalkohol Dimethyläther entsteht.

Im Gegensatz zu Methylalkohol wird Äthylalkohol von Brom zum Aldehyd oxydiert (DENIGÈS). Zum Nachweis von Äthyl- neben Methylalkohol erhitzt man 0,2 g mit 5 cm³ Bromwasser bis zur Entfärbung, höchstens aber 5 Minuten, auf dem Wasserbade, kühlt und entfärbt notfalls mit Natriumbisulfitlösung. Dann weist man den Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure nach.

Eine sichere Kennzeichnung des Äthylalkohols ermöglicht die Oxydation mit einem geringen Überschuß an Bichromat in schwefelsaurer Lösung und Nachweis des entstandenen Acetaldehyds in dem (unter Eiskühlung) aufgefangenen Destillat mit Nitroprussidnatrium und Piperidin. Außer Acetaldehyd geben nur noch Acrolein und Propionaldehyd diese Reaktion, aber in weit schwächerem Maße.

β) *Quantitative Bestimmung von Äthylalkohol.*

Liegt eine Lösung von reinem Äthylalkohol vor, so bestimmt man ihr spezifisches Gewicht und entnimmt den Alkoholwert den bekannten Tabellen.

Die beste Bestimmungsmethode für freien und gebundenen Äthylalkohol ist die von ZEISEL (s. unter Methanol).

Wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, oxydiert man den Alkohol nach BENEDIKT und NORRIS mit einem gemessenen Volumen einer Bichromatschwefelsäure bekannten Gehalts (ca. 2 g $K_2Cr_2O_7$ werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure auf 500 cm³ aufgefüllt). Man erwärmt mit einem Überschuß an Chromsäuregemisch einige Minuten auf 100°,

entfärbt mit einer gemessenen Menge einer eingestellten Eisenammonsulfatlösung und titriert den Überschuß daran mit Permanganat zurück. Die Chromsäurelösung wird vorher gegen eine Alkohollösung bekannten Gehalts eingestellt. Das Verfahren ist neuerdings auch zu einer potentiometrischen Titration ausgestaltet worden.

Auch durch Oxydation mit Permanganat ist die Alkoholbestimmung durchgeführt worden, und zwar direkt durch Titration mit einer Lösung des Salzes in konzentrierter Schwefelsäure bis eben zur Zwiebelfärbung (R. O. Herzog), als auch durch Erhitzen mit einem Überschuß an alkalischer Permanganatlösung, Entfärben mit einer schwefelsauren Lösung von Oxalsäure und Zurücktitrieren der überschüssigen Oxalsäure mit Kaliumpermanganat (H. P. Barendrecht). Das Verfahren hat ebenso wie das von Nicloux, der vorschlägt, mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und mit Kaliumbichromat zu titrieren, bis die Farbe der Chromsalze von Grünblau nach Grüngelb umschlägt, den Nachteil, daß es wenig spezifisch ist. Nicloux hat neuerdings (56) auch eine Methode zur Bestimmung von Äthylaklohol in sehr verdünnten Lösungen ausgearbeitet. Er oxydiert mit einem sehr geringen Überschuß an Bichromatlösung bekannten Gehalts nnd Schwefelsäure (mit einem halben Volumen Wasser verdünnt), um Verluste durch Acetaldehydbildung zu vermeiden. im geschlossenen Gefäß 1 Stunde bei 85°, reduziert mit einer gemessenen Menge Ferrosulfatlösung im Überschuß und titriert mit Permanganat zurück.

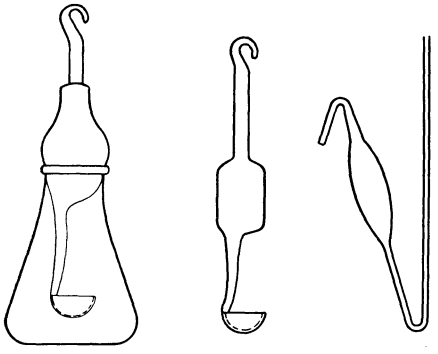


Abb. 94.

Im Hinblick auf die Spezifität bietet die Modifikation von Widmark (78) Vorteile, welche die direkte Bestimmung von Alkohol z. B. im Blut erlaubt. Widmark hat das Verfahren zur Mikromethode verfeinert und mit einer Destillation verknüpft, wobei er von der Erscheinung Gebrauch machte, daß Alkohol noch begieriger als Wasser von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen wird.

Man benötigt dazu einen mit Schliff versehenen Erlenmeyerkolben von 50 cm^3 Inhalt, dessen Stopfen unten zu einem Behälter für die Aufnahme der Substanz von etwa 200 mm^3 Inhalt ausgestaltet ist (Abb. 94), der sich 0,5—1 cm über dem Boden des Kolbens befindet. Der Kolben wird aus einer Pipette mit 1 cm^3 Bichromatschwefelsäure (für Alkoholmengen von ca. 5‰ werden 0,250 g $K_2Cr_2O_7$ in möglichst wenig Wasser gelöst und mit H_2SO_4 auf 100 cm^3 aufgefüllt, bei ca. 1‰ 0,050 g auf 100) beschickt, wobei die Pipette den Boden berührt und die Flüssigkeit zum Abfließen genau 60 Sek. (Stoppuhr!) zur Verfügung hat. Die Substanz wird in einer Capillare von etwa 300 mg Gewicht und 100—150 mm^3 Inhalt auf der Torsionswaage abgewogen, mit Hilfe eines dünnen Gummischlauches in den Behälter im Stopfen geblasen und die Capillare zurückgewogen. Dann werden 3 Blindproben in gleicher Weise ohne Substanz angesetzt, die Kolben gut verschlossen und 2 Stunden im Wasserbad auf 50—60° erwärmt. Darauf wird der Kolben vorsichtig geöffnet, ohne daß von einem etwaigen nichtflüchtigen Rückstand etwas in die Flüssigkeit fällt, mit 25 cm^3 destilliertem Wasser und $^1/_2$ cm^3 jodatfreier 5proz. Jodkaliumlösung versetzt und nach $^1/_2$—1 Min. je nach der Alkoholkonzentration aus einer größeren (5—10 cm^3) oder kleineren (2 cm^3) Mikrobürette mit n/100 oder n/200 Thiosulfat und Stärke (1proz. Lösung, erst zum Schluß der Titration zusetzen!) als Indicator schnell titriert ohne Rücksicht

auf Nachbläuung der Lösung. Zur Gehaltsbestimmung der Chromsäurelösung dienen die drei Kontrollen. Man nimmt den Durchschnitt aus den Werten der 2. und 3. Kontrolle und zieht davon den Verbrauch der Alkoholproben ab. Der Wert entspricht dann dem vorhandenen Alkohol, und zwar sind 0,01 cm³ n/100 Thiosulfat 1,13 γ (1 γ = 0,001 mg) Äthylalkohol äquivalent, da die Oxydation nicht quantitativ zu Essigsäure, sondern zu einem komplizierten Gemisch von Oxydationsprodukten führt.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol beruht auf der großen Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Salpetrigsäureester (W. M. Fischer und A. Schmidt [10]). Diese sind leichtflüchtig und werden in salzsäurehaltige Jodkaliumlösung übergetrieben, wo sie in Alkohol und salpetrige Säure zerfallen, welch letztere eine äquivalente Menge Jod frei macht.

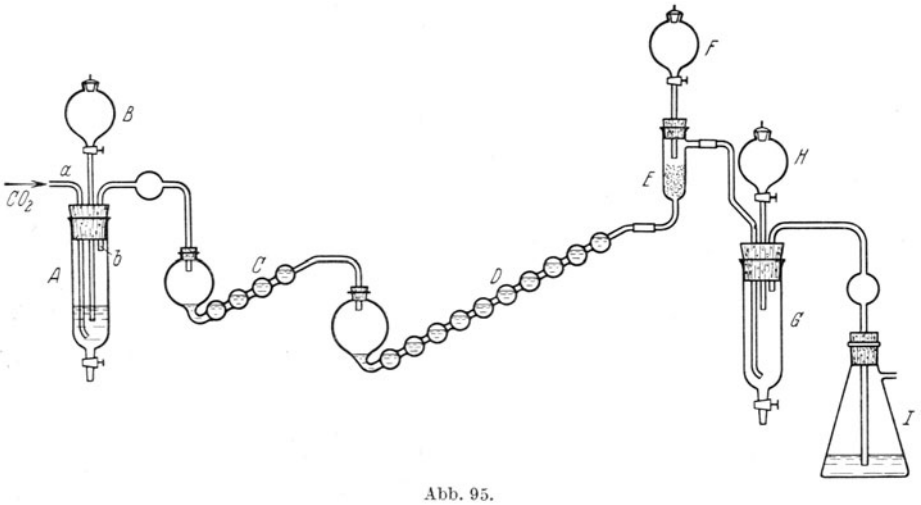


Abb. 95.

Die Apparatur (s. Abb. 95) wird vor der Bestimmung durch Durchleiten von Kohlensäure luftfrei gemacht, dann werden durch den Trichter *B* 10 cm³ gesättigte Kochsalzlösung und ein abgemessenes Volumen der zu untersuchenden Lösung in das Gefäß *A* gegeben und nachgespült. Das Vierkugelrohr *C* wurde vorher mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung gefüllt. Durch den Trichter *F* wird das Zehnkugelrohr *D* mit einer Lösung von 4 g KJ in 30 cm³ Wasser und 10 cm³ Salzsäure und durch den Trichter *H* der mit Glasperlen gefüllte Kontrollapparat *G* mit 1 g KJ in 20 cm³ Wasser und etwas Salzsäure gefüllt. Der Vorstoß *E* und die kleine Kugel am Reaktionsgefäß enthalten etwas Glaswolle. Durch den Trichter *B* läßt man dann 20 cm³ 25 proz. Essigsäure zufließen und leitet einen kräftigen Kohlensäurestrom durch die Apparatur. Nach $^3/_4$—1 Stunde sind ca. 98—99 % des Esters übergegangen, nach $2^1/_2$ Stunde ist die Reaktion vollständig. Man läßt dann die Flüssigkeit aus dem Entwicklungsgefäß ab und entleert nach $^1/_4$ Stunde, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, Zehnkugelrohr und Kontrollgefäß, spült mit ausgekochtem Wasser nach und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Das Verfahren wurde von Ponndorf (58) zu einer Mikromethode ausgestaltet, die die Bestimmung von Alkoholmengen in der Größenordnung von 1 mg in wäßriger Lösung gestattet. 2 cm³ der zu untersuchenden Lösung werden in einem Scheidetrichter von 20 cm³ Inhalt mit 2 cm³ konzentrierter Kochsalzlösung, 4 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, 6 Tropfen 30 proz. Natriumnitritlösung und 5 Tropfen

7,5proz. Salzsäure 2 Minuten tüchtig geschüttelt. Man läßt eine Minute absitzen und überführt den Tetrachlorkohlenstoff sauber in einen etwa 25—30 cm hohen Meßzylinder von 10 cm^3 Inhalt, der mit 3 cm^3 einer an Natronlauge 0,01 normalen konzentrierten Kochsalzlösung beschickt war. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation mit je 2 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff wird der Inhalt des Meßzylinders etwa 5 Sekunden lang intensiv durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen wird der Meßzylinder in ein großes Becherglas gestellt. Man läßt dann aus einer Pipette 50 cm^3 Wasser langsam dicht über der Oberfläche des Tetrachlorkohlenstoffs ausfließen und verdrängt so die überstehende Kochsalzlösung. Das Waschwasser wird abgesaugt und der Tetrachlorkohlenstoff in eine 100-cm^3-Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen überführt. Nach Zusatz von 5 cm^3 destilliertem Wasser, 10 Tropfen an Schwefelsäure normaler 20 proz. Mangansulfatlösung, einer titrierten Menge (etwa 10 cm^3) 0,01/n-Kaliumpermanganatlösung und 10 cm^3 n-Schwefelsäure wird 10 Minuten geschüttelt. Dann wird 1 g Jodkalium in etwas Wasser und 10 cm^3 einer Lösung, die 1 Mol Kaliumhydroxyd und 6 Äquivalente Borsäure im Liter enthält, zugegeben und mit n/100-Thiosulfatlösung etwas übertitriert. Darauf wird durch ein feuchtes Faltenfilter die wäßrige Lösung vom Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt, mit n/100-Jodlösung übertitriert und schließlich nach Zusatz von 10 cm^3 n-Schwefelsäure mit n/100-Thiosulfatlösung titriert. 1 cm^3 verbrauchter n/100-Kaliumpermanganatlösung entspricht, wie empirisch ermittelt wurde, 0,2073 mg Methylalkohol, 0,25048 mg Äthylalkohol und 0,32242 mg Isopropylalkohol, während Butylalkohol den theoretischen Wert gibt. Amine und Phenole stören die Bestimmung und müssen daher vorher entfernt werden, während Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester nicht stören.

Es sei noch bemerkt, daß sich nach Wimmer (80) Methyl- und Äthylalkohol in Form ihrer Ameisensäureester durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Diese kann man durch Erhitzen der Alkohole mit überschüssiger Ameisensäure und etwas Schwefelsäure und Abdestillieren der Ester aus dem Gemisch unter Mithilfe eines Luftstroms quantitativ gewinnen.

Derivate des Äthylalkohols:

Ameisensäure-äthylester: Kp. 54,4°.

Essigsäure-äthylester: angenehm riechende Flüssigkeit, Kp_{760} 77,1°; $D_4^0 = 0{,}9246$.

Benzoesäure-äthylester: Flüssigkeit von angenehmem charakteristischem Geruch, Kp. 213°.

p-Nitro-benzoesäure-äthylester: F. 57°.

3,5-Di-nitro-benzoesäure-äthylester: Nadeln aus Alkohol F. 92,7°; α-Naphthylaminverbindung F. 120—121°.

Anthrachinon-β-carbonsäure-äthylester: Kp. 147—148°.

Phthalsäure-äthylester-p-nitrobenzylester: F. 80—80,5°.

Phenylurethan: F. 51,5—52°, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, $Kp_{14} = 152°$.

p-Nitrophenyl-carbaminsäure-äthylester: F. 129°.

α-Naphthylurethan: Nadeln aus Alkohol, F. 79°.

Äthylnitrit: $Kp_{760} + 17°$.

Äthyljodid: Kp_{760} 72,3°.

3. Normal-Propylalkohol: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Wasserhelle Flüssigkeit vom Kp_{760} 97,4°, F. —127°, $D^{15} = 0{,}8066$, $n_D^{20} = 1{,}38543$. Mischbar mit Wasser, in wasserfreiem Zustand sehr hygroskopisch. n-Propylalkohol bildet mit Wasser ein konstant bei 87,7° unter 760 mm siedendes Gemisch von 71,69 % Alkohol. Im Gegensatz zum Äthylalkohol läßt er sich durch Chlorcalcium aus seinen wäßrigen Lösungen abscheiden, da er in konzentrierten Chlorcalciumlösungen schwer löslich ist.

n-Propylalkohol ist ein gelegentliches Nebenprodukt bei der Vergärung bestimmter Maischen (Chancel); er findet sich dann bei der Rektifikation in den zwischen Äthyl- und Amylalkohol übergehenden Anteilen und wird daraus

technisch gewonnen. Er entsteht auch bei der Vergärung von α-Ketobuttersäure durch Hefe (NEUBERG und KERB [44]).

Nachweis. n-Propylalkohol gibt die Jodoformreaktion. Zum Nachweis eignet sich das Jodid, das man nach den üblichen Methoden darstellt, und das man ebenso wie den Alkohol durch fraktionierte Destillation reinigt.

Spezifische eindeutige Reaktionen auf die Propylalkohole und ihre höheren Homologen sind nicht bekannt. Die einzelnen Farbreaktionen werden immer von einer Reihe von Alkoholen in verschiedener Stärke gegeben.

Derivate des n-Propylalkohols.

p-Nitrobenzoesäure-n-propylester: Blättchen aus Alkohol, F. 35°, wenig löslich in Äther, Benzol und Wasser.

3,5-Dinitrobenzoesäure-n-propylester: F. 73,0°, α-Naphthylaminverb. F. 103—104°.

Anthrachinon-β-carbonsäure-n-propylester: F. 115—116°.

Phthalsäure-p-nitrobenzylester-n-propylester: F. 53°.

Phenylurethan: F. 57—59°.

p-Nitro-phenylurethan: F. 115°.

Naphthylurethan: F. 80°, Nadeln aus Petroläther. Kann zur Charakterisierung neben Äthylalkohol dienen.

Propyljodid: Kp_{760} 102,5°.

4. Isopropylalkohol: $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$.

Flüssigkeit vom $Kp_{760} = 82{,}85°$, F. —85,8, $D_{15}^{15} = 0{,}7903$, $n_D^{20} = 1{,}37757$. Mischbar mit Wasser, gibt damit ein konstant bei 80,37° unter 760 mm siedendes Gemisch von 87,9 % Alkohol. Mit Chlorcalcium gibt Isopropylalkohol eine krystallisierte Verbindung, die zur Trennung von Aceton dienen kann (LINNEMANN). Mit konzentrierter Chlorcalciumlösung entstehen in der Hitze zwei Schichten, die sich in der Kälte wieder vermischen.

Isopropylalkohol kommt in manchen Fuselölen vor, doch führt man dies Vorkommen wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von n-Butylalkohol sowie Aceton auf Einwirkung von Buttersäurebakterien zurück, da beide Alkohole meist in Fuselölen fehlen, dagegen Produkte der Aceton-Butylgärungen sind.

Nachweis. Nach TAKAHASHI und KOMAROWSKY gibt man zu 4—6 cm³ der zu untersuchenden Lösung 5—10 Tropfen einer 1—2proz. Lösung von Benz-, Anis- oder Salicylaldehyd in Alkohol und setzt das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure zu. Im ersten Falle bildet sich eine rötliche Färbung über einer gelben Schicht, im zweiten eine über braungelb rot werdende Färbung über einer grünen, später blau werdenden und einer gelben purpurbraun und violett werdenden Schicht. Durch Umschütteln wird die Lösung purpurrot. Mit Salicylaldehyd bekommt man eine purpurne Färbung auf roter Schicht. Bei der Zugabe einer grüngelben Mischung von 1proz. alkoholischer Vanillinlösung und konzentrierter Schwefelsäure bekommt man eine Blaufärbung. Isoamyl-, Isobutyl- und n-Propylalkohol geben die gleiche Reaktion.

Nach REIF (63) gibt man zu 2 cm³ des mit Wasser verdünnten Destillats 0,04 g Tierkohle, filtriert und versetzt das Filtrat mit 5 cm³ 0,5proz. alkoholischer Piperonallösung und vorsichtig mit 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt 4—5 Min. auf dem Wasserbade. Bei Anwesenheit von Isopropylalkohol tritt eine rote oder rotbraune oder, wenn man unmittelbar nach dem Erwärmen zu 4—5 cm³ der Mischung 30 cm³ 30proz. Essigsäure zusetzt, eine rosa bis rote Färbung auf. Geringe Mengen der die Reaktion störenden Fuselöle werden durch die Behandlung mit Tierkohle hinreichend entfernt.

Bei Unterschichtung des mit Wasser verdünnten und mit Tierkohle behandelten alkoholhaltigen Destillats, das mindestens 0,1 % Isopropylalkohol enthalten muß, mit einigen Kubikzentimetern einer ungefähr 1proz. Lösung von m-Nitrobenzaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure und Erwärmen bekommt man an der Trennungsfläche der Flüssigkeiten einen karminroten

Ring. n-Propyl-, iso-Butyl- und Amylalkohol geben ähnliche Reaktionen (Boehm und Bodendorf [3]).

Zur Identifizierung sucht man den Alkohol so weit wie möglich zu reinigen, in das Jodid zu verwandeln und durch die Siedepunkte beider Verbindungen zu charakterisieren. Ferner kann die Oxydation zu Aceton, z. B. durch Destillation mit verdünnter Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure und dessen Reaktion mit Nitroprussidnatrium (s. dort) zum Nachweis dienen.

Über die Bestimmung nach Ponndorf s. S. 229.

Derivate. p-Nitrobenzoesäure-isopropylester: Gelbliche Nadeln aus Alkohol, F. 111°, leicht löslich in Benzol und Aceton, wenig in Äther.
3,5-Di-nitro-benzoesäure-isopropylester: F. 122,1°, α-Naphthylaminverb. F. 143—144°.
Anthrachinon-β-carbonsäure-isopropylester: F. 140—141°.
Phthalsäure-p-nitrobenzylester-isopropylester: F. 74°.
Phenylurethan: Nadeln aus 50 % Alkohol, F. 75—76°.
p-Nitro-phenylurethan: F. 116°.
α-Naphthylurethan: Tafeln aus Ligroin, F. 105—106°.

5. n-Butylalkohol: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Flüssigkeit vom Kp_{760} 117°, F. —79,9°, $D_0^{20} = 0{,}8088$; $n_D^{20} = 1{,}39931$. 1 Vol. Butylalkohol löst bei 15° 0,3 Vol. Wasser und wird von 11 Vol. Wasser gelöst. Wird durch Chlorcalcium oder Kaliumcarbonat aus den wäßrigen Lösungen ausgeschieden.

Bildung bei der Buttersäuregärung s. S. 207.

Nachweis. Man weist den n-Butylalkohol durch seinen Siedepunkt oder den des Jodids nach oder durch Oxydation zu Buttersäure, die als Bariumsalz zur Analyse kommt.

Nach Lasserre (26) bestimmt man Butyl- und Amylalkohol, indem man 100 cm³ der Flüssigkeit mit 60—70 cm³ Schwefelkohlenstoff und 450 cm³ gesättigter Kochsalzlösung und Wasser bis zur vollständigen Lösung des Kochsalzes versetzt, kräftig durchschüttelt und noch einmal mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. Die Schwefelkohlenstofflösung schüttelt man einmal mit 3 cm³, zweimal mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure aus, erwärmt die Schwefelsäure in einem Meßkolben auf 60°, vertreibt den Schwefelkohlenstoff durch einen Luftstrom, gibt 20 cm³ siedendes Wasser zu, kühlt und erwärmt nach Zusatz von 5 g Kaliumbichromat und 1 cm³ Schwefelsäure 1 Stunde auf 50°. Nach dem Erkalten füllt man auf 100 cm³ auf, schüttelt 25 davon mit 30 cm³ Benzol aus, filtriert die Benzollösung und titriert nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol die entstandene Butter- bzw. Valeriansäure mit n/20 alkoholischer Kalilauge.

Über die Bestimmung nach Ponndorf s. S. 229.

Ester des n-Butylalkohols:
3,5-Dinitrobenzoesäure-n-butylester: F. 62,5°; α-Naphthylaminverb. F. 92,5—93°.
Anthrachinon-β-carbonsäure-n-butylester: F. 122—123°.
Phenyl-carbaminsäure-n-butylester: Blättchen aus Petroläther, F. 61°.
p-Nitro-phenyl-carbaninsäure-n-butylester: F. 95,5°.
α-Naphthyl-carbaminsäure-n-butylester: Tafeln aus Ligroin, F. 71—72°.
Phthalsäure-p-nitrobenzylester-n-butylester: F. 62°.
Butyljodid: Kp. 130°, $D^{20} = 1{,}6136$.

6. Iso-butylalkohol: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$.

Flüssigkeit vom Kp. 108°, F. —108°, $D^{18} = 0{,}8003$; $n_D^{18{,}5} = 1{,}39731$. 1 Teil löst bei 15° 0,15 Teile Wasser und wird von 10 Teilen gelöst.

Isobutylalkohol findet sich als Ester im Römisch-Kamillenöl und ist ein normaler Bestandteil der Fuselöle; über seine Entstehung darin s. S. 208.

Nachweis. Über die Farbreaktionen mit aromatischen Aldehyden s. bei Isopropylalkohol.

Isobutylalkohol gibt mit Furfurol und Schwefelsäure eine blauviolette Färbung. Die Fuselölreaktion mit α-Naphthol und p-Phenylendiamin gibt Isobutylalkohol gleichfalls, aber viermal schwächer als Isoamylalkohol.

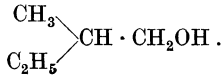
3,5-Di-nitro-benzoesäure-isobutylester: F. 86,5°, α-Naphthylaminverbindung: F. 105,5 bis 106,5°.

Anthrachinon-β-carbonsäure-isobutylester: F. 121—122°.

Phenylurethan: Nadeln, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich, F. 85,5—86°.

α-Naphthylurethan: Nadeln aus Ligroin, F. 103—105°.

Isobutyljodid: Kp. 120°, $D^{15} = 1{,}61385$.

7. Aktiver Amylalkohol, sek. Butylcarbinol: 

Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Der Dampf des reinen Alkohols reizt nicht zum Husten. Kp. 128°; $D_4^0 = 0{,}83302$; $[\alpha]_D^{20} = -5{,}90°$. Racemisierung tritt erst bei Erhitzung des Natriumamylats auf über 200° ein, nicht aber beim Kochen mit Alkali.

Aktiver Amylalkohol bildet zusammen mit Isoamylalkohol den Hauptbestandteil der Fuselöle. Über seine Entstehung darin s. S. 208.

Die Abtrennung des aktiven Alkohols aus dem Fuselöl gelang vollständig zuerst Marckwald und McKenzie. Sie gingen aus von einem weitgehend angereicherten Material. Nach Le Bel und Rogers wird nämlich der Isoamylalkohol beim Erhitzen mit Salzsäure im Autoklaven weit schneller zu Amylchlorid verestert als der aktive. Durch Abdestillieren des gebildeten Amylchlorids kann man so im Rückstand zu einem Amylalkoholgemisch mit 75% aktivem Alkohol kommen. Ein solches wurde von Marckwald mit 3-Nitrophthalsäure und etwas Schwefelsäure zum Gemisch der 3-Nitrophthalsäure-1-amylester umgesetzt, aus dem durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff das Derivat des reinen Sekundärbutylcarbinols gewonnen wurde. Bei der Verseifung mit verdünnter Natronlauge kommt man zum reinen aktiven Amylalkohol.

Auch durch Veresterung des Gärungsamylalkohols mit konzentrierter Schwefelsäure und fraktionierte Krystallisation der Barium-amylsulfate, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, konnte Marckwald den reinen Amylalkohol aus dem leichter löslichen Bariumsalz durch Verseifung mit Schwefelsäure gewinnen, während schon Pasteur aus dem schwerer löslichen Bariumsalz den reinen Isoamylalkohol gewonnen hatte.

Die synthetische Darstellung des reinen optisch aktiven Amylalkohols ist erst jüngst v. Falkenhausen u. Neuberg über das d,l-Amyl-glucosid gelungen (12a).

Nachweis. Aktiver und Isoamylalkohol (5 cm^3) geben beim Versetzen mit 2 Tropfen einer 0,5proz. Furfurollösung und Unterschichten mit 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlen einen roten, violett werdenden Farbenring; Isobutylalkohol gibt eine ähnliche Reaktion. Sie geben ferner intensiv die Reaktion von Komarowsky und Takahashi (s. Isopropylalkohol).

Versetzt man 2 cm^3 Amylalkohol mit je 4 Tropfen einer je 4,5proz. Lösung von α-Naphthol in 50% Alkohol, von p-Phenylendiamin in absolutem Alkohol und von Soda, so tritt eine dunkelblauviolette Farbe auf; Aceton, Methyl- und Propylalkohol reagieren nicht, Isobutylalkohol schwächer, eine geringe Reaktion zeigen Äthylalkohol und die höheren Homologen (v. Wyss, Herzfeld, Rewidzoff).

Zur *Bestimmung* bedient man sich des Drehungsvermögens des aktiven Amylalkohols; Voraussetzung ist dabei natürlich die Abwesenheit anderer optisch aktiver Substanzen.

Derivate. d-Amylchlorid, Kp_{760} 97,6—99°, $[\alpha]_D^{17,5} + 1{,}38°$.

d-Barium-amylsulfat: $[\alpha]_D = +2{,}06$ in Wasser. Bei 20,5° lösen 100 Teile Wasser 26,1 Teile wasserfreies Salz. Das Salz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser.

Brenztraubensäure-d-amylester: Aus Brenztraubensäure und Amylalkohol mit H_2SO_4. Öl vom Kp_{10} 81—82°, $[\alpha]_D^{19} + 4{,}1°$.

p-Nitrobenzoesäure-d-amylester: $[\alpha]_D^{17} + 6{,}93$, Kp_{80} 250—252°, $D^{17} = 1{,}140$, $n_D = 1{,}5203$, nicht krystallisiert.

3,5-Di-nitro-benzoesäure-d-amylester: F. 70—70,5°, α-Naphthylaminverb. F. 100—101°.

Anthrachinon-β-carbonsäure-akt.-Amylester: F. 99—100°.

l-d-Amyl-3-nitrophthalsäure: Aus d-Amylalkohol, 3-Nitrophthalsäure und Schwefelsäure, leicht verseifbar. F. 116°, $[\alpha]_D^{17} + 6{,}5°$ (10 % in Aceton) leicht löslich in Aceton und Alkohol, wenig in Benzol.

2-d-Amyl-3-nitrophthalsäure: Aus d-Amylalkohol und 3-Nitrophthalsäureanhydrid, schwer verseifbar. F. 157—158°.

d-Amyl-phenylcarbaminsäureester: Aus Ligroin, F. 30°, $[\alpha]_D + 6{,}4$ (5 % in Chloroform).

Naphthylurethan: Nadeln aus Ligroin, F. 82°.

8. Isoamylalkohol: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, deren Dämpfe zum Husten reizen. Kp_{760} 132,00°; $D_4^0 = 0{,}82390$; $n_D^{15} = 1{,}40851$. Ein Teil löst sich bei 13—14° in ca. 50 Teilen Wasser.

Isoamylalkohol ist ein normaler Bestandteil der Fuselöle; über seine Bildung aus dem l-Leucin, aus dem es auch mit Hefe und einigen Bakterien hergestellt werden kann, im Verlauf der alkoholischen Gärung s. S. 208, Reindarstellung und Reaktionen s. bei aktivem Amylalkohol.

Derivate: Isoamylschwefelsaures Barium: $(C_5H_{11}OSO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$. Bei 19,3° lösen 100 Teile Wasser 11,85 Teile wasserfreies Salz.

3,5-Di-nitro-benzoesäure-isoamylester: F. 61—62°, Naphthylaminverb. F. 104—105°.

Anthrachinon-β-carbonsäure-isoamylester: F. 88—89°.

1-Isoamyl-3-Nitrophthalsäure: Aus Isoamylalkahol, 3-Nitrophthalsäure und Schwefelsäure, leicht verseifbar; umzukrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol. F. 93,5 (stabile Modifikation), 77—78° (labile Modifikation).

2-Isoamyl-3-nitrophthalsäure: Aus Isoamylalkohol und 3-Nitrophthalsäureanhydrid, schwer verseifbar. F. 165—166°.

Phenylurethan: F. 57—58°, aus Ligroin bzw. Petroläther.

α-Naphthylurethan: Tafeln aus verd. Alkohol. F. 67—68°.

Die höheren aliphatischen Alkohole s. Tabelle 4.

9. Trimethylenglykol: $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Dicke, süß schmeckende Flüssigkeit. Kp. 214°; Kp_{12} 109—110°; $D_4^{20} = 1{,}0597$; $n_D^{20} = 1{,}43983$. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Trimethylenglykol findet sich im Gärungsglycerin (38); da es bei Versuchen mit Reinzuchthefe nicht aufzufinden ist, wohl aber bei der Fäulnis wäßriger Glycerinlösungen und bei der Vergärung von Glycerin mit Schizomyceten, so ist wohl anzunehmen, daß seine Entstehung bei der Gärung auf sekundärer Umwandlung des Glycerins infolge bakterieller Infektion beruht (43, 53).

Das Glykol gibt ähnliche Farbreaktionen wie das Glycerin, so nach der Oxydation mit Bromwasser mit Schwefelsäure und Guajacol eine violette, mit Kodein eine blaue und mit Resorcin eine gelbrote Färbung.

Wird Trimethylenglykol mit Schwefelsäure und Resorcin erwärmt, so erhält man eine Rotfärbung.

Die Bestimmung in Mischungen mit Glycerin von bekanntem Wassergehalt erfolgt durch Ermittlung der Dichte (Rojahn [66, s. a. 2, 6]). Das Glykol kann auch durch Oxydation in analoger Weise wie beim Glycerin bestimmt werden.

Derivate. 1,3-Dijodpropan: Kp. 227° unter Zersetzung, $D^{15} = 2{,}57612$, entsteht beim Erhitzen des Glykols mit starker Jodwasserstoffsäure.

Di-benzoat: F. 59°, aus Äther + Petroläther.

Di-p-nitro-benzoesäureester des Trimethylenglykols: F. 120°, Nadeln, leicht löslich in Chloroform, wenig in kaltem Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

Trimethylenglykol-di-phenylcarbaminsäure-ester: F. 137—137,5°.

Tabelle 4. Übersicht über die höheren in Pflanzen vorkommenden, aliphatischen Alkohole.

Alkohol	Formel	F.	Kp.	D^{20}	n_D	$[\alpha]_D$	Schmelzpunkt des Phenylurethans	Schmelzpunkt des Naphthylurethans	Schmelzpunkt des Dinitrobenzoesäureesters	Schmelzpunkt des Anthrachinon-β-Carbonsäureesters	Vorkommen
n-Amyl- . . .	$C_4H_9 \cdot CH_2OH$	—	138°	0,8168	1,4101 (20°)	—	46°	—	46,4°	—	Im Fuselöl, Nebenprodukt der Buttersäuregärung
n-Hexyl- . . .	$C_5H_{11} \cdot CH_2OH$	—	157,2°	0,8204	1,41326 (20°)	—	42°	—	58,4°	88—89°	Im Fuselöl und in ätherischen Ölen
iso-Hexyl- . .	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	—	150°	0,8243	—	—	—	—	—	—	Im Fuselöl und im Römisch-Kamillenöl
akt-Hexyl- . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	—	152,3°	0,8262	—	+8,2° (17°)	—	—	—	—	Im Fuselöl und im Römisch-Kamillenöl
n-Heptyl- . .	$C_6H_{13} \cdot CH_2OH$	—	175,8° / 84,7° (20 mm)	0,8342 (0°)	1,42326 (22,4°)	—	—	62°	46,9°	76—77°	Im Fuselöl
n-Octyl- . . .	$C_7H_{15} \cdot CH_2OH$	—15°	195,5°	0,8375 (0°)	1,43035 (20,5°)	—	69°	66°	60,8°	86—87°	Als Essig- bzw. Buttersäureester im Öl der Früchte von Heracleum giganteum und Pastinaca sativa
sec-Octyl- . .	$C_6H_{13} \cdot CHOH \cdot CH_3$	—	179,5°	0,8193	1,42444 (20°)	+9,79°	—	—	32,2°	50—52°	Im Öl von Curcas purgans
n-Nonyl- . . .	$C_8H_{17} \cdot CH_2OH$	—5°	213°	0,8279	1,43582 (15°)	—	62—64°	—	52,2°	—	Im Pomeranzenschalenöl und in einem Fuselöl
sec-Nonyl- . .	$C_7H_{15} \cdot CHOH \cdot CH_3$	—35°	193—194° / 90—91° (12 mm)	0,8471	1,43533	+2,42°	—	—	42,8°	—	Im Fuselöl, alger. Rautenöl, Cocosöl
sec-Hendekatyl-	$C_9H_{19} \cdot CHOH \cdot CH_3$	—	115° (10 mm)	0,8263	—	+1,4°	37°	—	—	—	Im Cocos- und Rautenöl
Cetyl-	$C_{16}H_{33}OH$	50—51°	182—184° / 9,5 mm	0,8176 (49,5°)	—	—	73°	81—82°	—	—	In Ölen
Ceryl-	$C_{26}H_{53}OH$	79°	—	0,8105 (16°)	—	—	—	—	—	—	In Hopfen, Baumrinden, Blättern und Wachsen
Myricyl- . . . (Melissyl-)	$C_{30}H_{61}OH$	88°	—	—	—	96°	—	—	—	—	Im Rainfarnblütenfett (ist in kaltem Alkohol schwer löslich)

Trimethylenglykol-di-α-naphthylcarbaminsäure-ester: F. 164°.
p-Nitrobenzyliden-trimethylenglykol: aus p-Nitrobenzaldehyd und Trimethylenglykol, F. 111,5°.

10. 2,3-Butylenglykol: $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$.

Bei anaerobem Wachstum von B. lactis aerogenes in Gegenwart von Kreide konnten Harden und Walpole aus 50 g Glykose 8 g Butylenglykol von geringer optischer Aktivität erhalten. Da gleichzeitig Acetoin nachzuweisen ist, ist wohl anzunehmen, daß das Glykol daraus durch Hydrierung entstanden war, zumal Neuberg und Kobel (45) sowie Nagelschmidt gezeigt haben, daß Acetoin von gärender Hefe zum Glykol reduziert wird. In Gegenwart von Sauerstoff ist der Erreger in der Lage, das Glykol wieder zu Acetoin zu oxydieren. Harden und Norris erhielten ähnliche Resultate bei der Vergärung von verschiedenen Zuckern und Zuckeralkoholen mit dem gleichen sowie mit B. cloacae. Auch bei Gärung mit anderen Erregern trat Butylenglykol auf (Ruot, Lemoigne), ferner neben Acetoin bei der Gärung von Glykose und besonders Fructose mit Hefe, besonders bei kräftiger Aeration (Kluyver, Donker, Visser 't Hooft [22]); auch hier dürfte der Weg zum Glykol über das Acetoin führen, das normalerweise im Stoffwechsel der Hefe aus einem Molekül in der Gärflüssigkeit vorhandenem und einem Molekül durch Decarboxylierung von Brenztraubensäure entstehendem, im statu nascendi befindlichem Acetaldehyd durch eine acyloinartige Verknüpfung gebildet wird (Neuberg und Reinfurth [55]).

Neuerdings gelang es Lemoigne und Monguillon (29) Butylenglykol in keimenden Getreidekörnern, und zwar in Weizen, Gerste und Malz nachzuweisen; auch hier tritt es gemeinsam mit Acetyl-methyl-carbinol auf, aus dem es wohl sekundär entstanden ist. An der Gerste konnte gezeigt werden, daß beide Verbindungen in den ursprünglichen Körnern nur in Spuren vorkommen und erst im Verlauf der Keimung in größeren Mengen entstehen, d. h. nach dem Einsetzen desmolytischer Prozesse.

Zur technischen Darstellung des Glykols wurde die Vergärung von zuckerhaltigem Material mit Bakterien, wie Clostridium polymixa oder Aerobacter aerogenes bei Gegenwart von Phosphaten oder Carbonaten vorgeschlagen (77).

Das Präparat von Walpole bestand aus zwei Isomeren. Die Trennung wurde mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der bis-Phenylcarbaminsäure-ester in Alkohol durchgeführt, von denen der schwerer lösliche bei 199,5° schmolz und 90% der Gesamtmenge ausmachte, während der leichter lösliche bei 157° schmolz. Boeseken und Cohen (4) geben an, daß die Hauptmenge des bei Bakteriengärungen spontan auftretenden Präparats aus der nicht spaltbaren, innerlich kompensierten Form und der Rest aus der Racemform des Glykols besteht.

Butylenglykol ist eine zähe, mit Wasser und Äther mischbare Flüssigkeit vom $Kp._{760}$ 181—183°, $Kp._{13}$ 87—89°.

Es läßt sich nachweisen durch Oxydation mit Brom und Soda zu Acetoin und Umwandlung in dessen p-Nitrophenylosazon (F. 318°) oder zu Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, indem man die durch Oxydation mit Brom gewonnene Lösung des Acetoins ansäuert, mit wenig Thiosulfat vom Brom befreit und mit Eisenchlorid destilliert. Beide Oxydationsprodukte lassen sich durch Wasserdampfdestillation gewinnen. Das Diacetyl wird mit Hydroxylamin in sein Dioxim verwandelt, das mit Nickelsalzen eine rote schwerlösliche Komplexverbindung gibt (27, 28, 57, s. a. 22 und im Kapitel „Aldehyde und Ketone"). Bevor man so den Nachweis des Glykols führt, müssen natürlich in der zu untersuchenden Flüssigkeit etwa schon vorhandenes Diacetyl und Acetoin, z. B. durch Wasserdampfdestillation, entfernt werden.

11. Glycerin: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$.

Dickflüssige, süß schmeckende Flüssigkeit, F. 20°, Kp. 290°, $Kp._{12,5}$ 179,5°, $D^{15,7} = 1{,}2594$, $n_D^{20} = 1{,}47289$. Mischbar mit Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, Äther, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Wäßriges Glycerin ist ein wichtiges Lösungsmittel zur Extraktion mancher Fermente. Es bildet für viele Mikroorganismen ein geeignetes Substrat; so bilden z. B. die Sorbosebakterien daraus Dioxyaceton. Über seine Entstehung durch Hefengärung s. S. 207.

Als Ester mit einigen Fettsäuren bildet Glycerin die Fette und Öle (s. in dem betreffenden Kapitel). Da sich die Gebiete überschneiden, soll hier auf die Reaktionen des Glycerins nur kurz eingegangen werden.

Nachweis. Glycerin läßt sich durch seine leichte Überführbarkeit in Acrolein $CH_2 : CH \cdot CHO$, z. B. beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat oder Borsäure leicht nachweisen, da sich dieses durch stechenden Geruch auszeichnet und die Reaktionen der ungesättigten Substanzen und der Carbonylgruppe gibt.

Glycerin färbt mit Borax getränktes Lackmuspapier rot. Mit Glycerin befeuchteter Borax gibt eine grüne Flammenfärbung.

Erhitzt man je 2 Tropfen Glycerin, Phenol und Schwefelsäure auf 120° und gibt nach dem Abkühlen Ammoniak hinzu, so färbt sich die Lösung karmoisinrot. Die beiden letzten Reaktionen werden jedoch schon durch geringe Mengen Zucker verhindert.

Wird ein Teil der glycerinhaltigen Lösung mit 2 bzw. 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und nach dem Erkalten mit 0,1 cm^3 0,5proz. Carbazollösung versetzt, so tritt nach 10 Min. Erwärmen auf dem Wasserbade eine violette bzw. rote Farbe auf (Dische [8]). Einige Zucker geben dieselbe Reaktion.

Zum Nachweis des Glycerins kann man dieses auch mit Brom und Soda in der Kälte zu Glycerose (Dioxyaceton) oxydieren, die sich durch ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung und ihr Phenylosazon vom F. 131° zu erkennen gibt. Nach E. Fischer und J. Tafel löst man 10 Teile Glycerin und 35 Teile krystallisierter Soda in 60 Teilen warmen Wassers, kühlt auf 10°, fügt 15 Teile Brom zu, säuert nach einer halben Stunde mit Salzsäure an, zerstört überschüssiges Brom mit schwefliger Säure und neutralisiert genau. In der Lösung führt man dann die Erkennungsreaktionen für die Triose aus (s. im Kapitel „Aldehyde und Ketone").

Ferner kann man Glycerin durch Erhitzen mit Bromwasser in Dioxyaceton überführen und dieses durch seine Farbreaktion mit Kodein oder Phenolen nachweisen.

Zur Bestimmung ist die Methode von Zeisel-Fanto am geeignetsten (s. S. 221). Es bildet sich dabei aus Glycerin mit Jodwasserstoff unter teilweiser Reduktion Isopropyljodid. Man arbeitet mit der Apparatur (Abb. 92b) und schützt das Gefäß mit der Waschflüssigkeit vor zu starker Abkühlung von außen durch Umhüllen mit Watte. Bildung von Polymeren des Glycerins kann bei der Bestimmung Fehler verursachen, die sich durch Zusatz von organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure, vermeiden lassen sollen (33). Das Glycerin vielfach begleitende Trimethylenglykol gibt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff 1,3-Dijodpropan, täuscht also viel zu hohe Glycerinwerte vor (65).

Eine weitere Bestimmungsmethode bedient sich der Bildung des Triacetins, des dreifachen Essigsäureesters des Glycerins, der abgetrennt und dessen Acetylgehalt bestimmt wird. Ferner sind zahlreiche Oxydationsverfahren ausgearbeitet worden, bei denen teils mit Chromsäure, teils mit Jodsäure, HJO_3, oder Permanganat in saurer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird, und entweder das ver-

brauchte Oxydationsmittel oder die Oxydationsprodukte, Oxalsäure oder Kohlensäure, bestimmt werden. Zur Reinigung kann eine Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum dienen.

Zur Trennung von Glykose oder anderen Zuckern dampft man die Lösung unter Zusatz von viel Calciumoxyd und etwas reinem Sand bis fast zur Trockne ein und extrahiert den möglichst fein zerriebenen Rückstand mit Alkohol. Das Filtrat wird wiederum eingedunstet, wobei der Alkohol nicht zum Sieden kommen soll, und der Rückstand nunmehr mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Zusatz von $1^1/_2$ Volumen Äther wird filtriert. Das Filtrat enthält nur noch Spuren von Zucker.

Derivate. Tribenzoat: Nadeln aus Methanol oder Ligroin, F. 76—76,5°.

Glycerin-tris-phenylcarbaminsäure-ester: Nadeln aus Alkohol, F. 160—180°, wenig löslich in Wasser und Benzol.

Glycerin-tris-α-naphthylcarbaminsäure-ester: Nadeln aus Pyridin, F. 279—280°.

Tris-p-nitrobenzoesäure-ester: entsteht neben dem Di-ester, Nadeln aus Aceton, F. 192°.

12. Benzylalkohol: $C_6H_5 \cdot CH_2OH$.

Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Kp 205°. Kp_{10} 89—89,5°, $D^{15,4} = 1{,}0507$, $n_D^{25} = 1{,}53866$. 1 Teil Benzylalkohol löst sich bei 17° in 25 Teilen Wasser.

Benzylalkohol kommt frei in einigen ätherischen Ölen vor, z. B. im Jasmin- und Akazienblütenöl, im Tuberosen- und Ylang-Ylangöl, im Kirschlorbeer- und Hyacinthenöl, ferner im Perubalsam. Als Acetat, Benzoat und Cinnamat kommt er in diesen und vielen anderen Ölen vor, z. B. im Gardenienöl.

Darstellung aus Perubalsam. Perubalsam wird mit 4 Volumen Kalilauge (D = 1,3) bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgepreßt und aus der Lösung der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Soweit er sich vom Destillat nicht abheben läßt, wird er ausgeäthert.

Benzylalkohol kann nach Oxydation mit Permanganat als Benzoesäure bestimmt werden.

Derivate. Brenztraubensäure-benzylester: $Kp._{36}$ 103—104°, $D^{14} = 1{,}090$; Semicarbazon F. 176°, unlöslich in Wasser.

Allophanat: Nadeln aus Wasser F. 183°, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol.

p-Nitrobenzoesäure-ester: Hellgelbe Blättchen aus Alkohol, F. 83,5—84,5°.

Saurer Phthalsäure-ester: F. 106—107°.

Phthals.-p-nitrobenzyl-ester-benzyl-ester: F. 83°.

Phenylurethan: Nadeln aus Methanol: F. 78°.

Naphthylurethan: F. 134,5°.

13. β-Phenyl-äthylalkohol: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Aromatisch riechendes Öl vom $Kp._{750}$ 219—221°, $Kp._{12}$ 98—100°, $D^{15} = 1{,}0235$, $n_D^{18} = 1{,}52673$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

β-Phenyläthylalkohol kommt in den Rosen- und Orangenblütenölen, im Gartennelkenöl und im Öl der Nadeln der algerischen Aleppokiefer vor. Wird das Öl durch Wasserdampfdestillation gewonnen, so bleibt der Alkohol wegen seiner verhältnismäßig großen Löslichkeit in Wasser zum größten Teil in den Destillationswässern.

Derivate. p-Nitrobenzoesäure-ester: F. 62—63°.

Phthals.-p-nitrobenzyl-ester-β-phenyläthyl-ester: F. 84,3°.

Phenylurethan: Prismen aus Alkohol, F. 79—80°.

Diphenyl-carbaminsäure-β-phenyläthylester: F. 99—100°.

α-Naphthyl-carbaminsäure-β-phenyläthyl-ester: F. 119°.

14. γ-Phenylpropylalkohol: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Dickes Öl vom $Kp._{750}$ 236—237°, $Kp._{12}$ 119—120°, $D_4^{20} = 1{,}0079$, $n_D^{20} = 1{,}53565$. In Wasser etwas löslich, mischbar mit Alkohol, Äther und Eisessig.

γ-Phenyl-propylalkohol kommt als Zimtsäureester im Storax vor.

p-Nitrobenzoesäure-γ-Phenylpropylester: F. 45—46°.

15. Zimtalkohol: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$.

Nadeln von hyacinthenähnlichem Geruch, F. 33°, Kp.$_{760}$ 257,5°, Kp.$_{14}$ 142—145°, $D_4^{20} = 1{,}0440$, $n_D^{20} = 1{,}58190$. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Zimtalkohol kommt als Ester der Zimtsäure im Storax vor, ferner im Öl von Xanthorrhoea hastilis. Die Darstellung aus dem Ester entspricht der beim Benzylalkohol beschriebenen.

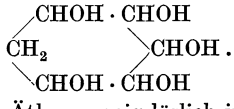
Zimtalkohol entfärbt lebhaft Brom unter Bildung eines Dibromids vom F. 74°, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich ist (Reaktion der ungesättigten Doppelbindung —CH : CH—).

Derivate. p-Nitrobenzoesäure-zimtester: Blättchen, F. 78°.
Phenylcarbaminsäure-zimtester: Nadeln aus Äther, F. 91—91,5°.
Diphenyl-carbaminsäure-zimtester: Prismen aus verd. Alkohol, F. 97—98°.
α-Naphthyl-carbaminsäure-zimtester: Nadeln aus Ligroin, F. 119—120°.

16. Betit: $C_6H_{12}O_4$.

Wahrscheinlich ein Tetraoxy-cyclohexan. Wurde von v. LIPPMANN aus Rübensaft isoliert. Prismen vom F. 224°. Dreht leicht nach rechts. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

17. Quercit: Pentaoxy-cyclohexan:



Prismen von süßem Geschmack, F. 234°. Unlöslich in Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Wasser (11 % bei 25°), $[\alpha]_D^{20} + 27°$ (in Wasser, c = 7,2).

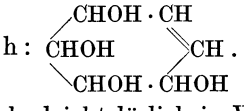
Quercit kommt in Baumrinden, besonders in der der Eiche, ferner z. B. in den Eicheln und in den Samenkernen von Mimusops Elengi L. und Achras Sapota L. vor (16).

Darstellung. Man extrahiert die Eicheln mit kaltem Wasser, dampft den Extrakt im Vakuum ein, vergärt Zucker mit Bierhefe, fällt mit Bleiessig Gerbstoffe usw. aus, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Kohlensäure und schließlich mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbad. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Beim Versetzen von Quercitlösungen mit ammoniakalischem Bleiessig fällt eine Bleiverbindung. Der Quercit verrät seine Beziehung zu den Zuckern durch den Übergang in Schleimsäure und l-Trioxyglutarsäure bei Behandlung mit Salpetersäure (KILIANI). Gibt nach NEUBERG (36) beim trockenen Erhitzen Furfurol.

Ein *Isomeres des Quercits* vom F. 174° und $[\alpha]_D$ — 73,9° ließ sich aus den Blättern von Gymnema sylvestre Br. isolieren.

18. Kondurit: $C_6H_{10}O_4$, wahrscheinlich:



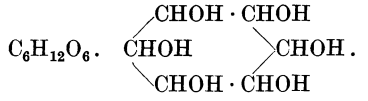
Süß schmeckende Prismen vom F. 142—143°, sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Aceton, ziemlich wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, optisch inaktiv.

Kondurit wurde von KUBLER aus der Kondurangorinde isoliert.

Der Polyalkohol reduziert FEHLINGsche Lösung nicht; Brom wird unter Bildung eines Dibromides vom F. 176° angelagert.

Phenylurethan: $C_6H_6(OCO \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$, entsteht beim Erhitzen mit überschüssigem Phenyl-isocyanat im Einschlußrohr auf 165°, F. 120°.

Hexa-oxy-cyclohexane:



Es sind eine ganze Reihe von isomeren Hexaoxy-cyclohexanen möglich und einige davon bekannt, die sich durch die Stellung der Hydroxylgruppen zur Ringebene unterscheiden. Eines davon ist in optische Antipoden spaltbar, die übrigen sind optisch inaktiv und nicht spaltbar.

1. Inaktiver Inosit.

Der inaktive, nicht spaltbare Inosit, auch Phaseomannit oder Dambose genannt, bildet süß schmeckende Krystalle, die aus Wasser unterhalb 50° mit 2 Molen Krystallwasser krystallisieren und bei 225,7° schmelzen. Er läßt sich im Vakuum bei 319° destillieren. Inosit löst sich leicht in Wasser, die bei 19° gesättigte Lösung enthält 14,294% Inosit. In absolutem Alkohol und Äther ist er unlöslich.

Inosit findet sich in so zahlreichen Pflanzen, daß sich deren Aufzählung hier erübrigt, und zwar sowohl frei als in Form seiner Methyläther und besonders seines Hexa-phosphorsäure-esters, der Phytinsäure. Diese Substanz, der anscheinend hohe physiologische Bedeutung zukommt, wird im Kapitel „Ester" näher besprochen. Der Gehalt der Früchte und Samen an Inosit ist vor der Reife am größten, später verschwindet er fast ganz, wenn der Höchstgehalt an Zucker, Stärke oder Öl erreicht ist.

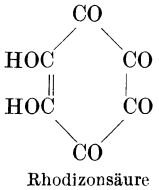
Zur Darstellung kocht man das pflanzliche Material, z. B. Walnußblätter, $1^1/_2$ Stunden mit 5—6 Teilen Wasser aus und fällt Verunreinigungen aus der heißen Lösung mit Kalkmilch und aus dem Filtrat mit Bleizucker. Zur weiteren Reinigung benutzt man die Fähigkeit des Inosits, ein basisches Bleisalz zu bilden; man fällt mit Bleiessig und Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit Wasser und zersetzt ihn in viel Wasser mit Schwefelwasserstoff, dann engt man die Lösung zum Syrup ein und gibt zu dem kochenden Produkt in kleinen Portionen etwa 7—8% seines Volumens an konzentrierter Salpetersäure; in heftiger Reaktion wird der größte Teil der Verunreinigungen zerstört, während der Inosit unangegriffen bleibt. Nach fast völliger Entfärbung tritt auf weiteren Zusatz von Salpetersäure keine Kohlensäureentwicklung mehr auf. Man setzt dann langsam 4—5 Volumen Alkohol und nach dem Erkalten 1 Volumen Äther zu. Der ausgeschiedene Inosit wird nach hinreichend langem Stehen mit Alkohol gewaschen und aus gleichen Teilen Essigsäure und Wasser umkrystallisiert. Die Behandlung mit Salpetersäure und die Krystallisation aus Essigsäure kann man noch einmal wiederholen und dann die heiße wäßrige Lösung des Inosits mit Baryt fällen, das Filtrat nach der Beseitigung des Baryts mit Ammoncarbonat eindampfen und den Inosit aus Wasser umkrystallisieren (Maquenne). Nach Griffin und Nelson (15) ist „steep water", das bei der Herstellung von Maisprodukten abfallende Einquellwasser, ein Material, das sich zur Gewinnung von Inosit eignet, man soll daraus fast 9 g je Liter erhalten.

Für die Organismen stellt der Inosit wohl das Bindeglied zwischen den aliphatischen Naturstoffen, insbesondere den Zuckern, und den aromatischen dar. Zu den Zuckern ist eine Beziehung dadurch hergestellt, daß Inosit bei der trockenen Destillation Furfurol gibt (Neuberg [36]); im Gegensatz zu diesen

verbindet er sich aber natürlich nicht mit Phenylhydrazin und wird von Hefe nicht vergoren, wohl aber von B. lactis aerogenes, und zwar zu Alkohol, Ameisen-, Essig-, Milch-, Bernstein- und Kohlensäure und Wasserstoff; dabei ließ sich als Zwischenprodukt durch Abfangen mit Calciumsulfit Acetaldehyd nachweisen (17, 18, 25).

Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und anderen starken Reagenzien, wie starke Jodwasserstoffsäure, entstehen aromatische Verbindungen; andererseits kann Inosit aus Hexaoxybenzol durch katalytische Reduktion gewonnen werden, wodurch seine ringförmige Struktur erwiesen ist (WIELAND und WISHART [79]). Bei der Behandlung von Inosit mit alkalischem Kaliumpermanganat ließ sich in sehr geringen Mengen Alloschleimsäure isolieren; daraus ziehen S. und T. POSTERNAK (59) Schlüsse auf die Stellung der Hydroxylgruppen zur Ringebene.

Nachweis. Vor der Anstellung von Nachweisreaktionen wird der Inosit am besten durch Bleifällung (s. u.) isoliert. Inosit reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, aber ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Alkali. Die wichtigste Reaktion auf Inosit ist die nach SCHERER-SALKOWSKI (67): Man löst eine Spur der Substanz in 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure (D = 1,2), setzt einen Tropfen 10proz. Chlorcalciumlösung und einen Tropfen 1—2 % Platinchloridlösung hinzu und verdampft vorsichtig auf einem Porzellantiegeldeckel. Bei Anwesenheit von Inosit tritt eine rosarote bis ziegelrote Färbung ein, die auf Bildung von Rhodizonsäure beruht. 0,1—0,5 mg Inosit lassen sich so noch nachweisen.



Rhodizonsäure

Nach GALLOIS entsteht beim Versetzen von einem Tropfen Inositlösung mit einem Tropfen Merkurinitratlösung ein gelblicher Niederschlag.

Inosit fällt aus wäßriger Lösung mit Bleiessig, der Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich; vollständiger ist die Fällung bei Zusatz von Ammoniak oder Substanzen, die mit Bleiessig Niederschläge geben, wie z. B. Cadmiumnitrat (MEILLÈRE und FLEURY). In der Hitze kann man Inosit auch mit Kupferacetat aus der mit Ammoniak genau neutral gehaltenen Lösung fällen, und zwar wird er vor allen Zuckern niedergeschlagen.

Zucker stören bei der Fällung und Isolierung des Inosits. Man beseitigt sie durch Vergärung mit (inositfreier!) Hefe. Man kann auch die zuckerhaltige Lösung sehr stark verdünnen (bis auf ca. 0,5 % Zucker) und dann mit Bleiacetat fällen; aus dem Filtrat schlägt man den Inosit durch Versetzen mit Bleiessig, dann mit Cadmiumnitrat und schließlich mit Ammoniak so lange, bis keine Fällung mehr entsteht, nieder. Der Niederschlag enthält außerdem viel Zucker; er wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das neutralisierte Filtrat wieder mit Bleiacetat und Cadmiumnitrat gefällt.

Inosit-mono-methyläther, Bornesit, $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, wurde im Kautschuk von Borneo gefunden. Prismen vom F.: 199—203°, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. $[\alpha]_D = +31{,}6°$. Wird von Jodwasserstoff in Methyljodid und Meso-Inosit gespalten.

Inosit-di-methyläther, Dambonit, $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2$, wurde von GIRARD aus dem Kautschuk von Gabon und dem Milchsaft von Castilloa elastica.

isoliert und ist wohl mit einer von de Jong aus dem Saft der Melaboeai von Sumatra isolierten Substanz identisch. Prismen vom F.: 195,5°, die süß schmecken und in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind.

Der Hexa-phosphorsäure-ester des Inosits ist die Phytinsäure, die im Pflanzenreich außerordentlich weit verbreitet ist. Sie wurde früher von Posternak irrtümlicherweise für ein Derivat des Formaldehyds, für Anhydro-oxymethylen-di-phosphorsäure gehalten, dann von Neuberg als Inosit-derivat gekennzeichnet. Sie konnte auch synthetisch aus Inosit gewonnen werden; von dem sie häufig begleitenden Ferment Phytase und auch durch rein chemische Agenzien wird sie wieder in Phosphorsäure und Inosit gespalten (s. Kapitel „Ester").

Inosit-hexa-acetat, $C_6H_6(OCOCH_3)_6$, entsteht beim Erhitzen von Inosit (5 g) mit Essigsäureanhydrid (50 g) und Zinkchlorid (5 g). Tafeln aus Toluol, F.: 212°, unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

Inosit-hexa-benzoat, Nadeln aus Alkohol. F.: 258°.

2. d-Inosit.

d-Inosit kommt in Form seines Monomethyläthers, des Pinits (Sennit, Matezit), $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, im Pflanzenreich vor, und zwar im Kautschuk, im Cambialsaft von Nadelhölzern, im Rotholz (68), in den Sennesblättern und in Manna des Johannisbrotbaumes (5).

Der *Pinit* bildet süß schmeckende Krystalle, die sich in Wasser äußerst leicht, in heißem Alkohol wenig und in Chloroform und Äther nicht lösen. F.: 186°; $[\alpha]_D = +\ 65{,}5°$ (8 proz. wäßrige Lösung).

Pinit reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme und gibt die Scherersche Reaktion auf Inosit. Bei der Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure entsteht neben Methyljodid *d-Inosit:* Prismen (aus Wasser mit $2H_2O$) vom F.: 247—248°, $[\alpha]_D = +\ 68{,}4°$ (bezogen auf wasserfreie Substanz), löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther.

Penta-acetyl-pinit, $C_6H_6(OCH_3)(OCOCH_3)_5$, Prismen aus 80% Alkohol, F.: 98°, $[\alpha]_D^{20} = -\ 9{,}67°$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. l-Inosit.

l-Inosit ist der optische Antipode des d-Inosits, von dem er sich nur durch die Drehung: $[\alpha]_D^{28} = -\ 64{,}1°$ (4 proz. wäßrige Lösung) unterscheidet. Er wurde im Milchsaft von Sonchus arvensis L. gefunden.

Sein *Mono-methyläther* ist der *Quebrachit*, der in der Quebrachorinde, im Milchsaft von Hevea-Arten, in den Blättern von Hakea laurina R. Br. und in Grevillea robusta A. Cunn. und in den Blütenköpfen von Artemisia afra vorkommt. Er läßt sich aus der mit Kalk vermischten gepulverten Quebrachorinde mit Alkohol extrahieren und über die Bleiverbindung reinigen. Aus dem Serum des Latex von Hevea brasiliensis gewinnt man den Quebrachit durch Konzentrieren auf dem Wasserbad, Fällen der Proteine mit 5 g Gerbsäure je Kilogramm Serum und vollständiges Abdampfen des Wassers. Der Rückstand wird mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig aufgenommen, wobei zunächst vollständige Lösung und dann Krystallisation des Quebrachits eintritt (30). Süß schmeckende Prismen aus 60 proz. Alkohol, F.: 190—191°, $[\alpha]_D^{28} = -\ 80{,}2°$ (8 proz. wäßrige Lösung), sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Chemisch verhält sich Quebrachit dem Pinit sehr ähnlich.

Penta-acetat des Quebrachits, Nadeln aus verdünnter Essigsäure vom F.: 91° und der spezifischen Drehung $[\alpha] -\ 16{,}78°$ in Chloroform.

4. d-, l-Inosit.

Die Racemform von d- und l-Inosit wurde von TANRET in den frischen Beeren der Mistel gefunden. F. 253°.

5. Scyllit.

Scyllit ist nach MÜLLER identisch mit den früher Cocosit und Quercinit genannten Substanzen. Er findet sich in den Blättern der Cocosarten, in der Cocosnußmilch, ferner in den Eicheln — bei der Aufarbeitung bleibt er in den Mutterlaugen des Quercits — und in den Blüten von Cornus florida.

Monokline Krystalle vom F.: 348,5°, in Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Zur Darstellung erhitzt man den wäßrigen Extrakt der Cocosblätter mit Kalkmilch, kocht das eingeengte Filtrat mit Baryt, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heißem Wasser und zerlegt ihn mit Kohlensäure. Die Lösung wird dann zur Krystallisation eingedunstet.

Scyllit gibt analoge Reaktionen wie Inosit.

Scyllit-hexa-acetat. Wird durch längeres Erhitzen von Scyllit mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid dargestellt. Prismen aus Essigsäureanhydrid, F. 290—291°; unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in Alkohol.

Literatur.

Die Originalliteratur ist im allgemeinen erst von 1914 an angegeben, Angaben über die ältere Literatur finden sich in den angegebenen Handbüchern.

(*1*) BÉHAL, A.: Über die Isolierung und Charakterisierung der Alkohole in Form der Allophanate. C. r. d. l'Acad. des sciences **168**, 945 (1919); Bl. (4) **25**, 473 (1919). — (*2*) BERTH, O.: Die Bestimmung von Trimethylenglykol in Roh- und Dynamitglycerin. Seifensieder-Ztg. **56**, 269, 279 (1929). — (*3*) BOEHM, T., u. K. BODENDORF: Über den Nachweis von Isopropylalkohol in den alkoholischen Zubereitungen des Arzneibuches. Arch. der Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **268**, 249 (1930). — (*4*) BOESECKEN, J., u. R. COHEN: Über die Konfiguration der Butandiole-(2,3). Rec. trav. chim. Pays-Bas. **47**, 839 (1928).

(*5*) CHARAUX, C.: Über die Manna des Johannisbrotbaums und den daraus gewonnenen Zucker. Identität dieses Zuckers mit Pinit oder Methyl-d-inosit. Bull. Soc. Chim. Biol. **4**, 597 (1922); C. **24 II** 348. — (*6*) COCKS, L. V., u. A. H. SALVAY: Ein Verfahren zur Bestimmung von Trimethylenglykol in Rohglycerin. Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, T. **17**, 32 (1922). — (*7*) CONNSTEIN, W., u. K. LÜDECKE: Über Glyceringewinnung durch Gärung. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1385 (1919).

(*8*) DISCHE, Z.: Über charakteristische Farbreaktionen der Milchsäure, des Methylglykoxals und der Kohlehydrate mit Carbazol und Schwefelsäure. Biochem. Ztschr. **189**, 77 (1927).

(*9*) FELLENBERG, TH. v.: Über den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols, sein Vorkommen in den verschiedenen Nahrungsmitteln und das Verh. der methylalkoholhaltigen Nahrungsmittel im Organismus. Biochem. Ztschr. **85**, 45 (1918). — (*10*) FISCHER, W. M., u. A. SCHMIDT: Über eine neue quantitative Bestimmung des Alkohols. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926). — (*11*) FREUDENBERG, K., u. M. HARDER: Studien über Acetylbestimmung und Methylierung. Ann. Chem. **433**, 230 (1923). — (*12*) FREUDENBERG, K., u. E. WEBER: Mikroacetylbestimmung. Ztschr. f. angew. Ch. **38**, 280 (1925). — (*12a*) v. FALKENHAUSEN, FR. u. C. NEUBERG: Synthetische Herstellung von reinem optisch aktivem Amylalkohol. Biochem. Ztschr. **242** (1931).

(*13*) GATTERMANN, L., u. H. WIELAND: Die Praxis des org. Chemikers, 21. Aufl., S. 70, 74. Berlin u. Leipzig: W. de Gruyter & Co. 1928. — (*14*) GORR, G. u. J. WAGNER: Neue Methode zur Trennung des Äthylalkohols von Acetaldehyd und Aceton. Biochem. Ztschr. **161**, 488 (1925). — (*15*) GRIFFIN, E. G., u. J. M. NELSON: Inosit und Pinit und einige ihrer Derivate. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1552 (1915).

(*16*) HAAR, A. W. VAN DER: Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. XXII. Das Saponin der Samenkerne von Mimusops Elengi L. und seine Hydrolysenspaltlinge. Rec. trav. chim. Pays-Bas. **48**, 1155 (1929); XXIII. Das Saponin der Samenkerne von Achras Sapota L. und seine Hydrolysenspaltlinge. Ebenda **48**, 1166 (1929). — (*17*) HEES, H., u. C. TROPP: Vergärung substit. Kohlenhydrate durch Bakterien der Coli- und lact. aerog. Gruppe. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **100**, 273 (1926). — (*18*) HEWITT, J. A. u. D. B. STEABBEN: Mitteilung über die Vergärung von Inosit. Biochem. Journ. **15**, 665 (1921),

(*19*) Kawai, Sin'iti: 4'-Jod-diphenylyl-4-isocyanat als Reagens für Alkohole. Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **13**, 260 (1930). — (*20*) Klein, G.: Zwischenprod. im Stoffwechsel der höheren Pflanze. Naturwissenschaften **13**, 21 (1925). — (*21*) Klein, G., u. K. Pirschle: Acetaldehyd als Zwischenprodukt der Pflanzenatmung. Biochem. Ztschr. **168**, 340 (1926). — (*22*) Kluyver, A. J., H. J. L. Donker u. F Visser 't Hooft: Über die Bildung von Acetylmethylcarbinol und 2,3-Butylenglykol im Stoffwechsel der Hefe. Biochem. Ztschr. **161**, 361 (1925). — (*23*) Kobel, M., u. A. Tychowski: Biochemische Spaltung des Zuckers nach der zweiten Vergärungsform unter dem Einfluß von Carbaminsäurehydrazid und Thiocarbaminsäurehydrazid. Isolierung von Acetaldehyd und Glycerin. Ebenda **199**, 218 (1928). — (*24*) Kögl, F., u. Y. Postowsky: Untersuchungen über Pilzfarbstoffe I. Anh. Notiz über eine Mikro-Acetylbestimmung. Ann. Chem. **440**, 34 (1924). — (*25*) Kumagawa, H.: Über die Zerlegung des meso-Inosits und Glycerins nach Art der wahren Zucker durch den B. lact. aerog. Biochem. Ztschr. **131**, 157 (1922). — (*25a*) Erzielung der 2. und 3. Vergärungsform mit Sacchromyces Saké usw. Biochem. Ztschr. **131**, 148 (1922).

(*26*) Lasserre, A.: Bestimmung des Butyl- und Amylalkohols in den alkoholischen Flüssigkeiten. Ann. Chim. analyt. appl. **15**, 338 (1910). — (*27*) Lemoigne, M.: Spez. Reaktion des 2,3-Butylenglykols und des Acetylmethylcarbinols, Prod. der Butylenglykolgärung: C. r. d. l'Acad. des sciences **170**, 131 (1920), — (*28*) Butylenglykolgärung des Traubenzuckers durch einige Bakterien der Proteusgruppe. Comptes rendus de la Soc. de biol. **88**, 467 (1923). — (*29*) Lemoigne, M., u. P. Monguillon: Vorkommen des Acetyl-methyl-carbinols und des 2,3-Butylenglykols in den höheren Pflanzen, Bildung im Verlauf der Keimung. C. r. d. l'Acad. des sciences **190**, 1457 (1930). — (*30*) Levi, T. G.: Über Quebrachit aus dem Serum von Hevea latex. Gazz. chim. ital. **59**, 550 (1929). — (*31*) Lucas, H. J.: Ein neues Reagens zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole. Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 802 (1930).

(*32*) Macoun, J. M.: Die Alkoholbestimmung in Aceton enthaltenden Lösungen. Journ. Soc. Chem. Ind. **47**, T, 43 (1928); C. **28 I** 1984. — (*33*) Marchi, C.: Mitteilung über die Methode Zeisel-Fanto zur quantitativen Glycerinbestimmung. Staz. sperim. agrar. ital. **56**, 231 (1923). — (*34*) Mohr, O.: Nachweis kleiner Mengen Methanol in Äthanol. Mikrochemie **8**, 154 (1930). — (*35*) Morgan, G. T., u. A. E. J. Pettet: Die Anwendung von Arylisocyanaten zur Kennzeichnung von Hydroxylverbindungen. Journ. Chem. Soc. London **1931**, 1124.

(*36*) Neuberg, C.: Beziehung des cyclischen Inosits zu den aliphatischen Zuckern. Biochem. Ztschr. **9**, 551 (1908). — (*37*) Neuberg, C., u. B. Arinstein: Vom Wesen der Buttersäure- und Butylalkoholgärung. Biochem. Ztschr. **117**, 269 (1921). — (*38*) Neuberg, C., u. E. Färber: Über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion I. Zellfreie Gärung in alkalischen Lösungen. Ebenda **78**, 238 (1916); s. a. Chem. Centralbl. **1917 II**, 27. — (*39*) Neuberg, C., u. A. Gottschalk: Beobachtungen über den Verlauf der anaeroben Pflanzenatmung. Ebenda **151**, 167 (1924). — (*40*) Über den Nachweis von Acetaldehyd als Zwischenstufe bei der anaeroben Atmung höherer Pflanzen. Ebenda **160**, 256 (1925). — (*41*) Neuberg, C. u. J. Hirsch: Über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion. II. Ebenda **96**, 175 (1919). — (*42*) Die 3. Vergärungsform des Zuckers. Ebenda **100**, 304 (1919). — (*43*) Neuberg, C., J. Hirsch u. E. Reinfurth: Die 3 Vergärungsformen des Zuckers, ihre Zusammenhänge und Bilanz. Ebenda **105**, 307 (1920). — (*44*) Neuberg, C., u. J. Kerb: Zuckerfreie Hefegärung. XV. Über die Bildung von n-Propylalkohol bei der Vergärung von α-Ketobuttersäure: Ebenda **61**, 185 (1914). — (*45*) Neuberg, C., u. M. Kobel: Über das physiologische Verhalten des Acetoins I. Ebenda **160**, 250 (1925); s. a. G. Nagelschmidt: Gestufte phytochemische Reduktion. Ebenda **186**, 317 (1927). — (*46*) Weiteres über Abfangverfahren. Ebenda **188**, 211 (1927). — (*47*) Die desmolytische Bildung von Methylglyoxal durch Hefe-Enzym. Ebenda **203**, 463 (1928). — (*48*) Isolierung von Methylalkohol aus Tabakrauch. Ebenda **206**, 240 (1929). — (*49*) Weiteres über die Vorgänge bei der desmolytischen Bildung von Methylglyoxal durch Hefe. Ebenda **210**, 466 (1929). — (*50*) Die Bildung von Brenztraubensäure als Durchgangsglied bei der alkoholischen Zuckerspaltung. Ihre Isolierung als Hauptprodukt der Gärung. Ebenda **216**, 493 (1929). — (*51*) Neuberg, C., u. F. F. Nord: Beobachtung über das natürliche Vorkommen von n-Amylalkohol. Ebenda **62**, 482 (1914). — (*52*) Neuberg, C., u. E. Reinfurth: Die Festlegung der Aldehydstufe bei der alkoholischen Gärung. Ebenda **89**, 365 (1918). — (*53*) Natürliche und erzwungene Glycerinbildung bei der alkoholischen Gärung. Ebenda **92**, 234 (1918). — (*54*) Ein neues Abfangverfahren und seine Anwendung auf die alkoholische Gärung. Ebenda **106**, 281 (1920). — (*55*) Eine neue Form der Umwandlung des Acetaldehyds durch gärende Hefe. Ebenda **143**, 553 (1923). — (*56*) Nicloux, M.: Mikrobestimmung organischer Substanzen in verdünnten Lösungen durch Oxydation mit Chromschwefelsäure. Anwendung insbesondere auf die Mikrobestimmung von Äthylalkohol. C. r. d. l'Acad. des sciences **192**, 985 (1931). — (*57*) Niel, C. B. van: Notiz über die quantitative Bestimmung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol. Biochem. Ztschr. **187**, 472 (1927).

(*58*) PONNDORF, W.: Zur halbspezifischen Bestimmung kleiner Mengen gesättigter Alkohole. Ztschr. f. anal. Chem. **80**, 401 (1930). — (*59*) POSTERNAK, S., u. T. POSTERNAK: Über die Konfiguration des inaktiven Inosits. C. r. d. l'Acad. des sciences **188**, 1296 (1929).

(*60*) REICHSTEIN, L.: Beitrag zur qualitativ organisch-chemischen Analyse I. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid als Reagens auf Alkohole etc. Helv. chim. Acta. **9**, 799 (1926). — (*61*) Beitrag zur qualitativ organisch-chemischen Analyse II. Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid als Reagens auf Alkohole etc. Ebenda **9**, 803 (1926). — (*62*) REID, E. E.: Studien über Identifizierung. IV. Die Identifizierung von Alkoholen. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1249 (1917). — (*63*) REIF, G.: Der Nachweis des Isopropylalkohols in Branntwein mittels Piperonal. Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **55**, 204 (1928); s. a. J. WÜHRER: Zum Nachweis des Isopropylalkohols. Pharm. Ztg. **75**, 845 (1930); s. a.: Der Nachweis des Isopropylalkohols in Trinkbranntweinen, Spirituosen, Tinkturen, kosmetischen Mitteln und Einreibungsmitteln mit Piperonal. Ebenda **60**, 243 (1930). — (*64*) REILLY, J., W. J. HICKINBOTTOM, F. R. HENLEY u. A. C. THAYSEN: Die Produkte der „Aceton-n-Butylalkoholgärung" von kohlehydrathaltigem Material unter besonderer Berücksichtigung einiger dabei entstehender Zwischenprodukte. Biochem. Journ. **14**, 229 (1920). — (*65*) ROJAHN, C. A.: Die Beeinflussung der quantitativen Glycerinbestimmung nach der Zeiselschen Isopropyljodidmethode durch die Anwesenheit von Trimethylenglykol. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1454 (1919). — (*66*) Über eine Methode zur Bestimmung von Trimethylenglykol im destillierten Glycerin (Dynamitglycerin) und dessen Vorläufen. Ztschr. f. anal. Chem. **58**, 433 (1920).

(*67*) SALKOWSKI, E.: Kleinere Mitteilungen. Ztschr. f. physiol. Chem. **86**, 478 (1910). — (*68*) SHERRARD, E. G., u. E. F. KURTH: Vorkommen von Pinit im Rotholz. Ind. engin. Chem. **20**, 722 (1928). — (*69*) SHRINER, R. H., u. R. F. B. COX: Identifizierung von Alkoholen. p-Nitrophenylurethane. Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1601, 3186 (1931). — (*70*) SPEAKMAN, H. B.: Die Erzeugung von Aceton und Butylalkohol durch ein bakteriologisches Verfahren. Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, T, 155 (1919). — (*71*) Biochemie der Aceton- und Butylalkoholgärung der Stärke durch B. granulobacter pectinovorum. Journ. Biol. Chem. **41**, 319 (1920). — (*72*) Gasbildung bei der Aceton- und Butylalkoholgärung. Ebenda **43**, 401 (1921). — (*73*) STAUDINGER, H.: Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, 2. Aufl., S. 65. Berlin: Julius Springer 1929. — (*74*) SWENARTON, J.: Notiz über die höheren Alkohole der Gärung. Science **70**, 554 (1929).

(*75*) THORPE, T. E., u. J. HOLMES: Die Bestimmung von Äthylalkohol in Essenzen und medizinischen Präparaten. Journ. Chem. Soc. London **83**, 314 (1903). — (*76*) Die Bestimmung von Methylalkohol, in Gegenwart von Äthylalkohol. Ebenda **85**, 1 (1904).

(*77*) VERHAVE, T. H. sen.: Herstellung von 2,3-Butylenglykol durch Gärung. F. P. 676875.

(*78*) WIDMARK, I. M. P.: Eine Mikromethode zur Bestimmung von Äthylalkohol im Blut. Biochem. Ztschr. **131**, 473 (1922); s. a. J. OLOW: Über den Übergang des Äthylalkohols von der Mutter zur Frucht. Ebenda **134**, 407 (1923). — (*79*) WIELAND, H., u. R. S. WISHART: Die Synthese des nat. Inosits. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2082 (1914). — (*80*) WIMMER, J.: Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol. Ztschr. f. angew. Ch. **38**, 721 (1925).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Alkohole[1].

Von **C. WEHMER, W. THIES** und **M. HADDERS**, Hannover.

Übersicht der Gruppen, soweit sie hier berücksichtigt sind:

A. Aliphatische Alkohole.
   I. *1-wertige*: Methyl-, Äthyl-, n- und Isopropyl-, n- und Isobutyl-, n- und Isoamyl-, n- und aktiver Hexyl-, Heptyl-, n- und sekund. Octyl-, d-Äthyl-n-Amylcarbinol, n- und sekund. Nonyl-, Decyl-, d- und l-Undecyl-, Cetyl-, Ceryl-, Iso- und Pseudoceryl-, Myricyl- (Melissyl-) Alkohol. — Ungesättigte A.: β-γ-Hexenol, Undecylenalkohol.
   II. *2-wertige*: Butylenglycol, Vitiglycol, Glutanol. — *3-wertige*: Glycerin.
   III. *4—7-wertige:* s. Kapitel Zuckeralkohole.

B. Cyclische (aromatische) Alkohole: Benzylalkohol, β-Phenyläthyl-, γ-Phenylpropylalkohol, Phenylmethylcarbinol, Zimtalkohol.

[1] Die *Literaturnachweise* für die einzelnen Bestandteile und ihr Vorkommen müssen in den „*Pflanzenstoffen*" (bis 1930) nachgesehen werden; außerdem: ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. 1—13, 1911—1931; BEILSTEIN, Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 1918 u. f., mit Ergänzungsbänden; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 3 Bde. 3. Aufl. 1925; GILDEMEISTER-HOFFMANN, Aether. Öle, 3. Aufl. 1928—1931; LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, 2 Bde. 1904; TRIER, Chemie der Pflanzenstoffe, 1924.

C. Cyclohexite (Cyclite): d- und l-Quercit, Polygalit, Inosit und Methylinosite: Bornesit, Dambonit, Quebrachit, Scyllit (= Cocosit, Quercinit), Pinit (= Sennit, Matezit); Betit, Condurit, (Chinit, sekund.).

D. Sonstige, vereinzelt vorkommende, hier nur aufgenannte Alkohole: Amyrol, Anthemol, Alniresinol, Adonitol, Bilobol, Bupleurol, Caryophyllol, Darwinol, Ginnol, Sclareol, Glutinol, Gonystylol, Gossypylalkohol, Jambulol, Ilicylalkohol, Evonymol, Loranthylalkohol, Luparenol, Medicagol, Methylenfenchylalkohol, Montamylalkohol, Lippianol, Micromerol, Micromeritol, Mochylalkohol, Morindanol, Oenocarpol, Pyrethrolon, Peruviol, Prunol, Stearylalkohol, Trochol, Tarchoninlalkohol, Urson, Verbenol ,Visciresinol, Vitin, Vitol, Withaniol, Alniviridol, Ambrosterol,

Terpenalkohole, Alicyclische A. u. a. s. Kap. *Ätherische Öle.*

A. Aliphatische Alkohole.

I. Einwertige Alkohole.

1. Methylalkohol[1].

Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Agathis Dammara* Rich., Dammarfichte (Destillationswasser von äther. Manila-Kopalöl). — (Cupressineae): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (äther. Sadebaumöl). — *Cupressus sempervirens* L., Echte Cypresse (Destillationswasser von Blättern und jungen Zweigen).

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Destillationswasser von Blättern und Stengeln). — *Lolium perenne* L., Englisches Raygras (Destillationswasser der Blätter). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Lagerndes Getreide). — *Vetiveria zizanioides* Stpf. (*Andropogon muricatus* Retz.), Vetivergras (Destillationswasser von Vetiveröl).

Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus (Destillationswasser der Kalmuswurzel).

Fam. **Liliaceae:** *Colchicum autumnale* L., Herbstzeitlose (Knolle), sekund.

Fam. **Zingiberaceae:** *Alpinia Galanga* Willd. und *A. malaccensis* (Rhizom); *Zimtsäureester.*

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Cohobat.-Wässer von Veilchenwurzelöl); *Myristinsäure*-Ester.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (Tuberosenblütenöl); als Ester der *Benzoesäure* (?), *Anthranilsäure* und *Salicylsäure* (sec.).

Fam. **Urticaceae:** *Urtica dioica* L., *Große Brennessel* (Destillationswasser von Blättern) — *Boehmeria-Species,* Ramie (dgl.).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* var. *Rapa,* Zuckerrübe (Rübenmark und Melasse); sekundär.

Fam. **Betulaceae:** *Betula lenta* L., Cherry-Birch (Birkenrindenöl); *Salicylsäureester.*

Fam. **Moraceae** *(Cannabinoideae): Cannabis sativa* L., Hanf *(Faser)*; sek.

Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia longifolia* Bl. (Weißes Champacaöl der Blüten); verestert, unsicher!

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook. (*Anona odorata* Hook. et Th.), Ylang-Ylang (Ylang-Ylangöl); als *Benzoesäure-* und *Salicylsäure*-Ester.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Saft, Johannisbeerpectin); wohl sekundär.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (äther. Apfelöl). — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* Sieb. et Zucc., Pfirsichbaum (äther. Pfirsichöl aus Fruchtfleisch); als Ester.

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Caesalpinia Sappan* L. (Destillat der Blätter). — (*Papilionatae*): *Indigofera galegoides* DC. (Destillat der Blätter). — *I. disperma* L. (Destillat der Blätter). — (*Mimosoideae*): *Acacia Cavenia* H. et A. (Cassieblütenöl); *Salicylsäureester.*

Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* Lam., Cocastrauch (äther. Cocablätteröl). — *E. Coca var. Spruceanum* Burck. (äther. Öl der „Javanischen Cocablätter").

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Amyris balsamifera* L. (Destillationswasser des westindischen Sandelholzöls). — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Saft, Orangenpectin); sekundär? — *C. Bigaradia* Risso (Neroliöl); als *Anthranilsäureester.* — *C. madurensis* Lour., Mandarinenbaum (Blätteröl); *Methylanthranilsäureester.* — (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Rautenöl); als Ester der *Salicyl-* und *Methylanthranilsäure.* — *Xanthoxylum acanthopodium* DC., (äther. Öl der Früchte, Wartaraöl); *Zimtsäureester.*

Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Samen); sekundär!

[1] Als *Ester* (besonders der *Salicylsäure*) in ätherischen Ölen und als *freier Alkohol* in den Destillationswässern (wohl meist Spaltprodukt) weit verbreitet. Die Ester s. auch später „Organische Säuren" und „Äther. Öle", einzelne sind hier mit aufgeführt.

Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (äther. Öl der Pflanze, Baumwollkrautöl).
Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter; Teeöl, Destillationswasser); frei und *Salicylsäureester.*
Fam. **Bixaceae:** *Bixa Orellana* L., Orleanbaum (Orlean); sekundär!
Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta acris* WIGHT., Echter Baybaum (Destillationswasser der Blätter). — *Eugenia caryophyllata* THUNBG., Gewürznelkenbaum (Nelkenöl); *Benzoe-* und *Salicylsäureester.* — *Eucalyptus amygdalina* LAB. (äther. Öl der Blätter, Destillationswasser).
Fam. **Araliaceae:** *Hedera Helix* L., Efeu (Destillat der Blätter).
Fam. **Umbelliferae:** *Myrrhis odorata* SCOP., Myrrhenkerbel (Destillationswasser der Früchte). — *Carum Carvi* L., Kümmel (Destillationswasser des äther. Kümmelöls). — *Anthriscus Cerefolium* HOFFM., Gartenkerbel (Destillationswasser des äther. Kerbelöls); frei und als Ester. — *Archangelica officinalis* HOFFM., Engelwurz (Angelicawurzelöl). — *Pastinaca sativa* L., Pastinak (Destillationswasser der Früchte); frei und Ester. — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Früchte, Destillationswasser). — *H. giganteum* hort. (Destillationswasser der Früchte); frei und als Ester.
Fam. **Ericaceae:** *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Wintergrünöl); *Salicylsäureester.*
Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L., Fichtenspargel (äther. Öl).
Fam. **Oleaceae:** *Jasminum grandiflorum* L., Echter Jasmin (Jasminöl); *Anthranilsäureester.* — *J. odoratissimum* L. (äther. Öl); ebenso.
Fam. **Apocynaceae:** *Strophanthus Kombe* OLIV. (Same); sekundär!
Fam. **Verbenaceae:** *Vitex trifolia* L. (Destillationswasser der Blätter).
Fam. **Labiatae:** *Monarda fistulosa* L. (Destillationswasser von „Wild-Bergamot-Oil").
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillat von Stengel, Blättern und Blüten). — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (in frischem nicht fermentierten Tabak, bei Fermentation stark abnehmend); sekundär.
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (äther. Morindaöl); unsicher!
Fam. **Compositae:** *Ageratum conyzoides* L., „Appa-Gras" (Destillationswasser der Blätter). — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Destillationswasser der Blätter). — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Schafgarbenöl).

2. *Äthylalkohol*[1].

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* LMK., Weizen (Lagerndes Getreide). — *Andropogon Schoenanthus* var. *Martini* HOOK. f., Palmarosagras (Palmarosaöl der Blätter).
Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (äther. Champacablütenöl). — *M. longifolia* BL. („Weißes Champacaöl"); verestert, unsicher!
Fam. **Zingiberaceae:** *Kaempheria Galanga* L. (Rhizom, Kaempheriaöl); als Ester.
Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* HOOK. (*Anona odorata* HOOK. et Th.), Ylang-Ylang (Ylang-Ylangöl der Blüten); verestert.
Fam. **Hamamelidaceae:** *Liquidambar orientale* MILL., Orientalischer Amberbaum (äther. Storaxöl); als Zimtsäureester.
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht, äther. Apfelöl). — (*Rosoideae*): *Rosa damascena* MILL., Monatsrose, *R. centifolia* L., Centifolie, *R. gallica* L., Französische Rose u. a. (äther. Öl der Blüten, Rosenöl); Gärprodukt, sekundär!
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Indigofera galegoides* DC. (Destillat der Blätter, äther. Öl).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Boronia megastigma* NEES (Fettes Öl der Pflanze).
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus amygdalina* LAM. (äther. Öl der Blätter). — *E. Globulus* LAB., „Blue Gum" (äther. Öl, Globulusöl).
Fam. **Umbelliferae:** *Anthriscus Cerefolium* HOFFM., Gartenkerbel (Destillationswasser der Früchte); frei und als Ester. — *Archangelica officinalis* HOFFM., Engelwurz (Destillationswasser von Angelicawurzelöl); sekundär? — *Pastinaca sativa* L., Pastinak (Destillationswasser von äther. Pastinaköl); frei und als Ester. — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Destillationswasser des äther. Bärenklauöls); als *Butyrat* und frei. — *H. giganteum hort.* (Destillationswasser des äther. Öls); frei und als Ester.
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillationswasser von Stengeln, Blättern und Blüten).

[1] Auch hier gilt die Note von S. 246 (Methylalkohol); die *Ester* s. unter *Organ. Säuren.*

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (äther. Morindaöl); frei oder als Ester.
Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Schafgarbenöl).

3. n-Propylalkohol.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Lagerndes Getreide).
Fam. **Asclepiadaceae:** *Schizoglossum shirense* Brwn. (Wurzel); sekundär.

4. Isopropylalkohol.

In Pflanzen bislang nicht nachgewiesen; entsteht bei der technischen Alkoholgärung (wie *Propyl-*, *Butyl-*, *Amyl-* und andere Alkohole, im Fuselöl).

5. n-Butylalkohol.

Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillationswasser von Stengel, Blättern und Blüten).
Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Römisch-Kamillenöl); als Ester.

6. Isobutylalkohol (Gärungsbutylalkohol).

Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus amygdalina* Lab. (Destillationswasser des äther. Öls der Blätter).
Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Römisch-Kamillenöl); als *Angelica-* und *Isobuttersäureester.*

7. n-Amylalkohol[1].

Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* L. und *M. sapientium* L., Banane (in Früchten, beim Reifen); frei und als Ester.
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Fruchtschale, in äther. Apfelöl).
Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Geraniumöl); frei und als Ester.
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsine (Frucht), äther. Öl des Saftes. — (*Rutoideae*): *Zieria macrophylla* Bonpl. (äther. Öl von Blättern und Zweigen); unsicher!
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium* (äther. Öl aus frischem Kraut).
Fam. **Myrtaceae:** *Homoranthus virgathus* Cunn. (äther. Öl der Blätter und Zweigspitzen); unsicher! — *Angophora Bakeri* (?), (äther. Öl der Blätter); als Ester. — *Darwinia grandiflora* (*D. taxifolia* var. *grandiflora* Benth.), (äther. Öl aus Blättern und Zweigen). — *Eucalyptus amygdalina* Lab. (äther. Öl der Blätter); unsicher!
Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (Französisches Lavendelöl); wahrscheinlich im Gemisch mit *Isoamylalkohol*? — *Thymus capitatus* Hoffm. et Lnk. (*Corydothymus* c. Reichb.), (äther. Öl von Kraut). — *Th. Zygis* L. var. *floribundus* Boiss. (äther. Öl). — *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole, Pfefferminze (äther. Öl der Blätter, Pfefferminzöl); neben *Isoamylalkohol.*
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Kaffeeöl, aus gerösteten Bohnen); unsicher!, auch wohl sekundär!

8. Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol, Methyl-3-butanol-1).

Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon Nardus* Rendl., Citronellgras (Java-Citronellöl); frei.
Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (äther. Öl, Réunion-Geraniumöl); unsicher!
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Globulus* Lab., Fieberbaum, „Blue Gum" (Globulusöl); frei und Ester. — *E. Maideni* F. v. M. (äther. Öl). — *E. viminalis* Lab., „*Manna Gum*" (äther. Öl der Blätter). — *E. aggregata* D. et Maid, „Black gum" (äther. Öl); als *Eudesmiasäureester.* — *E. amygdalina* Lab. (äther. Öl der Blätter); frei.
Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (Französisches Lavendelöl); frei. — *Mentha piperita* Huds. var. officinalis Sole, Pfefferminze (äther. Öl der Blätter, Französisches Pfefferminzöl); frei.
Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Römisch-Kamillenöl); frei und als Ester. — *Artemisia camphorata* Vill. (äther. Öl des Krautes).

[1] Ob es sich in allen Fällen um n-Amylalkohol handelt, bleibt dahingestellt.

9. n-Hexylalkohol.

Fam. **Umbelliferae:** *Heracleum giganteum* hort. (äther. Öl der Früchte); als *Buttersäureester.* — *H. Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (äther. Bärenklauöl); als *Essigsäureester.*

Fam. **Polypodiaceae** (Farne): *Aspidium Filix mas* Sw., Wurmfarn (Rhizom, äther. Öl); als Ester.

10. Aktiver Hexylalkohol (β, β-Methyläthylpropylalkohol).

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Römisch-Kamillenöl); als *Tiglinsäure-* und *Angelicasäure*-Ester.

11. Methyl-n-amylcarbinol (Heptylalkohol).

Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* Thunbg., Gewürznelkenbaum (Blütenknospen); im Nelkenöl.

12. n-Octylalkohol.

Fam. **Umbelliferae:** *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Bärenklauöl); frei und als Ester von *Essigsäure* (?), *Capron-, Caprin- und Laurinsäure.* — *H. giganteum* hort. (äther. Öl der Blätter und Früchte); frei und als Ester. — *H.-Species* unbekannt (äther. Öl von Früchten). — *Pastinaca sativa* L., Pastinak (Frucht); äther. Öl; als Ester der *Buttersäure.* — *Anthriscus Cerefolium* Hoffm., Gartenkerbel (Frucht); äther. Kerbelöl.

Fam. **Polypodiaceae** (Farne): *Aspidium Filix mas* Sw., Wurmfarn (Rhizom, äther. Öl); als Ester der *Isovaleriansäure* und *Buttersäure.*

13. Sekund. Octylalkohol (Methyl-n-hexylcarbinol).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Jatropha Curcas* L. (*Curcas purgans* Endl.), Purgierstrauch (Öl der Früchte, früheres „Höllenöl").

14. d-Äthyl-n-Amylcarbinol.

Fam. **Labiatae:** *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sol., Pfefferminze (Blätter, Japanisches Pfefferminzöl).

15. n-Nonylalkohol.

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Apfelsinenschalenöl); als *Caprylester.*

16. Secund. Nonylalkohol (d- u. l-Methyl-n-Heptylcarbinol).

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (äther. Cocosnußöl); d-drehende Form.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Algerisches Rautenöl); frei und *Essigester,* l-drehende Modifikation.

Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* Thunbg., Gewürznelkenbaum (Nelkenöl); l-drehende Modifikation.

17. Decylalkohol.

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Abelmoschus* L. (Samen, Grana moschata, Moschuskörneröl).

18. Undecylalkohol (d- u. l-Methyl-n-Nonylcarbinol, sec.-Hendekatylalkohol).

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (äther. Cocosnußöl); d-drehende Modifikation.

Fam. **Lauraceae:** *Litsea odorifera* Val. (äther. Öl der Trawasblätter); l-drehende Modifikation.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Kraut); Algerisches Rautenöl; frei und *Essigester,* l-drehende Modifikation.

19. Cetylalkohol (Hexadecylalkohol).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* Lk., Fichte (Wachs der Nadeln); als Ester.

Fam. **Liliaceae:** *Smilax ornata* Hook. fil. (Honduras-Sarsaparille).

Fam. **Loranthaceae:** *Loranthus europaeus* Jacq., Eichenmistel (Beeren).
Fam. **Umbelliferae:** *Dorema Ammoniacum* Don. (äther. Ammoniakgummiöl); wahrscheinlich!
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Purga* Hayne (*I. Jalapa* Nutt.), im Jalapenharz. — *I. orizabensis* Led., Mexikanische Winde (Jalapenstengelharz).
Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Fett des Pollens).
Fam. **Polyporaceae** (Pilze): *Polyporus officinalis* Vill., Lärchenschwamm; Cetylalkohol fraglich, neben *Agaricol.*

20. Cerylalkohol.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* Lk., Fichte (Nadeln); verestert mit *Palmitin-, Stearin-* und *Oxypalmitinsäure*; (Rinde).
Fam. **Palmae:** *Copernicia cerifera* Mart., Wachspalme (Carnaubawachs). — *Raphia pedunculata* Beauv., Ostafrikanische Weinpalme (Raffiawachs).
Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvativa* L., Rotbuche (Wachs der Rinde); verestert mit wahrscheinlich *Arachinsäure.*
Fam. **Betulaceae:** *Alnus viridis* DC., Grünerle (Rinde). — *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (Rinde).
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus ceriflua* Jungh. (*F. variegata* Bl.), Wachsfeigenbaum (Gondangwachs); als „Ficocerylalkohol", verestert mit *Ficocerylsäure.* — *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Rinde). — (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen"); frei und verestert.
Fam. **Loranthaceae:** *Viscum album* L., Mistel (Beeren und Vogelleim).
Fam. **Hydnoraceae:** *Prosopanche Burmeisteri* (?), (Kraut).
Fam. **Polygonaceae:** *Rumex Ecklonianus* Meissn. (äther. Öl des Krautes); als Ester.
Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Triebe, blühend).
Fam. **Menispermaceae:** *Coscinium fenestratum* Colebr. (*Menispermum* f. Gaertn.) (Stengel); im Fett.
Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Opiumwachs); als Ester der *Palmitin-* und *Cerotinsäure.*
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn, Rotdorn (Rinde). — (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* Mill. (*P. serotina* Ehrh.), Wild Cherry (harzige Bestandteile der Blätter).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (fettes Öl der Samen). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Fett der Rinde). — *Derris uliginosa* Benth. (fettes Öl des Stammes). — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (fettes Öl der Samen).
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (Flachsstaub mit „Flachswachs").
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fett der Schale).
Fam. **Simarubaceae:** *Ailanthus glandulosa* Desf., Götterbaum (Fett der Rinde).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Aleurites laccifera* Willd. (*Croton l.* L.) (Wachs von „Stocklack"); frei und verestert mit Fettsäuren[1]. — *Euphorbia pilulifera* L. (Kraut).
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Japantalg).
Fam. **Celastraceae:** *Evonymus europaea* L., Spindelbaum (Fett der Rinde).
Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L., Bergahorn (Fett der Rinde).
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L., Rote Kastanie (Rinde).
Fam. **Balsaminaceae:** *Impatiens Noli-tangere* L. (Blätter).
Fam. **Rhamnaceae:** *Helinus ovatus* E. Meyer (Wachs der Blätter). — *Ceanothus velutinus* Dougl. (Wachs der Blätter).
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Lindenbaum (fettes Öl der Blätter).
Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Fett des Krautes und der Blüten).
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Globulus* Lab., „Fieberbaum" (Blätter); zweifelhaft!
Fam. **Oenotheraceae:** *Oenothera biennis* L., Zweijährige Nachtkerze (Blätter); zweifelhaft!
Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Wachs der Blätter).
Fam. **Oleaceae:** *Ligustrum vulgare* L., Liguster (Rinde); verestert.
Fam. **Gentianaceae:** *Menyanthes trifoliata* L., Bitterklee (fettes Öl des Krautes); verestert.
Fam. **Borraginaceae:** *Pulmonaria officinalis* L., Lungenkraut (Rohfett des Krautes).
Fam. **Globulariaceae:** *Globularia nudicaulis* L. (Kraut).
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Zweige).

[1] Dieser Lack ist Ausscheidungsprodukt der Schildläuse, kein Pflanzensekret!

Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia dioica* JACQ., Rotbeerige Zaunrübe (Rhizom).
Fam. **Compositae:** *Tragopogon pratense* L., Wiesenbocksbart (Kraut). — *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Fruchtschale, auch Sonnenblumenöl); verestert. — *Sonchus arvensis* L., Feld-Gänsedistel (fettes Öl des Krautes). — *S. asper* L., Graue Gänsedistel (Milchsaft). — *Cnicus Benedictus* GAERTN., Cardobenedicte (Kraut). — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Fett der Pflanze). — *Cichorium Endivia* L., Endivie (Blätter). — *Tagetes glandulifera* SCHR. (*T. minuta* L.), Samtblume (Blüten); als Essigester.

21. Iso- und Pseudocerylalkohol.

Fam. **Rosaceae** (*Rosacideae*): *Rosa-Arten* (im Wachs der Blüten: Rosenwachs).

22. Myricylalkohol (Melissylalkohol)[1].

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Kiefer (fettes Öl der Pollen). — *Picea excelsa* LK., Fichte (Wachs der Nadeln); verestert mit Fettsäuren.
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blütenpollen). — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Zuckerrohrwachs). — *Oryza sativa* L., Reis (Reisöl).
Fam. **Palmae:** *Copernicia cerifera* MART., Wachspalme (Carnaubawachs); frei und Ester, neben Melissylalkohol? — *Raphia pedunculata* BEAUV., Ostafrikanische Weinpalme (Raffiawachs); Melissylalkohol.
Fam. **Amaryllidaceae:** *Agave rigida* MILL. var. *sisalana* TERR., Sisalagave (Wachs der Cuticula), („Melissylalkohol").
Fam. **Iridaceae:** *Iris versicolor* L. (Harz des Rhizoms).
Fam. **Loranthaceae:** *Loranthus pentandrus* (?), (im Wachs), „Melissylalkohol"; sekund.
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum sachalinense* SCHM. (Kraut). — *P. Convolvulus* L., Windender Knöterich (Kraut).
Fam. **Ranunculaceae:** *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Blätter); anscheinend! — *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Harz der blühenden Triebe).
Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium religiosum* SIEB. et ZUCC., Japanischer Sternanis (fettes Sternanisöl).
Fam. **Anonaceae:** *Anona muricata* L. (Blätter).
Fam. **Lauraceae:** *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Lorbeerfett).
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa canina* L., Heckenrose (Hagebuttenkernöl); „Melissylalkohol".
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Harz der Sennesblätter); frei und verestert. — *C. acutifolia* DEL., Ägyptische Senna-Cassie (Alexandrinische Sennesblätter). — *Daviesia latifolia* R. BR. (Harz). — (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Wiesenklee (Harz der Blüten).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Aleurites laccifera* WILLD. (*Croton* l. L.), (Wachs von „Stocklack"); frei und verestert (s. oben S. 250, Anm.). — *Pedilanthus aphyllus* BOISS. (Wachs = Candelillawachs?); frei und verestert. — *Euphorbia antisyphilitica* ZUCC. (Wachs = Candelillawachs?). — *Jatropha Curcas* L., Purgierstrauch (Wachsüberzug der Rinde); Melissylalkohol.
Fam. **Buxaceae:** *Buxus sempervirens* L., Buchsbaum (Wachsüberzug der Blätter); verestert.
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Frucht); im Japantalg.
Fam. **Rhamnaceae:** *Ceanothus velutinus* DOUGL. (Wachs der Blätter).
Fam. **Vitaceae:** *Vits vinifera* L., Weinstock (Wachs der Beerenschale).
Fam. **Bombacaceae:** *Ceiba pentandra* GAERTN., Kapokbaum (Wachs der Kapokfaser); „Melissylalkohol".
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Jambolana* LAM., „Jamboo" (Samenfett).
Fam. **Araliaceae:** *Aralia montana* BL. (Wachs der Blätter).
Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (fettes Petersiliensamenöl); „Melissylalkohol".
Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Wachs der Blätter).
Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. BR., Akon (Akonwachs); Melissylalkohol.
Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Rindenharz).
Fam. **Dipsacaceae:** *Knautia silvatica* DUB. (*Scabiosa s.* L.), Wald-Scabiose (fettes Öl der Blätter).
Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* SOND. (Fett des Krautes). — *Tarchonanthus camphoratus* L. (Blätter); anscheinend! — *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Blütenstand); fettes Rainfarnöl; Melissylalkohol.

[1] Ob die beiden Alkohole identisch sind, ist strittig.

23. β-γ-Hexenol.

Fam. **Labiatae:** *Thymus Zygis* L. (?), (Spanisches Thymianöl); frei (nicht sicher!). — *Mentha piperita* Huds., Pfefferminze (Japanisches Pfefferminzöl, im Nachlauf); als *Phenylacetat.*

Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* Griff, Chinesischer Teestrauch (Teeöl); als *Hexenylphenylacetat.*

24. Undecylenalkohol.

Fam. **Lauraceae:** *Litsea odorifera* Val. (Travasblätteröl); unsicher!

II. Zweiwertige aliphatische Alkohole.

1. Butylenglycol.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen (keimende Getreidekörner). — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (wie vorher). — *Zea Mays* L., Mais (wie vorher); sekundär.

2. Glutanol.

Fam. **Betulaceae:** *Alnus glutinosa* Gaertn., Schwarzerle (wachsartiger Blattüberzug).

3. Vitoglucol.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Wachsüberzug der Blätter).

III. Dreiwertige aliphatische Alkohole.

Glycerin.

In allen Fetten und Phosphatiden mit 3 Fettsäureresten verestert vorliegend, in diesen Formen in jeder Pflanzenzelle vorhanden, sonst frei als Stoffwechselprodukt bei Bakterien und Pilzen.

B. Cyclische (aromatische) Alkohole.

1. Benzylalkohol[1].

Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (äther. Hyacinthenöl); frei und als Ester.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Narcissus Jonquilla* L. (äther. Jonquillablütenextraktöl); als Ester. — *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (äther. Tuberosenblütenöl); frei und als Ester.

Fam. **Caryophyllaceae:** *Dianthus Caryophyllus* L., Gartennelke (äther. Gartennelkenöl); als Ester.

Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (äther. Champacablütenöl).

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook., Ylang-Ylang (Ylang-Ylangöl); frei und als Ester.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (Zimtblätteröl); Ester.

Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (äther. Goldlackblütenöl); wohl als Ester.

Fam. **Hamamelidaceae:** *Liquidambar orientale* Mill., Orientalischer Amberbaum (Orientalischer Storax und äther. Storaxöl); als Ester.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Laurocerasus* L., Kirschlorbeer (Kirschlorbeeröl).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* Willd., Cassiestrauch (äther. Cassieblütenöl). — *A. Cavenia* Hook. et Arn. (äther. Cassieblütenöl). — (*Papilionatae*): *Myroxylon Balsamum* Hrms. var. *Pereirae* Baill., Perubalsambaum (Perubalsam); als Ester. — *M. Balsamum* Hrms. var. *genuinum* Baill., Tolubalsambaum (Tolubalsam); als Ester. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (äther. Robinienblütenöl).

Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Caryophyllata* Thunb., Gewürznelkenbaum (Nelkenöl).

[1] Die *Ester* sind meist später bei den *Organ. Säuren* S. 362ff. und *Äther. Ölen* Bd. 3. aufgeführt.

Fam. **Styraceae:** Gattung *Styrax* (Siam-Benzoe); als Ester, unsicher!
Fam. **Oleaceae:** *Jasminum grandiflorum* L., Echter Jasmin (äther. Jasminöl); frei und als Ester.

2. Phenylmethylcarbinol.

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Gardenia brasiliensis* SPRENG. (Gardeniaöl); als Essigester (Styrolylacetat).

3. β-Phenyläthylalkohol.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus halepensis* MILL. (*P. maritima* MILL.), Aleppokiefer (Algerisches äther. Öl der Nadeln).
Fam. **Caryophyllaceae:** *Dianthus Caryophyllus* L., Gartennelke (Gartennelkenöl).
Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (äther. Champacablütenöl).
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa damascena* MILL., Monatsrose, *R. centifolia* L., Centifolie, *R. gallica* L., Französische Rose u. a. (äther. *Rosenöl* der Blüten).
Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Geraniumöl der Blätter).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (Saft des Fruchtfleisches). — *C. Bigaradia* RISSO, Bitterer Orangenbaum (Neroliöl und Orangenblütenwasseröl).

4. γ-Phenylpropylalkohol.

Fam. **Liliaceae:** *Xanthorrhoea hastilis* R. BR. (Gelbes Acaroidharz); als Ester.
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (Zimtblätteröl); unsicher!
Fam. **Hamamelidaceae:** *Liquidambar orientale* MILL., Orientalischer Amberbaum (Orientalischer Storax und äther. Storaxöl); als Ester. — *L. styracifluum* L., Ahornblättriger Amberbaum (Amerikanischer Storax); als Ester. — *L.-Species* unsicher, ob *L. styracifluum* L.? (Weißer Perubalsam: Hondurasbalsam und äther. Balsamöl); als Ester.
Fam. **Styraceae:** Gattung *Styrax* (*Siam-Benzoe* und *Sumatra-Benzoe*); als Ester.

5. Zimtalkohol.

Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (äther. Hyacinthenöl); als Ester.— *Xanthorrhoea hastilis* R. BR. (äther. Xanthorrhoeaharzöl).
Fam. **Anonaceae:** *Popowia Capea* E. et A. CAM. (äther. Öl aus Capeblättern); unsicher!
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (Zimtblätteröl); frei und gebunden.
Fam. **Hamamelidaceae:** *Liquidambar orientale* MILL., Orientalischer Amberbaum (äther. Storaxöl); als Ester. — *L. Species* unsicher (*L. styracifluum* L.?) (äther. Öl des Weißen Perubalsam). — *L. formosana* HANSE (Storax).
Fam. **Styraceae:** Gattung *Styrax* (Siam-Benzoe); als Ester, unsicher.

C. Cyclohexite (Cyclite).

1. Quercit (meist d-Q.).

Fam. **Palmae:** *Chamaerops humilis* L., Zwergpalme (Blätter).
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Rinde und Eicheln). — *Q. Suber* L., Korkeiche (techn. Kork).
Fam. **Menispermaceae:** *Tiliacora racemosa* COLEBR. (Rinde); *d-Quercit.*
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Jambolana* LAM., „Jamboo" (Frucht).
Fam. **Sapotaceae:** *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (Saft der Frucht); unsicher! (Samen); *d-Quercit.* — *Mimusops Elengi* L. (Same); *d-Quercit.*
Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos toxifera* SCHOMB. (Tubo-Curare); *d-Quercit.*
Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. BR. (Blätter); *l-Quercit.*

2. Betit.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. *var. Rapa*, Zuckerrübe (Saft), sekund.?

3. Condurit.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Marsdenia Condurango* REICHB. (Condurangorinde).

4. Polygalit.

Fam. **Polygalaceae:** *Polygala amara* L., Bittere Kreuzblume (Kraut). — *P. vulgaris* L., Gemeine Kreuzblume (Kraut).

5. Inosit (einschl. dessen Äther)[1].

Fam. **Pinaceae:** *Pinus Lambertiana* Dougl., Zuckerkiefer (in „Manna"); als *Pinit* (Monomethyläther des d-Inosits). — *Abies pectinata* DC., Weißtanne (Nadeln); als „*Abietit*" (ob *Pinit*?). — *Sequoja sempervirens* Endl. (Kernholz); als *Pinit* (= Monomethyläther des *d-Inosits*) und *Sequojit* (= Monomethyläther des *i-Inosits*).

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blütenpollen); Inosit. — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Korn); Inosit, sekundär. — *Agropyrum repens* Beauv., Quecke (Rhizom); Inosit. — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Korn); l-Inosit.

Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel (Kraut und Beeren); i-Inosit.

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Blätter); i-Inosit („Nucit").

Fam. **Fagaceae:** *Castanea vesca* Gaertn., Edelkastanie (Blätter); i-Inosit. — *Quercus Robur* L., Eiche (Blätter, Knospen und Triebe); i-Inosit.

Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus americana* L., Ulme (Wurzel und Blätter); Inosit.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Castilloa elastica* Cerv. (Milchsaft); als *Dambonit* (= Dimethyl-i-Inosit, sekundär?). — (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Samen); Inosit (sekundär). — *Humulus Lupulus* L., Hopfen (jüngere Blätter und Triebspitzen); i-Inosit.

Fam. **Proteaceae:** *Hakea laurina* R. Br. (Blätter); als *l-Quebrachit* (= Monomethyl-l-Inosit). — *Grevillea robusta* Cunn. (Blätter); als *Quebrachit*.

Fam. **Loranthaceae:** *Viscum album* L., Mistel (Blätter): Inosit; (Beeren): i-Inosit und racem. Inosit.

Fam. **Aristolochiaceae:** *Aristolochia Sipho* Hérit., Pfeifenstrauch (Wurzel); i-Inosit.

Fam. **Ranunculaceae:** *Aconitum Napellus* L., Echter Eisenhut (Blätter und Knollen); i-Inosit. — *Clematis orientalis* L. (Blätter); angeblich Inosit.

Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl (Same); Inosit (sekundär). — *B. oleracea capitata alba* L., Weißkohl (Blätter); i-Inosit. — *Capsella bursa pastoris* Mnch., Hirtentäschelkraut (Kraut); i-Inosit.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes saxatile* Pall., (Blätter und Triebe); i-Inosit. — *Hydrangea arborescens* L., Hortensie; Blätter? i-Inosit.

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus argutus* Lnk. (Blätter); Inosit. — (*Prunoideae*): *Prunus avium* L., Süßkirsche (Früchte, besonders unreife); Inosit. — *P. Cerasus* L., Sauerkirsche (Früchte); i-Inosit.

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* Vahl., Indische Senna-Cassie (Blätter = Sennesblätter); als *Pinit* (= Sennit = d-Inosit-Methyläther). — *Ceratonia Siliqua* L. Johannisbrotbaum, (Frucht); aus „*Manna*". — (*Papilionatae*): *Caragana frutescens* DC. (Hülsen, unreife); i-Inosit. — *Ervum Lens* L., Linse (Hülsen, unreife); i-Inosit. — *Vicia Faba* L., Pferdebohne (Hülsen, unreife); i-Inosit. — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (Hülsen, unreife); Inosit. — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Samen); Inosit. — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Hülsen, unreife); i-Inosit (früherer *Phaseomannit*). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Hülsen, unreife); i-Inosit.

Fam. **Simarubaceae:** *Samadera indica* Gaertn. (Samen); i-Inosit.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* Müll. (Milchsaft und Harz; Kautschuk); als *Quebrachit* (= l-Methyl-Inosit).

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* Jacq., Spindelbaum (Blätter); Inosit.

Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L., Bergahorn (Blätter); i-Inosit.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Blätter, Beeren, reife und unreife, Rebtränen); i-Inosit. — *Ampelopsis quinquefolia* Michx., Wilder Wein (Blätter); i-Inosit.

Fam. **Passifloraceae:** *Passiflora coccinea* Aubl. (Blätter?); anscheinend i-Inosit.

Fam. **Araliaceae:** *Fatsia papyrifera* Benth. et Hook. (*Aralia p.* Hook.); angeblich i-Inosit. — *Hedera Helix* L., Efeu (Blätter); i-Inosit.

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* Hoffm., Petersilie (Kraut); i-Inosit. — *Apium graveolens* L., Sellerie (Kraut); i-Inosit. — *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); i-Inosit.

Fam. **Cornaceae:** *Cornus florida* L., Schönblühender Hartriegel (Blüten und Deckblätter); Inosit (neben *Scyllit*).

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere (Früchte); Inosit.

---

[1] *Ester des Inosit* (*Phytin*) S. 577. — Literaturnachweise s. Fußnote 1 auf S. 245.

Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Esche (Blätter); i-Inosit. — *Ligustrum vulgare* L., Liguster (Blätter und frische Triebe); i-Inosit.

Fam. **Apocynaceae:** *Landolphia madagascariensis* SCHUM. (Madagascar-Kautschuk); als *Pinit* (= Matezit, „Abietit", Sennit = Methyläther des d-Inosit). — *Aspidosperma Quebracho blanco* SCHLECHT. (Rinde = Weiße Quebrachorinde); als *Quebrachit* (= Monomethyl-l-Inosit). — *Urceola elastica* DC. und *U. esculenta* BENTH. (Borneo-Kautschuk); als *Bornesit* (= Monomethyl-i-Inosit). — Species unbekannt (*Kautschuk von Gabon*); Dimethyl-i-Inosit.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* Roxb.) (Blätter); neben *Phytin*.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Keime); i-Inosit.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter); i-Inosit.

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus racemosa* L., Traubenholunder (Frucht); i-Inosit.

Fam. **Compositae:** *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (keimende Samen); angeblich Inosit. — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); i-Inosit. — *Sonchus arvensis* L., Feld-Gänsedistel (Milchsaft); l-Inosit. — *Lactuca sativa* L., Salat (Milchsaft); Inosit. — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Kraut und Milchsaft); i-Inosit. — *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Milchsaft); Inosit. — *Cichorium Endivia* L., Endivie (Blätter); Inosit. — *Artemisia Afra* JAQ. (Blüten-

Fam. **Agaricaceae:** *Lactarius piperatus* L., Pfefferschwamm, i-Inosit (Spur).

Fam. **Clavariaceae:** *Clavaria crocea* Fr.

6. Anhang: Isomere des Inosit.

Angegeben werden *Scyllit = Cocosit = Quercinit; Scyllit* war nach früheren (J. MÜLLER, 1907) identisch mit *i-Inosit*, nach neuerer Angabe wird er neben *Inosit* als besonderer Bestandteil aufgeführt (HANN und SANDO, 1926). *Cocosit* soll isomer *Inosit* sein (H. MÜLLER, 1907). Vorkommen dieser drei:

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme und *C. plumosa* (Blätter und Milch der Nuß); *Cocosit*.

Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Rinde und Früchte); *Quercinit*.

Fam. **Cornaceae:** *Cornus florida* L., Schönblühender Hartriegel (Blüten und Deckblätter); *Scyllit* (neben Inosit).

2. Aldehyde und Ketone.

Von **ERNST SIMON** und **CARL NEUBERG**, Berlin-Dahlem.

Zusammenfassende Darstellungen.

Aufgeführt ist nur die Literatur vom Jahre 1914 ab, die älteren Angaben sind in den nachfolgend verzeichneten Handbüchern zu finden.

ABDERHALDEN, E.: Biochemisches Handlexikon Bd. 1, 2. Hälfte. Berlin: Julius Springer 1911.

BEILSTEIN-PRAGER-JACOBSON: Handbuch der organischen Chemie Bd. 1 und 7, 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1918 und 1925.

HOUBEN, J.: Die Methoden der organischen Chemie Bd. 3, 3. Aufl. Leipzig: G. Thieme 1930.

MEYER, H.: Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1916.

NEUBERG, C.: Der Harn. Berlin: Julius Springer 1911.

ROSENTHALER, L.: Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1923.

a) Allgemeines.

Charakteristisch für Aldehyde und Ketone ist die zweiwertige Carbonylgruppe $CO\langle$. Bei den Aldehyden ist sie vom niedrigsten Gliede, dem Formaldehyd, ab mit einem Kohlenwasserstoffrest und einem Wasserstoffatom $\left(\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\rangle CO\right)$ verbunden, in den Ketonen mit zwei Kohlenwasserstoffresten: $\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\rangle C=O\right)$. Die Aldehyde sind demnach aufzufassen als Oxyda-

Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Esche (Blätter); i-Inosit. — *Ligustrum vulgare* L., Liguster (Blätter und frische Triebe); i-Inosit.

Fam. **Apocynaceae:** *Landolphia madagascariensis* SCHUM. (Madagascar-Kautschuk); als *Pinit* (= Matezit, „Abietit", Sennit = Methyläther des d-Inosit). — *Aspidosperma Quebracho blanco* SCHLECHT. (Rinde = Weiße Quebrachorinde); als *Quebrachit* (= Monomethyl-l-Inosit). — *Urceola elastica* DC. und *U. esculenta* BENTH. (Borneo-Kautschuk); als *Bornesit* (= Monomethyl-i-Inosit). — Species unbekannt (*Kautschuk von Gabon*); Dimethyl-i-Inosit.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* Roxb.) (Blätter); neben *Phytin*.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Keime); i-Inosit.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter); i-Inosit.

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus racemosa* L., Traubenholunder (Frucht); i-Inosit.

Fam. **Compositae:** *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (keimende Samen); angeblich Inosit. — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); i-Inosit. — *Sonchus arvensis* L., Feld-Gänsedistel (Milchsaft); l-Inosit. — *Lactuca sativa* L., Salat (Milchsaft); Inosit. — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Kraut und Milchsaft); i-Inosit. — *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Milchsaft); Inosit. — *Cichorium Endivia* L., Endivie (Blätter); Inosit. — *Artemisia Afra* JAQ. (Blüten-

Fam. **Agaricaceae:** *Lactarius piperatus* L., Pfefferschwamm, i-Inosit (Spur).

Fam. **Clavariaceae:** *Clavaria crocea* Fr.

6. Anhang: Isomere des Inosit.

Angegeben werden *Scyllit = Cocosit = Quercinit; Scyllit* war nach früheren (J. MÜLLER, 1907) identisch mit *i-Inosit*, nach neuerer Angabe wird er neben *Inosit* als besonderer Bestandteil aufgeführt (HANN und SANDO, 1926). *Cocosit* soll isomer *Inosit* sein (H. MÜLLER, 1907). Vorkommen dieser drei:

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme und *C. plumosa* (Blätter und Milch der Nuß); *Cocosit*.

Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Rinde und Früchte); *Quercinit*.

Fam. **Cornaceae:** *Cornus florida* L., Schönblühender Hartriegel (Blüten und Deckblätter); *Scyllit* (neben Inosit).

2. Aldehyde und Ketone.

Von **ERNST SIMON** und **CARL NEUBERG**, Berlin-Dahlem.

Zusammenfassende Darstellungen.

Aufgeführt ist nur die Literatur vom Jahre 1914 ab, die älteren Angaben sind in den nachfolgend verzeichneten Handbüchern zu finden.

ABDERHALDEN, E.: Biochemisches Handlexikon Bd. 1, 2. Hälfte. Berlin: Julius Springer 1911.

BEILSTEIN-PRAGER-JACOBSON: Handbuch der organischen Chemie Bd. 1 und 7, 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1918 und 1925.

HOUBEN, J.: Die Methoden der organischen Chemie Bd. 3, 3. Aufl. Leipzig: G. Thieme 1930.

MEYER, H.: Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1916.

NEUBERG, C.: Der Harn. Berlin: Julius Springer 1911.

ROSENTHALER, L.: Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1923.

a) Allgemeines.

Charakteristisch für Aldehyde und Ketone ist die zweiwertige Carbonylgruppe $CO\langle$. Bei den Aldehyden ist sie vom niedrigsten Gliede, dem Formaldehyd, ab mit einem Kohlenwasserstoffrest und einem Wasserstoffatom $\left(\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\rangle CO\right)$ verbunden, in den Ketonen mit zwei Kohlenwasserstoffresten: $\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\rangle C=O\right)$. Die Aldehyde sind demnach aufzufassen als Oxyda-

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

tions- bzw. Reduktionsstufen zwischen Alkoholen und Säuren, die Ketone als Oxydationsprodukte sekundärer Alkohole. Sie entstehen demgemäß durch Oxydation aus primären (Aldehyde) bzw. sekundären Alkoholen (Ketone). In manchen Fällen lassen sie sich auch durch Reduktion der zugehörigen Säuren gewinnen. Bei der Oxydation der Aldehyde treten Säuren mit der gleichen Anzahl C-Atome auf, bei den Ketonen erfolgt Spaltung in Säuren mit weniger C-Atomen. Den Aldehyden ist oft eine starke Polymerisationsfähigkeit eigen; in ausgeprägtem Maße ist dies beim Formaldehyd der Fall, aus dem zuckerartige Produkte entstehen. Einwirkung von Alkalien führt bei Aldehyden vielfach zur Harzbildung; in der aromatischen Reihe werden die Aldehyde in gleiche Teile des zugehörigen Alkohols und der Säure disproportioniert (Reaktion von Cannizzaro). Ein Polymerisationsvorgang ist die sog. Aldolkondensation, bei der eine neue Kohlenstoffbindung auftritt. Der Prozeß verläuft in Gegenwart von Ätzkali, Soda, Cyankalium, Natriumsulfit; beim Acetaldehyd z. B. in folgender Weise:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_2 \cdot H \cdot CHO = CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \text{ (Acetaldol).}$$

Eine andere Art der Kondensation erfolgt in der aromatischen Reihe:

$$R \cdot CHO + H \cdot CO \cdot R = R \cdot CHOH \cdot CO \cdot R \text{ (Benzoinkondensation).}$$

b) Allgemeine Eigenschaften.

Mit Ausnahme des gasförmigen Formaldehyds sind die Anfangsglieder der Aldehyde und Ketone neutrale, wasserlösliche, leicht flüchtige Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser rasch ab, die mittleren und höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich, wohl aber in Alkohol und Äther. Die höheren Glieder sind fest und krystallisierbar; um sie ohne Zersetzung zu verflüchtigen, ist Destillation im Vakuum erforderlich. Alle einwertigen gesättigten Aldehyde und Ketone sind farblos. Bemerkenswert ist die den niederen Gliedern zukommende Fähigkeit zur Luminescenz, die andere aliphatische Verbindungen nicht besitzen. Sie ist auf die Anwesenheit der Carbonylgruppe zurückzuführen. Hinsichtlich des Lichtbrechungsvermögens sei erwähnt, daß sich ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Molekularrefraktion wie bei den Alkoholen zeigen.

c) Erkennung der Carbonylgruppe.

Infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit üben die *Aldehyde* verschiedene Reduktionswirkungen aus, durch die sie charakterisiert werden können.

1. Silber-Spiegel-Reaktion.

Darstellung des Reagenzes (Tollens): Man löst 3 g Silbernitrat in 30 cm^3 Wasser und gesondert 3 g Ätznatron in 30 cm^3 Wasser. Die Silberlösung ist in einer Glasstöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Zum Gebrauch mischt man gleiche Volumina beider Flüssigkeiten und fügt langsam tropfenweise Ammoniak vom spez. Gewicht 0,923 hinzu, bis das Silberoxyd eben gelöst ist. Setzt man zu mäßig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen des Tollensschen Reagenz, so entsteht ein mehr oder weniger schöner Silberspiegel, dessen Bildung durch geringes Erwärmen beschleunigt werden kann. Manchmal kommt es jedoch nur zur Abscheidung von Silber in Flocken, die dann grau erscheinen oder die Flüssigkeit dunkel färben.

Behandlung mit Silberoxyd dient zur Trennung von Aldehyden und Ketonen, indem erstere zu den zugehörigen Säuren werden.

2. Reduktion der Fehlingschen Lösung.

Einfache aliphatische und aromatische Aldehyde reduzieren alkalische Kupferlösungen nicht, Oxyaldehyde dagegen lebhaft, Glycerinaldehyd z. B. bereits in der Kälte.

Da andere reduzierende Stoffe, z. B. Polyphenole, diese Reaktionen gleichfalls geben, sind sie nicht eindeutig.

d) Farben-reaktionen.

1. Nitroprussidnatrium (Reaktion von LEGAL).

Fügt man zur Lösung eines einfachen Aldehyds oder Ketons 0,5—1 cm^3 einer frisch bereiteten 0,3—0,5proz. Nitroprussidnatriumlösung und macht mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,14 schwach alkalisch, so nimmt die Lösung eine intensive Rotfärbung an, die allmählich vergilbt. Die Reaktion tritt bei Verbindungen der Fettreihe nur ein, wenn die der Carbonylgruppe benachbarte Gruppe nur aus C und H besteht. In manchen Fällen kann das Alkali durch sekundäre aliphatische Amine, z. B. Piperidin, ersetzt werden. Acetaldehyd gibt in sehr großer, Propionaldehyd in mäßiger Verdünnung eine Blaufärbung, Acrolein ebenfalls.

2. Fuchsinschweflige Säure.

Darstellung des Reagenzes. SO_2 wird in eine 0,025proz. Lösung von Rosanilinhydrochlorid eingeleitet, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die Fuchsinschwefligesäure ist um so empfindlicher, je geringer der Überschuß an SO_2 ist. Nach einer anderen Vorschrift gießt man 20 cm^3 $NaHSO_3$-Lösung von 30° Bé in 1 Liter 0,1 % Fuchsinlösung. Nach 1 Stunde etwa ist die Lösung entfärbt. Sodann setzt man 10 cm^3 konzentrierte HCl hinzu und läßt einige Tage in verschlossener Flasche stehen.

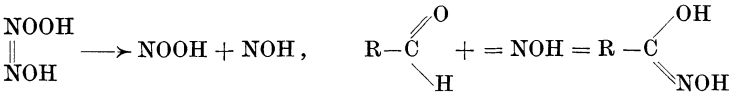
Wenige Tropfen der auf *Aldehyd* zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 1—2 cm^3 jener Lösung in verschlossenem Glase geschüttelt. Die Reaktion — intensive Rot- bis Rotviolettfärbung — tritt in kurzer Zeit ein. Bei der Prüfung von unbekannten Substanzen auf Anwesenheit von freien Aldehydgruppen scheint es zweckmäßig, durch Zusatz von wenig Säure oder Puffergemisch der Versuchslösung eine Acidität zu erteilen, daß der p_h-Wert unter 3 liegt. Größere Säuremengen stören die Reaktion auf Aldehyde mit Ausnahme des Formaldehyds.

3. Diazobenzolsulfosäure.

Die Reaktion ist viel empfindlicher als die vorhergehende. Reine krystallisierte Diazobenzolsulfosäure wird in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge gelöst, hierauf die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam hinzugefügt. Bei Gegenwart eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Min. eine rotviolette Färbung. Ketone reagieren nicht unmittelbar mit Diazobenzolsulfosäure und geben nur eine dunkelrote Färbung ohne violetten Ton.

4. Nitroxyl-reaktion (Reaktion von ANGELI und RIMINI).

Die Salze der sog. Nitrohydroxylaminsäure zerfallen leicht in salpetrige Säure und NOH, das von Aldehyden und Dialdehyden unter Bildung einer Hydroxamsäure addiert wird:



Man verwendet zumeist das N-Benzolsulfonylhydroxylamin.

Darstellung. 130 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 45 cm^3 Wasser heiß gelöst; dazu läßt man eine Lösung von 42,5 g Natrium in 60 cm^3 absolutem Alkohol, bevor dieser erkaltet ist, so langsam einfließen, daß kein Aufkochen

eintritt, und filtriert nach dem Erkalten von ausgeschiedenem Chlornatrium. Diese Lösung verdünnt man mit weiteren 600 cm³ Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzolsulfochlorid ein, wobei etwas Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminchlorhydrat wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Zur Isolierung der Benzsulfhydroxamsäure wird der weiße Krystallbrei dreimal mit je 200 cm³ absoluten Äthers durchgerührt und filtriert. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine farblose, blättrig-krystallinische Masse zurück, die man auf Ton mit etwas Chloroform wäscht und einmal aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 126°. Die Ausbeute beträgt, auf Benzolsulfochlorid bezogen, etwa 75% der Theorie. Beim Stehen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung ein, während die trockene Substanz haltbar ist.

Ausführung der Reaktion. Man löst in einem Kochkölbchen 1 Mol Aldehyd in wenig reinem Alkohol, fügt 2 Mol Kalilauge (2 n) hinzu und trägt unter Schütteln 1 Mol Reagens ein. Es darf dabei keine Gasentwicklung stattfinden. Wenn klare Lösung eingetreten ist, fügt man noch 1 Mol Kalilauge hinzu. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehen, destilliert den Alkohol ab, läßt erkalten und neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, filtriert und fällt die gebildete Hydroxamsäure mit Kupferacetat. Das Kupfersalz ist blau oder grün. Man wäscht es mit Wasser und Aceton oder Äther und läßt es in der Kälte längere Zeit mit 20proz. H_2SO_4 in Berührung, wobei sich die freie Hydroxamsäure ausscheidet. Gereinigt wird sie durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Aceton unter Zusatz von Tierkohle. Die so erhaltene Hydroxamsäure wird in saurer oder neutraler Lösung durch Eisenchlorid intensiv gefärbt.

5. Bromnitroso-reaktion auf Ketone.

Zu der möglichst neutralen Lösung fügt man je einen Tropfen ca. 10proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung und ca. 5proz. Natronlauge. Nach Zugabe eines größeren Tropfens Pyridin und Überlagerung einer dünnen Ätherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zugegeben, bis sich der Äther deutlich gelb bzw. grün gefärbt hat. Man fügt nunmehr 1 cm³ Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Eine bleibende Blaufärbung des Äthers zeigt an, daß die Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat.

$$(CH_3)_2 : CO + H_2N \cdot OH = H_2O + (CH_3)_2 : C : NOH$$

$$(CH_3)_2 : C = NOH + Br_2 = (CH_3)_2 : C\begin{matrix}NO\\Br\end{matrix} + HBr .$$

e) Fällungs-reaktionen.

Die bedeutende Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe befähigt die Aldehyde und Ketone zu einer großen Anzahl charakteristischer Umsetzungen. Unter Wasseraustritt entstehen zum Teil sehr schwer lösliche Verbindungen, die infolgedessen zur Identifizierung der Carbonylkörper hervorragend geeignet sind. Für analytische Zwecke kommen hauptsächlich in Betracht: 1. Phenylhydrazin 2. andere substituierte Hydrazine, 3. Hydroxylamin, 4. Semicarbazid, 5. Thiosemicarbazid.

1. Mit *Phenylhydrazin* entstehen beim Zusammenbringen der Komponenten Phenylhydrazone nach folgendem Schema:

Für Aldehyde $R{-}CHO + H_2N \cdot NHC_6H_5 = R{-}CH = N{-}NHC_6H_5 + H_2O.$

Für Ketone $R_1R_2 \cdot CO + H_2N \cdot NHC_6H_5 = R_1R_2 \cdot C = N{-}NHC_6H_5 + H_2O.$

Nach Emil Fischers ursprünglicher Vorschrift wird die Substanz in Wasser oder Alkohol gelöst bzw. suspendiert und mit überschüssigem salzsaurem Phenyl-

hydrazin versetzt, das mit $1^1/_2$facher Menge krystallisierten essigsauren Natriums in 8—10 Teilen Wasser gelöst wurde. Im allgemeinen benutzt man jetzt eine Mischung aus gleichen Teilen der freien Base und 50proz. Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, die für jeden Versuch frisch bereitet wird. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl Tropfen Base und 50proz. Essigsäure. Die Reaktion erfolgt in schwach essigsaurer Lösung oft schon in der Kälte, fast immer beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Überschüssige Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Irrtümern Anlaß geben.

Für die Darstellung der Osazone empfiehlt FISCHER das Gemisch von zwei Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und drei Teilen wasserhaltigem Natriumacetat.

Reinigen des Phenylhydrazins. Man löst die Base in ungefähr dem gleichen Volumen reinen Äthers, kühlt auf ca. — 10° ab, saugt stark ab und wiederholt das Umkrystallisieren. Das Präparat darf nur ganz schwach gelb gefärbt sein und muß sich in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 1 Teil 50proz. Essigsäure und 9 Teilen Wasser völlig klar lösen. Durch Destillation bei 10—20 mm Druck gelingt die Reinigung gleichfalls in ausgezeichneter Weise. Wegen seiner Luftempfindlichkeit ist Aufbewahrung in zugeschmolzenen Gefäßen oder Stöpselflaschen mit Schliffkappe ratsam. Das *salzsaure Phenylhydrazin* muß so lange aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden, bis es ganz farblos geworden ist. Die meist in schönen Krystallen ausfallenden Hydrazone werden nach dem Waschen mit Essigsäure oder Salzsäure aus einem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Zur Reinigung empfiehlt sich in manchen Fällen Lösung in Pyridin oder Alkohol plus Pyridin und Wiederausfällung mit Benzol, Ligroin, Äther oder Wasser.

Aus Oxyketonen und Oxyaldehyden werden *Osazone* gebildet:

$$R \cdot CHOH \cdot COH + 3\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = R\!-\!\begin{array}{l} C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O + NH_3$$

$$R_1 \cdot CO \cdot CHOH \cdot R_2 + 3\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = R_1\!-\!\begin{array}{l} C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ R_2 \end{array} + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O + NH_3\,.$$

Der Schmelzpunkt der Hydrazinverbindungen ist abhängig von der Schnelligkeit der Temperatursteigerung; nur beim raschen Erhitzen erhält man vergleichbare Resultate.

2. Die anderen *substituierten Hydrazine*, die besonders gut krystallisierende Derivate liefern, reagieren ebenso wie Phenylhydrazin selbst. In Betracht kommen: p-Bromphenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Di-nitrophenylhydrazin, Methylphenyl-, Benzyl-phenyl- sowie α- u. β-Naphthyl-hydrazin. Diese Verbindungen eignen sich oftmals zur Gewinnung der Hydrazone weit besser als das Phenyl-hydrazin.

3. *Hydroxylamin*, $H_2N \cdot OH$, bildet mit Aldehyden die sog. Aldoxime, mit Ketonen Ketoxime.

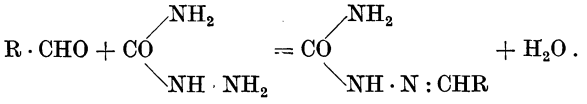
$$R \cdot COH + NH_2 \cdot OH = RCH = NOH + H_2O$$

$$\begin{array}{l} R_1 \diagdown \\ \quad\; CO \\ R_2 \diagup \end{array} + NH_2OH = \begin{array}{l} R_1 \diagdown \\ \quad\; C \\ R_2 \diagup \end{array} = NOH + H_2O\,.$$

Zur *Darstellung* von Aldoximen, deren Bildung zumeist leichter vor sich geht als die der Ketoxime, läßt man auf die Aldehyde (1 Mol) eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol) und Natriumbicarbonat oder Kalium-

acetat (1 Mol) in der Kälte einwirken. Bei wasserunlöslichen Aldehyden arbeitet man in wäßrig-alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung. Bei den Ketoximen führt öfter die Verwendung von $1^1/_2$—2 Mol salzsaurer Base und Lauge auf 1 Mol Substanz zum Ziel. Bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, pflegt die Reaktion in wenigen Stunden beendet zu sein.

4. Semicarbazid, $H_2N \cdot NH—CO—NH_2$, führt viele Aldehyde und Ketone in krystallisierende Derivate, die Semicarbazone, über.



Besonders in der Terpenreihe leistet dieses Reagens sehr gute Dienste. Man verwendet gewöhnlich 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat und 1 Teil Kaliumacetat in 3 Teilen Wasser. Die Reaktion erfolgt entweder in der Kälte bei kürzerem oder längerem Stehen oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Zur Isolierung zyklischer Ketone ist Semicarbazid recht geeignet.

5. Thiosemicarbazid. Seine Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen besitzen die wertvolle Eigenschaft, mit Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden. In Fällen, wo die Thiosemicarbazone — $RR_1C = N — NH — CS — NH_2$ — nicht schwerlöslich sind, braucht man sie nicht selbst zu isolieren, sondern fällt sie aus ihren Lösungen mit Silbernitrat, Kupferacetat oder Mercuriacetat aus.

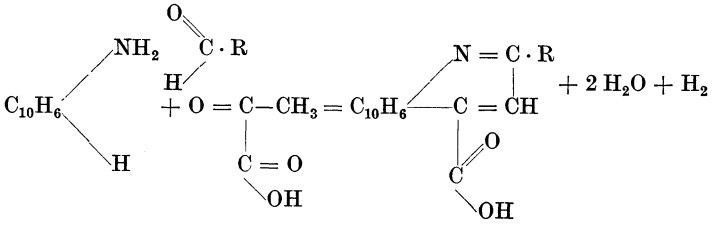
f) Additions-reaktionen.

Die große Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe äußert sich auch in dem stark ausgesprochenen Additionsvermögen. Aldehyde und Ketone vereinigen sich mit *saurem Natriumsulfit* ($NaHSO_3$) zu Doppelverbindungen. Diese krystallisieren meist gut und können zur Reinigung und Isolierung der Carbonylkörper dienen, aus denen sie sich durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, und falls die Substanzen empfindlich sind, mit Erdalkalicarbonaten wieder abscheiden lassen.

Erwähnt sei hier ferner die Anlagerung von Ammoniak und Blausäure, die zu Verbindungen vom Typus $RR_1C\langle^{OH}_{NH_2}$ bzw. $RR_1C(OH) \cdot CN$ führt.

g) Kondensations-reaktionen.

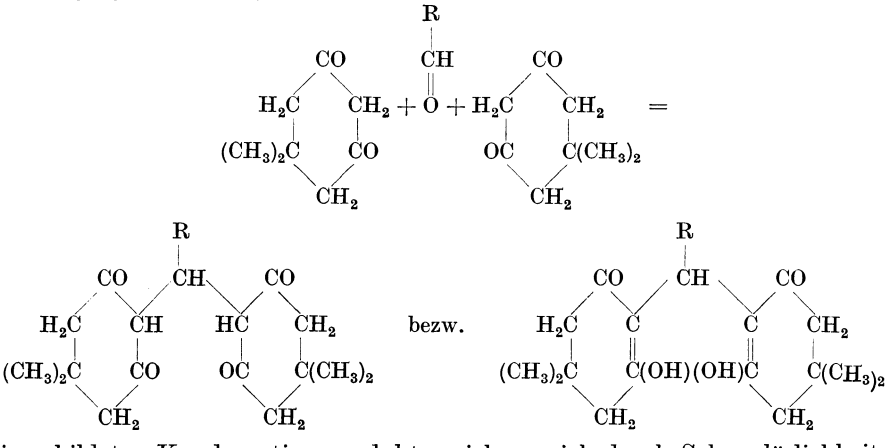
1. Reaktion von Döbner. Die Reaktion ist zur Charakterisierung eines Aldehyds sehr geeignet, da sie gut krystallisierende Produkte von scharfem Schmelzpunkt liefert. Eine Ausführungsform beruht darauf, daß sich α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren bilden, wenn je 1 Mol Aldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in ätherischer oder alkoholischer Lösung aufeinander einwirken:



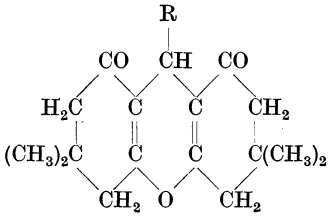
Ausführung. Brenztraubensäure und der Aldehyd in geringem Überschuß (oder das aldehydhaltige Gemisch) werden in absolutem Alkohol gelöst und zu

der Mischung die Lösung des β-Naphthylamins in absolutem Alkohol hinzugegeben, worauf etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt wird. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt aus und wird durch Waschen mit Äther gereinigt. Die substituierten Naphthocinchoninsäuren können aus heißem Weingeist oder aus heißer Mischung von Weingeist und konzentrierter Salzsäure (dann als Hydrochloride) umkrystallisiert werden. Die Hydrochloride geben beim Kochen mit Wasser oder auf 120° erhitzt ihre Salzsäure ab. Beachtenswert ist, daß Brenztraubensäure allein sich gleichfalls mit dem β-Naphthylamin unter CO_2-Abspaltung (wobei Acetaldehyd entsteht) zur α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure kondensieren kann.

2. Nach VORLÄNDER reagieren einfache Aldehyde (1 Mol) im Gegensatz zu Zuckern und Ketonen unter Wasseraustritt mit 2 Mol Di-methyl-cyclo-hexandion (Dimethylhydroresorcin):



Die gebildeten Kondensationsprodukte zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus, so daß sie zur Isolierung von Aldehyden benutzt werden können. Durch Kochen mit Eisessig können die Verbindungen anhydrisiert werden:



Darstellung von Dimethylhydroresorcin (VOLKHOLZ: Dissertation Halle 1902). Man löst 23 g metallisches Natrium in 375 cm³ absolutem Alkohol, gibt zu der Lösung 170 g Malonester sowie 100 g rektifiziertes Mesityloxyd und kocht 2 Stunden unter Rückfluß. Das Gemenge versetzt man alsdann mit 700 g 18proz. Kalilauge (spez. Gewicht 1,157) und kocht weitere 6 Stunden.

Zu der noch warmen Masse fügt man verdünnte Salzsäure (spez. Gewicht 1,055) bis zur sauren Reaktion auf Lackmus und destilliert den Alkohol ab, wobei sich zuweilen unter Kohlendioxydentwicklung etwas Harz abscheidet, besonders, wenn das Mesityloxyd nicht frisch destilliert war. Die dunkelbraune, jetzt wieder alkalisch reagierende Flüssigkeit wird sodann zur Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt. Setzt man nun unter weiterem Erhitzen wiederum verdünnte Salzsäure hinzu bis zur Reaktion auf Methylorange, so fällt das Dimethylhydroresorcin aus. Man läßt bis zum vollkommenen Erkalten stehen. Beim Aufkochen des Filtrats scheidet sich noch ein Teil des Körpers aus. Ausbeute etwa 120 g.

Als Abkürzung für Di-methyl-cyclo-hexandion hat sich der Name Dimedon eingebürgert; die Aldehyd-derivate heißen dementsprechend Aldomedone; VORLÄNDER bevorzugt den Namen Methone.

h) Beschreibung der einzelnen Aldehyde und Ketone.

1. Aliphatische gesättigte Aldehyde.

α) *Formaldehyd, HCHO.*

Eigenschaften. Der Formaldehyd existiert in mehreren Modifikationen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er ein Gas von stechendem Geruch. Kp.: — 21°, F.: ca. — 92°. In Wasser leicht löslich, die wäßrige Lösung ist mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, mit Äther nicht. Der Siedepunkt wäßriger Formaldehydlösungen beliebiger Konzentration liegt bei 99—100°. Aus einer konzentrierten Lösung scheidet sich beim Einengen eine amorphe weiße Masse ab (*Paraformaldehyd*), die beim Verdünnen als Formaldehyd wieder in Lösung geht; beim Austrocknen bildet sich Trioxymethylen. Durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure wird aus einer wäßrigen Lösung der krystallinische *Metaformaldehyd* (Oxymethylen) erzeugt. Durch alkalische Agenzien sind zweierlei Veränderungen möglich: 1. Oxydation zu Ameisensäure und Reduktion zu Methylalkohol (Cannizzaro-Reaktion) und 2. Kondensation unter C-Verkettung zu zuckerartigen Produkten. Mit Ammoniak bildet sich Hexamethylentetramin (Reaktionsverlauf s. später S. 264). Der Formaldehyd ist eine Substanz von großer Verbindungsfähigkeit und gibt deshalb eine große Anzahl von Reaktionen, die man meist mit dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Destillat vornehmen wird.

Nachweis. Phenylhydrazon. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol) F. 156,5°.

p-Nitrophenylhydrazon. Gelbe Nadeln (aus Benzol) F. 181°.

Diphenyl-dihydrazon. Färbt sich bei 166° orange, sintert bei 202°, schmilzt unscharf bei 220° zu einer rotbraunen Masse, die sich bei 240° langsam zersetzt.

Diphenylmethan-dimethyldihydrazon. Weiße Blättchen. F. 137°.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorcin: Formaldomedon. F. 187 bis 188°. Anhydrid F. 171°.

Farbreaktionen. 1. Eine 0,1proz. Lösung von *Morphium* in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Formaldehyd eine violette Färbung. Empfindlichkeit 0,01 mg Formaldehyd in Verdünnung 1 : 100000.

2. Man versetzt mit einem Tropfen einer 1proz. *Phenol*lösung und schichtet auf konzentrierter Schwefelsäure: Karmoisinrote Zone, bei stärkerer Konzentration als 1 : 100000 über dem roten Ring eine weiße milchige Zone oder weißes, evtl. rötliches Gerinnsel. Empfindlichkeit 1 : 200000. Mit Resorcin *violette* Zone.

3. Mit *Thiophen* und konzentrierter Schwefelsäure purpurrote Färbung.

4. Mit *Apomorphin* und Schwefelsäure Blaufärbung.

5. Hehnersche Probe. 5 cm³ Flüssigkeit werden mit 2 cm³ frischer (formalinfreier! Kontrollversuch!) Milch und 7 cm³ eisenhaltiger Salzsäure (auf 100 cm³ 25proz. Salzsäure 0,2 cm³ 10proz. Eisenchloridlösung) $^1/_2$ Min. lang zu schwachem Sieden erhitzt: Violettfärbung.

6. Fuchsin-schwefligsäure. In mineralsaurer Lösung spezifische Probe.

Ausführung. Man versetzt 10 cm³ der zu prüfenden Lösung mit 0,1 cm³ konzentrierter Salzsäure und 0,2 cm³ Fuchsin-schwefligsäure; bei den größten Verdünnungen (1 : 10^6) muß man einen Tag lang warten.

Andere Ausführung: Nachweis von 0,01 mg Formaldehyd und noch weniger in 5 cm³ 2proz. Aldehydlösung in Gegenwart von 1,2 cm³ Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,66) durch die violette Färbung und Absorptionsband in Orange.

7. Schryversche Modifikation der Reaktion von Arnold-Mentzel. Zu 10 cm³ Lösung gibt man 2 cm³ einer 1proz. frisch bereiteten und filtrierten Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, dann 1 cm³ frischer 5proz. Lösung von Ferri-

cyankalium, worauf nach Zusatz von 5 cm³ konzentrierter Salzsäure eine prachtvolle fuchsinähnliche Färbung auftritt. Empfindlichkeit 1 : 1000000. Bei Gegenwart störender Farbstoffe oder besonders geringer Mengen Formaldehyd verdünnt man nach Zusatz der Reagenzien mit Wasser, äthert aus und kann durch Ausschütteln des Äthers mit starker Salzsäure die Färbung wieder erhalten.

8. Man erhitzt mit dem gleichen Volumen 50proz. Natronlauge und 0,05 g Resorcin zum Sieden. Die Färbung geht über Gelb in Rot über. Empfindlichkeit 1 : 10000000. Ebenso mit Phloroglucin.

9. Mikrochemischer Nachweis (Romijn). Formaldehyd wird mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne gedampft unter zeitweisem Zusatz von Ammoniak. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand: Hexamethylentetramin. Der Rückstand wird folgendermaßen mikrochemisch weiter untersucht: Man löst ihn in etwa 4 Tropfen Wasser. Je 1 Tropfen der Lösung prüft man auf dem Objektträger:

a) mit einem Tropfen einer gesättigten Quecksilberchloridlösung: sofort oder nach kurzer Zeit krystallinischer Niederschlag; bald drei- und mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder. Empfindlichkeit 1 : 500000, die durch Zusatz von Alkohol verstärkt wird.

b) mit einem Tropfen einer Kaliumquecksilberjodidlösung und einer sehr geringen Menge verdünnter Salzsäure: hexagonale, sechsseitige, hellgelb gefärbte Sterne. Empfindlichkeit 1 : 10000.

Nachweis von Formaldehyd neben anderen Verbindungen. Einige Tropfen einer Lösung von *Diphenyl-di-hydrazinhydrochlorid* färben sich mit Formaldehydlösungen beim Erwärmen momentan hellgelb, nach einigen Minuten entsteht ein Niederschlag. Setzt man das doppelte Volumen Alkohol zu oder kocht den Niederschlag mit starkem Alkohol aus, so lösen sich dann die Niederschläge der anderen Aldehyde mit Ausnahme des Formaldehyds.

In Betracht kommt ferner das von Curtius und Franzen zum Nachweis von Formaldehyd in Blättern angewandte Verfahren. Das zuerst erhaltene sauer reagierende Filtrat wird mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht und abermals der Destillation unterworfen. Dieses Destillat wird längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd durchgerührt, um die Aldehyde in Säuren zu verwandeln. Nach Zusatz von Barytwasser wird von Silber und Silberoxyd abfiltriert, das Filtrat der Destillation unterworfen, wodurch die vorhandenen Alkohole und Ketone abgetrennt werden. Der Destillationsrückstand wird eingedampft und nach Zusatz von Wasser und Phosphorsäure (auf 60 cm³ Wasser 30 cm³ 50proz. Phosphorsäure) mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert. Das Destillat wird ausgeäthert, die wäßrige Lösung neutralisiert, ziemlich weit eingedampft und dann auf Ameisensäure geprüft.

Charakteristisch ist ferner das Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Dimethylhydroresorcin.

Nachweis von Formaldehyd neben Acetaldehyd. In Betracht kommen vor allem die Reaktionen, die den Nachweis des Methylalkohols neben Äthylalkohol über Formaldehyd führen (s. das Kapitel „Alkohole").

Quantitative Bestimmung des Formaldehyds. *1. Mit Wasserstoffperoxyd* (9): 5 cm³ der zu prüfenden Lösung werden in einem Meßkolben mit Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt. Davon bringt man 20 cm³ in einen Erlenmeyer von 250 cm³, setzt 30 cm³ etwa 3proz. Hydroperoxyd, das vorher gegen Phenolphthalein genau neutralisiert ist, und dann 30 cm³ n-Natronlauge zu und schüttelt um. Nach kurzer Zeit beginnt unter Selbsterwärmung Wasserstoffentwicklung, die kräftig wird, und die man schließlich durch kurzes Erwärmen zu Ende führt. Die erkaltete Lösung wird dann nach erneuter Zugabe von Phenolphthalein gegen

n-Salzsäure titriert. Das verbrauchte Alkali gibt gemäß der Gleichung: $2CH_2O + H_2O_2 + 2\,NaOH = 2HCOONa + H_2 + 2H_2O$ den Gehalt an Formaldehyd an.

Beispiel. Verbraucht 22,5 cm³ NaOH. In 20 cm³ (= 2 cm³ Urlösung) 22,5 · 30 mg = 0,675 g Formaldehyd. Die Lösung ist 33,8proz. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion bildet sich durch Addition von 2 Mol CH_2O an H_2O_2 das von Wieland und Wingler in krystallisierter Form isolierte Dioxymethyl-peroxyd, $HOH_2C \cdot O \cdot O \cdot CH_2OH$.

2. Mit *Natriumsulfit.* Man verwendet am besten eine 2n-Natriumsulfitlösung und titriert das entstandene Alkali mit n-Salzsäure unter Verwendung von Rosolsäure als Indicator.

3. Jodometrisch. Die Methode beruht auf folgenden Reaktionen:

1. $2\,J + 2\,NaOH = NaOJ + NaJ + H_2O$.
2. $HCOH + NaOJ + NaOH = HCOONa + NaJ + H_2O$.

Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches scheidet sich alles nicht verbrauchte Jod quantitativ wieder aus. Durch Titration mit Thiosulfat ermittelt man das zur Oxydation verbrauchte Jod. 1 Äquivalent Formaldehyd = 2 Äquivalente Jod.

Ausführung. 25 cm³ Formol werden in einem Wägeglas abgewogen und in einem Kolben von 500 cm³ mit Wasser aufgefüllt. Davon werden 5,0 cm³ zur Analyse verwendet. In eine Stöpselflasche mit eingeriebenem Stopfen bringt man schnell ca. 30 cm³ n-Natronlauge hinzu, läßt sofort unter Umschwenken etwa 50 cm³ n/5-Jodlösung zufließen, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint, verschließt, schüttelt eine halbe Minute gut um, säuert mit 40 cm³ n-Schwefelsäure an und titriert den Überschuß des Jods mit n/10-Thiosulfatlösung zurück. Besondere Sorgfalt ist auf das genaue Abmessen der 5,0 cm³ zu verwenden, da der geringste Fehler hierbei sich stark multipliziert. Die verwendete Natronlauge muß nitritfrei sein.

4. Methode von Legler. Die Methode beruht auf der Bildung von Hexamethylentetramin aus 6 Mol Formaldehyd und 4 Mol Ammoniak:

$$6\,HCOH + 4\,NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6\,H_2O.$$

Gibt man zu einer Formaldehydlösung ein bestimmtes Volumen Ammoniaklösung hinzu und titriert das überschüssige Ammoniak zurück, so läßt sich aus dem Verbrauch von Ammoniak der Gehalt an Formaldehyd berechnen. 1 Äquivalent verschwundenen Ammoniumhydroxyds entspricht bei Verwendung von Phenolphthalein 1,5 Mol Formaldehyd.

Die Methode ist zur Orientierung gut geeignet, jedoch nicht sehr genau.

5. Mit *Hydroxylaminhydrochlorid.*

$$NH_2OH \cdot HCl + HCOH = CH_2 = NOH + HCl + H_2O.$$

Man versetzt 10 cm³ einer auf ca. 4% verdünnten Formaldehydlösung mit 20 cm³ Hydroxylaminhydrochlorid-lösung (69,5 g im Liter) und 3 Tropfen 0,025proz. Methylorangelösung und titriert nach 5 Min. mit n-Natronlauge zurück. 1 cm³ Lauge entspricht 0,03 g Formaldehyd.

6. Colorimetrische Bestimmungen.

a) Man versetzt 10 cm³ der Formaldehydlösung mit 2 cm³ einer frisch bereiteten 1proz. Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ und säuert nach einiger Zeit mit konzentrierter Salzsäure an. Es entsteht eine fuchsinrote Färbung, die mit Standardlösungen verglichen wird und noch bei Verdünnungen von $1 : 10^6$ auftritt.

b) Mit Fuchsinschwefligsäure s. unter Methanol.

Vorkommen und biologische Bedeutung. Der Formaldehyd ist eine der allerwichtigsten Substanzen, denn er (oder seine „Stufe") ist das erste Glied bei der biochemischen Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflan-

zen. Durch diese Reaktion, die Überführung des restlos oxydierten Kohlenstoffs in eine zum Aufbau organischer Materie wieder nutzbare Form, wird das Gleichgewicht der lebenden Welt aufrechterhalten: die im oxydativen Stoffwechsel aller Lebewesen gebildete Kohlensäure wird durch die grüne Pflanze zu organischen Kohlenstoffverbindungen (Kohlenhydrate) umgewandelt. Seit der im Jahre 1870 von ADOLF BAEYER aufgestellten Assimilationshypothese war es daher das heiße Bemühen der Forschung, dieses Kernproblem der Pflanzenphysiologie zu lösen. Doch ist von den vielen Hunderten von Arbeiten, die darauf gerichtet waren, Formaldehyd als Assimilationsprodukt zu erweisen, zusammenfassend zu sagen, daß das Ergebnis rein negativ war. Erst vor einigen Jahren versuchten KLEIN und WERNER (17) auf eine von den alten Verfahren ganz abweichende Weise zum Ziel zu gelangen. Sie verwendeten nämlich eine „Abfangmethode" nach NEUBERG zum Nachweis des in den assimilierenden grünen Blättern entstandenen Formaldehyds. Mit Hilfe von Dimethylhydroresorcin (Dimedon) konnte das Kondensationsprodukt des Formaldehyds, Formaldomedon, in gut meßbarer Menge gewonnen werden. Kontrolluntersuchungen lehrten, daß bei den im Dunkeln ausgeführten Versuchen gar keine, bei in CO_2-freier Dimedonlösung im Sonnenlicht belassenen Pflanzen kaum nachweisbare Spuren Formaldehyd entstanden. Als Material dienten submerse Wasserpflanzen wie Elodea canadensis und Potamogeton praelongus, von Landpflanzen Tropaeolum majus, Zea Mays, Sempervivum tectorum u. a. Auch bei autotrophen Bakterien (rein autotrophen Nitrit- und fakultativ-autotrophen Thiosulfatbakterien) ist von diesen Autoren Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der Assimilation festgestellt worden (16). Wegen verschiedener Einwände gegen diese Befunde vgl. VORLÄNDER (53a) und BARTON-WRIGHT und PRATT (3b); ersterer gibt an, daß aus Dimedon allein eine Abspaltung von Formaldehyd erfolgen könne, nach letzteren soll durch Wirkung von Licht auf Kohlendioxyd und Bicarbonat eine Bildung von Formaldehyd hervorgerufen werden. Die Befunde von KLEIN und WERNER (17) sind jedoch von POLLACCI und BERGAMASCHI (43a) bestätigt worden, und KLEIN (17a) selbst betont die mangelnde Beweiskraft der Angaben von VORLÄNDER.

Einen indirekten Beweis für die BAEYERsche Hypothese erbrachten die Untersuchungen von JACOBY (13), SABALITSCHKA (44) und BODNÁR (5). Durch Bestimmung der Zunahme des Stärkegehalts bzw. durch Ermittlung des gebildeten reduzierenden Zuckers nach Zusatz von Formaldehyd zum Pflanzenmaterial wurde die Polymerisation des Formaldehyds zu höheren Kohlehydraten festgestellt.

Über die von FREUDENBERG und HÄGGLUND beobachtete Abspaltung von Formaldehyd aus Lignin s. dort.

Isolierung. Über die Identifizierung des bei der Assimilation entstehenden Formaldehyds s. KLEIN und WERNER (17), KLEIN und SVOLBA (16).

β) *Acetaldehyd, CH_3CHO.*

Eigenschaften. Stechend riechende Flüssigkeit. $Kp._{760}$: 20,2°. $D_{4°}^{18°}$: 0,7834. n_D^{18}: 1,3392. Mischbar unter Temperaturerhöhung mit Wasser und Weingeist, ohne solche mit Äther. Ist aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Chlorcalcium abzuscheiden. Durch Luft oder Sauerstoff Oxydation zu Essigsäure. Mit Alkalien entsteht Aldol bzw. Aldehydharz. Durch Sättigen mit Ammoniak erhält man Aldehydammoniak als weißen Niederschlag, den man zur Darstellung des reinen Aldehyds in 3 Teilen Wasser löst und mit einem Gemisch von 3 Teilen Schwefelsäure mit 5 Teilen Wasser destilliert. Acetaldehyd polymerisiert sich leicht, z. B. explosionsartig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu *Paraldehyd*, einer klaren, bei 124° siedenden Flüssigkeit, die keine Aldehydreaktionen gibt. Bei niedriger Temperatur bildet sich vorzugsweise *Metaldehyd*. Nadeln, F. 246,2°.

Nachweis. Phenylhydrazon. α-Form (aus alkalischem Alkohol) F. 98°. β-Form (aus 75proz., mit verdünnter Salzsäure versetztem Alkohol) F. 56°.

p-Nitrophenylhydrazon. Dunkelgoldgelbe Nadeln. F. 128°. Mit Natronlauge dunkelrot; löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Ligroin, unlöslich in Petroläther.

2,4-Di-nitrophenylhydrazon. Gelbe Nadeln. F. 164—165°. Mit alkohol. KOH braunrot. In kaltem Wasser schwer, in heißem Alkohol löslich.

p-Bromphenylhydrazon. Gelbliche Nadeln (aus Ligroin) F. 87°.

p-Nitrobenzyl-äthyliden-mercaptal. Farblose mikroskopische Blättchen. F. 82°.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorcin. Acetaldomedon. F. 139 bis 140°. Anhydrid. F. 174°.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon. Weiße Blättchen. F. 114°.

Semicarbazon. Weiße Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) mit starker Polarisation und Auslöschungswinkel von 33°. F. 162°.

Reaktionen. Außer der Bildung eines Silberspiegels und der Verharzung mit Kalilauge sind folgende Reaktionen wichtig:

1. Reaktion von AULD und HANTZSCH. Einige Tropfen n/10-Sublimatlösung werden mit Kalilauge versetzt, bis das Gemisch eben stark alkalisch reagiert. Dann werden 2—3 cm³ der auf Aldehyd zu prüfenden Lösung zugesetzt und kurze Zeit erhitzt. Der Niederschlag wird ganz weiß. Bei weniger Aldehyd als 1 Teil in 200 Teilen Wasser bleibt die Färbung gelblich, doch läßt sich auch dann mit verdünnter Essigsäure das Quecksilberoxyd lösen, während der weiße Trimercuriacetaldehyd ungelöst bleibt. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 6000.

2. Reaktion von WINDISCH. Zu einer wäßrigen oder *alkoholischen* Lösung von Aldehyd gibt man eine frisch bereitete wäßrige Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin. Selbst bei Verdünnungen von 1 : 200000 bildet sich noch eine gelbe Zone, die auf Zusatz von fixen Alkalien oder Ammoniak verschwindet, durch Zusatz von Salzsäure wieder auftritt. In konzentrierten Lösungen dunkelbraune harzige Masse, deren wäßrige oder alkoholische Lösungen im durchfallenden Licht blutrot sind, im auffallenden prachtvoll grüne Fluorescenz zeigen.

3. Reaktion von RIMINI. Zu einer verdünnten Aldehydlösung gibt man einige Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatrium-lösung und einige Tropfen einer 3proz. wäßrigen Lösung von Piperidin oder Piperazin. Es entsteht eine kornblumenblaue Färbung, die bei Zusatz von Essigsäure in stahlblau umschlägt. Formaldehyd liefert die Reaktion nicht, wohl aber, wenn auch schwächer, Propionaldehyd und Acrolein. Die mit dem sek. Amin zunächst eintretende blaue Färbung wird beim Stehen mißfarbig.

4. Fügt man zu 5 cm³ Lösung 10 Tropfen einer 4proz. wäßrigen Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, 4 Tropfen wäßriger $2^1/_2$proz. Lösung von Nitroprussidnatrium und 1 cm³ Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Acetaldehyd dunkelrot (JEAN). Formaldehyd gibt blaue Färbung.

5. *Mikrochemischer Nachweis.* Die Reaktion beruht darauf, daß aus Acetaldehyd und Anilin bei Gegenwart von Kondensationsmitteln Chinaldin entsteht:

$$C_6H_5NH_2 + 2\,CH_3\cdot CHO = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}CH \\ \quad\;\; | \\ N{=}C{-}CH_3 \end{array}\right. + 2\,H_2O + 2\,H\,.$$

Ausführung. Aus der zu untersuchenden Flüssigkeit destilliert man nach Zusatz von Schwefelsäure den vierten Teil ab, säuert das Destillat mit Essigsäure an und schüttelt mit 1 Tropfen Anilin. Nach einiger Zeit schüttelt man mit Petroläther aus, läßt diesen verdunsten, erhitzt den Abdampfrückstand mit dem vierfachen Volumen konzentrierter Salzsäure 1 Stunde zum Sieden und dampft ein. Die mit 1 Tropfen Wasser bewirkte Lösung des Rückstandes gibt zwei Reaktionen: a) mit Ferrocyankalium und Salzsäure entstehen rötlichgelbe, schief-

winklige Stäbchen und Rosetten oder lange Nadelbüschel. b) mit Platinchlorid lichtgelbe Kuboide.

Nachweis von Acetaldehyd in Alkohol. a) Mit NESSLERS Reagens. 10 cm³ Alkohol, mit 20 cm³ Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemischt, werden mit 2 cm³ reinen, gegen NESSLERS Reagens indifferenten Chloroforms geschüttelt, das wieder abgeschiedene Chloroform mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt und mit einigen Tropfen NESSLERschem Reagens durchgeschüttelt. Bei Gegenwart von Aldehyd färbt sich letzteres gelb oder gelbrot.

b) Mit m-Phenylendiaminhydrochlorid (10proz. wäßrige Lösung) nach WINDISCH. Die Färbung muß spätestens innerhalb 5 Min. auftreten, da später auch reiner Alkohol Färbung gibt.

Quantitative Bestimmung des Acetaldehyds. Das wichtigste Verfahren ist die Bestimmung nach RIPPER, die auf der Bindung des Aldehyds an Alkalibisulfit und Titration des überschüssigen sauren Sulfits mit Jod beruht. Auch in sehr starker Verdünnung fällt die Titration hinreichend genau aus (Fehler 5—10 %).

Beispiel.

a) Blindtitration der Bisulfitlösung. 100,0 cm³ n/100-Jodlösung verbrauchen 5,0 cm³ Bisulfit.

b) 20 cm³ Aldehydlösung werden mit 30,0 cm³ Bisulfitlösung vermischt. Nach halb- bis einstündigem Stehen im Eisschrank wird die Mischung gegen Jod titriert.

100,0 cm³ Jodlösung verbrauchen 22,9 cm³ Gemisch.

Berechnung des Aldehydgehalts. $5 : 100 = 30 : x \quad x = 600{,}0$ (= cm³ Jodlösung, die den angewandten 30 cm³ Bisulfitlösung entspricht);

$22{,}9 : 100 = 50 : y \quad y = 218{,}3$ (= cm³ Jodlösung, welche die nicht verbrauchte Menge des Aldehyd-Bisulfitgemischs angibt)

600,0
— 218,3
381,7 381,7 : 2 = 190,85 cm³ n/100 Acetaldehyd
190,85 · 0,00044 = *0,08397 g Acetaldehyd.*

2. Quantitative gravimetrische Bestimmung des Acetaldehyds und zugleich seine Trennung von Brenztraubensäure und Methylglyoxal gelingt leicht mit 2,4-Di-nitrophenylhydrazin (E. SIMON und C. NEUBERG [50a]; vgl. auch BARRENSCHEEN und DREGUSS [3a]).

3. Die auf der Reaktion von AULD und HANTZSCH beruhende Bestimmung, bei der die als Trimercuri-di-aldehyd; $3\,HgO \cdot 2CH_3 \cdot CHO$, aufgefaßte Quecksilber-Aldehyd-Verbindung nach der Reinigung gewogen wird, liefert keine genauen Werte.

4. Bestimmung mit *Hydroxylaminsulfat* nach NEUBERG und GOTTSCHALK (24). Das zu verwendende Hydroxylaminsulfat ist sorgfältig aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, so daß es gegen Methylorange nahezu neutral ist. Die nicht zu vermeidende dissoziative Spaltung des Salzes in verdünnter Lösung wird vor jeder Titration durch eine Leerbestimmung ermittelt und die gefundene Zahl von dem Titrationswert des Hauptversuchs abgezogen.

Beispiel. Von einer relativ starken Aldehydlösung, deren Gehalt nach RIPPER zu 0,9779 % bestimmt war, wurde eine Verdünnung 1 : 100 hergestellt, so daß in 10,0 cm³ dieser Lösung 0,000978 g Acetaldehyd vorhanden waren.

10,0 cm³ Aldehydlösung blieben mit 0,20 cm³ 4proz. Hydroxylaminsulfatlösung 60 Minuten bei 30° stehen.

0,20 cm³ 4proz. $(NH_2OH)_2SO_4$-Lösung verbrauchten an sich 0,04 cm³ n/10-NaOH (Methylorange als Indicator).

Das Reaktionsgemisch verbrauchte 0,24 cm³ n/10-NaOH (Methylorange). In 10,0 cm³ der titrierten Aldehydlösung wurden demnach gefunden: 0,24—0,04 = 0,20 · 0,0044 = *0,00088 g Acetaldehyd.*

Der Fehler beträgt ca. 5—10 %. Bei Anwendung von n/10-Natronlauge ist der Umschlag von Methylorange in den gelben Farbton so scharf, daß er auf einen winzigen Tropfen der zu benutzenden, in 200 Teilstriche graduierten 2-cm³-Mikrobürette bei einiger Übung genau angegeben werden kann.

Vorkommen und biochemische Bedeutung. Acetaldehyd ist in den verschiedensten Samen und Früchten aufgefunden worden. Über sein Vorkommen wird berichtet in Hainbuchenblättern (CURTIUS und FRANZEN), in Obstfrüchten (MÜLLER-THURGAU, GRIEBEL), in Mais- und Erbsensamen sowie in jungen Erbsenpflänzchen (MAZÉ), in Pappelblüten (KOSTYTSCHEW), in Gärflüssigkeiten, wobei es sich vielfach um eine Oxydation zuvor gebildeten Alkohols handelt. Diese vereinzelten Befunde gewinnen erst Bedeutung, wenn man sie in Beziehung setzt zu den beiden grundlegenden Prozessen im pflanzlichen Organismus: der Atmung und der Gärung.

Der erste Vorgang verläuft grob schematisch nach der Formel:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 + 6\,H_2O.$$

Die klassische, heute noch gültige Bruttogleichung der Gärung lautet:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

Beiden Prozessen ist gemeinsam, daß sie der Zelle Energie zur Verfügung stellen, deren Quelle im allgemeinen die Kohlehydrate sind. Unvereinbar mit unseren chemischen Vorstellungen ist ein unmittelbarer Zerfall des Zuckermoleküls, der zu den Oxydationsendprodukten Kohlensäure und Wasser bzw. bei der alkoholischen Gärung zu Weingeist und Kohlensäure führt. Unbedingt erforderlich ist die Annahme der Existenz von Zwischenprodukten, die den stufenweisen Abbau unter dem Einfluß des eintretenden Sauerstoffs verständlich machen. Durch die Untersuchungen von NEUBERG ist der Weg des Zuckerabbaues in der pflanzlichen Zelle in nahezu allen Phasen aufgeklärt worden. Kurz hingewiesen sei hier auf die noch nicht gelöste Frage nach dem Zweck der Phosphorsäure-bindung und der Bedeutung des Co-enzyms, mit anderen Worten nach den Anfangsstadien des Gärprozesses. Nach dem NEUBERGschen Gärungsschema wird der Zucker zunächst in 2 Moleküle Methylglyoxal-hydrat (s. dieses) gespalten, von denen eines durch dismutative Umlagerung in Glycerin und Brenztraubensäure übergeht. Der aus letzterer mit Hilfe der Carboxylase abgespaltene Acetaldehyd reagiert mit einem zweiten Molekül Methylglyoxal ebenfalls dismutativ so, daß Brenztraubensäure und Äthylalkohol erzeugt werden. Die Brenztraubensäure wird wiederum decarboxyliert, und der eben erwähnte Prozeß tritt von neuem ein.

Mit Hilfe der *Abfangverfahren* — Anwendung von neutralen schwefligsauren Salzen, Dimethylhydroresorcin, Semicarbazid, Thiosemicarbazid — gelang es NEUBERG mit FÄRBER, REINFURTH und KOBEL, den Acetaldehyd als intermediäres Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung der Hefe einwandfrei nachzuweisen (*Zweite Vergärungsform* [39]). Die Ausbeute an Acetaldehyd belief sich hierbei auf 75—80 % der theoretisch möglichen Menge; als korrelatives Reduktionserzeugnis entsteht Glycerin im äquimolekularen Verhältnis:

$$C_6H_{12}O_6 = CO_2 + CH_3 \cdot CHO + C_3H_8O_3.$$

Auch bei zahlreichen anderen Mikroorganismen (Bakterien und Pilzen) konnte auf analoge Weise die Acetaldehyd-stufe im Gärungsverlauf festgelegt werden (NEUBERG mit NORD, COHN, COHEN, ARINSTEIN, ferner DE GRAAFF und LE FÈVRE). Den Beweis dafür, daß der gleiche Reaktions-mechanismus auch bei der Ver-

atmung von kohlenhydrat-haltigem Material durch die Pflanzenzelle vorliegt, erbrachten NEUBERG und GOTTSCHALK (26), indem sie Acetaldehyd bei der anaeroben Atmung von Leguminosenkeimlingen mittels der Abfangmethode nachwiesen. Dieses Ergebnis wurde von KLEIN und PIRSCHLE (15) durch Untersuchungen an stark atmendem Pflanzenmaterial (Blüten, Keimlingen), ferner an Blättern und Wurzeln der verschiedensten Pflanzen unter aeroben und anaeroben Bedingungen ebenfalls erhalten.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist für die Auffassung eines gemeinsamen Reaktionsverlaufs der verschiedenen Formen der Atmung, sowie für den Parallelismus bzw. Zusammenhang von aerober und anaerober Atmung und Gärung eine entscheidende Stütze erbracht, die auf der *zentralen Stellung des Acetaldehyds* basiert.

Den in der Pflanze sich abspielenden Prozeß können wir uns in seiner Gesamtheit also folgendermaßen veranschaulichen:

Entweder ist die Hexose bereits im Pflanzenkörper präformiert (Glykose oder Fructose), oder sie entsteht durch hydrolytischen Abbau höherer Kohlehydrate (Stärke, Inulin, Glykogen); gebildet werden kann sie auch durch Abspaltung aus Glykosiden. Ob die Umwandlung von Fetten, organischen Säuren und Alkoholen über Zucker führt, steht noch nicht fest. Zwischen Zucker und Acetaldehyd liegen Methylglyoxal und Brenztraubensäure, deren obligate Bildung bei den verschiedensten Typen desmolytischer Vorgänge jetzt experimentell erwiesen ist (NEUBERG und KOBEL [31, 33, 34]). Vom Acetaldehyd, z. T. auch vom Methylglyoxal ab, gehen die Wege auseinander: vollständige Oxydation führt zu CO_2 und H_2O (aerobe Atmung), Mangel an Sauerstoff zu Alkohol.

Selbstverständlich kann der Acetaldehyd noch einer Reihe weiterer Umwandlungen unterliegen, die hier kurz gestreift werden sollen:

1. Läßt man die Gärung im alkalischen Medium, d. h. unter Zusatz von Soda oder Natriumbicarbonat, bzw. anderen Alkalisatoren verlaufen, so wird der sich intermediär bildende Acetaldehyd zu Alkohol und Essigsäure dismutiert:

$$2\,C_6H_{12}O_6 + H_2O = 2\,CO_2 + C_2H_5 \cdot OH + CH_3 \cdot COOH + 2\,C_3H_8O_3.$$

(*Dritte Vergärungsform* [28]). Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure mit Hilfe von Essigbakterien erfolgt über die Aldehydstufe, wie NEUBERG und NORD (38) unter Anwendung von Sulfit zeigen konnten. Erwähnt sei sodann die acyloinmäßige Verknüpfung zweier Acetaldehyd-moleküle, die eintritt, wenn man aus Zucker oder Brenztraubensäure carboxylatisch entstandenen, d. h. nascierenden Acetaldehyd mit fertigem Aldehyd (auch andere Aldehyde können verwendet werden) im Gärmedium zusammenbringt. Der Vorgang, der diese Bildung von Acetoin (s. unter Acetylmethylcarbinol) bewirkt, erhielt den Namen *carboligatische Verknüpfung* (10). Man kann diese Reaktion auch als Abfangung von Acetaldehyd mittels Acetaldehyd auffassen. Bei der *Buttersäuregärung* ist Acetaldehyd von NEUBERG und ARINSTEIN (23) isoliert worden. Auch hier findet eine Kondensation statt, aber wahrscheinlich nicht am Acetaldehydmolekül selbst, sondern an seiner Vorstufe, der Brenztraubensäure, zum Brenztraubensäure-aldol, aus dem dann weiterhin die Bildung von Buttersäure erfolgt. Über die Rolle des Acetaldehyds bei der nahe verwandten *Butyl-Acetongärung* sind wir durch Untersuchungen von SPEAKMAN (51) und BAKONYI (3) unterrichtet. Ersterer konnte Brenztraubensäure als Zwischenprodukt isolieren und schloß daraus, daß sich der carboxylatisch gebildete Acetaldehyd zunächst zu Acet-aldol kondensiert, aus dem dann über β-Oxybuttersäure und Acetessigsäure die Bildung von Aceton erfolgt. BAKONYI hat seine Versuche mit Bacillus macerans und Bacillus acetoaethylicus vorgenommen und bei der Acetongärung Acetaldehyd nach NEUBERG

abgefangen. Auf Grund der Feststellung, daß essigsaurer Kalk zu Aceton vergärbar ist, nimmt er gleichfalls eine Kondensation des Acetaldehyds zu Acet-aldol und darauf dessen Hydrolyse zu Alkohol und Essigsäure an; die entstandene Essigsäure soll dann in Aceton übergehen.

Die angeführten Beispiele beweisen zur Genüge, in welch ausgedehntem Maße der Acetaldehyd Anteil an den Umsetzungen nimmt, die sich in der Pflanzenzelle vollziehen.

Über die *Isolierung* des Acetaldehyds aus Gärflüssigkeiten mit Hilfe der verschiedenen Verfahren siehe das Kapitel „Biochemische Untersuchung von Gärflüssigkeiten".

Die folgenden aliphatischen Aldehyde sind in einer Tabelle zusammengefaßt, da sich ihr Vorkommen mit einer Ausnahme auf ätherische Öle beschränkt.

Name	Formel	Kp. 760 mm	D^{20}	n^{20}	Nachweis	Vorkommen
Propionaldehyd	CH_3CH_2CHO	48,8°	0,8066	1,36356	p-Nitrophenylhydrazon F. 124°	Im finnischen Kienöl
n-Butyraldehyd	$CH_3CH_2CH_2CHO$	73—74°	0,8170	1,38433	p-Nitrophenylhydrazon, gelbe Nädelchen, F. 87°	In Hainbuchenblättern
Isovaleraldehyd	$C_5H_{10}O$	92,5°	0,7845	1,39023	p-Nitrophenylhydrazon, F. 101°	Im Citronell-, Eucalyptusöl u. a.
n-Capronaldehyd	$C_6H_{12}O$	128°	0,8335	1,42785	Semicarbazon, F. 114,5 bis 115,5°	Im Eucalyptusöl
Caprylaldehyd	$C_8H_{16}O$	171—173°	0,8258	1,4217	Semicarbazon F. 98°	Im Citronenöl
Pelargonaldehyd	$C_9H_{18}O$	185°	0,8268	1,42417	Semicarbazon F. 83—84°	Im Ingwer-, Mandarinenöl u. a.
n-Caprinaldehyd	$C_{10}H_{20}O$	207—209°	0,828	1,4273	Semicarbazon F. 102°	In Aurantaceenölen u. a.
Laurinaldehyd	$C_{12}H_{24}O$	142/3° (22 mm) F. 44,5°	—	—	Semicarbazon F. 101,5 bis 102,5°	Im Edeltannennadelöl

2. Ungesättigte aliphatische Aldehyde.

α) *Acrolein*, $CH_2 = CH—CHO$.

Eigenschaften. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen und Schleimhäute aufs heftigste angreifendem Geruch. Kp. 52,4°. Löslich in 2—3 Teilen Wasser. n_D^{20}: 1,39975.

Liefert bei der Oxydation mit Natriumchlorat plus Osmiumtetroxyd reichlich Glycerinaldehyd (Irene Stephanie Neuberg [41]).

Vorkommen. In bitteren Weinen. Durch Einwirkung des Bac. amaracrylus und Bac. Welchii auf Glycerin. Zersetzungsprodukt des Glycerins und der Fette.

Nachweis. 1. 1—2 Tropfen einer verdünnten Acroleinlösung und 1 Tropfen H_2O_2 (3%) werden nach 1 Minute mit 5 cm³ HCl (spez. Gewicht 1,19) durchgeschüttelt und mit 5 cm³ einer ätherischen Phloroglucinlösung (1%) geschüttelt. Die Säureschicht färbt sich tiefrot. Im Spektroskop ist eine Absorptionsbande in Gelbgrün wahrzunehmen. In Abwesenheit von H_2O_2 entsteht ein purpurroter Niederschlag.

2. Versetzt man eine Acroleinlösung mit 2—3 cm³ Phloroglucinlösung und 5—10 Tropfen Alkali und kocht schnell auf, so entsteht eine blaugrüne Färbung.

3. Mit Nitroprussidnatrium und Piperidin tritt enzianblaue oder grünliche Färbung ein. Empfindlichkeit: 1 : 3000. Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge erst rosaviolett, dann rostfarbig, durch Eisessig blaugrün, Wasserstoffperoxyd schmutzigbraun. Acetaldehyd gibt die Reaktion ebenfalls.

4. Man leitet die Acroleindämpfe in Wasser ein, läßt einen Sauerstoffstrom hindurchgehen, behandelt mit Silberoxyd und konzentriert. Das acrylsaure Silber scheidet sich aus und kann analysiert werden.

5. Mikrochemischer Nachweis. p-Nitrophenylhydrazon: orangefarbene, aus Nadeln zusammengesetzte Sternchen.

Die *quantitative Bestimmung* des Acroleins ist nach der Methode von RIPPER mit gewissen Abänderungen möglich.

Die Konzentration kann zwischen 1 : 1000 und 100000 schwanken, die Menge soll höchstens 100 mg betragen. Die titrierten Lösungen von $NaHSO_3$ und Jod sollen so eingestellt sein, daß 1 cm^3 von den Lösungen gleich 1 mg Acrolein ist. Von der $NaHSO_3$-Lösung ist etwa $1^1/_2$mal so viel zu nehmen, als zur Sättigung des Acroleins nötig ist. Nach Zugabe der erforderlichen Bisulfitmenge soll das Gemisch mindestens 6 Stunden im Dunkeln stehen bleiben; man setzt dann 1 cm^3 1proz. Stärkekleister zu, titriert mit Jod, bis eine 15 Minuten lang anhaltende Blaufärbung eintritt.

β) α,β-*Hexylenaldehyd* (Blätteraldehyd), $CH_3CH_2CH_2CH = CH \cdot CHO$.

Eigenschaften. Farbloses, eigentümlich scharf riechendes Öl. Kp. 47—48° bei 17 mm. $D^{17,9}$: 0,8470. $n_D^{17,9}$: 1,44602.

Vorkommen. In den Blättern grüner Pflanzen.

Isolierung (CURTIUS und FRANZEN) aus den Blättern der Hainbuche (*Carpinus betulus*) durch Destillation mit Wasserdampf. Kondensationsprodukt mit m-Nitrobenzhydrazid: Feine, zu Warzen vereinigte farblose Nadeln. Sintern bei 160°, F. 167—168°. Ausbeute: Aus 1 kg Blättern rund 0,4 g Kondensationsprodukt.

Nachweis. p-Nitrophenylhydrazon. Aus Alkohol rotbraune Blättchen mit metallischem Oberflächenschimmer. F. 137° unter vorherigem Sintern.

γ) *Citronellal*, $C_{10}H_{18}O$.

Eigenschaften. Melissenartig riechendes Öl. Kp. 205—206°. D^{20} : 0,855. n_D^{20} : 1,448. Leicht in 96proz. und in 4 Teilen 70proz. Weingeist löslich.

Nachweis. Semicarbazon. Weiße Blättchen, F. 84°. Leicht löslich in Alkohol.

Vorkommen. In ätherischen Ölen, s. dort.

δ) *Citral*, $C_{10}H_{16}O$.

Gemisch zweier Isomeren. Citronenartig riechende Flüssigkeit. Kp. (Hauptfraktion) 111—113° bei 16 mm. D_4^{20} : 0,8876. n_4^{20} : 1,4876.

Semicarbazon a) F. 164°. *Semicarbazon* b) F. 171°.

Vorkommen. In ätherischen Ölen, s. dort.

3. Aromatische gesättigte Aldehyde.

α) *Benzaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CHO$.

Eigenschaften. Farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Kp. 179°. Erstarrungspunkt — 13,5°. Spez. Gewicht 1,0504. Löslich in mehr als 300 Teilen Wasser, in 1,4 Teilen 70proz. Weingeist. Geht sowohl spontan als auch durch Oxydationsmittel leicht in Benzoesäure über.

Nachweis. Phenylhydrazon. Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol), F. 156°. Leicht löslich in heißem Weingeist, Aceton, Benzol, schwer in Äther.

p-Nitrophenylhydrazon. Braune Blättchen. F. 192—193°. Löslich in heißem Weingeist, Aceton, Benzol, unlöslich in Ligroin. In NaOH hell ponceaurot, nach Zusatz von Alkali tief violettstichigrot.

p-Bromphenylhydrazon. Gelbe Nadeln, F. 129°, die sich allmählich rosa färben.

Aldazin. Hellgelbe Prismen, F. 93°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorcin. F. 193°. Anhydrid 200°.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon. Graues Pulver. Erweicht bei 214°, F. 220°.

Semicarbazon. Farblose, schiefwinklige Stäbchen, F. 214°.

Mikrochemisch. Als Phenylhydrazon und Semicarbazon.

Reaktionen. 1. *Überführung in Indigo.* Man übergießt 1 Tropfen Benzaldehyd mit 1—2 cm^3 rauchender Salpetersäure, schüttelt 1—2 Minuten, verdünnt mit ungefähr der gleichen Menge Wasser, setzt 1 cm^3 Aceton hinzu und dann rasch Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. In der Flüssigkeit entsteht als blauer Niederschlag Indigo, der mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann.

2. Überführung in Benzhydroxamsäure. Mit $FeCl_3$ dunkelroter Niederschlag.

3. Mit β-Naphthol und konzentrierter, nitrosefreier Schwefelsäure karmoisinrote Färbung.

Quantitative Bestimmung. In benzaldehydhaltigen Flüssigkeiten bestimmt man den Benzaldehyd, indem man die Flüssigkeit mit einer Lösung von Phenylhydrazin in sehr verdünnter Essigsäure versetzt, längere Zeit stehen läßt, das gebildete Phenylhydrazon abfiltriert, trocknet und wägt.

Bestimmung von Benzaldehyd neben Benzoesäure und Benzylalkohol. Man versetzt das zu untersuchende Gemisch mit einer Natriumbisulfitlösung von bekanntem Gehalt und titriert die nicht gebundene schweflige Säure mit Jod zurück.

Vorkommen. Benzaldehyd ist in vielen ätherischen Ölen enthalten. In den Pflanzen kommt er wahrscheinlich nicht in freiem Zustande vor, sondern neben Cyanwasserstoff als Aglykon von Glykosiden (Amygdalin). Über die enzymatische Abspaltung s. das Kapitel „Blausäureglykoside".

β) *Hydrozimtaldehyd*, $C_6H_5CH_2CH_2CHO$. Kp. $_{745\,mm}$: 221—224°.

Nachweis. Semicarbazon. F. 130—131°. Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Oxim. Lange Prismen. F. 93—94,5°.

Vorkommen. Im Ceylonzimtöl.

γ) *Cuminaldehyd*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4CHO$.

Flüssigkeit mit Kümmelölgeruch. Kp. $_{760\,mm}$: 235,5°. D_4^4: 0,9898.

Nachweis. Phenylhydrazon. Feine Nadeln (aus Ligroin). F. 127—129°. Ziemlich leicht löslich in Äther, heißem Weingeist und Ligroin.

p-Bromphenylhydrazon. Gelbliche Nadeln. F. 135°. Färben sich an der Sonne rot.

Semicarbazon. Blättchen (aus Weingeist). F. 201—202°.

Vorkommen. In ätherischen Ölen.

4. Ungesättigte aromatische Aldehyde.

Zimtaldehyd, $C_6H_5 - CH = CH - CHO$.

Eigenschaften. Nach Zimt riechende Flüssigkeit. Kp. ca. 250°. (128—130° bei 20 mm). Spez. Gewicht 1,1202. Trübe löslich in 66 Teilen 70proz. Weingeist. Erstarrungspunkt — 7,5°.

Nachweis. Phenylhydrazon. Feine Nadeln oder Platten (aus Weingeist). F. 168°.

p-Nitrophenylhydrazon. Orangerote Krystalle. F. 195°. Löslich in Weingeist, unlöslich in Petroläther.

Semicarbazon. F. 208°.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon. Hellgelbe voluminöse Krystallmasse. F. 203°. In warmem $CHCl_3$ leicht löslich.

Vorkommen. In Zimtölen und anderen ätherischen Ölen.

5. Aliphatische Di- und Ketoaldehyde.

Der *Dialdehyd Glyoxal* besitzt pflanzenphysiologisch kein Interesse. Um so mehr trifft dies zu für den von diesem sich ableitenden Ketoaldehyd

Methylglyoxal, $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$.

Eigenschaften. Monomer eine gelbe Flüssigkeit, die bei 72° unter Bildung eines grünen Dampfes siedet und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiert. Trimolekulares Methylglyoxal entsteht, wenn man das Monomere erhitzt oder an der Luft stehen läßt, als hellgelbe, glycerinähnliche Flüssigkeit. Löst sich in Wasser allmählich farblos auf. Nach 24 Stunden enthält die Lösung nur noch monomeres Methylglyoxal als farbloses Hydrat.

Nachweis. p-Nitrophenylosazon. Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F. 302—304° (Zersetzung).

Bis-2,4-di-nitrophenylhydrazon. Derbe, glitzernde, hellrote Nadeln (aus Pyridin, darauf Nitrobenzol). F. 298°. In alkoholischer Natronlauge mit tiefblauvioletter Farbe löslich.

Di-oxim. Weiße Krystalle. F. 157°; gibt mit Nickelacetat ein gefärbtes Komplexsalz.

Di-semicarbazon. Krystallinisches, weißes Pulver. F. 257—258° (unter starker Braunfärbung).

Phenylosazon. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom F. 147—148°, aus Benzol in rechteckigen Formen vom F. 143—144°.

Titrimetrische Bestimmung des Methylglyoxals (7). Die Bestimmung beruht auf der Jodoformbildung aus Methylglyoxal und alkalischer Jodlösung.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHO + 4\,J_2 + 7\,KOH = CHJ_3 + C_2O_4'' + 5\,KJ + 5\,H_2O.$$

Ausführung. Zu der zu titrierenden Methylglyoxallösung wird eine abgemessene überschüssige Menge von n/10-Jodjodkaliumlösung zugefügt. Dann wird zur Erreichung der nötigen *starken* Hydroxylionenkonzentration eine bestimmte Menge n-Natronlauge zugesetzt und das Ganze zur quantitativen Bildung des Jodoforms unter vorherigem Umschwenken $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Nun wird mit einer abgemessenen Menge n-Salzsäure, welche die vorher zugesetzte Menge Natronlauge um ca. 25% übertrifft, angesäuert und das unverbrauchte Jod mit n/10-Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator zurücktitriert. Man erhält so die zur Jodoformbildung verbrauchte Menge Jod. Nun wird unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator die überschüssige Menge Säure zurücktitriert.

Die Bildung von Jodoform aus Methylglyoxal erfolgt unter Verbrauch von $8\ J \cdot 1\ cm^3$ n/10-Jodlösung $= \frac{0{,}0072}{8} = 0{,}0009$ g Methylglyoxal.

Vorkommen und biochemische Bedeutung. Die Umwandlung von Zucker in Methylglyoxal unter der Einwirkung chemischer Agenzien ist seit langem bekannt. Der im NEUBERGschen Gärungsschema (1913) postulierte Zerfall des Zuckers in zwei Moleküle Methylglyoxal stützte sich nur insofern auf eine biochemische experimentelle Grundlage, als es im Jahre 1913 NEUBERG sowie DAKIN und DUDLEY gelang, mit Hilfe eines in den verschiedensten Zellen enthaltenen Ferments die Überführung von Methylglyoxal in Milchsäure zu bewirken. Spätere Untersuchungen von NEUBERG und Mitarbeitern haben ergeben, daß dieses als Ketonaldehydmutase bezeichnete Agens als nahezu ubiquitär gelten kann.

Der einwandfreie Nachweis der *Bildung* von Methylglyoxal durch die Pflanzenzelle war zunächst noch nicht geführt. Im Jahre 1928 ist es NEUBERG und KOBEL (31, 33) geglückt, Methylglyoxal bei der alkoholischen Zuckerspaltung in einer Ausbeute bis 85% in Substanz zu fassen und sicher zu identifizieren. Das diese Reaktion auslösende Teilferment der Zymase wurde von den Autoren „Glykolase" genannt. Als Substrat diente Zucker in Form seines Diphosphats. Zum Verständnis des enzymatischen Vorgangs muß die theoretische Grundlage hier kurz besprochen werden. Der Kohlenhydratabbau vollzieht sich unter dem Zusammenwirken der zwei Faktoren Ferment und Coferment, Apozymase und Cozymase (Nomenklatur nach NEUBERG und GOTTSCHALK [27]). Anwesenheit von Coferment ist erforderlich für die Bindung von Zucker an Phosphorsäure, die sog. Phosphorylierung, sowie für den weiteren Abbau des Methylglyoxals mit Hilfe der Ketonaldehydmutase. Durch eine Art Fraktionierung unter den Teilagenzien des Zymase-Gesamtkomplexes und Anwendung bereits phosphorylierten Zuckers wurde der Erfolg herbeigeführt: *Methylglyoxalanreicherung findet nur dann statt, wenn unter Erhaltung der Apozymase die Cozymase des Systems abgeschwächt oder weitgehend entfernt wird.* Die Ausdehnung des Verfahrens auf andere desmolytische Prozesse führte zu dem Schluß, daß das Auftreten von Methylglyoxal eine praktisch allen Zellarten zukommende Reaktion darstellt und daß ihm als obligatem intermediärem Zwischenprodukt bei den biologischen Umsetzungen eine zentrale Stellung eingeräumt werden muß, noch mehr als dem Acetaldehyd. Isoliert wurde das Methylglyoxal bisher bei der bakteriellen Milchsäuregärung (32), (Bacillus Delbrücki) in einer Ausbeute bis zu 100% der Theorie, beim Zuckerabbau durch B. lactis aerogenes (40), B. coli (8), grüne Blätter (Tabak [19]), Torula colliculosa (54), Tumor und embryonales Gewebe (36), Essigbakterien (B. pasteurianum [50]), Butylbakterien (35).

Die Methoden zur *Isolierung* des Methylglyoxals aus Gäransätzen werden ausführlich im Kapitel „Biochemische Untersuchung von Gärflüssigkeiten" beschrieben.

6. Oxyaldehyde.

α) *Aliphatische Oxyaldehyde.*

Glykolaldehyd, $CH_2OH \cdot CHO$. *Eigenschaften.* Rhombische Tafeln (aus Aceton). F. 76°. Leicht in Wasser und heißem Weingeist, schwer in Äther löslich. Reduziert alkalische Kupferlösung. Nicht gärfähig.

Nachweis. Phenylosazon. Blaßgelbe Blättchen. F. 169—170°, oder dunkelgelbe Prismen, F. 177—180°.

p-Nitrophenylhydrazon. Braunrote Nadeln. F. 177° (Zers.). Wird neben wenig Osazon erhalten, wenn man mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid

10 Minuten im Wasserbad erhitzt. Man löst das Hydrazon durch heißen 60proz. Weingeist heraus und krystallisiert aus Aceton um. Unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, CS_2, löst sich mit blauer Farbe in alkohol. KOH.

p-Nitrophenylosazon. Hellrote Nadeln. F. 311°. Löslich in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. Mit alkohol. KOH tiefblau.

Mit α-Naphthol und konzentrierter Schwefelsäure tritt violetter Ring und rote bis blauviolette Lösung ein.

Vorkommen und Bedeutung. Glykolaldehyd ist im Pflanzenreich bisher nicht nachgewiesen; auf Grund seiner Beziehungen zu wichtigen Pflanzenstoffen ist seine Entstehung als Assimilationszwischenprodukt diskutiert worden. Erwähnt sei an dieser Stelle, daß nach SCHMALFUSS (45, 48, 49), RUNDSHAGEN, KEITEL und BARTHMEYER in Glaucium luteum Scop. Dioxymaleinsäure (Glykolaldehyd-di-carbonsäure) vorkommt, auf deren mögliche Bedeutung für den Pflanzenstoffwechsel von diesen Autoren hingewiesen wird. Dieselbe Substanz erhielten STEPANOW und KUSIN (52a) durch carboligatische Verknüpfung von Glyoxylsäure mittels Hefenenzym: $HOOC \cdot COH + CHO \cdot COOH = HOOC \cdot CO \cdot CHOH \cdot COOH$. Bei gleichzeitiger Zuckerzugabe wird Glykolaldehyd durch Hefe zu Äthylenglykol reduziert (NEUBERG und SCHWENK). Dieser Vorgang, der von NEUBERG als *phytochemische Reduktion* bezeichnet worden ist, entspricht der Reduzierbarkeit der einfachen Aldehyde (und Ketone). Der an Carbonylkörpern der verschiedensten Reihen studierte enzymatische Prozeß verläuft asymmetrisch, indem die entstehenden Hydrierungsprodukte, die entsprechenden Alkohole, regelmäßig optisch aktiv sind, sofern sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Ein *Disaccharid, aus je 1 Mol Glykolaldehyd- und Formaldehyd-hydrat* zusammengesetzt, das der Formel $C_3H_6O_4$ entsprechende Zusammensetzung und Molekulargröße besitzt, kommt nach BUSTON und SCHRYVER (6) in Kohlblättern vor. Die Autoren schreiben der schwach süß schmeckenden, bei 148° schmelzenden Verbindung die Konstitution $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH_2(OH)$ zu; sie bildet ein Tribenzoat vom F. 52—53°. Die Hydrolyse in die angenommenen Komponenten gelang bisher nicht.

Triosen. *Nachweis von Triosen neben anderen Verbindungen.* Beruht darauf, daß sowohl aus Dioxyaceton als aus Glycerinaldehyd beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure Methylglyoxal hervorgeht:

$$\begin{matrix} CH_2OH-CHOH-COH \\ + \\ CH_2OH-CO-CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=C(OH)-COH\,.$$

Aus einem 100 cm³ Destillierkölbchen, das mit einem Zutropftrichter versehen ist, werden 1 g Triose mit einer Mischung von 10 g Wasser und 2 g konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Sobald 5 cm³ übergetrieben sind, werden durch den Tropftrichter 5 cm³ Wasser nachgefüllt und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Destillats mit essigsaurem p-Nitrophenyl-hydrazin keine Trübung bzw. rote Fällung mehr geben. In der Regel muß man 75 cm³ abdestillieren. Dabei darf im Kolben keine Kohlenabscheidung, sondern nur Bräunung eintreten. Das Destillat wird entweder durch Stehenlassen mit einer Lösung von 3 cm³ Phenylhydrazin in 3 cm³ 50proz. Essigsäure auf das Phenylosazon oder durch Stehenlassen mit einer klaren Auflösung von 4 g p-Nitrophenylhydrazin in 12 cm³ verdünnter Essigsäure + 12 cm³ Alkohol und nachheriges Erhitzen auf das p-Nitrophenylosazon verarbeitet.

a) Glycerinaldehyd.

Eigenschaften. Geschmacklose Krystalle. F. 142°. Leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Äther löslich. Nicht gärfähig. Reduziert bereits in der Kälte alkalische Kupferlösung.

Nachweis. Phenylosazon. Gelbe Blätter (aus Benzol), F. 132°. Schwer in heißem Wasser, leicht in Weingeist löslich.

p-Bromphenylosazon. F. 168°.

p-Nitrophenylosazon. Scharlachfarbige Nadeln, aus Nitrobenzol und Toluol. F. ca. 315°. (Gasentwicklung.) Wenig löslich in Weingeist und Äther.

2,4-Di-nitrophenylhydrazon. Hellgelbe, verfilzte Nadeln und Balken. F. (aus 50proz. Methylalkohol) 167° (korr.) (NEUBERG und COLLATZ [23a].). In Wasser schwer, in heißem Weingeist leicht löslich. Charakteristisches Derivat. Man muß kalt fällen und einen Überschuß des Reagenses vermeiden, damit kein Osazon entsteht.

Vorkommen und Bedeutung. Glycerinaldehyd ist in Pflanzen nicht angetroffen worden. In reiner Form wird er von Hefe nicht angegriffen (NEUBERG, FÄRBER, LEWITE und SCHWENK, KOSTYTSCHEW u. a.). Für sein Auftreten als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte. Die von WOHL und MOMBER entdeckten optisch-aktiven Formen des Glycerinaldehyds sind schwer zugänglich. Durch Einwirkung von B. coli und B. lactis aerogenes auf d,l-Glycerinaldehyd erhielt C. NEUBERG (22) die rechtsdrehende Form nicht ganz rein. Die Verbrennungswärme des dimolekularen d,l-Glycerinaldehyds liegt höher als die von Glykose oder Fructose (29).

b) *Dioxyaceton*, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Eigenschaften. Spießige oder flachprismatische Krystalle, F. 68—75°. In kaltem Wasser und heißem Weingeist leicht löslich. Durch Hefe vergärbar. Besitzt Reduktionsvermögen. Unmittelbar nach dem Auflösen in Wasser dimolekular, beim Stehen monomolekular. Durch Destillation im Hochvakuum gelingt nach H. O. L. FISCHER und MILDBRAND die Bereitung eines beständigen monomolekularen Produkts. Verbrennungswärme: 343,1 kcal je Mol, Lösungswärme 3,98 kcal je Mol; die Substanz besitzt einen ca. 66 cal je Gramm höheren Verbrennungswert als Glykose oder Fructose (18).

Reaktionen. Nitroprussidnatrium + 2 cm³ 1proz. Lösung + NaOH: Braun- bis Gelbrotfärbung.

Nachweis. p-Nitrophenylhydrazon. Nädelchen (aus Alkohol). F. 156°. Leicht löslich in Alkohol und Pyridin.

2,4-Di-nitrophenylhydrazon. Gelbe Nadeln. F. (aus 50proz. Methylalkohol) 163—164° (korr.) (NEUBERG und COLLATZ [23a].). In Wasser schwer, in Weingeist löslich. Charakteristisches Derivat. Vom isomeren Derivat des Glycerinaldehyds leicht durch Mischschmelzpunkt zu unterscheiden. Bei der Darstellung sind dieselben Vorsichtsmaßregeln wie für die Glycerinaldehydverbindung zu beobachten.

Phenylhydrazon (aus Äther). F. 69—70°.

Phenylosazon. F. 132°.

Oxim. Drusen, F. 84°. Leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Äther löslich.

Methylphenylosazon. Gelbe Nadeln, F. 127—130° (Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Weingeist und Benzol.

Mit Natriumbisulfit entsteht ein schwer lösliches Additionsprodukt.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Dioxyacetons kann gut *durch Überführung in Methylglyoxal* (s. S. 275) erfolgen, wobei andere Zucker als Triosen nicht stören. Wenn nur reines Dioxyaceton vorliegt, kann auch ein reduktionsanalytisches Verfahren, z. B. mit FEHLINGscher Lösung, angewendet werden; dafür sind von VIRTANEN und BÄRLUND (53) sowie von BERNHAUER und SCHÖN (4) spezielle Reduktionstabellen angegeben.

Vorkommen und Bedeutung. BERTRAND hat festgestellt, daß das aus dem Saft der Vogelbeere (Sorbus aucuparia) isolierbare sog. Sorbosebacterium, dessen Identität mit dem Bacterium xylinum von BROWN später nachgewiesen wurde, die Fähigkeit besitzt, den dreiwertigen Alkohol Glycerin in Dioxyaceton überzuführen. VISSER'T HOOFT (11), VIRTANEN und BÄRLUND, ferner BERNHAUER und SCHÖN haben diese Umwandlung mit verwandten Bakterienstämmen studiert und zum Teil die Ausbeute an Dioxyaceton erhöhen können.

Dioxyaceton ist, wenn auch nicht regelmäßig, so doch mit bestimmten Hefen als vergärbar befunden worden und man hat demzufolge die Möglichkeit seines Auftretens als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung diskutiert. Vor kurzem haben nun NEUBERG und KOBEL (30) sowie IWASAKI (12) das Verhalten des Dioxyacetons gegenüber Hefe erneut geprüft und gefunden, daß es nicht als solches, sondern erst nach voraufgegangener Kondensation zu Hexose vergärt. Der direkte Beweis dafür wurde von NEUBERG und KOBEL durch die Darstellung von Hexose-mono-phosphorsäure-ester in Substanz erbracht; IWASAKI leitet die Entstehung auch von Hexose-di-phosphat aus der Abnahme des anorganischen Phosphats zusammen mit der entwickelten Menge CO_2 und der verschwundenen Menge Dioxyaceton ab. Die energetischen Verhältnisse (Verbrennungswärme) sprechen ebenfalls gegen eine Rolle des Dioxyacetons (18) als intermediäres Abbauprodukt.

β) Aromatische Oxyaldehyde.

Salicylaldehyd (o-Oxy-benzaldehyd). $OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

Eigenschaften. Angenehm würzhaft riechendes Öl. F. — 10 bis — 11°. Kp. 197°. Spez. Gewicht $1{,}1530\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Äther löslich.

Nachweis. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Mit Phloroglucin-HCl rote Farbreaktion.

Phenylhydrazon. Nadeln (aus stark verdünntem Weingeist). F. 142—143°, leicht löslich in heißem Weingeist und Äther.

p-Nitrophenylhydrazon. Rotbraune Prismen mit bläulichem Oberflächenreflex. F. 223 oder 227°. Leicht löslich in Weingeist, in Alkalien mit tiefroter Farbe.

p-Bromphenylhydrazon. Gelbliche Nadeln. F. 171—172°.

Vorkommen. Salicylaldehyd entsteht bei der Destillation der Blüten von Spiraea ulmaria mit Wasserdampf und ist deshalb im Spiraeaöl enthalten. Er findet sich im Preßsaft der Vogelkirschen zu 20—30 mg im Liter. Ferner bei der Destillation des Krautes und Wurzelstockes von Spiraea ulmaria, sowie des Krautes verschiedener anderer Spiraea-Arten. Salicylaldehyd wirkt noch in einer Konzentration von 0,1 % entwicklungs- und fäulnishemmend.

p-Oxybenzaldehyd, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

Eigenschaften. Nadeln (aus Wasser). F. 115—116°. Schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Äther löslich.

Nachweis. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid schwach violett.

Phenylhydrazon. Nadeln (aus Alhohol). F. 177—178°.

Vorkommen. Im roten und gelben Xanthorrhea-Harz.

γ) Äther von Oxyaldehyden.

Anisaldehyd (p-Methoxy-benzaldehyd), $(CH_3 \cdot O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

Eigenschaften. Ähnelt im Geruch dem blühenden Weißdorn und schmeckt brennend gewürzhaft. Schmilzt bei — 0,02°. Kp. 248°. In jedem Verhältnis

mit Alkohol und Äther mischbar. 1 Teil Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,02 Teile Aldehyd. Geht an der Luft rasch in Anissäure über.

Nachweis. Phenylhydrazon. Nadeln oder Blättchen (aus Weingeist). F. 120 bis 121°. Leicht in Äther und heißem Weingeist löslich.

p-Bromphenylhydrazon. Weiße Blättchen (aus Weingeist). F. 150°.

p-Nitrophenylhydrazon. Rote Nädelchen. F. 160°.

Semicarbazon. F. 203—204°.

Vorkommen. In Anisölen und anderen ätherischen Ölen.

Vanillin (m-Methoxy-p-oxy-benzaldehyd), $C_6H_4(OCH_3) \cdot (OH) \cdot CHO$.

Eigenschaften. Nadeln (aus Wasser oder Ligroin), F. 80,5—81,5°. Kp. 285°. Charakteristischer Geruch. In einer Kohlensäureatmosphäre völlig unzersetzt sublimierbar. 1 g löst sich in 90—100 cm³ Wasser bei 14° und in 20 cm³ bei 75—80° mit schwach saurer Reaktion. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch in Laugen und Ammoniak. Mit Bleiessig gelblichweißer Niederschlag.

Nachweis. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung, die beim Erwärmen verschwindet, worauf sich allmählich Nadeln von Dehydrovanillin ausscheiden.

In konzentrierter Schwefelsäure mit α-Naphthol blaurote, mit β-Naphthol smaragdgrüne Färbung.

Mit Phloroglucin und Salzsäure Rotfärbung.

Mit einem Gemisch von 5 cm³ Phenol und 3 cm³ Schwefelsäure in der Kälte gelb, dann rot, bei 160—170° zuerst blutrot, dann schwarz. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gibt mit Natronlauge tief dunkelrote Färbung.

Phenylhydrazon. Silberglänzende Blättchen. F. 105°. Sehr schwer in Ligroin, leicht in Weingeist löslich.

p-Nitrophenylhydrazon. Rote, sechseckige Bättchen (aus Eisessig). F. 227°. Schwer in Weingeist löslich.

p-Bromphenylhydrazon. Gelbe, rhombische Blättchen (aus Weingeist). F. 145—146°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Weingeist.

Mikrochemischer Nachweis. Mit konzentrierter alkoholischer Kali- oder Natronlauge Büschel feiner Nadeln.

Quantitative Bestimmung. Eine Lösung von 0,05—0,15 g Vanillin in 50 cm³ Wasser wird mit dem $1^1/_2$fachen der theoretisch erforderlichen Menge m-Nitrobenzhydrazid, gelöst in 10 cm³ Wasser, versetzt. Man läßt unter zeitweiligem Schütteln zugestöpselt 24 Stunden stehen, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet 2 Stunden bei 100—105° und wägt.

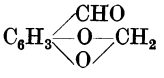
g Niederschlag $\times$ 0,4829 = g Vanillin.

Bei Gegenwart von Fett muß nach der Ausfällung dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt werden. Andere Aldehyde dürfen nicht zugegen sein.

Vorkommen. Das Vanillin ist im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet, wird aber meist nur in geringen Mengen angetroffen. In freiem Zustande scheint es nicht von Anfang an in den Pflanzen enthalten zu sein, sondern bildet sich wahrscheinlich erst durch Abspaltung aus einem Glykosid. Es ist der charakteristische Bestandteil der Vanilleschoten. Außerdem wurde es in den Blüten von Nigritella suaveolens, Kartoffelschalen, frischer Lindenrinde, Dahlienknollen, Spargelsprossen, Wasserextrakt des Samens von Lupinus albus, ferner im Öl von Spiraea ulmaria, Perubalsamöl, Nelkenöl, Kork und anderem Pflanzenmaterial nachgewiesen.

Über die *Gewinnung* s. im Kapitel „Ätherische Öle".

Piperonal (Heliotropin)



(= Protocatechualdehyd-methylen-äther).

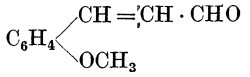
Eigenschaften. Farblose, glänzende, heliotropartig riechende Krystalle. F. 37°. Kp. 263°. In 500—600 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Äther und in 70 proz. Weingeist löslich. Wird durch alkoholisches Kali zu Piperonylsäure, F. 227°, oxydiert.

Nachweis. Phenylhydrazon. Nadeln (aus verdünntem Weingeist). F. 102 bis 103°. Leicht in Äther, weniger in Weingeist löslich.

Semicarbazon. Weiße Blättchen. F. 230—233°.

Vorkommen. Piperonal ist in ganz geringen Mengen im Blütenöl von Spiraea ulmaria beobachtet worden. Nach GILDEMEISTER (Die ätherischen Öle, 1910) ist das in den Früchten einiger Vanillearten vermutete Vorkommen sehr zweifelhaft, ebenso, ob der Heliotropingeruch mancher Blüten, z. B. der des Heliotrops, auf das Vorhandensein von Heliotropin zurückzuführen ist.

o-Methoxy-zimtaldehyd,



Flache Krystalle (aus Alkohol). F. 45—46°. Kp. ca. 295°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

Nachweis. Oxim. Krystalle. F. 125—126°.

Phenylhydrazon. Hellgelbe Krystalle. F. 116—117°.

Vorkommen. Im chinesischen Zimtöl.

p-Methoxy-zimtaldehyd. Nadeln (aus verdünntem Weingeist). F. 58°. Kp. 173—176° bei 14 mm.

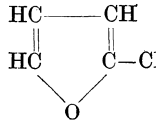
Nachweis. Oxim. Krystalle. F. 154°.

Phenylhydrazon. Nadeln (aus Weingeist). F. 136—137°.

Vorkommen. Im Esdragonöl (Artemisia dracunculus).

7. Heterozyklische Aldehyde.

α) *Furfurol,*



Eigenschaften. Farblose, sich an der Luft rasch bräunende Flüssigkeit. Kp. 161—161,5°. Spez. Gewicht 1,1594. Löslich in 11 Teilen Wasser.

Nachweis. Phenylhydrazon. Hellgelbe Stäbchen oder Blättchen. F. 97—98°.

Semicarbazon. F. 197°.

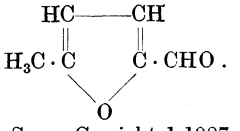
Farbreaktionen. Furfurol gibt mit einer Lösung von Anilin in Essigsäure Rotfärbung. Empfindlichkeit 0,0005 mg als Zonenreaktion, wenn man die Lösung des Anilinacetats mit der auf Furfurol zu prüfenden Flüssigkeit überschichtet. Man kann auch mit Anilin getränkte Papierstreifen den Furfuroldämpfen aussetzen.

Mit Aceton + HCl (rauchend) Rotfärbung, verschwindet beim Erwärmen. Phloroglucin-HCl: dunkelgrüner Niederschlag.

Mikrochemisch. Phenylhydrazon. Furfuramid, Nadeln und kleine Büschel.

Vorkommen. Zersetzungsprodukt von Pentosen. Nachgewiesen in ätherischen Ölen, in den Blüten von Trifolium.

β) *Methylfurfurol (2-Methyl-5-formyl-furan),*



Flüssigkeit, Kp. 186,5—187°. Spez. Gewicht 1,1087. Löslich in 30 Teilen Wasser.

Nachweis. Phenylhydrazon. F. 147—148°.

p-Nitrophenylhydrazon. Scharlachroter Niederschlag. F. 130.

Semicarbazon. F. 210—211°.

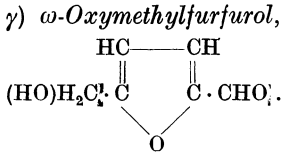
Reaktionen. Methylfurfurol gibt mit einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure eine rot gefärbte, in Alkohol lösliche Verbindung (Unterschied von Furfurol).

Versetzt man die Flüssigkeit mit gleichen Teilen konzentrierter HCl und 1 cm³ einer 1proz. Lösung von Phloroglucin in $12^1/_2$proz. HCl, so zeigt die nach 5 Minuten filtrierte Lösung ein rasch breiter werdendes Band zwischen Grün und Blau. Empfindlichkeit $^1/_{64}$ Tropfen Methylfurfurol neben 2 Tropfen Furfurol.

Mit Aceton + HCl himbeerrote Färbung mit Absorptionsband in Gelb, bleibt auch nach 10 Min. langem Erhitzen (Unterschied von Furfurol).

Vorkommen. Im Nelkenöl. Zersetzungsprodukt von Methylpentosen.

γ) ω-Oxymethylfurfurol,



Nadeln, F. 31,5°. Blumiger, an Kamillen erinnernder Geruch. Färbt sich in flüssigem Zustand an der Luft bald dunkel. Kp. 114—116°; 72° bei 0,002 mm. Spez. Gewicht 1,268 (15°). Löslich in 25 Teilen Wasser zu scharf brennend schmeckender Flüssigkeit. Leicht löslich in Weingeist. Ist im Gegensatz zu Furfurol und Methylfurfurol sehr wenig mit Wasserdämpfen flüchtig.

Nachweis. Phenylhydrazon. Hellgelbe Nädelchen. F. 140°.

p-Nitrophenylhydrazon. Dunkelrote Krystalle mit stahlblauem Glanz. F. 185°.

Semioxamazon. Kleine, weiße Nädelchen. F. 216°.

In heißem Wasser beträchtlich leichter löslich als das Furfurolderivat.

Reaktionen. Oxymethylfurfurol gibt die SELIWANOFF- und MOLISCH-Reaktion der Hexosen.

5 cm³ Flüssigkeit (Destillat) mit 10 cm³ Salzsäure (1,19) 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, gibt Blaufärbung. Zur alkoholischen Lösung fügt man etwas Thymol und dann einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure: intensiv gelbrote, auf Zusatz von mehr Weingeist violett werdende Färbung.

Vermischt man eine weingeistige Lösung von Brenzcatechin mit einem Tröpfchen Oxymethylfurfurol und setzt dann tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so tritt prächtig rote, beim Verdünnen mit Alkohol blau werdende Färbung auf.

Vorkommen. Zersetzungsprodukt von Hexosen und Hexosiden (Cellulose).

8. Aliphatische Ketone.

Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Eigenschaften. Charakteristisch riechende, brennbare Flüssigkeit. Kp. 56,3°. F. — 94,9°. Spez. Gewicht 0,79705 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Mit Wasser, Alkohol, Äther mischbar. Aus wäßrigen Lösungen durch Calciumchlorid und Kaliumcarbonat auszusalzen. Durch Chromsäure oder Permanganat zu Ameisensäure und Essigsäure oxydierbar.

Farbenreaktionen. Die Mehrzahl der Farbenreaktionen ist für Aceton allein nicht charakteristisch, da sie zumeist Gruppenreaktionen auf Verbindungen mit dem Komplex —$CH_2 \cdot CO$— darstellen.

1. Jodoformreaktion. Statt wie üblich Jod und Natronlauge, verwendet man besser eine Lösung von Jod in NH_4J und Ammoniak und beobachtet das Auftreten von Jodoformkrystallen, nachdem der zuerst entstandene und störende Jodstickstoff verschwunden ist. Durch diese Modifikation vermeidet man eine Verwechslung mit Alkohol oder Aldehyd. Empfindlichkeit 0,01 mg (in 1—3 Minuten), 0,0001 mg bei 24stündigem Stehen in 1 cm^3 Flüssigkeit.

2. LEGALsche Reaktion (modifiziert von ROTHERA). 0,5 cm^3 der zu prüfenden Lösung werden mit 1 cm^3 ammoniakalischer Ammonsulfatlösung und 1—2 Tropfen einer 20proz. Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt. In längstens einer halben Stunde tritt permanganatartige Färbung auf.

3. FROMMER-EMILOWICZ. Man versetzt die Acetonlösung mit 1 g festem Ätzkali und erwärmt, ohne dessen Auflösung abzuwarten, nach Zusatz von etwa 10 Tropfen Salicylaldehyd (oder besser einer 10proz. alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd) auf 70°. Das Ätzkali zeigt purpurroten Rand. Geht es in Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit nach gelber Zwischenfärbung rötlich, dann purpurrot, später karmoisinrot. Empfindlichkeit mindestens 0,05 mg in 0,001proz. Lösung. Acetaldehyd negativ.

4. Man fällt Quecksilberchlorid mit alkoholischer Kalilauge, fügt die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu und untersucht die *klare* Flüssigkeit auf Quecksilber, am einfachsten, indem man auf Schwefelammonium schichtet (REYNOLDS-GUNNING). Die Reaktion beruht auf der Eigenschaft des Acetons, bei Gegenwart von Alkali Quecksilberoxyd, besonders frisch gefälltes, zu lösen. Positiv auch mit Acetaldehyd. Empfindlichkeit 0,5 mg Aceton in 0,01proz. Lösung.

Nachweis. Oxim. Prismen. F. 59—60°. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

p-Nitrophenylhydrazon. Goldgelbe Nadeln. F. 148—148,5°. Ziemlich in heißem Wasser löslich.

p-Bromphenylhydrazon. Blättchen oder Tafeln. F. 98—99°.

Semicarbazon. Nadeln. F. 190—191° (Zersetzung). Schwerer in Weingeist als in Wasser löslich, nicht in Äther.

Dibenzal-aceton. Krystallinische, in Äther lösliche Fällung. F. 112°, die auf Zusatz von Benzaldehyd und Natronlauge in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht.

Di-p-chlorbenzal-aceton. Gelbe Blättchen (aus Essigäther). F. 193°.

Mikrochemischer Nachweis. p-Nitrophenylhydrazon.

Quantitative Bestimmung des Acetons.

1. Jodometrisch (MESSINGER). 1 Mol Aceton wird durch 6 Atome Jod bei Anwesenheit von Alkali in 1 Mol Jodoform übergeführt.

$$2\,NaOH + J_2 = NaOJ + NaJ + H_2O$$

$$CH_3COCH_3 + 3\,NaOJ = CHJ_3 + CH_3COONa + 2\,NaOH\,.$$

Ausführung. Man bringt 20 cm^3 oder bei größeren Acetonmengen 30 cm^3 Kalilauge (50 g KOH im Liter) und 1—2 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit in eine Stöpselflasche und schüttelt um. Dann läßt man aus einer Bürette eine bestimmte Menge Jodlösung (n/5, 20—30 cm^3) zutropfen, schüttelt $^1/_4$—$^1/_2$ Minute, bis die über dem ausgefallenen Jodoform stehende Lösung klar erscheint, säuert mit Salzsäure (spez. Gewicht 1,025) an, läßt n/10-Thiosulfat im Überschuß hinzu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück.

Die Methode dient auch zur Bestimmung des Acetons in Methylalkohol.

2. Mit Hydroxylaminchlorhydrat. Die Ausführung ist die gleiche wie beim Acetaldehyd (s. S. 267).

3. Mercurimetrisch (Denigès-Oppenheimer). Als Reagens verwendet man eine durch Verreiben von 7 g Mercurisulfat im Mörser mit 100 cm³ 20proz. H_2SO_4 hergestellte Lösung. Je nach dem Ausfall der qualitativen Reaktion werden 5—25 cm³ der acetonhaltigen Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und ein großer Überschuß von schwefelsaurer Mercurisulfatlösung (25—30 cm³) sowie 25—30 cm³ Wasser zugesetzt. Die Mischung wird in einer gut verschlossenen Flasche $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Der abgeschiedene Niederschlag wird auf einem Goochtiegel abfiltriert, mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105—115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Oppenheimer hat die Verbindung die Zusammensetzung $5HgSO_4 \cdot 7HgO \cdot 3(CH_3)_2CO$. Durch Multiplikation des erhaltenen Gewichts mit 0,055 wird die vorhandene Acetonmenge gefunden.

Vorkommen. Aceton kommt in Pflanzen wahrscheinlich nur als Spaltprodukt vor. Nachgewiesen wurde es in geringer Menge bei der anaeroben Atmung von Weizenkeimlingen, in den zerquetschten Blättern von Erythrina L., in den vegetativen Teilen der Tollkirsche (Datura stramonium), in ätherischen Ölen. Ein Aceton abspaltendes Glykosid ist in den Blättern von Thalictrum aquilegifolium, in den Bohnen von Phaseolus lunatus enthalten. Neben Blausäure wurde Aceton bei der Destillation vieler Pflanzen beobachtet. Aus Kohlenhydraten entsteht es neben anderen Produkten durch Vergärung von Zuckerarten mit Bacillus macerans, Bacillus aceto-aethylicus und anderen Butylbakterien. Über seine analoge Bildung aus Buttersäure und β-Oxybuttersäure wird gleichfalls berichtet.

9. Höhere Ketone.

S. folgende Übersichtstabelle.

Methyl-äthyl-keton. F. — 94,9°. Kp. 79,6°. $D\frac{0°}{4°}$: 0,82551. *Semicarbazon,* Nadeln, F. 135—136°. Im rohen Holzgeist und Acetonöl.

Methyl-n-propyl-keton. Kp. 101,7°. D: 0,8264. *p-Nitrophenylhydrazon* (aus Ligroin) goldgelbe Nadeln, F. 114—115°.

Methyl-n-amyl-keton. Kp. 151—152°. $D^{0°}$: 0,8366. *Semicarbazou,* F. 123°. Im Nelken- und Ceylon-Zimtöl.

Methyl-n-heptyl-keton. F. — 19°. Kp. 195,6°. $D\frac{14°}{16°}$: 0,8296. *Semicarbazon,* F. 119—120°. Im Rauten- und Nelkenöl.

Methyl-n-nonyl-keton. F. 13,5°. Kp. 232°. $D^{20°}$: 0,8262. *Semicarbazon.* F. 123°. Im Rauten- und ätherischen Nelkenöl.

Methyl-n-butyl-keton. Kp. 126—126,5°. *p-Nitrophenylhydrazon.* Goldgelbe Blättchen, F. 87—88°.

Methyl-n-hexyl-keton. Kp. 172—173°. D: 0,8202. *Semicarbazon.* F. 121—121,5°.

Sonstige Vorkommen und Bedeutung.

Über das Vorkommen der Methylketone als intermediäre Stoffwechselprodukte liegen Untersuchungen von Stärkle (52) und Acklin (1, 2) vor. Haller und Lassieur wiesen bereits nach, daß die im ranzigen Kokosfett vorhandenen Geruchsstoffe bestimmte Methylketone sind. Ihre Entstehung im Kokosfett wird durch Schimmelpilze (Penicillium und Aspergillus) verursacht. Dieser biologische Prozeß findet nur in Anwesenheit von Wasser und Stickstoffsubstanzen statt. Der Pilz assimiliert die in der Kokosnuß vorhandenen Triglyceride nach lipolytischer Spaltung bei gleichzeitiger Bildung von Ammoniak und darauffolgender Oxydation der gebildeten Ammonsalze zu Ketonen. Der Beweis hierfür wurde durch das Verhalten von Penicillium in Reinkultur erbracht: der Pilz führte unter festgelegten Bedingungen sowohl die freien Fettsäuren (soweit es deren Giftigkeit gestattet), deren Ammonsalze als

auch die reinen Triglyceride in die entsprechenden Ketone über. Die Weiteroxydation der Ketone ist nicht näher untersucht worden. Erhalten wurden auf diese Weise:

aus Capronsäure: Methyl-n-propyl-keton
„ Önanthsäure: Methyl-n-butyl-keton
„ Caprylsäure: Methyl-n-amyl-keton
„ Pelargonsäure: Methyl-n-hexyl-keton
„ Caprinsäure: Methyl-n-heptyl-keton
„ Laurinsäure: Methyl-n-nonyl-keton

Von natürlich vorkommenden Fettgemischen sind diejenigen dem Ketonabbau unterworfen, welche dem Penicillium glaucum sowohl die nötigen Lebensmöglichkeiten bieten, als auch die entsprechenden Triglyceride enthalten. In Frage kommen außer dem Kokosfett das Palmkern- und Lorbeeröl, die Kuhbutter und einige Käsesorten. Die Untersuchungsergebnisse führen zu einer Modifizierung des Begriffes Ranzidität. Bekannt ist eine Aldehydranzidität, verursacht durch Oxydation der Ölsäure unter Einwirkung von Luft und Licht, im Gegensatz zu der Ketonranzidität des Kokosfettes, die durch oxydativen Abbau der Triglyceride, bzw. Fettsäuren zu Ketonen mittels Schimmelpilzen zu erklären ist. Die charakteristischen Aromastoffe bei der Reifung des Käses durch Schimmelpilze sind beim Roquefortkäse keine Buttersäure-ester, sondern Methylketone.

10. Aliphatische Di-ketone.

Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

Eigenschaften. Gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen. Kp. 87—88°. $D\left(\frac{13{,}5^0}{4^0}\right)$: 0,9809. Löslich in weniger als 4 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

Nachweis. Diacetyl ist infolge seines charakteristischen Geruches bei einiger Übung in wäßriger Lösung noch in einer Konzentration von 0,00015% mit Sicherheit zu erkennen (SCHMALFUSS).

Dioxim. F. 235°. Nickelsalz, rote Nadeln.

Disemicarbazon. F. 278—279°.

Phenylosazon. F. 243°.

p-Nitrophenylosazon s. S. 284.

Quantitative Bestimmung des Diacetyls (VAN NIEL [42]). Zur Bestimmung des Diacetyls wird die betreffende Flüssigkeit, die schwach sauer reagieren soll, langsam destilliert und das Destillat aufgefangen in einer Mischung, welche für je 100 g Diacetyl etwa 2 cm³ 20proz. Hydroxylaminhydrochlorid-, 3—5 cm³ 20proz. Natriumacetat- und 1—2 cm³ 10proz. Nickelchloridlösung enthält. Wenn ungefähr $^3/_5$ der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge abdestilliert sind, wird das Kölbchen mit dem Destillat verschlossen und während 1 Stunde in einem Wasserbad, das auf einer Temperatur von 80° C gehalten wird, untergetaucht. Dann läßt man etwas abkühlen, damit der Überdruck herabgesetzt wird, und spült nach dem Öffnen den Niederschlag, welcher sehr leicht filtrierbar ist, auf ein gewogenes Filter. Sehr gut haben sich die SCHOTTschen Glasfiltertiegel G3/5/7 bewährt. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird bei 110° getrocknet. Gewicht des Diacetyls = 0,596 mal Gewicht des Niederschlags.

Vorkommen. Die Angaben über das Auftreten von Diacetyl als primäres Stoffwechselprodukt (MAZÉ, SCHIMMEL & Co.) sind nicht durch ausreichende Beweise gestützt. Diacetyl entsteht nämlich nach HEUSER, FIERZ-DAVID, TRIER u. a. aus Kohlehydraten (Hexosen) durch mannigfache Behandlungen. Nach LÖB (1908) bewirken selbst Erdalkalicarbonate eine solche Bildung von

Diacetyl aus Glykoselösungen; Schmalfuss (46) fand Diacetyl in Kulturen von Streptococcus lactis acidi Grotenfeld + Streptococcus cremoris; van Niel, Kluyver und Derx (43) kamen in ihren Untersuchungen zu der Ansicht, daß das Diacetyl entweder das Butteraroma ist oder doch jedenfalls die Hauptkomponente dieses Aromas darstellt. Die rein chemische Entstehung von Diacetyl durch Zersetzung von Cellulose und Monosacchariden erklärt seinen Anteil am Aroma des gebrannten Kaffees, Tabakrauchs, des dunklen Biers (47). Bei Butter und Honig entsteht es wohl im Stoffwechsel, und zwar aus zunächst gebildetem Acetylmethylcarbinol (s. dieses), das dann durch den Luftsauerstoff oder durch Fermente oder Katalysatoren zu Diacetyl oxydiert wird.

Wie Neuberg und Nord (37) gezeigt haben, wird Diacetyl von gärender Hefe zu 2,3-Butylenglykol phytochemisch reduziert; nach Nagelschmidt (21) läßt sich bei dieser Reaktion Acetylmethylcarbinol als Zwischenprodukt mit Sicherheit nachweisen.

Isolierung. Als Beispiel sei die Gewinnung von Diacetyl aus Butter (47) beschrieben.

1 kg Butter wird mit 600 cm^3 gesättigter Natriumchloridlösung in ausgedämpfter, geprüfter Apparatur im kräftigen Kohlendioxydstrom (aus dem Kipp-Preglschen Apparat) im Ölbad von 150° allmählich zum Sieden erhitzt. Dann wird unter Anwendung einer Spritzfalle 1 cm^3 abdestilliert. Das im Destillat befindliche Diacetyl wird in zuvor beschriebener Weise in das Nickelsalz übergeführt. Je Kilogramm Butter sind 0,0001 bis 0,0006 g Nickel-Diacetyldioximin zu gewinnen.

11. Aliphatische Oxyketone.

Acetyl-methyl-carbinol (Acetoin), $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$.

Eigenschaften. Angenehm riechende Flüssigkeit, Kp. 140—142°. Mischbar mit Wasser und den meisten Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther. Das in der Natur auftretende Acetoin ist optisch aktiv.

Nachweis. Semicarbazon. F. 185° (202°).

Phenylosazon. F. 243°.

p-Nitrophenylosazon. Rote Nadeln. F. 318°.

Bestimmung. Das Prinzip der Methode von Lemoigne besteht darin, daß das Acetylmethylcarbinol durch vorsichtige Oxydation mittels Ferrichlorid in das leicht flüchtige Diacetyl übergeführt wird. Über dessen Bestimmung s. vorher. Wenn ein Gemisch von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol vorliegt, so führt man am besten zwei Bestimmungen aus, die eine ohne, die zweite mit $FeCl_3$. Aus der Differenz läßt sich dann die Menge der beiden Stoffe leicht berechnen.

Die *Ausführung* der Bestimmung ist die gleiche wie beim Diacetyl, nur wird vor dem Abdestillieren ein Überschuß an 20proz. $FeCl_3$-Lösung zu der Flüssigkeit zugegeben. Gewicht des Acetylmethylcarbinols = 0,610 mal Gewicht des Niederschlags (Nickelsalz).

Vorkommen. Zuerst wurde das Acetylmethylcarbinol als bakterielles Stoffwechselprodukt von Harden und Walpole in der Kulturflüssigkeit von B. lactis aerogenes sichergestellt. Seitdem ist es bei vielen Gärprozessen angetroffen worden. Hingewiesen sei hier auf sein Auftreten bei der Zuckerspaltung durch Hefe in acetaldehydhaltiger Lösung (Neuberg und Reinfurth, Elion [55]), bei der Zuckervergärung durch Hefe, wenn die Flüssigkeit stark durchlüftet wird, ferner im Gärungsessig. Als Nebenerzeugnis bakterieller Gärungen ist ferner Acetoin von Lemoigne, Péré, M. A. Scheffer, Aubel beobachtet worden; neuerdings haben es Lemoigne und Mongouillon (20) auch bei der Keimung von Getreidekörnern gefunden. Seine Entstehung geht auf synthetischem Wege vor

sich, nämlich durch acyloinmäßige Kondensation intermediär gebildeten Acetaldehyds (55), wie aus den diese Frage aufklärenden Arbeiten von NEUBERG und Mitarbeitern folgt. Bringt man fertigen Acetaldehyd zu gärenden Zucker- oder Brenztraubensäurelösungen, so wird durch die Tätigkeit der Hefe (carboligatische Wirkung nach NEUBERG) der nascierende Aldehyd vom zugesetzten abgefangen, und Acetoin wird in einer Ausbeute bis zu 100% gebildet. In äquivalenter Menge tritt dabei Glycerin als Reduktionserzeugnis auf (ELION). Zu dieser Aufbaureaktion sind auch Essigbakterien befähigt (KITASATO).

Über die *Isolierung* des Acetoins s. das Kapitel „Biochemische Untersuchung von Gärflüssigkeiten".

Literatur.

(*1*) ACKLIN, O.: Zur Biochemie des Penicillium glaucum. II. Biochem. Ztschr. **204**, 253 (1929). — (*2*) ACKLIN, O., u. W. SCHNEIDER: Zur Biochemie des Penicillium glaucum. Biochem. Ztschr. **202**, 246 (1928).

(*3*) BAKONYI, ST.: Versuche zur Theorie d. aceton-äthylalkohol. Gärung. Biochem. Ztschr. **169**, 125 (1925). — (*3a*) BARRENSCHEEN, H. K., u. M. DREGUSS: Eine colorimetr. Mikromethode zur Bestimmg. d. Methylglyoxals. Biochem. Ztschr. **233**, 305 (1931). — (*3b*) BARTON-WRIGHT, E. C., u. M. C. PRATT: Studies in photosynthesis. I. The Formaldehyde Hypothesis. Biochem. Journ. **24**, 1210 (1930). — (*4*) BERNHAUER, K., u. K. SCHÖN: Oxydationen mittels B. xylinum. I. Bildung von Dioxyaceton aus Glycerin. Ztschr. f. physiol. Chem. **177**, 107 (1928). — (*5*) BODNÁR, J.: Die enzymat. Kondensation d. Formaldehyds zu Zucker. II. Biochem. Ztschr. **201**, 281 (1928). — (*6*) BUSTON, H. W., u. S. B. SCHRYVER: Isolierung eines bisher unbeschriebenen Kohlenhydrats aus Kohlblättern. Biochem. Journ. **17**, 470 (1923).

(*7*) FISCHLER, F., u. R. BOETTNER: Die quantit. Bestimmung von Methylglyoxal durch alkal. Jodlösg. u. ihr chem. Mechanismus. Ztschr. f. anal. Ch. **74**, 28 (1928). — (*8*) FROMAGEOT, CL.: Über d. Kohlenhydratabbau durch B. coli. Die Isolierung von Methylglyoxal. Bioch. Ztschr. **216**, 467 (1929).

(*9*) GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organ. Chemikers, 21. Aufl., S. 192. Berlin-Leipzig: W. de Gruyter & Co. 1928.

(*10*) HIRSCH, J.: Über eine biosynthet. Kohlenstoffkettenverknüpfung in d. aliphat. Reihe. Carboligase. V. Biochem. Ztschr. **131**, 178 (1922). — (*11*) HOOFT, F. VISSER'T: Biochemische Untersuchungen über den Acetobakter. Diss. Delft 1925.

(*12*) IWASAKI, K.: Vergärung des Dioxyacetons. Ann. de la Brasserie et Dest. **27**, 81 (1928); Bioch. Ztschr. **203**, 237 (1928). — (*13*) JACOBY, M.: Über d. Formaldehyd als Übergangsstufe zwischen d. eigentl. Assimilation u. d. Kohlehydratbildg. in d. Pflanze. Ebenda **128**, 119 (1921).

(*14*) KLEIN, G.: Zwischenprodukte im Stoffwechsel der höheren Pflanze. Naturwissenschaften **13**, 21 (1925). — (*15*) KLEIN, G., u. K. PIRSCHLE: Acetaldehyd als Zwischenprodukt d. Pflanzenatmung. Biochem. Ztschr. **168**, 340 (1926). — (*16*) KLEIN, G., u. F. SVOLBA: Zwischenprodukte bei d. Assimilation u. Atmung autotropher Bakterien. Ztschr. f. Botanik **19**, 65 (1926). — (*17*) KLEIN, G., u. O. WERNER: Formaldehyd als Zwischenprodukt bei d. Kohlensäureassimilation. Biochem. Ztschr. **168**, 361 (1926). — (*17a*) Zum „angeblichen" Nachweis von Formaldehyd bei der Assimilation von Kohlensäure. Planta **7**, 422 (1929). — (*18*) KOBEL, M., u. W. A. ROTH: Über die Verbrennungs- u. Lösungswärme des Dioxyacetons. Biochem. Ztschr. **203**, 158 (1928). — (*19*) KOBEL, M., u. M. SCHEUER: Über d. Kohlenhydratumsatz im Tabakblatt. Nachweis von Methylglyoxal als Zwischenprodukt im Stoffwechsel grüner Blätter. Ebenda **216**, 187 (1929).

(*20*) LEMOIGNE, M., u. P. MONGOUILLON: Vorkommen von Acetylmethylcarbinol in den höheren Pflanzen. Chem. Zentralblatt **1930**, II, 1234.

(*21*) NAGELSCHMIDT, G.: Gestufte phytochemische Reduktion. Biochem. Ztschr. **186**, 317 (1927). — (*22*) NEUBERG, C.: Versuche zur biochem. Darstellung von opt.-aktivem Glycerinaldehyd. Ebenda **228**, 259 (1930). — (*23*) NEUBERG, C., u. B. ARINSTEIN: Vom Wesen d. Buttersäure- u. Butylalkoholgärung. Ebenda **117**, 269 (1921). — (*23a*) NEUBERG, C. u. H. COLLATZ: Über die individuelle Existenz und Beständigkeit von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd in wässeriger Lösung. Ebenda **223**, 494 (1930). — (*24*) NEUBERG, C, u. A. GOTTSCHALK: Quantit. Untersuchungen über d. Bildg. u. Herkunft d. Acetaldehyds im intermed. Zellstoffwechsel d. Warmblüter. Ebenda **146**, 164 (1924). — (*25*) Beobachtungen über d. Verlauf d. anaeroben Pflanzenatmung. Ebenda **151**, 167 (1924). — (*26*) Über d. Nachweis von Acetaldehyd als Zwischenstufe bei d. anaerob. Atmung höherer

Pflanzen. Ebenda **160**, 256 (1925). — (*27*) Über Apozymase u. Cozymase. Zur Lehre von d. Phosphorylierung. Ebenda **161**, 244 (1925). — (*28*) NEUBERG, C., u. J. HIRSCH: Über d. Verlauf d. alkohol. Gärung bei alkal. Reaktion. II. Ebenda **96**, 175 (1919). — (*29*) NEUBERG, C., E. HOFMANN, u. M. KOBEL: Über die Verbrennungswärme des d, l-Glycerinaldehyds. Ebenda **234**, 341 (1931). — (*30*) NEUBERG, C., u. M. KOBEL: Biochemische Umwandlung von Dioxyaceton in Hexosen auf dem Gärungswege usw. Ann. de la Brasserie et Dest. **27**, 65 (1928); Biochem. Ztschr. **203**, 452 (1928). — (*31*) Die desmolyt. Bildg. von Methylglyoxal durch Hefenenzym. Ebenda **203**, 463 (1928). — (*32*) Die Isolierung von Methylglyoxal bei d. Milchsäuregärung. Ebenda **207**, 232 (1929). — (*33*) Weiteres über die Vorgänge bei der desmolyt. Bildung von Methylglyoxal durch Hefe. Ebenda **210**, 466 (1929). — (*34*) Die Bildg. von Brenztraubensäure als Durchgangsglied bei d. alkohol. Zuckerspaltung. Ihre Isolierung als Hauptprodukt d. Gärung. Ebenda **216**, 493 (1929). — (*35*) Unveröffentlichte Versuche. — (*36*) NEUBERG, C., M. KOBEL, u. H. LASER: Über d. Mechanismus d. Zuckerspaltung im Tumor u. embryonalem Gewebe. Ztschr. f. Krebsforschung **32**, 92 (1930). — (*37*) NEUBERG, C., u. F. F. NORD: Phytochemische Reduktion von Diketonen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 2248 (1919). — (*38*) Anwendungen d. Abfangmethode auf d. Bakteriengärungen. II. Festlegung der Aldehydstufe bei der Essiggärung. Biochem. Ztschr. **96**, 158 (1919). — (*39*) NEUBERG, C., u. E. REINFURTH: Die Festlegung d. Aldehydstufe bei der alkohol. Gärung. Ebenda **89**, 365 (1918). — (*40*) NEUBERG, C., u. M. SCHEUER: Nachweis u. Isolierung des biochem. gebildeten Methylglyoxals als Dioxim. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. (Wegscheider-Festschrift) **138**, Suppl. 1031 (1929). — (*41*) NEUBERG, I. ST.: Über eine neue Darstellung von Glycerinaldehyd u. Glycerin. Biochem. Ztschr. **221**, 492 (1930). — (*42*) NIEL, C. B. VAN: Notiz über die quantitative Bestimmung von Diacetyl u. Acetylmethylcarbinol. Biochem. Ztschr. **187**, 472 (1927). — (*43*) NIEL, C. B. VAN, A. J. KLUYVER, u. H. G. DERX: Über das Butteraroma. Ebenda **210**, 234 (1929).

(*43a*) POLLACCI, G., u. M. BERGAMASCHI: Bildung von Formaldehyd in lebenden Pflanzen während d. Chlorophyll-Photosynthese. Akten d. botan. Inst. d. Univ. Pavia, Ser. IV **1** (1929); **2** (1930).

(*44*) SABALITSCHKA, TH., u. R. WEIDLING: Über d. Ernährung von Pflanzen mit Aldehyden. VI. Biochem. Ztschr. **172**, 45 (1926). — (*45*) SCHMALFUSS, H., u. H. BARTHMEYER: Über die sog. Dioxymaleinsäure. Ztschr. f. physiol. Ch. **160**, 196 (1926). — (*46*) Diacetyl, ein Stoffwechselprodukt? Ebenda **176**, 282 (1928). — (*47*) Diacetyl als Aromabestandteil von Lebens- u. Genußmitteln. Biochem. Ztschr. **216**, 330 (1929). — (*48*) SCHMALFUSS, H., u. K. KEITEL: Über Pflanzensäuren aus Glaucium. II. Mitt. Ztschr. physiol. Ch. **138**, 156 (1924). — (*49*) SCHMALFUSS, H. (mit RUNDSHAGEN, H.): Über Pflanzensäuren aus Glaucium. Ebenda **131**, 166 (1923). — (*50*) SIMON, E.: Über das zymatische System u. die Wirkungen d. Essigbakterien. Biochem. Ztschr. **224**, 253 (1930). — (*50a*) SIMON, E., u. C. NEUBERG: Quantit. Bestimmung von Methylglyoxal, Brenztraubensäure nebst Acetaldehyd für sich u. im Gemisch usw. Biochem. Ztschr. **232**, 479 (1931). — (*51*) SPEAKMAN, H. B.: The biochemistry of acetone formation from sugars by B. acetoaethylicus. Journ. Biol. Chem. **64**, 41 (1925). — (*52*) STÄRKLE, M.: Die Methylketone im oxydativ. Abbau einiger Triglyceride durch Schimmelpilze usw. Biochem. Ztschr. **151**, 370 (1924). — (*52a*) STEPANOW, A., u. A. KUSIN: Wirkung des Hefenenzyms auf Glyoxylsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1147 (1930).

(*53*) VIRTANEN, A. J., u. B. BÄRLUND: Oxydation des Glycerins zu Dioxyaceton durch Bakterien. Biochem. Ztschr. **169**, 169 (1925). — (*53a*) VORLÄNDER, D., Dimethylhydroresorcin als Aldehydreagenz u. d. Assimilation des Kohlenstoffs. Ztschr. f. angew. Ch. **42**, 46, 704 (1929).

(*54*) YAMASAKI, I.: Über d. desmolyt. System von Torula colliculosa. I. Glykolase u. Bildung von Methylglyoxal. Biochem. Ztschr. **218**, 468 (1930).

(*55*) Zusammenfassung siehe bei C. NEUBERG u. M. KOBEL, Carboligase in: OPPENHEIMER-PINCUSSEN, Methodik der Fermente **3**, 1185 (1928).

Vorkommen und systematische Verbreitung der Aldehyde und Ketone[1].

Von **C. WEHMER, W. THIES** und **M. HADDERS**, Hannover.

A. Aliphatische gesättigte Aldehyde.

1. Formaldehyd.

Vorkommen[2]: Nachgewiesen mehrfach in äther. Ölen (Vorlauf) bzw. Destillat von Pflanzenteilen (nicht immer einwandfrei!), auch in grünen Blättern, stets nur in Spuren.

[1] Die *Literaturnachweise* für alle Angaben s. Kap. „*Alkohole*", S. 245, Note 1.

[2] Soweit nur durch Farbenreaktionen nachgewiesen *zweifelhaft!*

Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Agathis Dammara* RICH. (*Dammara orientalis* LAM.), Dammarfichte (im Destillationswasser des *Manilacopalöls*).
Fam. **Potamogetaceae:** *Potamogeton natans* L., Laichkraut (Spur in Blättern, wahrscheinlich bei Assimilation entstehend).
Fam. **Hydrocharitaceae:** *Helodea canadensis* RICH., Kanadische Wasserpest (wie vorige!).
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (wie vorher).
Fam. **Betulaceae:** *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (Blätter); bestritten und zweifelhaft!
Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (in verseiftem *Hopfenöl* gefunden).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Spur in Blättern und Wurzel).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Kanahirai* HAY., „Shô-Gyu" (Holz); in äther. Öl = *Shô-Gyu-Öl.* — *C.-Species* unbekannt, Schiu-Campherbaum (im *Schiu-Öl*). — *Persea pubescens* SARG., „Swamp bay" (im äther. Öl der Blätter).
Fam. **Crassulaceae:** *Sempervivum tectorum* L., Dachlauch (in Blättern).
Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse (in Blättern angegeben).
Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* CHAIX, Lavendel, (*Französisches Lavendelöl*); Formaldehydgeruch bei Destillation! — *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot" (im Destillationswasser des äther. Öls).
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillat von Stengel, Blättern und Blüten); unsicher!
Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (*Schafgarbenöl* im Vorlauf).
Fam. **Bacteriaceae:** In Kulturen von *Nitrit-* und *Thiosulfatbakterien* (als Produkt der CO_2-Reduktion).

2. *Acetaldehyd.*

Vorkommen: Mehrfach spurenweis in äther. Ölen, Destillaten von Pflanzenteilen, Früchten, gegorenen Flüssigkeiten; wohl sekundär.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Harz); im Vorlauf eines finnländischen Kienöls.
Fam. **Juncaginaceae:** *Triglochin maritima* L. u. *T. palustris* L. (Kraut); Acetaldehyd als glykosidisches Spaltprodukt (neben Blausäure, Aceton oder Alkohol).
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Samen). ?
Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (in Cohobat.-Wässern des *Irisöls*).
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Spur im Blätterdestillat).
Fam. **Betulaceae:** *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (wie vorige).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Camphora* NEES (*Laurus* C. L.), Campherbaum (*Campherrohöl* des Baumes).
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum, Frucht (im äther. *Apfelöl*). — *P. Sorbus* GAERTN., Speierling (Spur in überreifen Früchten). — *P. torminalis* EHRH., Elsbeere (wie vorige). — *Mespilus germanica*, Mispel (wie vorige). — (*Rosoideae*): *Rosa*-Arten (Hagebutten, Spur). — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsichbaum (äther. *Pfirsichöl* der Frucht, Spur).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Pisum sativum* L., Gartenerbse (Samen und junge Keimpflanzen?).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (äther. Öl aus Apfelsinensaft).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* MÜLL. (Destillat von Milchsaft).
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (äther. Öl aus frischem, blühendem Kraut).
Fam. **Umbelliferae:** *Carum Carvi* L., Kümmel (Frucht, Destillationswasser des äther. *Kümmelöls*). — *Pimpinella Anisum* L., Anis (Frucht, Vorlauf des äther. *Anisöls*).
Fam. **Labiatae:** *Mentha piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze (Destillationswasser des *Amerikanischen* und *Westaustralischen Pfefferminzöls*). — *Rosmarinus officinalis* L., Rosmarin, (Blätter, *Rosmarinöl*; Vorlauf mit Acetaldehydgeruch!).
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillat der Stengel, Blätter und Blüten).
Fam. **Saccharomycetes** (Pilze): *Saccharomyces-Arten* (in Gärflüssigkeiten).

3. *Propionaldehyd.*

Vorkommen: Nur für zwei Fälle aufgeführt.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (im Vorlauf von *Finnländischem Kienöl*).
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillat von Stengel, Blätter und Blüten).

4. *n-Butyraldehyd (Butylaldehyd).*

Vorkommen: Vereinzelt im Destillat von Blättern und äther. Ölen angegeben.
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Blätter, im Destillat).
Fam. **Betulaceae:** *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (Blätter, wie vorige).
Fam. **Myrtaceae:** *Melaleuca nodosa* Sm. (Öl der Blätter und Zweigspitzen); unsicher! — *M. Leucadendron* L. (*Cajeputöl* der Blätter). — *Eucalyptus Globulus* Lab., Fieberbaum (im *Globulusöl*).
Fam. **Labiatae:** *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot" (äther. Öl des Krautes = *Wild-Bergamotoil*).

5. *Isobutyraldehyd.*

Vorkommen: Nur in einem Fall beobachtet.
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillat von Stengel, Blättern und Blüten).

6. *n-Valeralaldehyd.*

Vorkommen: Besonders im *äther. Öl* von Blättern bei *Myrtaceen.*
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Blätter, Spur im Destillat).
Fam. **Betulaceae:** *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (wie vorige).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* Thunbg. (*Caryophyllus aromaticus* L.), Gewürznelkenbaum (Blütenknospen); äther. Öl (*Nelkenöl*); Valeraldehyd ist wahrscheinlich! — *Melaleuca Leucadendron* L. (Blätter, *Cajeputöl*). — *M. viridiflora* Brogn. et Gris., „Niaouli" (Blätter, *Niaouliöl*); unsicher! — *M. nodosa* Sm. (Blätter und Zweigspitzen, äther. Öl). — *Eucalyptus Globulus* Lab., Fieberbaum (Blätter, äther. Öl=*Globulusöl*). — *E. rostrata* Schlecht., „Red-Gum-tree" (Blätter, äther. Öl); zweifelhaft[1]!
Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (Vorlauf von *Französischem Lavendelöl*[1]).
Fam. **Compositae:** *Achillea moschata* Jacq., Ivakraut (äther. *Ivaöl*); wahrscheinlich!

7. *Isovaleraldehyd*[1].

Vorkommen: Mehrfach im *äther. Öl*, besonders von Blättern der *Myrtaceen* angegeben.
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon Nardus* Rendl., Citronellgras (Blätter, *Java-Citronellöl*).
Fam. **Santalaceae:** *Santalum album* L., Sandelholzbaum (*Ostindisches Sandelholzöl*).
Fam. **Lauraceae:** *Ocotea caudata* Mez., „Likari Kanale" (Destillationswasser von *Cayenne-Linaloeöl*); unsicher!
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Limonum* Risso, Citronenbaum (Fruchtschale, *Citronenschalenöl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Homoranthus virgatus* Cunn. (Blätter und Zweigspitzen, äther. Öl). — *Darwinia grandiflora* (*D. taxifolia* var. *grandiflora* Benth.) (Blätter und Zweige, äther. Öl). — *Eucalyptus elaeophora* F. v. M., „Apple Jack" (Blätter, äther. Öl). — *E. Globulus* Lab., Fieberbaum (Blätter, Russisches und Californisches Globulusöl). — *E. Macarthuri* D. et Maid., „Paddys river box" (Blätter, äther. Öl). — *E. Maideni* F. v. M., „Blue gum" (Blätter, äther. Öl). — *E. pulverulenta* Sims (Blätter, äther. Öl). — *E. sideroxylon* Cunn., „Ironbark" (Blätter, äther. Öl). — *E. Smithii* Bak., „White top" (Blätter, äther. Öl). — *E. viminalis* Lab., „Manna gum" (Blätter, äther. Öl).
Fam. **Labiatae:** *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot" (Kraut, äther. Öl). — *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole, Pfefferminze (Blätter, Amerikanisches und Französisches *Pfefferminzöl*).

[1] Im *Cajeputöl*, *Niaouliöl*, *Nelkenöl*, *Lavendelöl* und dem Öl von *Eucalyptus rostrata* dürfte es sich nach Gildemeister (Äther. Öle, 3. Aufl., **1**, 506) um den *Isovaleralaldehyd* handeln, s. folgende!

Fam. **Valerianaceae:** *Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* MIQ., „Kesso" (Wurzel, *Kessoöl*); zweifelhaft!
Fam. **Compositae:** *Artemisia camphorata* VILL. (Kraut, äther. Öl).

8. Capronaldehyd.

Vorkommen: Nur vereinzelt in äther. Ölen.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Pumilio* HNCKE., Krummholzkiefer, Latschenkiefer (im äther. Öl aus Nadeln und jüngeren Zweigen).
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Globulus* LAB., Fieberbaum (Blätter, äther. Öl, *Globulusöl*).

9. Heptylaldehyd (Oenanthol).

Vorkommen: Für wenige Familien angegeben.
Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyazinthe (Blüten); im *Hyazinthenöl*, unsicher!
Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Wurzelstock); sekundär bei Destillation.
Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Same, *Ricinusöl*).
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Frucht, *Japantalg*).
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht, in ranzigem Olivenöl).

10. Caprylaldehyd (Octylaldehyd).

Vorkommen: Mehrfach besonders in einigen äther. Ölen beobachtet.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Jeffreyi* MURR., Jeffrey-Kiefer (äther. Öl aus Harzbalsam ?).
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon flexuosus* STPF., Lemongras (im *Ostindischen Lemongrasöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (*Rautenöl*); alte Angabe! — (*Aurantioideae*): *Citrus Limonum* RISSO, Citronenbaum (Fruchtschale im *Citronenöl*).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinodendron africanum* MÜLL. (Same, fettes *Essangöl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Globulus* LAB., Fieberbaum (Russisches *Globulusöl*).
Fam. **Umbelliferae:** *Levisticum officinale* KOCH., Liebstöckel (*Liebstöckelöl*); länger aufbewahrt.

11. Pelargonaldehyd (Nonylaldehyd).

Vorkommen: Im äther. Öl mehrerer Familien angegeben.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Jeffreyi* MURR., Jeffrey-Kiefer (äther. Öl aus Harzbalsam); unsicher!
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon flexuosus* STPF., Lemongras (*Ostindisches Lemongrasöl*).
Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Rhizom, *Irisöl*).
Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Rhizom, *Ingweröl*).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (Rinde, *Zimtöl*). — *C. ceylanicum* var. *seychelleanum*, Seychellen-Zimtstrauch (Rinde, *Zimtöl*); wahrscheinlich.
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa damascena* MILL., Damascener Rose, *R. centifolia* L., Centifolie, *R. gallica* L., Französische R. u. a. (Blüten, *Rosenöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Limonum* RISSO, Citronenbaum (Fruchtschale, äther. Öl, *Citronenöl*). — *C. madurensis* LOUR., Mandarinenbaum (wie vorher, *Mandarinenöl*).

12. n-Caprinaldehyd (n-Decylaldehyd).

Vorkommen: Besonders im *äther. Öl* von Blättern, Früchten und Rhizomen vieler Familien, doch mehrfach zweifelhaft.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Jeffreyi* MURR., Jeffrey-Kiefer (äther. Öl des Harzbalsams). — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (Nadeln, *Weißtannennadelöl*); unsicher! — (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (Blätter, *Sadebaumöl*).
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon flexuosus* STPF. (*Andropogon Nardus* var. *flexuosus* HACK.), Lemongras (Blätter, *Ostindisches* und *Kaukasisches Lemongrasöl*).
Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Rhizom, Vorlauf des *Irisöls*).
Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Rhizom, *Ingweröl*); unsicher!

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* Willd., Cassiestrauch (Blüten, *Cassieblütenöl*); anscheinend! — *A. Cavenia* Hook. et Arn. (ebenso, *Cassieblütenöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Fagara xanthoxyloides* Lam. (Frucht, äther. Öl); vielleicht! — *Ruta graveolens* L., Raute (*Rautenöl*); alte Angabe! — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (*Apfelsinenschalenöl*). — *C. Bigaradia* Risso, Bitterer Orangenbaum (*Orangenblütenöl* und *Pomeranzenschalenöl*). — *C. madurensis* Lour., Mandarinenbaum (*Mandarinenschalenöl*). — *C. Bergamia* Risso, Bergamotte (*Bergamottblätteröl*).
Fam. **Sterculiaceae:** *Heritiera litoralis* Ait. (ob. äther. *Balanöl* mit Decylaldehyd?).
Fam. **Violaceae:** *Viola odorata* L., Wohlriechendes Veilchen (Blätter, äther. *Veilchenblätterextraktöl*); *Decylaldehyd* nicht sicher!
Fam. **Umbelliferae:** *Coriandrum sativum* L., Coriander (Früchte, *äther. Corianderöl*).

13. Laurinaldehyd.

Vorkommen: Vereinzelt in *äther. Ölen* angegeben.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus heterophylla* Sudw. (*P. cubensis* Griseb.), „Cuban pine" (Nadeln, äther. Öl). — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (*Weißtannennadelöl*). — (*Cupressineae*): *Chamaecyparis Lawsoniana* Parl., Lawsons Lebensbaum (äther. Öl der Triebe); anscheinend Laurinaldehyd!
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter, *Rautenöl*); zweifelhaft!

14. Myristinaldehyd.

Vorkommen nur bei Lauraceen, hier in einem Falle nachgewiesen.

Fam. **Lauraceae:** *Ocotea usambarensis* Engl. (äther. Öl der Rinde).

B. Aliphatische ungesättigte Aldehyde[1].

1. Crotonaldehyd.

Vorkommen: Nur für einen Fall angegeben.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel; angeblich aus dem *Solanin* der Pflanze abgespalten (?)[2].

2. α- β-Hexylenaldehyd (Blätteraldehyd).

Vorkommen: Angegeben im *Destillat der Blätter* folgender Species:

Fam. **Salicaceae:** *Salix*-Species ungenannt. — *Populus*-Species ungenannt.
Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum.
Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche. — *Castanea vesca* Gaertn., Edelkastanie. — *Quercus sessiliflora* Salisb., Traubeneiche.
Fam. **Betulaceae:** *Corylus avellana* L., Haselstrauch. — *Betula alba* L., Weißbirke. — *Alnus incana* W., Weißerle. — *Alnus glutinosa* Gaertn., Schwarzerle. — *Carpinus Betulus* L., Hainbuche.
Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus campestris* L., Feldulme.
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum sachalinense* Schm.
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus polyphyllus* Lindl., Vielblättrige Lupine. — *Trifolium repens* L., Weißer Klee. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie.
Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L., Bergahorn. — *A. platanoides* L., Spitzahorn.
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock.
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Linde.
Fam. **Umbelliferae:** *Aegopodium Podagraria* L., Gemeiner Giersch.
Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche. — *Syringa vulgaris* L., Gemeine Syringe.
Fam. **Apocynaceae:** *Vinca minor* L., Immergrün.
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder. — *S. racemosa* L., Traubenflieder.
Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Pteridium aquilinum* Kuhn., Adlerfarn.

---

[1] *Acrolein*, *Citral* und *Citronellal* s. Kap. *Äther. Öle* in Bd. 3.
[2] Bezüglich der Literatur muß ein für allemal auf die Angaben in den „Pflanzenstoffen" verwiesen werden.

C. Aromatische gesättigte Aldehyde.

1. Benzaldehyd.

Vorkommen: Meist glykosidisches Spaltprodukt, im *äther. Öl* aus Rinde, Rhizom, Blättern, Blüten, Samen, nur bei Angiospermen.

Fam. **Liliaceae:** *Xanthorrhoea reflexa* (?) (im Harz). — *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blüte).

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Rhizom, Vorlauf des *Irisöls*).

Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (im *Champacablütenöl*).

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (*Zimtblätteröl* und *Zimtrindenöl*). — *C. ceylanicum* var. *seychelleanum*, Seychellen-Zimtbaum (*Seychellen-Zimtöl*). — *C. Cassia* Bl., Chinesischer Zimtstrauch (*Cassiablätteröl*); unsicher!

Fam. **Hamamelidaceae:** *Altingia excelsa* Nor., Rasamalabaum (Holz, Harz und äther. *Rasamalaholzöl*); nicht sicher!

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* Stok., Mandelbaum (Samen, *fettes* und *äther. Bittermandelöl*, aus Glykosidspaltung). — *P.-Species*: *Varietäten* verschiedener Pflaumensorten (im fetten Öl der Samen, wie vorher). — *P. sphaerocarpa* Sw. (Blüten); anscheinend! — *P. cerasus* L., Sauerkirsche (Samen, fettes *Kirschkernöl*, wie vorher). — *P. virginiana* Mill. (*P. serotina* Ehrh.), Wild cherry (Rinde, im „*Wildkirschenrindenöl*" lebender Rinde). — *P. Laurocerasus* L., Kirschlorbeer (*Kirschlorbeerblätteröl* und im Samen, aus Glykosidspaltung). — *P. Padus* L., Traubenkirsche (Blätter, ebenso).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* Willd. und *A. Cavenia* Hook. et Arn., Cassiestrauch (Blüten, im *Cassieblütenöl*). — (*Papilionatae*): *Indigofera galegoides* DC. (äther. Öl der Blätter); sekundär. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Blüten). — *Vicia sativa* L., Futterwicke (Samen); nach alter Angabe!

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* Risso, Bitterer Pomeranzenbaum (*Orangenblütenextraktöl*).

Fam. **Sapindaceae:** *Schleichera trijuga* Willd. (*Cussambium spinosum* Buch.) (Samen).

Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus odorata* Ait. (*Gynocardia o.* R. Br.), Gynocardie (Samen).

Fam. **Myrtaceae:** *Melaleuca Leucadendron* L. (Blätter, *Cajeputöl*). — *M. viridiflora* Brogn. et Gris., Niaouli (Blätter, *Niaouliöl*).

Fam. **Melastomataceae:** *Memecylon-Arten* (Kraut).

Fam. **Sapotaceae:** *Payena latifolia* Burck. (Samen, fettes Öl = *Bengkatalg*, hat Geruch nach Benzaldehyd). — *Chrysophyllum-Species* unbestimmt (Samen).

Fam. **Styraceae:** *Styrax Benzoin* Dr. u. andere (im Harz = *Sumatra-Benzoe*). — *St. Pearcei* Perk. var. *bolivianus* Perk. (Harz = „*Estoraque*"-*Harz*, aus Rinde; Spur äther. Öl mit Benzaldehydgeruch).

Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema latifolium* Wall. (Blätter); Spaltprodukt des *Amygdalin*.

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea vitifolia* Sw. (*Convolvulus v.* Burm.) (Blätter); sekundär aus Glykosid.

Fam. **Labiatae:** *Pogostemon Patchouly* Pell. var. *suavis* Hk., Patschulistrauch (Blätter, *Patchouliöl*).

Fam. **Scrophulariaceae:** *Linaria striata* DC., Gestreiftes Leinkraut (Kraut); sekundär aus Glykosid.

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Blätter); sekundär aus Glykosid *Sambunigrin*.

Fam. **Compositae:** *Centaurea Crocodylium* L. (Blätter); sekundär aus Glykosid.

2. Hydrozimtaldehyd (Phenylpropylaldehyd).

Vorkommen: Nachgewiesen nur bei *Lauraceen*.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (Rinde, im *Ceylon-Zimtöl*). — *C. Cassia* Bl., Chinesischer Zimtstrauch (Blätter, *Cassiaöl*).

3. Cuminaldehyd (Cuminal).

Vorkommen: Hauptsächlich im *äther. Öl* der Blätter, zumal bei *Myrtaceen*, doch auch in anderen Familien als Bestandteil von Frucht- und Rindenöl.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Pumilio* Hncke., Krummholzkiefer, Latschenkiefer (Nadeln und Zweige, *Krummholzöl*). — (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (Triebe, äther. *Sadebaumöl*); unsicher!

Fam. **Zingiberaceae:** *Elettaria Cardamomum* var. *major* Smith, Ceylon-Cardamome (Früchte, *Ceylon-Cardamomöl*); unsicher!

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (Rinde, *Ceylon-Zimtöl*).

Fam. **Monimiaceae:** *Peumus Boldus* Baill. (*Boldea fragrans* Juss.) (Blätter, *Boldoblätteröl*).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* Willd., Cassiestrauch (Blüten, *Cassieblütenöl*).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum piperitum* DC., Japanischer Pfeffer (Frucht, *Japanisches Pfefferöl*). — *X. alatum* Roxb., „Chinese Wild Pepper" (Frucht, äther. Öl).

Fam. **Burseraceae:** *Commiphora Myrrha* Holm., *C. abyssinica* Engl. und *C. Schimperi* Engl. (Harz, *Myrrhenöl*).

Fam. **Myrtaceae:** Im *äther. Blätteröl* folgender Arten[1]: *Eucalyptus albens* Miq., „White box" („*Aromadendral*"[2]). — *E. Bakeri* Maid., „Mallee box". — *E. Cambagei* D. et Maid., „Bundy", „Bastard box". — *E. cneorifolia* DC., „Narrow-leaved-Mallee" (*Cuminal*, „*Aromadendral*"). — *E. conica* D. et Maid., „Box". — *E. corymbosa* Sm., „Blood wood". — *E. crebra* F. v. M., „Narrow-leaved ironbark". — *E. dumosa* Cunn., „Blue Mallee" („*Aromadendral*"). — *E. Fletscheri* Bak., „Black box" („*Aromadendral*"). — *E. Globulus* Lab., Fieberbaum (*Russisches Globulusöl*). — *E. haemastoma* Sm., White gum; fraglich. — *E. hemiphloia* F. v. M., „Box" („*Aromadendral*", *Cuminaldehyd*). — *E. intermedia* Bak., „Bastard Bloodwood"; fraglich! — *E. marginata* Sm., „Jarrah" („*Aromadendral*"). — *E. obliqua* l'Herit. (Australisches Öl; „*Aromadendral*"). — *E. occidentalis* Endl., „Mallee gum" („*l-Aromadendral*"). — *E. odorata* Behr., „Box tree"; („*Aromadendral*", *Cuminaldehyd*). — *E. oleosa* F. v. M., „Red mallee" (*Cuminaldehyd*, „*Aromadendral*"). — *E. paniculata* Sm., „White ironbark" („*Aromadendral*"). — *E. piperita* Sm., „Peppermint tree". — *E. polybractea* Bak., „Blue Mallee" (*Cuminaldehyd*, „*Aromadendral*"). — *E. populifolia* Hook., „Bembie box". — *E. propinqua* Dean. et Maid., „Grey gum" („*Aromadendral*"). — *E. punctata* DC. var. *didyma* B. et Sm. („*Aromadendral*"). — *E. punctata* DC. (*E. tereticornis* Sm. var. *brachycoris* Benth.), „Grey gum" (*Cuminaldehyd*). — *E. squamosa* D. et Maid., „Iron wood" („*Aromadendral*"). — *E. rostrata* Schlecht., „Red gum-tree" („*Aromadendral*"). — *E. Rudderi* Maid., Red gum („*Aromadendral*"?). — *E. salmonophloia* F. v. M., „Salmon Bark gum" („*Aromadendral*"). — *E. salubris* F. v. M., „Gimlet gum" (*Cuminaldehyd*, „*Aromadendral*"). — *E. tereticornis* Sm., „Red gum" („*Aromadendral*"). — *E. trachyphloia* F. v. M., „Blood wood" („*Aromadendral*"). — *E. viridis* Bak., „Green Mallee" („*Aromadendral*"). — *E. Woollsiana* Bak., „Mallee box" („*Aromadendral*"). — *E. rariflora* Bailey (neben *Phellandral* und *Cryptal*).

Fam. **Umbelliferae:** *Cicuta virosa* L., Wasserschierling (Blätter, *Wasserschierlingöl*). — *Cuminum Cyminum* L., Kreuzkümmel (Früchte, im Kreuzkümmelöl, *Cuminöl*). — *Carum Carvi* L., Gemeiner Kümmel (Früchte, im *Kümmelöl*). — *Siler trilobum* Scop., Roßkümmel (Früchte, im äther. Öl); *Dihydrocuminaldehyd* angegeben.

Fam. **Labiatae:** *Prostanthera cineolifera* B. et Sm. (äther. Öl des Krautes).

Fam. **Compositae:** *Artemisia annua* L. (äther. Öl, nach Blütezeit); fraglich!

Species unbekannt, Pagodenkornöl (*Essence de Blé des Pagodes*); nicht sicher!

D. Aromatische ungesättigte Aldehyde[3].

Zimtaldehyd.

Vorkommen: Hauptsächlich im *äther. Öl* von Rinde und Blättern bei *Lauraceen.*

Fam. **Zingiberaceae:** *Hedychium spicatum* Sm. (äther. Sannaöl).

Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blüte, äther. Öl).

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (*Zimtblätteröl, Ceylon-Zimtrindenöl* und *Zimtwurzelöl*). — *C. ceylanicum* var. *seychelleanum*, Seychellen-Zimtbaum (*Seychellen-Zimtöl*). — *C. Cassia* Bl., Chinesischer

---

[1] Die *Eucalyptusöle* sind sämtlich *Blätteröle*!

[2] Das „*Aromadendral*" der früheren Angaben (vor 1922) war *Gemenge von Cuminaldehyd, Aromadendral* u. a., *enthielt also auch i-Cuminaldehyd*; es muß hier auf Bd. 2, S. 852 der „Pflanzenstoffe" (bei *E. hemiphloia*) verwiesen werden.

[3] *Methylglyoxal* (s. Alkoholgärung!) aus grünen Pflanzen bislang nicht bekannt!

Zimtstrauch (*Chinesisches Cassiablätter-* und *-rindenöl*). — *C. mindanaense* ELM. (äther. Öl der Rinde). — *C. Oliveri* BAIL., „Brisbane Sassafras" (äther. Öl der Rinde). — *C. Kiamis* NEES (*C. Burmanni* BL.) (äther. *Massoiöl*). — *C. Loureirii* NEES, „Japanischer Zimtbaum" (äther. Öl aus Stamm- und Wurzelrinde). — *C. Species* ungenannt (*Zimtblätteröl*).

Fam. **Hamamelidaceae:** *Altingia excelsa* NOR., Rasamalabaum (Holz, *Rasamalaholzöl* und *-harz*).

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Dalbergia hypoleuca* PITT. (*Cocoboloholz*).

Fam. **Burseraceae:** *Commiphora Myrrha* HOLM., *C. abyssinica* ENGL. und *C. Schimperi* ENGL. (*Myrrhenharz, Myrrhenöl*).

Fam. **Rhamnaceae:** *Ceanothus velutinus* DOUGL., „Mountain Balm" (Blätteröl).

Fam. **Myrtaceae:** *Melaleuca bracteata* F. v. M. (Blätteröl).

Fam. **Labiatae:** *Pogostemon Patchouly* PELL. var. *suavis* HK., Patschulistrauch (Blätter, *Patschuliöl*).

E. Aromatische Oxyaldehyde[1].

1. o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd).

Vorkommen: Mehrfach in Destillaten von Pflanzenteilen bei Dicotylen, wohl glykosidisches Spaltprodukt.

Fam. **Salicaceae:** *Populus alba* L., Silberpappel (Knospen); als Glykosid.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Cassia* Bl., Chinesischer Zimtstrauch (*Cassiablätteröl*).

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Spiraea Aruncus* L. (Blüten); nach alter Angabe bei Destillation entstehend. — *S. kamtschatica* PALL. (Wurzelstock); als Glykosid *Spiraein*. — *S. Filipendula* L., Erdeichel (Kraut); bei Destillation. — *S. digitata* WILLD. (*S. palmata* POLE) (Kraut); ebenso. — *S. lobata* JACQ. — *S. Ulmaria* L., Wiesenspiraee (Kraut; bei Destillation; im ätherischen Öl der Blüten aus *Spiraein*). — (*Prunoideae*): *Prunus avium* L. (*Cerasus a.* BRCK.), Süßkirsche (Saft der Früchte); wohl sekund!

Fam. **Borraginaceae:** *Cordia asperrima* DC. (äther. Öl der Blätter).

Fam. **Compositae:** *Crepis foetida* L. (*Backhousia f.* DC.), Stinkender Pippau (Kraut und Wurzeln); bei Destillation (alte Angabe!).

Fam. **Samydaceae:** *Homalium tomentosum* BENTH. (äther. Öl der Blätter).

2. p-Oxybenzaldehyd.

Vorkommen: Nur in wenigen Pflanzen angegeben.

Fam. **Gramineae:** *Sorghum vulgare* PERS. (*Andropogon Sorghum* ROTH.), Mohrenhirse (Blätter); aus Glykosid *Durrhin*.

Fam. **Liliaceae:** *Xanthorrhoea quadrangulata* F. v. M. (oder *X. australis* R. BR. ?) (*Rotes Acaroid-* oder *Xanthorrhoeaharz*). — *X. Tateana* F. v. M. (*Gelbes Acaroidharz*). — *X. hastilis* R. BR. (*Gelbes Acaroidharz*).

3. m-Oxybenzaldehyd.

Fam. **Salicaceae:** *Salix discolor* MHLB. (Rinde); aus Glykosid *Salinigrin*. — *S. nigra* MARSH, Schwarze Weide (Rinde und Blätter); aus Glykosid *Salinigrin*[2].

4. Protocatechualdehyd (Dioxybenzaldehyd).

Vorkommen: Nur in drei Fällen angegeben, Spaltprodukt.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Decalepis Hamiltonii* WIGHT. et ARNH. (Wurzel, äther. Öl); als *Methoxyresorcylaldehyd*, wohl richtiger *p-Methoxysalicylaldehyd*. — *Chlorocodon Whiteii* HOOK. f. (Wurzel, *Chlorocodonwurzel*); als Methyläther des *Dioxybenzaldehyds* (*p-Methoxysalicylaldehyd*).

Fam. **Compositae:** *Cichorium Intybus* L., Cichorie (Wurzel); als Protocatechualdehyd aus glykosidischem Bitterstoff.

---

[1] Aliphatische Oxyaldehyde (*Glykolaldehyd, Glycerinaldehyd*) fehlen in Pflanzen.

[2] Vermutlich handelt es sich auch hier um *S. discolor*! Siehe „Pflanzenstoffe", 2. Aufl., **1**, 200, Nr. 730.

F. Äther von Oxyaldehyden.

1. *Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd).*

Vorkommen: Im *äther. Öl* von Blättern, Blüten und Früchten verbreitet.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Pumilio* Hnck., Krummholzkiefer, Latschenkiefer (äther. Öl aus Nadeln und jungen Zweigen).

Fam. **Orchidaceae:** *Vanilla planifolia* Andr., Echte Vanille (äther. Öl der *Tahiti Vanille*).

Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* Hook., Echter Sternanis (*Chinesisches Sternanisöl* der Früchte sowie Öl der Blätter und Zweigenden).

Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (*Goldlackblütenöl*); nicht sicher!

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (Früchte, *Himbeeren*, äther. Öl). — (*Pomoideae*): *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (Blüten); zweifelhaft! — *Pirus communis* L., Birnbaum (Blüten)? — *P. Aucuparia* Gaertn. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Blüten)?

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* Willd., Cassiestrauch (im *Cassieblütenöl*). — *A. Cavenia* Hook. et Arn. (wie vorige).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma venustum* Eckl. et Z. (Öl der Blätter). — *Pelea madagascarica* Baill. (Öl, besonders der Früchte).

Fam. **Burseraceae:** *Boswellia serrata* Roxb. (*Canarium balsamiferum* Willd.), Salaibaum (Öl aus Gummiharz).

Fam. **Umbelliferae:** *Pimpinella Anisum* L., Anis (*Anisöl*); sekundär. — *Foeniculum vulgare* Mill., Fenchel (Früchte, *Fenchelöl*).

Fam. **Ericaceae:** *Erica arborea* L., Baumartige Heide (Blüten); zweifelhaft.

Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum Tinus* L., Steinlorbeer (Blüten). ?

2. *Vanillin (m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd).*

Vorkommen: Oft nachweislich als Spaltprodukt (ob immer?) in Früchten, Samen, Blüten, Rinde, Holz, äther. Öl, Harzen.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Laricio* Poir. (*P. L.* var. *austriaca* Endl.), Österreichische Kiefer (Überwallungsharz). — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer (Überwallungsharz). — *Picea excelsa* Lk., Fichte (Überwallungsharz). — *P. vulgaris* L. var. *montana* Schur. (Rohharz). — *Larix europaea* DC., Lärche (Überwallungsharz).

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Weizenkleie und etiolierte Keimlinge); fraglich!

Fam. **Bromeliaceae:** *Ananas sativus* Schult., Ananas (Fleisch der Frucht).

Fam. **Liliaceae:** *Xanthorrhoea hastilis* R. Br. (*Gelbes Acaroid-* oder *Xanthorrhoeaharz*); fraglich! — *X. Species* unbekannt (*Rotes Acaroidharz*); fraglich! — *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (äther. *Hyacinthenöl* der Blüten); unsicher! — *Asparagus officinalis* L., Spargel (in jungen Sprossen = „Spargel").

Fam. **Orchidaceae:** *Gymnadenia albida* Rich. (Blüten). — *Nigritella suaveolens* Kch. (Blüten). — *Vanilla pompona* Schiede (*V. grandiflora* Lindl.) („*Vanillons*"); als Glykosid. — *V. palmarum* Lindl. („*Vanillons*"); ebenso. — *V. ensifolia* Rolf., Patiavanille („*Vanillons*"); ebenso. — *V. planifolia* Andr., Echte Vanille (Saft der Blätter und Frucht); ebenso.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Buche (Holz). — *Quercus Robur* L., Eiche (vermodertes Eichenholz). — *Q. Suber* L., Korkeiche (Kork).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (in Wurzel = „*Rübe*").

Fam. **Hamamelidaceae:** *Liquidambar orientale* Mill., Orientalischer Amberbaum (*Orientalischer Storax* und *Storaxöl*). — *L. styracifluum* L., Ahornblättriger Amberbaum (*Amerikanischer Storax* und *Storaxöl*). — *L. Species* unsicher (*L. styracifluum* L. ?), (*Weißer Perubalsam*).

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Spiraea Ulmaria* L., Wiesenspiraee (äther. Öl der Blüten). — (*Rosoideae*): *Rosa canina* L., Heckenrose (Hagebuttenkerne).

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Myrocarpus fastigiatus* All. (*Cabureibabalsam*). — *Myroxylon Balsamum* Hrms. var. *Pereirae* Baill., Perubalsambaum (Rinde, äther. Öl des *Perubalsams*). — *M. Balsamum* Hrms. var. *genuinum* Baill., Tolubalsambaum (Rinde, *Tolubalsam*). — *M. Balsamum* Hrms. var. *γ-punctatum* Baill. („*Quino-Quino*"-*Balsam* aus Rinde, Balsam aus Früchten); letzterer unsicher. — *Lupinus albus* L., Weiße Lupine (Samen, *Vanillin* bei Destillation).

Fam. **Zygophyllaceae:** *Guajacum officinale* L., Guajakbaum (Holz und *Guajakharz*).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Eluteria* Benn. (*Cascarilla Clutia* Woodw.), (*Cascarillrinde*); unsicher. — *Manihot palmata* Müll., Süßer Maniok (Blätter); aus unbekanntem Glykosid.

Fam. **Aquifoliaceae:** *Ilex paraguariensis* St. Hil., Matepflanze (Blätter).
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Traubenkerne); unsicher.
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Lindenbaum (Blätter und Rinde).
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (blühendes Kraut).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* Thunbg. (*Jambosa Caryophyllus* Spr.), Gewürznelkenbaum (Blütenknospen = *Gewürznelken*; *Gewürznelkenöl*); aus *Eugenol* durch Luftoxydation sekundär.
Fam. **Umbelliferae:** *Opopanax Chironium* Koch. (*Laserpitium Ch.* L.) (im *Umbelliferen-Opopanax*). — *Ferula foetida* Reg. (*F. Assa-foetida* L. [?], *Scorodosma foetidum* Bunge), Stinkasant (Wurzel; *Asa foetida* = Milchsaft). — *Pastinaca sativa* L. (*Peucedanum s.* B. et H.), Pastinak (Wurzel, äther. Öl); zweifelhaft!
Fam. **Styraceae:** *Styrax-Arten* (Stamm, Wundausfluß = *Siambenzoe* und *Sumatrabenzoe*). — *St. Pearcei* Perk. var. *bolivianus* Perk. (Stamm) (*Estoraqueharz*). — *St.-Species* unbestimmt (*St. ovatus* DC. ?), (Stamm); „*Incienso macho*"-*Harz*.
Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Spur in bläulichen Blüten und Schale).
Fam. **Compositae:** *Dahlia variabilis* Desf., Georgine (Knollen). — *Lactuca sativa* L., Salat (Milchsaft); unsicher! — *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Blüten); unsicher, Geruch!

3. *Asarylaldehyd ((Trimethoxybenzaldehyd).*

Vorkommen: Nur bei zwei Familien.

Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus (Rhizom, im *Kalmusöl*); sekundär.
Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum europaeum* L., Haselwurz (Rhizom, *Haselwurzöl*).

4. *Piperonal (Heliotropin, Protocatechualdehydmethylenäther).*

Vorkommen: Spurenweis besonders für einige äther. Öle angegeben, nicht immer sicher!

Fam. **Orchidaceae:** *Nigritella suaveolens* Kch. (Blüten); unsicher! — *Vanilla palmarum* Lindl. (Frucht = „Vanillons"; mehrfach Piperonal!). — *V. planifolia* Andr., Echte Vanille (*Tahiti Vanille*); P. unsicher! angegeben, doch bestritten! (nicht vorhanden in Bourbon-, Mexiko-, Java- und Südamerikanischer Vanille; von dieser selben Species).
Fam. **Monimiaceae:** *Doryphora Sassafras* Endl. (Blätter, äther. Öl).
Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Spiraea Ulmaria* L., Wiesenspiraee (Öl der Blüten).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Myroxylon Balsamum* Hms. var. *γ-punctatum* Baill. (Früchte, vielleicht Piperonal [oder Vanillin?]). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (*Robinienblütenöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Clausena anisata* Hook. f. (Blätter); unsicher!
Fam. **Borraginaceae:** *Heliotropium peruvianum* L., Heliotrop (Blüten); sehr unsicher!
Fam. **Labiatae:** *Monarda fistulosa* L., Wild Bergamot (Kraut, *Wild-Bergamot-Oil*); fraglich!

5. *o-Methoxyzimtaldehyd (o-Cumaraldehydmethyläther).*

Vorkommen: Nur bei einer Familie.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Cassia* Bl., Chinesische Zimtcassie (Blätter, *Zimtcassienöl*); als *Cassiastearopten* (nach alter Angabe) in fester Form ausgeschieden.

6. *p-Methoxyzimtaldehyd (p-Cumaraldehydmethyläther).*

Vorkommen: Nur bei einer Pflanze angegeben.

Fam. **Compositae:** *Artemisia Dracunculus* L., Estragon (im äther. Öl = *Estragonöl* des Krautes).

G. Heterozyklische Aldehyde.

1. *Furfurol.*

Vorkommen: Ob als solches vorkommend, scheint zweifelhaft, wohl meist *sekundär*; bei der Destillation aus Pentosanen usw. entstehend, vielfach nachgewiesen.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (*Finnländisches Kienöl*). — *P. palustris* Mill. (*P. australis* Mich.), Sumpfkiefer (äther. Öl der Nadeln mit Zweigen, junge Triebe). — *P. ponderosa* Laws. (*P. resinosa* Torr.), Gelbkiefer (äther. Öl der Zapfen). — *P. heterophylla* Südw. (*P. cubensis* Griseb.),

Cuban pine (äther. Öl der Nadeln). — *P. contorta* DOUGL. (*P. Murrayana* BALF.), Lodge pole pine (äther. Öl der Nadeltriebe). — *P. Lambertiana* DOUGL., Zuckerkiefer (äther. Öl der Nadeltriebe und Zapfen). — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (Holz). — *A. magnifica* MURR., Red Fir (äther. Öl der Nadeltriebe). — *A. concolor* PARRY, White Fir (äther. Öl der Rinde). — *Pseudotsuga Douglasii* CARR., Douglastanne (äther. Öl = *Douglasfichtennadelöl*). — (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (beblätterte Triebe); in Cohobatwässern des „*Sadebaumöls*". — *J. Oxycedrus* L., Spanische Ceder (Zweige und Holz, *Kadeöl*). — *Cupressus sempervirens* L., Echte Cypresse (äther. Öl der Blätter und jungen Zweige). — *Libocedrus decurrens* TORR., Incense Cedar (Nadeln und junge Zweige, Destillationswasser des äther. Öls).

Fam. **Gramineae:** *Vetiveria zizanioides* STPF. (*Andropogon muricatus* RETZ.), Vetivergras (Destillationswasser des „Vetiverwurzelöls"). — Nach neuerer Angabe (1931) auch in *Zea Mays* L., Mais.

Fam. **Liliaceae:** *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (äther. Öl aus Wurzelstock). — *Smilax ornata* HOOK. f. (äther. Öl der *Honduras Sarsaparille*).

Fam. **Amaryllidaceae:** *Buphane disticha* HERB. (*Haemanthus toxicarius* AIT.) (Zwiebel, im äther. Öl).

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Rhizom im Cohobationswasser des *Irisöls*). — *I. versicolor* L. (äther. Öl aus Rhizom).

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Buche (Holz).

Fam. **Proteaceae:** *Grevillea robusta* CUNN. (im *Gummi*).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Spur).

Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* MICHX. (*Leontice Thalictrum* L.), Blauer Hahnenfuß (im äther. Öl aus Rhizom und Wurzel).

Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* HOOK., Echter Sternanis (Früchte). — *I. religiosum* SIEB. et ZUCC., Japanischer Sternanis (Früchte).

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (*Muskatnuß*).

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (im *Zimtrindenöl*). — *C. Cassia* BL., Chinesischer Zimtstrauch (*Cassiarinde*). — *C.-Species* unbekannt; Yu-Ju-Campherbaum (äther. Öl des Holzes). — *Ocotea caudata* MEZ. (*Licaria guianensis* AUBL.), „Likari Kanale" (Holz, Destillationswasser von *Cayenne-Linaloeöl*). — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (getrocknete *Lorbeerblätter*).

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Fruchtschale, *Apfelöl*); sekundär. — *P. communis* L., Birnbaum (Steinzellen); sekundär aus *β-Cellulose*. — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsichbaum (Fruchtfleisch, äther. *Pfirsichöl*); sekundär!

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia-Arten* (Stamm und Rinde, im *Acaciengummi*). — *A. horrida* WILLD., sekundär aus *Heiraharz*. — (*Papilionatae*): *Cytisus scoparius* LK. (= *Sarothamnus s.* KCH.), Besenginster (äther. *Besenginsteröl* aus Blättern und Zweigen). — *Trifolium pratense* L., Wiesenklee (äther. Öl der Blüten). — *T. incarnatum* L., Incarnatklee (äther. Öl der Blüten). — *Aeschynomene aspera* L. (Stengel); aus „*Lignocellulose*" entstehend.

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Amyris balsamifera* L. (Destillationswasser von *Westindischem Sandelholzöl*). — (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* RISSO, Bitterer Pomeranzenbaum (Blätter, Zweige und junge Früchte, *Petitgrainöl*). — *C. Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (*Portugal-Petitgrainöl* aus Blättern und Zweigen). — *C. Limomum* RISSO, Citronenbaum (*Citronenpetitgrainöl* aus Blättern und Zweigen). — *C. Bergamia* RISSO, Bergamotte (Italienisches *Bergamot-Petitgrainöl* aus Blättern und Zweigen).

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* JACQ. (im Öl der Rinde = „*Wahoorinde*").

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (Jutefaser).

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Abelmoschus* L. (*Abelmoschus moschatus* MNCH.) (Destillationswasser von äther. *Moschuskörneröl*). — Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (äther. Öl der Zweige, Blätter und Blüten).

Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta acris* WIGHT. (*Myrtus caryophyllata* JACQ.), Echter Baybaum (Destillationswasser von äther. *Bayöl* der Blätter). — *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl* der Blütenknospen und *Nelkenstielöl*).

Fam. **Umbelliferae:** *Carum Carvi* L., Gemeiner Kümmel (Grüne Früchte und Destillationswasser des äther. *Kümmelöls*). — *Pimpinella Anisum* L., Anis (Früchte = „*Anis*"). — *Oenanthe sarmentosa* BOL. ? (*Oe. californica* WATS.) (äther. Öl aus Blättern und Rhizom mit Wurzeln). — *Oe. cracata* L. (äther. Öl des Krautes ?) — *Archangelica officinalis* HOFFM., Engelwurz (Destillationswasser von *Angelicawurzelöl*). — *Cuminum Cyminum* L., Kreuzkümmel (Öl der Früchte). — *Coriandrum sativum* L., Coriander (Früchte, Öl).

Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L. (äther. Öl aus Rhizom).
Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (äther. Öl aus Wurzelharz).
Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* BENTH. (Kraut); früher als *Ericinol* angegeben.
Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* CHAIX, Lavendel (Blüten, Vorlauf von *Französischem Lavendelöl*; *Sicilianisches Öl*). — *Salvia officinalis* L., Gemeine Salbei (Kraut). — *Satureia hortensis* L., Bohnenkraut (Kraut). — *Bystropogon mollis* KNTH., Argentinische Minze (äther. Öl des Krautes). — *Origanum Majorana* L., Majoran (ebenso). — *Mentha aquatica* L., Wasserminze (ebenso).
Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter); sekundär beim „Rauchen" (wahrscheinlich!).
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (*Kaffeeöl*); sekundär beim Rösten.
Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut, bes. Blütenstand; niedere Fraktion des äther. *Schafgarbenöls*). — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Wurzelöl). — *Helichrysum Stoechas* DC. (Kraut; im äther. Öl).
Fam. **Hydnaceae:** *Hydnum versipelle* (?), *Furfurol* neben *Methylfurfurol*.

2. 1, 5-Methylfurfurol.

Vorkommen: Nur bei drei Familien.
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia-Arten* (*Acaciengummi* von Stamm und Rinde); sekundär.
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* THUNBG., Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl*); hier *Methylfurfurol* neben *Dimethylfurfurol*.
Fam. **Hydnaceae** (Stachelpilze): *Hydnum versipelle* (?), neben *Furfurol ω-Oxymethylfurfurol* kommt in Pflanzen nicht vor (Zersetzungsprodukt!).

Weitere Aldehyde s. Kap. *Äther. Öle* in Bd. 3.

H. Aliphatische gesättigte Ketone.

1. Aceton.

Vorkommen: In *äther. Ölen* aus Harzen, Blättern u. a., wohl oft Spaltprodukt (neben Blausäure) und mehrfach nachweislich als Glykosid.
Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Agathis Dammara* RICH., Dammarfichte (Destillationswasser von *Manilacopalöl*). — (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Russisches *Terpentinöl* und Finnländisches *Kienöl*). — *P. Laricio* var. *pallasiana* ENDL. (*P. taurica* NORT.), Taurische Schwarzkiefer (im äther. Öl aus Harz). — *Picea excelsa* LK., Fichte (Livländisches *Terpentinöl*). — *Cedrus atlantica* MAN., Atlasceder (im äther. Öl aus Holz). — (*Cupressineae*): *Juniperus phoenica* L., Rotfrüchtiger Sadebaum (im *Französischen Sadebaumöl* aus Zweigen und Blättern); unsicher!
Fam. **Juncaginaceae:** *Triglochin maritima* L., auch *T. palustris* L. (Kraut); sekundär aus *limarin*artigem Glykosid.
Fam. **Gramineae:** *Chloris petraea* SW. (im Destillat der Blätter).
Fam. **Ranunculaceae:** *Thalictrum aquilegifolium* L. (Blätter, Stengel, Nebenblätter, Blüte und Samen); sekundär aus *phaseolunatin*ähnlichem Glykosid.
Fam. **Berberidaceae:** *Nandina domestica* THUNBG. (Blätter, Destillat).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Erythrina*-Species unbestimmt (Blätter); sekundär. — *Phaseolus lunatus* L., Javabohne (Samen); aus *Phaseolunatin*. — *Ph. Mungo* L., Mungobohne (Samen, Destillat).
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (Stengel, Blätter und Wurzel); sekundär aus Glykosid = *Phaseolunatin* (früher *Linamarin*). — *L. perenne*.
Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* LAM., Cocastrauch (äther. *Cocablätteröl*). — *E. Coca* var. *Spruceanum* BURCK. (im äther. Öl aus *Javanischen Cocablättern*).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (im äther. Öl aus Fruchtfleisch und Saft).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* MÜLL. (Samen, im fetten Öl); aus *phaseolunatin*artigem Glykosid). — *H. Spruceana* MÜLL. (im Destillat). — *Jatropha angustidens* (Destillat). — *Manihot Bankensis* hort., *M. Glaziovii* MÜLL., Cearakautschukbaum, *M. palmata* MÜLL., Süße Maniok und *M. utilissima* POHL., Maniok (Destillat).

Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (blühendes Kraut, im äther. Öl).
Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus odorata* AIT. (*Gynocardia o.* R. BR.), Gynocardie (Samen).
Fam. **Passifloraceae:** *Tasconia van Volxemii* HOOK. (Destillat der Pflanze). — *Passiflora foetida* L. (Samen). — *P. Princeps* LODD. (*P. racemosa* BROT.) und *P. hybrida* hort. (Pflanze). — *P. quadrangularis* L. (Fruchtschale und unreife Samen). — *P. alata* AIT., *P. coerulea* LOUR., *P. edulis* SIMS., *P. laurifolia* L., *P. maculata* SCANAG. und *P. suberosa* BROT. (Destillat, meist der Blätter).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl* der Blütenknospen).
Fam. **Umbelliferae:** *Myrrhis odorata* SCOP., Myrrhenkerbel (Destillationswasser vom äther. Öl der Früchte).
Fam. **Labiatae:** *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot" (Destillationswasser vom äther. Öl des Krautes). — *Mentha piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze (Destillationswasser von *Amerikanischem Pfefferminzöl*). — *Pogostemon Patchouly* PELL. var. *suavis* HK., Patschulistrauch (äther. Öl der Blätter).
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Destillat von Stengel, Blätter und Blüten). — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter, bei Fermentation entstehend).
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (*Kaffeeöl*).
Fam. **Compositae:** *Dimorphoteca Ecklonis* DC. (Blütenköpfe); sekundär aus Glykosid. — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (niedere Fraktion des *Schafgarbenöls* aus Kraut, besonders Blütenstand).
Fam. **Bacteriaceae:** *Bacillus macerans* u. a. (Gärprodukt).

2. *Methyl-n-amyl-keton.*

Vorkommen: In einzelnen *äther. Ölen.*
Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Same, äther. *Cocosöl*). — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (Same, *äther. Palmkernöl*).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (Rinde, im *Ceylon-Zimtöl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa Caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl* und *Nelkenstielöl* der Blütenknospen und Blütenstengel).

3. *Methyl-n-heptyl-keton.*

Vorkommen: In einigen *äther. Ölen.*
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon flexuosus* STPF., Lemongras (*Caucasisches Lemongrasöl*).
Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Same, *äther. Cocosöl*). — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (*äther. Palmkernöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum ailanthoides* SIEB. et ZUCC. (Blätter, Öl). — *Ruta graveolens* L., Raute (*Französisches Rautenöl* der Blätter). — *R. montana* L. (*Algerisches Sommerrautenöl*, auch *Spanisches Rautenöl*). — *R. bracteosa* DC. (*Algerisches Winterrautenöl*, auch Corsisches, Spanisches und Sizilianisches Öl). — *Pilocarpus*-Arten, Jaborandistrauch (meist *P. microphyllus* STPF.) (*Jaborandiblätteröl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa Caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (Blütenknospen, *Nelkenöl*).

4. *Methyl-n-nonyl-keton*[1].

Vorkommen: In äther. Ölen, besonders der *Rutaceen.*
Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Same, *äther. Cocosöl*). — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (Samen, *äther. Palmkernöl*).
Fam. **Saururaceae:** *Houttuynia cordata* THUNBG. (Öl des Krautes).
Fam. **Lauraceae:** *Litsea odorifera* VAL. (Öl der „*Travasblätter*").
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum ailanthoides* SIEB. et ZUCC. (Öl der Blätter). — *Fagara xanthoxyloides* LAM. (*Xanthoxylum senegalense* DC.) (Öl der Frucht). — *Empleurum serrulatum* SOND. (Öl der Blätter); wahrscheinlich! — *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter, *Französisches Rautenöl*). — *R. montana* L. (Blätter, *Algerisches Sommerrautenöl*, auch *Spanisches Rautenöl*). — *R. bracteosa* DC. (*Algerisches Winter-*

[1] Die entsprechenden *Äthyl-*, Butyl- und *Hexyl-Ketone* nicht in Pflanzen!

rautenöl, auch Corsisches, Spanisches und Sizilianisches Rautenöl). — *Pilocarpus racemosus* VAHL., *P. microphyllus* STPF. u. andere, Jaborandistrauch (*Jaborandiblätteröl*). — (*Aurantioideae*): *Citrus Limetta* RISSO, Südeuropäische Limette (Öl der Blätter); unsicher!

5. Methylundecylketon.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze angegeben.

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Same, *im äther. Cocosöl*).

6. Äthylamylketon.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.

Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* CHAIX, Lavendel (Blüten, *im Französischen Lavendelöl*).

J. Aliphatische Di-Ketone.

Diacetyl.

Vorkommen: In *äther. Ölen* und deren Destillationswasser (sekundär), auch Bakterienprodukt (*Streptokokken*).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Finnländisches *Kienöl*). — (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (Cohobationswasser von *Sadebaumöl* der Triebe). — *Cupressus sempervirens* L., Echte Cypresse (Destillationswasser von *Cypressenöl* aus Blättern und Zweigen).

Fam. **Gramineae:** *Vetiveria zizanioides* STPF., Vetivergras (Destillationswasser von *Vetiveröl* aus Wurzel).

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Cohobationswasser von *Irisöl*, aus Rhizom).

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Amyris balsamifera* L. (Destillationswasser von *Westindischem Sandelholzöl*).

Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta acris* WIGHT. (*Myrtus caryophyllata* JACQ.), Echter Baybaum (Destillationswasser von *Bayöl*, aus Blättern). — *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa Caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl*, aus Blütenknospen).

Fam. **Umbelliferae:** *Carum Carvi* L., Gemeiner Kümmel (Destillationswasser von *Kümmelöl*, aus Früchten). — *Archangelica officinalis* HOFFM., Engelwurz (Destillationswasser von *Angelicawurzelöl*).

K. Aliphatische Oxyketone.

Acetylmethylcarbinol (Acetoin).

Vorkommen: Als Nebenprodukt bei Hefe- und Bakteriengärungen, sonst nur in 1 Falle:

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* LMK., Weizen. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste und *Zea Mays* L., Mais (in keimenden Getreidekörnern).

Weitere Ketone s. Kap. *Äther. Öle* in Bd. 3.

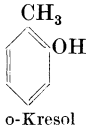
3. Phenole und Chinone.

Von **R. BRIEGER**, Berlin.

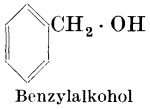
Mit 1 Abbildung.

A. Einleitung.

Phenole sind ein- oder mehrringige aromatische Verbindungen, bei denen eine oder mehrere *ringständige* Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind. Stehen die Hydroxylgruppen nicht an Ring-C-Atomen, sondern an solchen der Seitenkette, so spricht man von aromatischen Alkoholen, die zwar mit Phenolen isomer sein können, aber wesentlich andere Eigenschaften aufweisen. So ist Kresol das dem Benzylalkohol isomere Phenol.



o-Kresol



Benzylalkohol

rautenöl, auch Corsisches, Spanisches und Sizilianisches Rautenöl). — *Pilocarpus racemosus* VAHL., *P. microphyllus* STPF. u. andere, Jaborandistrauch (*Jaborandiblätteröl*). — (*Aurantioideae*): *Citrus Limetta* RISSO, Südeuropäische Limette (Öl der Blätter); unsicher!

5. Methylundecylketon.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze angegeben.

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Same, *im äther. Cocosöl*).

6. Äthylamylketon.

Vorkommen: Nur in einer Pflanze.

Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* CHAIX, Lavendel (Blüten, *im Französischen Lavendelöl*).

J. Aliphatische Di-Ketone.

Diacetyl.

Vorkommen: In *äther. Ölen* und deren Destillationswasser (sekundär), auch Bakterienprodukt (*Streptokokken*).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Finnländisches *Kienöl*). — (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (Cohobationswasser von *Sadebaumöl* der Triebe). — *Cupressus sempervirens* L., Echte Cypresse (Destillationswasser von *Cypressenöl* aus Blättern und Zweigen).

Fam. **Gramineae:** *Vetiveria zizanioides* STPF., Vetivergras (Destillationswasser von *Vetiveröl* aus Wurzel).

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., Schwertlilie (Cohobationswasser von *Irisöl*, aus Rhizom).

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Amyris balsamifera* L. (Destillationswasser von *Westindischem Sandelholzöl*).

Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta acris* WIGHT. (*Myrtus caryophyllata* JACQ.), Echter Baybaum (Destillationswasser von *Bayöl*, aus Blättern). — *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa Caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl*, aus Blütenknospen).

Fam. **Umbelliferae:** *Carum Carvi* L., Gemeiner Kümmel (Destillationswasser von *Kümmelöl*, aus Früchten). — *Archangelica officinalis* HOFFM., Engelwurz (Destillationswasser von *Angelicawurzelöl*).

K. Aliphatische Oxyketone.

Acetylmethylcarbinol (Acetoin).

Vorkommen: Als Nebenprodukt bei Hefe- und Bakteriengärungen, sonst nur in 1 Falle:

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* LMK., Weizen. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste und *Zea Mays* L., Mais (in keimenden Getreidekörnern).

Weitere Ketone s. Kap. *Äther. Öle* in Bd. 3.

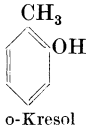
3. Phenole und Chinone.

Von **R. BRIEGER**, Berlin.

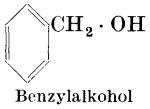
Mit 1 Abbildung.

A. Einleitung.

Phenole sind ein- oder mehrringige aromatische Verbindungen, bei denen eine oder mehrere *ringständige* Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind. Stehen die Hydroxylgruppen nicht an Ring-C-Atomen, sondern an solchen der Seitenkette, so spricht man von aromatischen Alkoholen, die zwar mit Phenolen isomer sein können, aber wesentlich andere Eigenschaften aufweisen. So ist Kresol das dem Benzylalkohol isomere Phenol.



o-Kresol



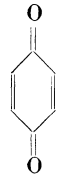
Benzylalkohol

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

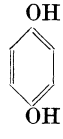
Je nach der Zahl der vorhandenen Phenolhydroxylgruppen spricht man von ein- oder mehr atomigen Phenolen bzw. von ein- oder mehrwertigen Phenolen.

Der Phenolcharakter bedingt im allgemeinen keine Farbigkeit der Verbindung.

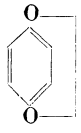
Chinone sind ein- oder mehrringige aromatische Verbindungen, bei denen zwei ringständige Wasserstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind, wobei gleichzeitig Verschiebungen in der Lage der Doppelbindungen anzunehmen sind. Man kennt ortho- und para-, aber keine meta-Chinone. Das einfachste Chinon ist das Benzochinon (I),

(I) 

das aus dem Hydrochinon (II), dem p-Dioxybenzol, leicht durch Oxydation entsteht und ebenso leicht,

(II) 

durch Reduktion wieder in diesen Körper zurückverwandelt werden kann. Die an sich naheliegende Annahme des Vorhandenseins einer peroxydartigen Bindung in Chinonmolekül (III) ist heute wohl allgemein verlassen.

(III) 

Der Chinoncharakter bedingt im allgemeinen eine gelbe oder rote Farbe der Verbindung.

B. Phenole.

Phenole, d. h. also aromatische Verbindungen mit kernständigen Hydroxylgruppen sind im Pflanzenorganismus außerordentlich häufig anzutreffen. Es ist selbstverständlich so, daß nicht nur Verbindungen vorkommen, die neben Wasserstoff und Kohlenstoff nur noch Sauerstoff in Phenolbindung enthalten, also typische Phenole, sondern auch in weit größerer Zahl solche Verbindungen, die außer der Phenolhydroxylgruppe noch andere kernständige oder in der Seitenkette befindliche sauerstoffhaltige Atomgruppen aufweisen, wie die Karboxylgruppe, die Aldehydgruppe, die Ketogruppe, die Alkoholhydroxylgruppe usw. So treffen wir Phenolcarbonsäuren in großer Zahl an, wie etwa die Salizylsäure, Phenolaldehyde, wie das Vanillin, Alkohol- und Phenolhydroxylgruppen finden wir z. B. im Coniferylalkohol nebeneinander. Unter den Pflanzenbasen finden sich viele, die außer ihrem durch Aminogruppen bedingten Basencharakter Phenolcharakter zeigen und eine weitere Variante ist dadurch bedingt, daß neben freien auch veresterte und verätherte Phenolgruppen auftreten.

Trotz der Häufigkeit, mit der Phenolgruppen enthaltende Verbindungen im Pflanzenorganismus auftreten, ist über die Entstehung und die biologische Bedeutung der Phenole in der Pflanze nichts bekannt. Nach Gildemeister und Hoffmann (3) steht z. B. für die ätherischen Öle, die ja vielfach Phenole enthalten, „fest, daß sie während des Lebensprozesses gebildete Ausscheidungen sind, die für den direkten Stoffwechsel keine Bedeutung mehr haben". Dieselben Autoren meinen aber, daß diese Öle trotzdem nicht nutzlos für die Pflanze seien, vielmehr zur Insektenanlockung und als Schutzstoffe dienten. Anderen

Phenolen wird man vielleicht eher eine Bedeutung für den Stoffwechsel zuerkennen können, zumal genetische Beziehungen zu Eiweißspaltprodukten einerseits und zu Zuckern andererseits (s. Phloroglucin S. 334) nach Ansicht mancher Autoren gegeben sind. Die Tatsache, daß neuerdings von KLEIN, SIERSCH und LINSER (5) im lebenden Pflanzenmaterial freie Phenole festgestellt werden konnten (Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin), die auch vielfach als Spaltprodukte höher molekularer Pflanzenstoffe aufgefunden worden sind, läßt jedenfalls daran denken, daß zum mindesten manche Phenole nicht als Stoffwechselendprodukte aufgefaßt werden könnten.

Bei der großen Mannigfaltigkeit der Konstitutionsmöglichkeiten ist es natürlich, daß der an sich fest umschriebene Charakter einer Verbindung als „Phenol" bald deutlich, bald undeutlicher zum Ausdruck kommt, je nachdem von den verschiedenen Gruppen am aromatischen Ringe die Phenolgruppe die reaktionsfähigere ist oder eine andere. Als Phenole im Sinne dieses Abschnitts werden nur diejenigen Phenolgruppen enthaltenden Verbindungen zu behandeln sein, bei denen der Phenolcharakter dominiert. Selbst unter diesen einschränkenden Bedingungen muß die Zahl der Phenolcharakter zeigenden Pflanzeninhaltstoffe als sehr groß bezeichnet werden, und zwar finden wir Phenole zum Teil als Bestandteile von Sekreten, also von auf bestimmte Teile des Pflanzenkörpers lokalisierten Pflanzeninhaltstoffen, zum Teil aber auch anscheinend ohne örtliche Begrenzung im Pflanzenorganismus.

Das Hauptmerkmal des Phenolcharakters ist die Eigenschaft der Phenole, sich wie schwache Säuren zu verhalten. Wenn auch die Phenole in wäßriger oder weingeistiger Lösung gegen Lackmus neutrale Reaktion zeigen, so sind sie doch befähigt, mit den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle salzartige Verbindungen zu liefern.

$$R—OH + NaOH = R—ONa + H_2O.$$

Da die Phenole in der Regel in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln löslich sind, die Phenolate hingegen in Wasser, so kann man die Phenole derartigen, z. B. ätherischen, Lösungen mit wäßrigen Alkalilaugen entziehen. In einzelnen Fällen ist der saure Charakter des Phenols allerdings so schwach, daß man den wäßrigen Phenolatlösungen ohne vorherige Abspaltung des Phenols dieses wieder mit Äther entziehen kann.

Die Phenolate lassen sich vielfach rein darstellen. Sie sind in Wasser löslich und werden durch schwache Säuren, selbst durch Kohlendioxyd, in die Alkalisalze dieser Säuren und das betreffende Phenol zerlegt. Wenn also Phenole auch mit Alkalihydroxyden unter Salzbildung reagieren, so doch nicht mit Carbonaten, ein Verhalten, daß sie gegen die echten Säuren scharf unterscheidet.

Die Phenolhydroxylgruppe kann mit Säuren verestert und mit Alkoholen verätherт werden. Die Phenolester entstehen aus den Phenolen oder den Phenolaten durch Einwirkung von Säurehalogeniden, die Äther entstehen aus den Phenolen oder Phenolaten durch Einwirkung von Alkylhalogeniden besonders Jodalkylen. Die Phenolester sind durch Alkalien in der Regel leicht verseifbar, die Phenoläther hingegen werden ähnlich wie die aliphatischen Äther durch Alkalien nicht oder nur sehr schwer angegriffen, dagegen werden sie durch starke Säuren, es wird meist Jodwasserstoffsäure verwendet, verseift. (S. auch LIEB: Bd. 1.)

Die Phenole sind in der Regel farblos, vielfach flüssig, besitzen häufig einen charakteristischen Eigengeruch, soweit sie bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind, sind sie sublimierbar, mit Wasserdämpfen sind jedoch nicht alle Phenole flüchtig.

Während die einwertigen Phenole und besonders die niedrig molekularen meist recht beständige Verbindungen darstellen, sind die komplizierter gebauten und besonders die mehrwertigen mehr oder weniger leicht oxydierbar.

In der Literatur ist eine sehr große Anzahl von Reaktionen beschrieben worden, mit deren Hilfe der Nachweis von Phenolen gelingen soll. Schon die Tatsache der großen Zahl beweist die Unzulänglichkeit der einzelnen Reaktionen, von denen die meisten Farbreaktionen sind. Es kommt noch hinzu, daß diese Reaktionen, die ja Reaktionen der Phenolhydroxylgruppe sind, von dieser auch dann geliefert zu werden pflegen, wenn eine Verbindung mit einer oder mehreren freien Phenolhydroxylgruppen vorliegt, ohne daß diese Verbindung deshalb als Phenol im engeren Sinne (s. oben) anzusehen wäre. Man kann daher in der Regel nicht etwa so vorgehen, daß man auf Grund des Verhaltens eines Pflanzenauszuges oder eines Schnittes unter dem Mikroskop gegen eines der Phenolreagenzien den Schluß zieht, die Pflanze enthalte Phenole. Selbst der Schluß, daß die Pflanze Verbindungen mit freien Phenolhydroxylgruppen enthalte, erscheint nicht ohne weiteres zulässig. Ja, man muß noch weitergehen und sogar die negative Folgerung, daß bei Nichteintritt einer Phenolreaktion das Vorhandensein von Phenolen bzw. freien Phenolhydroxylgruppen auszuschließen sei, als mitunter zu weitgehend bezeichnen, da es mannigfache Umstände gibt, die den Eintritt einer gewöhnlich positiven Phenolreaktion verhindern können.

Eine Ausnahme zugunsten mikroskopischer Phenolreaktionen kann man meist nur in solchen Fällen machen, in denen freie Phenole in größerer Menge im Sekret, wie z. B. in ätherischen Ölen, vorliegen, weil die Pflanze hier schon die zur Identifizierung sonst unerläßliche Isolierung selbst bis zu einem gewissen Grade vorgenommen hat.

Tatsächlich sind die ätherischen Öle auch recht wichtige Fundstätten für freie bzw. verätherte Phenole im Pflanzenorganismus. Die in ätherischen Ölen enthaltenen Phenole und Phenoläther sind sämtlich mit Wasserdämpfen flüchtig.

Eine Reihe anderer Phenole, wie z. B. Brenzcatechin, Orcin, Hydrochinon, Phloroglucin usw., ist zwar im Pflanzenorganismus weit verbreitet, aber die einzelnen Phenole können nicht immer sicher als präformiert in der Zelle enthalten festgestellt werden, vielmehr treten sie im Laufe der Untersuchungen als Abbauprodukte höhermolekularer Zellinhalt- oder auch Gerüstsubstanzen auf. Neuerdings ist es Klein, Siersch und Linser (5) gelungen, durch noch weiter unten näher zu beschreibende Extraktionsmethoden das Vorkommen der freien Phenole Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin in einer Reihe von Pflanzen sicherzustellen.

Nach dem Gesagten ergibt sich, daß man die in der Pflanze präformierten freien Phenole und ihre Äther in vielen Fällen im Wasserdampfdestillat der Pflanze vorfinden wird, die Phenole der zweiten Gruppe werden sich dagegen oft genug erst dann einstellen, wenn man den Abbau anderer, aus der Pflanze isolierter Inhaltstoffe unter bestimmten Gesichtspunkten vornimmt. Als hierhergehörende Operationen sind zu nennen: die Hydrolyse, die Kalischmelze und, soweit es sich um höhermolekulare Verbindungen handelt, die pyrogene Zersetzung (trockene Destillation). So entsteht z. B. Brenzcatechin bei der trockenen Destillation von Kino und Katechu, während Phloroglucin bei der Kalischmelze der gleichen Stoffe gebildet wird. Bei weniger hochmolekularen Stoffen, wie bei einer Reihe glykosidischer Körper, können Phenole bereits bei der Hydrolyse erhalten werden, so ist z. B. wieder Phloroglucin ein Spaltprodukt der Genine von Phloridzin, Hesperidin, der Anthocyane, sowie vieler anderer glykosidischer Pflanzenstoffe wie der Phloroglukotannoide, Stoffe, aus denen häufig schon Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Phloroglucin in Freiheit setzt.

Nach den vorstehenden Ausführungen wird man den Nachweis von Phenolen vornehmen im Wasserdampfdestillat, in Pflanzenauszügen, in den Produkten der Alkalischmelze, nachdem man diese Schmelze in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert hat und in Säurehydrolysaten von glyko-

sidischen Pflanzeninhaltsstoffen. Zur Isolierung der Phenole wird man die darauf zu untersuchenden Lösungen oder Gemische mit Äther oder (seltener) Petroläther ausschütteln bzw. perforieren und dann die ätherische Lösung mit verdünnter (etwa 5proz.) Kalilauge mehrfach ausschütteln, wobei allzu heftiges Agitieren zur Vermeidung der Emulsionsbildung zu unterlassen ist. Die alkalischen Ausschüttelungen werden vereinigt und es wird sofort ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd eingeleitet, um die überschüssige Kalilauge in Kaliumcarbonatlösung zu verwandeln und die Phenolate zu zerlegen. Da die Phenole oft genug in Wasser nicht allzu leicht löslich sind, wird beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit bereits eine Trübung auftreten, aber auch, wenn dies nicht der Fall ist, muß mit der Möglichkeit des Vorhandenseins von Phenolen gerechnet werden. Es wird nun zunächst eine Probe der wäßrigen Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird abgehoben, mit entwässertem Natriumsulfat geschüttelt, filtriert und in einem Glasschälchen verdunstet. Ein etwa verbleibender Rückstand wird in wenigen Tropfen *neutral* reagierendem Weingeist gelöst. Mit dieser Lösung führt man verschiedene Farbreaktionen aus. Während oben gesagt wurde, daß den Farbreaktionen, wenn sie mit dem Pflanzenmaterial direkt oder mit Auszügen ausgeführt würden, wenig Beweiskraft zuzuerkennen sei, kann in dem jetzt vorliegenden Stadium der Untersuchung von ihnen erfolgreich Gebrauch gemacht werden. Außer den Farbreaktionen bzw. neben ihnen kommen noch einige Fällungsreaktionen für den qualitativen Phenolnachweis in Betracht. Ist auf diese Weise die Anwesenheit von Phenolen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit festgestellt, so wird die gesamte Menge der mit Kohlendioxyd behandelten wäßrigen Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt oder perforiert. Die ätherische Lösung wird sorgfältig über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand wird zur weiteren Identifizierung des oder der Phenole verwendet.

In einzelnen Fällen wird man allerdings mit diesem Verfahren auf Schwierigkeiten stoßen, da einige Phenole (Pyrogallol, Phloroglucin zum Teil) in alkalischen Lösungen durch Luftsauerstoff rasch Zersetzungen erleiden, indem dunkelfarbige Oxydationsprodukte entstehen. Man muß in solchen Fällen möglichst schnell arbeiten, die alkalischen Lösungen möglichst rasch wieder ansäuern und, wenn die alkalische Lösung nicht sofort verarbeitet werden kann, die Luft durch Wasserstoff oder Stickstoff verdrängen.

Die Phenole liefern mit Phenyl- bzw. Naphthylisocyanat oder mit Diphenylharnstoffchlorid meistens gut krystallisierende Urethane, die durch ihren Schmelzpunkt wertvolle Hinweise zur Identifizierung der Phenole liefern (s. auch S. 313). Liegt ein Phenolgemisch vor, so wird dieser Weg allerdings nicht direkt zur Identifizierung führen. Man muß dann versuchen, die Phenole entweder durch fraktionierte Destillation, wenn nötig unter vermindertem Druck voneinander zu trennen. Stellen sich hierbei Schwierigkeiten heraus, so wird man weiter versuchen, durch Verestern oder Veräthern der Phenole Derivate zu erhalten, die sich durch Umkrystallisieren oder durch Rektifizieren voneinander trennen lassen. Von den Fraktionen werden wiederum Urethane hergestellt, um zu kontrollieren, ob die Reinigungsaktion erfolgreich war. Daß zum mindesten bei Phenolen unbekannter Zusammensetzung eine Verbrennungsanalyse auszuführen ist, versteht sich von selbst, die Zahl der Hydroxylgruppen kann durch Methylieren und nachfolgende Zeiselsche Methoxylbestimmung festgestellt werden. Dem gleichen Zweck dienen auch einige andere Methoden, über die weiter unten berichtet werden wird.

Phenoläther lassen sich durch das oben beschriebene Verfahren nur isolieren, wenn sie außer der Alkoxylgruppe auch noch freie Phenolhydroxylgruppen ent-

halten. Ist das nicht der Fall, so sind sie in Kalilauge nicht löslich, durch die sie auch in der Regel nicht verseift werden. Man kann sie aber nach dem für die Methoxylbestimmung angegebenen Verfahren (s. Bd. 1) mit Jodwasserstoffsäure verseifen, wobei die freien Phenole entstehen.

a) Farbreaktionen.

Die Zahl der für Phenole in der Literatur angegebenen Farbreaktionen ist sehr groß, viele der beschriebenen Reaktionen sind untereinander aber recht ähnlich, so daß man eine gewisse Gruppeneinteilung vornehmen kann.

1. Reaktionen mit Eisenchlorid.

Eisenchlorid ruft in neutraler wäßriger Lösung mit der Mehrzahl der Phenole Farbreaktionen hervor, die gewöhnlich blaue, violette, grüne, seltener auch rote Färbungen ergeben. Die Reaktion ist jedoch nicht auf Phenole beschränkt, da auch fast alle anderen Verbindungen, die Phenolhydroxylgruppen enthalten, derartige Reaktionen geben, unter anderem auch Verbindungen mit der Oxypyridin- bzw. Oxychinolingruppe. Die Reaktion bleibt aus, wenn die Löslichkeit des Phenols im Wasser zu gering ist; vielfach kann sie auch in alkoholischen Lösungen beobachtet werden.

Der Charakter der entstehenden Farbkörper ist nicht ganz unumstritten, man wird entsprechend den Formulierungen von Raschig und Weinland wohl mit der Bildung von Salzen bzw. Komplexsalzen zu rechnen haben.

Bei der Ausführung der Reaktion sind verschiedene Punkte zu beachten:

Die Reaktion der zu prüfenden Flüssigkeit darf keinesfalls alkalisch sein.

Die Reaktion der zu prüfenden Flüssigkeit darf höchstens ganz schwach sauer sein, irgendwie nennenswerte Mengen freier H-Ionen verhindern den Eintritt der Reaktion. Da die Eisenchloridlösung selbst ziemlich stark sauer ist, so darf daher nur eine ganz geringe Menge einer verdünnten Eisenchloridlösung verwendet werden. Die übliche Eisenchloridlösung der Arzneibücher, die auf einen Gehalt von 10 % Eisen eingestellt ist (spez. Gew. d 15/15 etwa 1,28—1,29), ist mit der neunfachen Wassermenge zu verdünnen. Von dieser Lösung ist stets nur 1 Tropfen zuzugeben und, wenn erforderlich, noch ein zweiter.

Es ist stets zunächst in wäßriger Lösung zu arbeiten. Weingeist hindert leicht die Reaktion, wohl hauptsächlich deswegen, weil er die Fe'''-Ionenkonzentration stark herabsetzt. Auch ist er häufig nicht säurefrei. Wenn das Phenol in Wasser sehr schwer löslich ist, verfährt man derart, daß man einige Tropfen der möglichst konzentrierten weingeistigen Lösung in mehrere Kubikzentimeter Wasser eingießt und kräftig schüttelt. In Wasser unlösliche Phenole verhalten sich bei der Eisenchloridreaktion unsicher, oft sogar negativ. Einzelne Phenole geben allerdings auch in weingeistiger Lösung mit Eisenchlorid Farbreaktionen.

Die Färbung mit Eisenchlorid ist in der Mehrzahl der Fälle beständig, in anderen Fällen aber tritt sie nur vorübergehend auf. Das ist stets dann zu erwarten, wenn der Farbbildung eine Oxydation durch das Eisenchlorid folgt. Das ist z. B. der Fall bei Phenolen, bei denen mehrere Hydroxylgruppen vorhanden sind, von denen zwei sich in Parastellung befinden. So tritt beim Hydrochinon (p-Dioxybenzol) zwar zunächst eine blaugrüne Farbreaktion auf, die jedoch in Kürze wieder verschwindet. Setzt man erneut Eisenchlorid zu, so wiederholt sich das Spiel, bald tritt dann braunrote Färbung, Trübung und Entwicklung des charakteristischen Chinongeruches ein.

Tabelle 1. Färbungen mit Eisenchlorid.

Wenn nichts anderes vermerkt ist, handelt es sich um in wäßrigen Lösungen auftretende Färbungen.

Grün.

Phenol (konzentrierte alkoholische Lösung),
Carvacrol (alkoholische Lösung),
Brenzcatechin (Zusatz gewisser Salze bewirkt Farbänderungen),
Guajacol (alkoholische Lösung),
Allylbrenzcatechin (alkoholische Lösung),
Propylguajacol (alkoholische Lösung),
Isoeugenol (alkoholische Lösung),
Resorcin (alkoholische Lösung),
Diosphenol,
Homobrenzcatechin,
Homobrenzcatechinmonomethyläther (weingeistige Lösung).

Blaugrün.

Betelphenol (alkoholische Lösung),
Hydrochinon (unbeständig),
Oxyhydrochinon.

Blau.

o-Kresol (Verfärbung nach Braun),
p-Kresol,
m-Kresol (violettstichig),
Chavicol (weingeistige Lösung, schwach blau),
Eugenol (weingeistige Lösung),
1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol.

Rot.

β-Hydrojuglon.

Violett (Blauviolett).

Phenol,
o-Phlorol,
Resorcin,
β-Orcin,
Phloroglucin.

Violettschwarz.

Orcin.

Die in der Literatur als Reaktionen von ARNOLD-WERNER (mit Eisenchlorid), FRISCH (Eisenchlorid in alkoholischer Lösung) und GORUP-BESANEZ (wie FRISCH) beschriebenen Reaktionen gehören in diese Gruppe, ebenso die Reaktion von CANDUSSIO, bei der 1proz. wäßrige Lösung von Ferricyankalium mit 10—20proz. Ammoniakgehalt angewendet wird und wobei ebenfalls Ferriionenwirkung das Wesentliche ist. Auch die von JACQUEMIN angegebene Reaktion mit Ferrisulfat auf Pyrogallol ist hier einzureihen, wie auch die Farbreaktionen von EKKERT mit Nitroprussidnatrium hier Erwähnung finden mögen. EKKERT (2) verwendet als Reagens Nitroprussidnatrium. 0,02—0,05 g des Phenols werden in Wasser bzw. Weingeist (0,5 cm^3) gelöst und mit 4 cm^3 Schwefelsäure unterschichtet. Dann werden 0,02 g Nitroprussidnatrium eingestreut und die zuerst in der oberen Schicht, dann die beim Mischen und schließlich die beim Verdünnen mit Wasser und die auf Ammoniakzusatz entstehenden Färbungen beobachtet.

2. Nitroso-Reaktion.

Diese Reaktion ist in zahlreichen Modifikationen angegeben worden. Dabei sind insbesondere zwei Typen zu unterscheiden, die anscheinend ganz verschiedene Reaktionen darstellen, in Wirklichkeit aber auf das gleiche hinaus kommen. Unter Nitrosoreaktionen versteht man gewöhnlich die nach Art der LIEBERMANNschen Reaktion auszuführenden Proben, bei denen nitrithaltige Schwefelsäure angewendet wird. Der andere Typus ist der, bei dem Quecksilberverbindungen zur Anwendung gelangen, wie sie in dem Reagens von MILLON verkörpert werden. Aber auch hier liegt nur eine Nitrosoreaktion vor, der Unterschied gegen den „LIEBERMANN-Typus" ist nur darin zu sehen, daß bei diesem Schwefelsäure als Überträger dient, bei jenen Reaktionen aber Quecksilberion, das bekanntlich zu zahlreichen Substitutionsreaktionen, bei denen Quecksilber leicht in den aromatischen Kern eintritt und auch ebenso leicht wieder abspaltbar ist, Verwendung finden kann.

Mit den Quecksilberreagenzien reagieren gewöhnlich auch die Phenoläther. In der Mehrzahl der Fälle treten rote Färbungen auf. Leicht oxydierbare Phenole geben allerdings mit den quecksilberhaltigen Reagenzien oft auch an Stelle von Färbungen eine Schwärzung, die von infolge Reduktion der Quecksilbersalze ausgeschiedenem metallischen Quecksilber herrührt.

Die LIEBERMANNsche Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man die zu prüfende Substanz in einige Kubikzentimeter einer aus 100 g Schwefelsäure und 5—6 g Kaliumnitrit bestehenden Lösung einträgt. Man kann auch unter Kühlung die wäßrige Lösung der zu untersuchenden Substanz mit der Reagenslösung vermischen und schließlich kann man die wäßrige Lösung der zu prüfenden Substanz auf die Kaliumnitrit enthaltende Schwefelsäure schichten. Eine weitere Variation der Reaktion besteht dann darin, daß man das Reaktionsgemisch in Wasser gießt und mit Alkalilauge übersättigt, wobei gewöhnlich Farbänderungen eintreten.

Nach EYKMANN geht man so vor, daß man die zu prüfende Lösung des Phenols mit einigen Tropfen einer weingeistigen Äthylnitritlösung (Spiritus Aetheris nitrois der Arzneibücher) versetzt und das Gemisch auf konzentrierte Schwefelsäure schichtet.

Der Reaktionsverlauf ist in allen Fällen der, daß sich zunächst ein Nitrosophenol bildet

$$OH—R—NO,$$

das dann mit überschüssigem Phenol unter Bildung von Farbstoffen reagiert, die etwa der Formel

$$OH—R—N=(OR)_2$$

entsprechend gebaut sind.

Millons Reagens ist eine Lösung von Quecksilber in rauchender Salpetersäure, die also neben Mercurinitrat noch nitrose Gase enthält. 1 Teil Quecksilber wird in 1 Teil rauchender Salpetersäure gelöst und der Lösung wird das doppelte Volumen Wasser zugegeben. Etwas veränderte Vorschriften zur Herstellung von Millons Reagens stammen von Hager und Nickel. Man verwendet auf 1 Teil der zu prüfenden Lösung $^1/_2$ Teil Millons Reagens, läßt erst einige Zeit in der Kälte stehen und erwärmt dann, wenn nötig, bis zum Sieden. Die Modifikation von Nasse sieht als Reagenslösung eine Lösung von Mercuriacetat in Wasser vor, der man etwas Kaliumnitrit oder Natriumnitrit und einige Tropfen Essigsäure zufügt. Ähnliche Reagenzien haben noch Almén, Lintner und andere angegeben. Nach Lintner ist z. B. eine 10proz. Lösung von Mercurinitrat als Reagens zu verwenden. Nach Zugabe ist aufzukochen, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu versetzen und dann tropfenweise Kaliumnitritlösung zuzugeben. Almén verwendet als Reagens eine Lösung von 1 g Quecksilber in 1 g rauchender Salpetersäure; der Lösung sind 2 g Wasser zuzusetzen.

Bei der Anwendung aller dieser quecksilberhaltigen Reagenzien tritt, wie schon gesagt, ebenfalls Bildung von Nitrosophenolfarbstoffen ein. Außer Millons Reagens wird neuerdings auch Mercuriacetat als Reagens auf Phenole empfohlen. Darüber siehe weiter unten.

3. Oxyazofarbstoffbildung.

Diese Reaktion, von der ebenfalls mehrere Modifikationen bekannt sind, beruht auf der Erscheinung, daß gewisse Phenole in alkalischer Lösung sich leicht mit Diazokörpern zu Farbstoffen der Oxyazoreihe verbinden. Man mischt 10 Teile einer aus 1 g Sulfanilsäure, 50 g Salzsäure (25proz.) und 150 g Wasser bereiteten Lösung mit 2,5 Teilen einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 100 g Wasser, rührt und läßt unter starke Kühlung (bis möglichst nahe an 0°) 15proz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zufließen, worauf man die alkalische Phenollösung zugibt. Einwertige Phenole, bei denen die o- bzw. p-Stellung zur OH-Gruppe nicht durch einen anderen Substituenten besetzt ist, sowie einige mehrwertige Phenole geben hierbei sofort oder nach einigem Stehen gelbe, rote, braune oder braunrote Färbungen bzw. Fällungen. Die Farbstoffbildung tritt in manchen Fällen erst beim Ansäuern mit Salzsäure hervor.

Zu beachten ist, daß auch viele andere Stoffe mit sauerstoffhaltigen Gruppen ähnliche Reaktionen geben (Alkohole, Ketone, Aldehyde).

4. Triphenylmethanfarbstoffreaktion.

Diese unter der Bezeichnung Reaktion nach Guareschi oder nach Guareschi-Lustgarten bekannte Farbreaktion besteht darin, daß man den als Phenol zu identifizierenden Körper in Kalilauge gelöst mit einigen Tropfen Chloroform erwärmt. Es treten intensive Färbungen auf, die nach Tiemann und Reimer derart zustande kommen, daß das Phenol durch das Einwirkungsprodukt von Kalilauge auf Chloroform in einen Aldehyd übergeführt wird, der sich mit überschüssigem Phenol zu einem Triphenylmethanfarbstoff kondensiert. Die Reaktionen von Lambert und Raupenstrauch sind ebenfalls hier zu nennen. Lambert verwendet Kalilauge und Chloroform oder Bromoform oder Jodoform, Raupenstrauch Kalilauge und Chloroform.

Auf der Bildung von Triphenyl- (bzw. Diphenyl-) Methanfarbstoffen beruhen auch die zahlreichen Reaktionen mit Aldehyden, die in der Literatur beschrieben worden sind. Während bei der Reaktion nach Guareschi-Lustgarten durch die Einwirkung von Kalilauge auf Chloroform gewissermaßen Formaldehyd in statu nascendi auftritt (tatsächlich kann die Formaldehydbildung nicht durch Abfangen nachgewiesen werden), wird bei den Reaktionen nach Endemann, Hehner und Pougnet direkt Formaldehyd verwendet. Endemann läßt die zu untersuchende Substanz mit Formaldehydlösung fast zur Trockne verdampfen und dann mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchten, Pougnet verwendet dagegen eine Lösung, die aus 1 g Formaldehydlösung (40proz.), 10 cm³ Wasser und 10 cm³ Schwefelsäure bereitet ist. Man kann an Stelle dieses Reagenzes die auch in der Alkaloidanalyse eine Rolle spielende Formaldehydschwefelsäure (Schwefelsäure, der 1 % Form-

aldehydlösung zugesetzt ist) zur Ausführung der Reaktion benutzen, die manchmal bei gewöhnlicher Temperatur, manchmal erst in der Wärme, vor sich geht. Vielfach wird diese Reaktion auch in Form einer Schichtprobe ausgeführt.

Andere Aldehyde verwenden die Reaktionen nach BAYER, BARBET, MELZER, NENCKI-SIEBER, HARTWICH-WINCKEL, LINDT, JOACHIMOWITZ.

Nach BAYER und MELZER verwendet man Benzaldehyd in der Weise, daß man die das Phenol enthaltende Flüssigkeit (1 cm^3) mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure (2 cm^3) vorsichtig mischt, einige Tropfen Benzaldehyd zusetzt und kurz aufkocht. Dabei scheiden sich gewöhnlich harzartige Massen ab, die in Alkalien mit meist violetter Farbe löslich sind. Man gibt dem Reaktionsgemisch zur Fortführung der Prüfung 10 cm^3 Wasser und dann 20 cm^3 Kalilauge zu. NENCKI und SIEBER verwenden p-Oxybenzaldehyd in der Weise, daß der stark verdünnten Phenollösung etwas p-Oxybenzaldehyd und dann ebensoviel Schwefelsäure als Phenollösung verwendet wurde, zusetzt. JOACHIMOWITZ verwendet speziell zum mikrochemischen Nachweis von Phloroglucin und Catechin p-Dimethylaminobenzaldehyd, von dem 0,5 g in 8,5 g Schwefelsäure gelöst werden; dann wird mit 8,5 g Wasser verdünnt. Dieses Reagens kann sowohl zum mikrochemischen als auch zum makrochemischen Nachweis dienen. Phloroglucin gibt rosa, dann rote Färbungen bzw. Niederschläge, Thymol zeigt erst bei längerem Stehen (30 Minuten) Rosafärbung, Resorcin geht rasch über Rosa in Rotviolett über, Orcin verhält sich ebenso, Brenzcatechin und Hydrochinon geben in der Kälte keine Färbungen. Phlorglucinderivate verhalten sich gewöhnlich wie Phloroglucin selbst. Das Reagens ist sehr empfindlich. HARTWICH und WINCKEL verwenden Vanillin-Salzsäure, eine am besten bei Bedarf frisch zu bereitende Lösung von 1 Teil Vanillin in 99 Teilen Salzsäure. Mit dieser Reagens geben auch Gerbstoffe Farbreaktionen.

5. Phthaleinfarbstoffbildung.

Voraussetzung für das Eintreten dieser Farbstoffbildung ist, daß bei dem zu prüfenden Phenol die Parastellung zur Phenolgruppe nicht besetzt ist. Man verfährt derart, daß man etwa 0,1—0,2 g der zu untersuchenden Substanz mit etwa 0,05—0,1 g Phthalsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure etwa 15 Minuten lang in einem Paraffinbad auf 160—180° erhitzt. Dann gießt man die Schmelze in Wasser und setzt Natronlauge zu. Beim Schmelzen kondensieren sich die Phenole mit Phthalsäureanhydrid zu Phthaleinen, die farblos oder gefärbt sind und sich in Alkalilauge farbig oder unter Auftreten eines Farbumschlages lösen. In einzelnen Fällen, wenn nämlich das Phenol ein m-Dioxybenzol ist, tritt Fluorescens auf.

6. Indophenolreaktion.

Diese Reaktion ist in zahlreichen Modifikationen angegeben worden. Das Prinzip dieser Reaktion besteht darin, daß ein Molekül eines Phenols sich mit einem Molekül eines Aminophenols unter dem Einfluß eines Oxydationsmittels zu einem Molekül eines Dioxydiphenylamins verbindet, das dann unter dem Einfluß weiterer Mengen des Oxydationsmittels zu Indophenol, d. h. zu Oxyphenylchinonimid oxydiert wird.

Man kann nun so vorgehen, daß man z. B. nach BERTHELOT oder LEX die Lösung des Phenols mit Ammoniak alkalisch macht und dann entweder Chlorkalklösung (BERTHELOT) oder Natriumhypochlorit (LEX) zusetzt. Man denkt sich den Reaktionsverlauf dann so, daß aus Natrium- (bzw. Kalium-) Hypochlorit und Ammoniak Monochloramin entsteht, daß sich mit Phenol zu Aminophenol umsetzt. Das Aminophenol reagiert dann mit unverändertem Phenol unter der Einwirkung des Oxydationsmittels wie oben angedeutet ist. Es ist ohne weiteres verständlich, daß man die Reaktion insofern modifizieren kann, als man an Stelle von Hypochloriten auch Hypobromite oder Hypojodite anwenden kann, oder man läßt diese Verbindungen sich während der Reaktion bilden, indem man Natronlauge oder auch Ammoniak und Brom (oder auch Jod) zusetzt. Solche Reaktionen sind die Reaktionen nach ARNOLD-WERNER (Ammoniak und Bromwasser), COTTON (Ammoniak und Bromwasser), DEHN-SCOTT (Natriumhypobromit), FLÜCKIGER (Ammoniak + Bromdämpfe), MANSEAU (Ammoniak + Jodtinktur), SALKOWSKI (Ammoniak + Chlorkalk). Eine andere Modifikationsmöglichkeit besteht darin, daß man ein Amin zugibt, wie dies z. B. bei der Reaktion nach ARNOLD-MENTZEL der Fall ist. Hier verwendet man etwa je 10 cm^3 Phenollösung, Weingeist und Natronlauge, setzt zu dem Gemisch einen Tropfen Anilin zu, dann nach gutem Durchschütteln etwa 6 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und dann 10—12 Tropfen Natriumhypochloritlösung, worauf die Farbstoffbildung einsetzt. In ähnlicher Weise arbeiten die Reaktionen von POLACCI und JACQUEMIN. Die POLACCIsche Reaktion wird nach einer Modifikation von DRAGENDORFF so ausgeführt, daß man zu 10 Tropfen einer Lösung von 1 Tropfen Anilin in 30 cm^3 Wasser erst 10 cm^3 Wasser und dann so viel Natriumhypochlorit zugibt, daß die erst auftretende Blaufärbung in Braun

übergeht. Dann gibt man Ammoniak und das Phenol zu und ruft schließlich durch Säurezusatz Farbumschlag hervor. Jacquemin läßt Ammoniak und Natriumhypobromit verwenden. Eine weitere Modifikation ist von Escaich angegeben worden, nach dessen Vorschrift man der Phenollösung einige Tropfen Ammoniak, dann etwa 0,1 g Natriumsulfat und einige Tropfen 1/10 n Silbernitratlösung zusetzt. Schließlich gehört in die Gruppe der Indophenolreaktion auch noch die Anwendung von Oxydasen, besonders Tyrosinase zum Phenolnachweis. Diese Fermente geben zum Teil auch direkt mit Phenolen Farbreaktionen, besonders aber, wenn man Gemische von Phenolen mit Aminen dem Einfluß der Oxydasen aussetzt.

7. Molischsche Zuckerreaktionen.

Es sei hier erwähnt, daß von verschiedenen Autoren auch versucht worden ist, die Molischschen Zuckerreaktionen, bei denen ja bekanntlich zwei Phenole, nämlich α-Naphthol bzw. Thymol, zum Nachweis von Kohlehydraten verwendet werden, umgekehrt zum Nachweis von Phenolen zu verwenden, wobei teils direkt Zucker, teils Furfurol (Udransky) zur Farbstoffbildung benutzt werden.

8. Farbreaktionen mit Metallverbindungen (ausgenommen Eisenverbindungen).

An dieser Stelle ist eine ganze Reihe von Reagenzien zu erwähnen. Uransalze werden zum Phenolnachweis bei den Reagenzien von Aloy-Laprade und Aloy-Rabaud verwendet. Das Reagens von Hofmann-Hoechtlen arbeitet mit Nickelcyanür und Ammoniak, die Reagenzien von Denigès, von Levy und von Hauser-Lewite mit Titansäure, die in rauchender Salzsäure oder in konzentrierter Schwefelsäure gelöst angewendet wird. Selenigschwefelsäure wird von Levine, Cerisulfat von Orloso, Molybdänschwefelsäure von Bocavisco, Phosphormolybdänsäure und Natriumwolframat von Folin-Denis und Phosphormolybdänsäure von Brauer vorgeschlagen. Der zuletzt genannte Autor (1) versucht sogar, mittels dieses Reagenzes besondere Stellungsverhältnisse bei den Phenolen nachzuweisen.

Über die Zusammensetzung der Reagenzien findet man Näheres in Mercks Reagenzienverzeichnis (6).

Wenn man bedenkt, daß die hier aufgeführten Verbindungen sich auch sonst in der organischen Analyse einer recht weitgehenden Beliebtheit zur Ausführung von Farbreaktionen erfreuen, so wird man vielleicht zu der Ansicht kommen, daß sie gerade mit Phenolen nicht allzu spezifische Reaktionen geben könnten.

Trotz dieses Mangels werden immer wieder Arbeiten veröffentlicht, die die systematische Anwendung solcher Farbreaktionen zur Erkennung und besonders auch zur Unterscheidung von Phenolen zum Ziele haben. Auf eine dieser Arbeiten, bei der als Reagenzien Formaldehyd, Weinsäure, Dioxyaceton (Oxantin I. G. Farbenindustrie) und Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden, sei hier nur verwiesen (9). Eine Zusammenstellung von Farb- und Fällungsreaktionen auf Phenole mit Mercuriacetat, Tetrachlorjod und Benzotrichlorid für mikrochemische Zwecke veröffentlicht Rosenthaler (7). Mercuriacetat gibt bald als Oxydationsmittel Farbreaktionen, bald als Substitutionsreagens Fällungen von im Kern mercurierten Verbindungen. Tetrachlorjod liefert charakteristische Fällungen und Benzotrichlorid sowohl bei direktem Zusatz wie auch bei nachfolgender Alkalisierung mit Natronlauge Farbstoffe der Triphenylmethanfarbstoffreihe. Die Reaktion mit Benzotrichlorid wird in der Weise ausgeführt, daß ein wenig Phenol mit einigen Tropfen Benzotrichlorid und einigen Körnchen Zinkchlorid 5 Minuten lang im Wasserbad erhitzt wird. Die so entstandenen, nach Lösung des Reaktionsproduktes in Weingeist beobachteten Färbungen, sind in der Tabelle 2 in der Rubrik „direkt" angegeben, während die letzte Rubrik die Färbungen angibt, die die direkten auf sofortigen Zusatz von Natronlauge geben.

Tabelle 2. Verhalten einiger Phenole gegen Mercuriacetat, Tetrachlorjod und Benzotrichlorid.

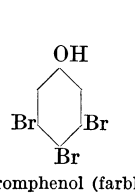
Stoff	Mercuriacetat	Tetrachlorjod	Benzotrichlorid	
			direkt	mit Natronlauge
Phenol	in der Kälte langsam Niederschlag aus Drusen; erhitzt rasch weißer Niederschlag	aus den Tropfen (braun, gelegentlich blau, später z. T. rosa) können spießige Krystalle herauswachsen	orangerot	violett
Thymol	—	Verflüssigung; Tröpfchen teilweise rosa	orange	grün
Vanillin	weiße Fällung	löst sich mit rotbrauner Farbe; später rotbraune Nadeln	grünlich	braun
α-Naphthol	gelbliche viskose Flüssigkeit, bei längerem Stehen Flocken	Kryställchen kaum verändert	(gelbbraun)	grün
β-Naphthol	weiße krystallinische Fällung	Umwandlung in braune Masse und Körnchen	orangerot	gelb
Brenzcatechin	grüne Färbung und Fällung	erstarrt zu dunkler krystallinischer Masse, an deren Rand hellbraune Krystalle	purpurrot	grün
Resorcin	Trübung, dann gelbliche Flocken; Flüssigkeit viscos	die Resorcin-Krystalle färben sich blaugrün, dann von außen her Übergang in dunkle Tropfen	rot mit grüner Fluorescenz	rot mit grüner Fluorescenz
Hydrochinon	braune krystallinische Trübung (Chinhydron?) neben schwarzem Niederschlag (Hg?)	Tropfen, aus denen sich an den Rest des Krystalls braune Spieße ansetzen; zuletzt völlige Umwandlung in diese (oder daneben hellen Krystalle)	schwach gelb	(hellorange)
Orcin	die gelbe sich leicht trübende Flüssigkeit wird allmählich viscos	sofort Übergang in braune Tropfen	orange	grün
Phloroglucin	sofort weißlicher Niederschlag	die schwach grün werdenden Krystalle umgeben sich mit roter Zone, in der Körnchen und später Krystalle auftreten	orange	zinnoberrot
Pyrogallol	sofort braune Fällung	rotbraune und deutlich krystallinische Masse, in der später zahlreiche gut ausgebildete Krystalle (Rauten, Magnetnadeln u. a.) auftreten	rubinrot	über blau (rasch verschwindend) braun

b) Fällungsreaktionen.

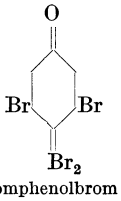
Einzelne Phenole lassen sich, besonders wenn sie in konzentrierten Lösungen vorliegen, durch *Bleiacetat* (Brenzcatechin, Pyrogallol, Hydrochinon, Phloroglucin) bzw. durch *Bleiessig* (Resorcin) fällen. Diagnostische Bedeutung kann man dieser Reaktion ebensowenig beimessen wie der Reaktion von BEHRENS, nach welchem Autor Calciumhydroxyd in Form von *Kalkmilch* einige Phenole, wie Brenzcatechin, Pyrogallol, Eugenol, Guajacol, Phloroglucin aus konzentrierten Lösungen ausfällt.

Bei einwertigen Phenolen kann man durch Zusammenbringen wäßriger Lösungen von 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Chinon charakteristische farbige Niederschläge von sog. *Phenochinonen* erhalten. Bei zweiwertigen Phenolen erhält man derartige Niederschläge, wenn man 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Phenol in Reaktion treten läßt. Verwendet man dabei als Chinon dasjenige Chinon, das aus dem verwendeten Phenol durch Oxydation entstehen würde, so erhält man bei der Reaktion (die aber ganz ebenso verläuft, es handelt sich lediglich um Nomenklaturunterschiede) ein *Chinhydron*. Zu beachten ist, daß die beschriebene Kondensation zu farbigen Produkten nur führt, wenn Säuren nicht zugegen sind.

Als weitere Fällungsreaktion ist das *Verhalten* einiger Phenole *gegen Brom* zu nennen. Die einfacheren Phenole geben gewöhnlich in stark verdünnter Lösung mit Brom in Form von Bromwasser farblose oder höchstens gelbliche Niederschläge. Es bilden sich Bromsubstitutionsprodukte, so z. B. beim Phenol selbst das Tribromphenol. Ein Überschuß an Brom führt vielfach dann zu farbigen Produkten, in denen außer substituiertem Brom noch sog. addiertes Brom gebunden ist. Man stellt sich den Reaktionsvorgang derart vor, daß Phenole sich in Gegenwart des als Oxydationsmittel bekannten Broms chinoide Struktur annehmen, und daß dann 4 Bromatome einführbar sind, unter Bildung einer



Tribromphenol (farblos)



Tribromphenolbrom (farbig)

gefärbten Verbindung chinoiden Charakters, die durch Phenolüberschuß zu dem Tribromsubstitutionsprodukt von Phenolcharakter reduziert wird.

Es ist auch versucht worden, an Stelle von Brom Jod zu Fällungsreaktionen mit Phenolen zu verwenden, doch entstehen hier vielfach farblose Substitutionsprodukte und nur in Einzelfällen charakteristische farbige Niederschläge, deren Zusammensetzung gewöhnlich dann komplizierterer Natur ist (so z. B. beim Thymol). Über die mikrochemischen Fällungsreaktionen von Phenolen mit Tetrachlorjod nach Rosenthaler (7) s. oben S. 308.

c) Histochemischer Nachweis freier Phenole in der Pflanze.

Klein, Siersch und Linser (5) haben untersucht, ob und auf welchem Wege *freie* Phenole in der Pflanze nachweisbar sind. Der direkte Nachweis im Gewebe war nicht möglich. Bei der Mikrosublimation stark zerkleinerten Pflanzenmaterials im Vakuum (1 Stunde) konnten bei 70—90° Sublimate von Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol, bei 110—130° auch von Phloroglucin erhalten werden, doch ließ sich nicht entscheiden, ob es sich um freie oder abgespaltene Phenole handelt.

Der Nachweis freier Phenole gelang jedoch in folgender Weise: Frisches, direkt von der lebenden Pflanze entnommenes Material wird grob zerkleinert und in flüssigen Stickstoff eingebracht, in dem es $^1/_2$ Stunde verbleibt. Dann wird es in den Vakuumschwefelsäureexsiccator gebracht und 24 Stunden darin belassen. Das Material ist dann völlig trocken. Es folgt nun die Ätherextraktion, die die Autoren wie folgt beschreiben:

„Etwa 2 g trockenes, gepulvertes Pflanzenmaterial wurde mit 30 cm³ Äther am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht, dann der Rückstand in einen kleinen Soxhlet-Apparat gebracht und mit dem ersten Ätherextrakt weitere 3 Stunden extrahiert. Die ätherische

Lösung wurde dann durch eine Capillare in fein zerstäubtem Zustand in eine Röhre sprühen gelassen, an deren oberem Ende schwach abgesaugt wurde. Der Äther verdampfte so im Moment völlig und ließ eine sirupöse Masse als Extraktionsrückstand zurück. Die Verdampfung wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt, wobei sich an der Röhre außen eine Eisschicht ansetzte. Die Temperatur war also so nieder, daß ein Sublimieren der Phenole nicht zu befürchten war. Der sirupöse Rückstand wurde nun mit etwa 2 cm³ Wasser bei 50° vermengt und gut geschüttelt, dann in Kohlensäureschnee eingefroren und nach langsamem Auftauen mit Hilfe eines Mikrofiltrierapparates filtriert. Die Lösung wurde nun noch mit etwas Hautpulver versetzt, um etwa vorhandene Gerbstoffe, die, wie festgestellt wurde, ja die Phenolreaktionen stören, wieder gut durchgeschüttelt und nochmals filtriert. Von dieser restlichen Lösung wurden dann je etwa 2 Tropfen zu den Reaktionen verwendet."

Mit dem Ätherextrakt angestellte Reaktionen fallen allerdings nicht schön aus, man kann meist nur sagen, ob sie positiv oder negativ auf Phenole überhaupt ausgefallen sind, die Entscheidung, welche Phenole in Betracht kommen, ist mittels eines folgendermaßen bereiteten Alkoholextrakts zu treffen:

„Zur Extraktion mit Alkohol wurden möglichst zerkleinerte Pflanzenteile mit 70 % Alkohol mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der abgepreßte Auszug wurde dann filtriert und zum Teil gereinigt, zum Teil ungereinigt auf Phenole geprüft.

Die Reinigung der Alkoholauszüge geschah wie folgt. Beiläufig 10 cm³ des alkoholischen Extraktes wurden am Wasserbad vorsichtig bis fast zur Trockne eingeengt. Dann wurde mit Wasser kalt aufgenommen und die wäßrige Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff so oft ausgeschüttelt, bis letzterer farblos blieb. Die Phenole sind in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Nach der Trennung wurde die Wasserphase mit Äther 2—3mal ausgeschüttelt und die Ätherschicht, die die Phenole enthält, auf Uhrgläsern verdunsten gelassen. Der aus dem Äther erhaltene Rückstand enthält die Phenole in genügend gereinigter Form.

Die Ätherrückstände wurden nun einmal mit 96proz. Alkohol, dann mit Wasser kalt aufgenommen und die so erhaltenen Lösungen geprüft."

Tabelle 3.

Reagens →	*Chinon*			*α-Naphthochinon*	*p-Nitrosodimethylanilin* in alkoholischer, gesättigter Lösung			*Diazobenzolsulfosäure*
zu prüfendes Phenol ↓	fest mit alkohol. Lösung des Phenols	Benzollösung mit alkohol. Lösung	fest + CH_3COOH mit wässerig. Lösung	alkohol. Lösung mit alkohol. Lösung	+ Natriumacetat mit alkohol. Lösung	mit alkohol. Lösung	+ Eisessig + + KNO_2 mit wässeriger Lösung	fest mit wässeriger Lösung
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Phenol	gelbe bis braune Spieße	braune Nadeln u. Spieße	—	braune Nadelbüschel u. Dendriten (beim Trocknen)	—	—	gelbe, *kurze* Prismen u. Nadeln am Reagens	—
	1 : 1000	1 : 2000		1 : 100000			1 : 10000	
Brenzkatechin	—	beim Eintrocknen am Rand dunkelbraune Nadeln u. Spieße	braune Prismen u. Spieße	—	hellbraune Stäbe und Prismen	braune, gedrungene Prismen und Nadelbüschel	braune bis schwarze Prismenbüschel	—
		1 : 2000	1 : 10000		1 : 1000	1 : 10000	1 : 1000	
Resorcin	—	rotbraune, etwas korrodiert aussehende Prismen	rotbraune Würfel u. Prismen, später schwarze Stachelkugeln	violette Nadeln (beim Eintrocknen)	beim Eintrocknen gelbe Spieße	—	gelbe, *lange* Nadeln am Reagens	gelbe, braune Nadeln, Prismen, Büschel
		1 : 200	1 : 10000	1 : 10000			1 : 10000	1 : 10000

Fortsetzung von Tabelle 3.

Reagens →	*Chinon*			*α-Naphthochinon*	*p-Nitrosodimethylanilin* in alkoholischer, gesättigter Lösung			*Diazobenzolsulfosäure*
zu prüfendes Phenol ↓	fest mit alkohol. Lösung des Phenols	Benzollösung mit alkohol. Lösung	fest + CH_3COOH mit wässerig. Lösung	alkohol. Lösung mit alkohol. Lösung	+ Natriumacetat mit alkohol. Lösung	mit alkohol. Lösung	+ Eisessig + + KNO_2 mit wässeriger Lösung	fest mit wässeriger Lösung
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Hydrochinon	schiefwinkelige, braune bis violette Prismen u. Büschel	braune bis violette Nadeln, Prismen, Spieße	braune Krystalle violette Büschel	leuchtend rote Prismen und Nadeln (beim Eintrocknen)	braune feine Nadelrosetten u. Büschel	braune *feine* Prismenbüschel	*braune* Nadeln u. unschöne Prismen am Reagens	—
	1 : 100	1 : 20000	1 : 10000	1 : 100000	1 : 1000	1 : 10000	1 : 10000	
Pyrogallol	fahlbraune bis violette Prismen u. Spieße	violette, unschöne Krystalle am Rand	braune Krystalle, schwarze Büschel	dunkelbraune Nadeln u. Besenformen (am Rand)	braune Stachelkugeln u. Nadeln, dendritisch	braune *feine* Prismen u. Nadelbüschel	beim Eintrocknen am Rand braune Dendrite	orangerote und gelbe Prismen u. Stäbe
	1 : 10000	1 : 1000	1 : 100000		1 : 10000	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
Phloroglucin	braune Krystalle am Rand	kleine, dunkelrotbraune, unschöne Prismen	rotbraune Krystalle am Rand	—	*rote* oder *blaue*, braungelbe sechseckige Platten	*rote* oder *blaue*, braungelbe sechseckige Krystalle	hellbraune bis rote Krystalle (Nadeln, Prismen) am Reagens	orangerote Nadeln u. Stäbe am Rand
		1 : 2000			1 : 10000	1 : 10000	1 : 1000	
Orcin	—	braune, schiefwinkelige Prismen, unschön	braune Krystalle und amorphe Fällung; schwarze Büschel	violette bis braune Nadeln (am Rand)	braune Sphärite u. Stachelkugeln	braune Nadeln u. Stachelkugeln am Rand	hellbraune kurze Prismen am Reagens	rotorange Stachelkugeln u. Nadeln
		1 : 20000	1 : 100000	1 : 100000	1 : 5000	1 : 10000	1 : 1000	1 : 10000

Als geeignete Reagenzien werden empfohlen: Chinon, α-Naphthochinon, p-Nitrosodimethylanilin und p-Diazobenzolsulfosäure. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 3 zu entnehmen, wobei die Verhältniszahlen die Grenzkonzentrationen, in denen noch Reaktion deutlich eintritt, angeben. Besonders charakteristisch sind für Resorcin Reaktion II, für Hydrochinon Reaktion IV, für Pyrogallol Reaktion I, für Phloroglucin Reaktion V und VI und für Orcin Reaktion VIII, für Brenzcatechin sind Reaktion III und VI spezifisch.

Mit Hilfe des hier beschriebenen Untersuchungsganges gelang es den Verfassern, das Vorhandensein freier Phenole in folgenden Pflanzen bzw. Pflanzenteilen nachzuweisen:

in der Rinde von *Acer dasycarpum, A. negundo, Aesculus hippocastanum, Andromeda, Arctostaphylos, Azalea, Ledum palustre, Pirus communis, Platanus orientalis, Prunus avium, Rhododendron, Vaccinium oxycoccus*;

im Holz von *Acer dasycarpum, A. negundo, Calluna, Pirus communis, Platanus orientalis, Rhododendron, Salix*;

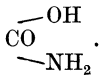
in den Knospen von *Acer platanoides, Aesculus hippocastanum*;

in den Blättern von *Arbutus, Arctostaphylos uva-ursi* und *Rhododendron*;

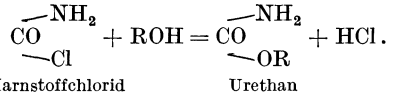
ferner in *Erica* (Ast).

d) Darstellung von gut krystallisierenden Phenolderivaten mit charakteristischem Schmelzpunkt.

Hat man einzelne Phenole isoliert, so kann man, um sie zu identifizieren, einige Derivate herstellen, die sich durch gutes Krystallisationsvermögen und charakteristischen Schmelzpunkt auszeichnen. Hier sind besonders die verschiedenen *Urethane* zu erwähnen. Urethane sind Ester der Carbaminsäure



Sie entstehen, wenn man Harnstoffchlorid mit dem betreffenden Alkohol bzw. Phenol zur Reaktion bringt.



Harnstoffchlorid Urethan

In der Regel benutzt man nicht Harnstoffchlorid selbst, sondern Chloride substituierter Harnstoffe und hier wieder besonders des Diphenylharnstoffs $(C_6H_5)_2N—CO—Cl$. Es entstehen so die *Diphenylurethane* der betreffenen Phenole

$$(C_6H_5)_2N—CO—OR.$$

Zur Ausführung der Reaktion erwärmt man etwa 0,1 g des Phenols mit der vierfachen Menge Pyridin und einer ausreichenden Menge Diphenylharnstoffchlorid in einem Kölbchen 1 Stunde lang am Steigrohr im siedenden Wasserbad. Ausreichend ist auf je 1 Mol. Phenol 1 Mol. Diphenylharnstoffchlorid. Das Molekulargewicht des Diphenylharnstoffchlorids ist etwa 230. Da nun meistens das Molekulargewicht des betreffenden Phenols nicht bekannt ist, und das Molekulargewicht des einfachsten Phenols etwa bei 96 liegt, so wird man mit der gegenüber dem Phenol doppelten Menge Diphenylharnstoffchlorid wohl stets auskommen. Das Reaktionsgemisch wird ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen, die auch aus Diphenylharnstoffchlorid-Pyridin bestehen können, in Wasser eingegossen, wobei etwa gebildetes Diphenylharnstoffchlorid-Pyridin zersetzt werden würde. Die Krystalle des gebildeten Urethans werden gesammelt, getrocknet und aus Petroläther oder absolutem Alkohol umkrystallisiert. Diese Krystalle werden zur Schmelzpunktbestimmung verwendet. Die Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel ist erforderlich, um die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure zu neutralisieren.

An Stelle von Harnstoffchloriden kann man auch Isocyanate zur Herstellung charakteristischer Urethane verwenden. Die Isocyanate sind Verbindungen vom Typus $R—N=CO$, sie reagieren mit Phenolen nach folgendem Schema:

$$R—N=CO + HOR' = R—NH—COOR'.$$

Man verwendet entweder Phenylisocyanat oder α-Naphthylisocyanat. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man das Phenol mit einem Überschuß des Isocyanats, sei es bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen läßt, sei es im Wasserbade oder im Sandbade am Steigrohr einige Zeit zum Sieden erhitzt, sei es schließlich im Einschlußrohr längere Zeit erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit trockenem Benzol zur Entfernung überschüssigen Isocyanates gewaschen, getrocknet, dann mit kaltem Wasser nachgewaschen und schließlich aus Alkohol, einem Äther-Petroläthergemisch oder auch Essigsäureäthylester umkrystallisiert. Auf diese Weise werden *Phenylurethane* bzw. *α-Naphthylurethane* der Phenole erhalten.

Gut krystallisierende Verbindungen sind auch in der Regel die *Benzoesäureester* oder ähnliche Ester der Phenole. Man stellt sie her, indem man nach Schotten-Baumann das betreffende Phenol unter möglichster Vermeidung eines Überschusses an Alkali in verdünnter Natronlauge löst, stark kühlt und dann unter Schütteln so lange Benzoylchlorid in kleinen Mengen zusetzt, bis sich durch den Geruch feststellen läßt, daß ein kleiner Überschuß an Säurechlorid vorhanden ist. Da das Arbeiten in wäßrig-alkalischen Lösungen nicht immer ganz zweckmäßig ist, einmal, weil manche Phenole alkaliempfindlich sind, dann aber auch, weil Nebenreaktionen, bei denen Säurechloride entstehen, sich abspielen können, so arbeitet man auch vielfach nach Claisen in Äther oder Benzol oder nach Einhorn und Holland in Pyridin. Nach Claisen löst man z. B. das Phenol in trockenem Benzol, gibt eine ausreichende Menge eines Alkalis, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Bariumcarbonat zu und versetzt aus einem Tropftrichter tropfenweise mit dem Säurechlorid, während man auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Benzollösung wird dann abfiltriert, das Benzol abdestilliert, mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und schließlich der Äther abdestilliert, um dann das Reaktionsprodukt aus Petroläther oder Alkohol umzukrystallisieren. Da Benzoesäure auch Ester gibt, die flüssig sind, oder schlecht krystallisieren, so verwendet man an Stelle von Benzoylchlorid häufig Dinitrobenzoylchlorid.

Bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel löst man das Phenol darin auf und setzt, wenn nötig, unter Kühlung das Säurechlorid zu, erwärmt, wenn nötig, gegen Ende der Reaktion und gießt schließlich in Wasser.

Betreffs Einzelheiten sei auf Houben, Methode der organischen Chemie, verwiesen.

Übersicht über Schmelzpunkte von Urethanen usw. verschiedener Phenole.

Bezeichnung	Phenylurethan	Diphenylurethan	α-Naphthylurethan	Benzoesäureester
Phenol	126	104—105	136—137	—
o-Kresol	145	72—73	unscharf 145	—
m-Kresol	—	100—101,5	135—136	—
p-Kresol	114	93—94	150—151	—
Carvacrol	140	—	(119 oder 287—288)	—
Thymol	107	—	156—157	—
Brenzcatechin	165	—	—	—
Resorcin	164	129—130	—	—
Eugenol	95,5	107—108	—	69—70
Isoeugenol	—	112—113	—	103—104
Pyrogallol	178	211,5—212,5	—	—
Phloroglucin	190—192	—	—	194—195
α-Naphthol	178,5	—	—	—
β-Naphthol	155	140,5—141,5	—	—
Propylguajacol	—	—	—	62
Allylbrenzcatechin	—	—	—	71—72
Betelphenol	—	—	—	49—50
Orcin	—	—	—	87
1,2-Dimethyl-3,5-Dioxybenzol	—	—	—	100—102

e) Reaktionen zur Konstitutionsermittlung von Phenolen.

Wenn die bisher beschriebenen Reaktionen nicht zur Identifizierung des Phenols geführt haben, so können einige weitere Reaktionen zu diesem Zwecke ausgeführt werden.

1. Kalischmelze.

Phenole, die Seitenketten besitzen, werden durch die Kalischmelze in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Man arbeitet in der Weise, daß man auf je ein Teil Phenol 3—4 Teile Kaliyhdrat zugibt und das Gemenge im Sandbade auf 200—250° erhitzt. Bei dieser Temperatur hält man etwa 2—3 Stunden. Man beobachtet gewöhnlich, daß sich anfangs ungeschmolzenes Phenolalkali ausscheidet, dessen Masse sich im Laufe der Operation stark vermindert. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Man extrahiert die saure Lösung mit Äther, wobei neben der entstandenen Säure meist auch noch eine erhebliche Menge unveränderten Phenols in Lösung geht. Die Ätherlösung wird nun mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, wobei nur die Säure in die wäßrige Schicht übergeht.

2. Reduktionsvermögen.

Die einwertigen Phenole wirken meistens nicht als Reduktionsmittel im Gegensatz zu den mehrwertigen, die diese Eigenschaft oft sehr ausgeprägt zeigen. Brenzcatechin z. B. reduziert Edelmetallsalzlösungen und FEHLINGsche Lösung, Pyrogallol und auch Phloroglucin reduzieren Edelmetallsalzlösungen und absorbieren aus der Luft Sauerstoff, wenn sie in alkalischer Lösung vorliegen.

Interessant ist das Verhalten der Phenole gegen Mercurisalze, wobei am geeignetsten Mercuriacetatlösung verwendet wird, die man ex tempore aus Quecksilberoxyd und Essigsäure herstellt. Auch das Phenol löst man in Essigsäure. Die leicht oxydierbaren Phenole scheiden hierbei rasch in glänzenden Blättchen Mercuroacetat, das unlöslich ist und sich mit Natronlauge schwärzt, oder graues metallisches Quecksilber ab. Aus nicht leicht oxydierbaren Phenolen scheiden sich hingegen oft erst nach längerem Stehen kernmercurierte Derivate ab, die sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen (zuerst mit Essigsäure, dann mit Wasser) mit Natronlauge nicht schwärzen. Behandelt man wäßrige Aufschwemmungen solcher Mercuriderivate mit Jodjodkaliumlösung so lange, als noch Entfärbung eintritt, so bilden sich unter Abspaltung des Quecksilbers Jodsubstitutionsprodukte der Phenole, die zu Konstitutionsbestimmungen wertvolle Dienste leisten können (über Mercuriacetat als mikrochemisches Reagens s. oben S. 308).

3. Verestern und Veräthern.

Die Herstellung von Estern, z. B. der Benzoesäure, ist bereits beschrieben worden. Das Veräthern von Phenolen gelingt in der Regel gut, wenn man in alkalischer Lösung mit Halogenalkyl in der Wärme behandelt, die geeignetste Methode ist aber die Verätherung mit Dimethylsulfat. Für die meisten Phenole ist die Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol ohne Erfolg, in einigen Fällen gelingt die Verätherung aber und kann dann direkt zur Charakterisierung dieser Phenole dienen. Von Benzolderivaten läßt sich nur Phloroglucin so veräthern, dagegen gelingt es leicht bei den Naphtholen und bei einigen Phenolen der Anthracen- und Phenanthrenreihe.

Zur *Verätherung mit Alkohol bei Gegenwart von Säure* arbeitet man in der Weise, daß man das Phenol in absolutem Methylalkohol löst (etwa gleiche Mengen Phenol und Alkohol) und etwa $^1/_5$ des Gesamtgewichts an Phenol-Alkoholmischung konzentrierte Schwefelsäure langsam zufließen läßt. Dann erhitzt man am Rückflußkühler auf dem Ölbade 3—5 Stunden lang, wobei die Ölbadtemperatur etwa 125° betragen soll. Um die Ausbeute zu erhöhen, ist eine geringe Drucksteigerung oft empfehlenswert. Man erreicht sie dadurch, daß man die Öffnung des Rückflußkühlers mit einer Winkelröhre verschließt, in der sich eine

kurze Quecksilbersäule befindet. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen, wobei sich eine Ölschicht abscheidet. Die wäßrige Schicht wird abgelassen und die Ölschicht mit verdünnter Alkalilauge gewaschen, um unangegriffenes Phenol zu entfernen. Die weitere Reinigung geschicht durch Rektifikation oder Umkrystallisieren.

Die *Alkylierung mittels Halogenalkyl* wird zumeist in alkoholischer Lösung vorgenommen. Man löst das Phenol in methylalkoholischer Kalilauge, wobei ein Alkaliüberschuß möglichst zu vermeiden ist, fügt die der angewendeten Alkalimenge entsprechende Menge Jodmethyl hinzu und erwärmt am Rückflußkühler, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Man gießt dann in Wasser ein und trennt die ölige Schicht ab. Sie wird dann mit verdünnter wäßriger Kalilauge ausgewaschen. In einzelnen Fällen gelingt es allerdings nur schwer, so die unangegriffenen Phenole zu entfernen, weil sie zu schwach sauren Charakter zeigen. In solchen Fällen hilft man sich nach Claisen dadurch, daß man die ölige Schicht in Petroläther löst und mit einer Lauge schüttelt, die durch Lösen von 350 g Ätzkali in 250 g Wasser und Auffüllen mit Methylalkohol zum Liter hergestellt ist.

Man kann auch die Alkylierung mit Halogenalkyl nach Claisen derart ausführen, daß man Phenol in der etwa gleichen Menge Aceton löst und dann berechnete Mengen fein gepulvertes Kaliumcarbonat und Halogenalkyl zugibt. Das Gemisch soll breiartig sein. Es wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und dann entsprechend weiterbehandelt.

Die Alkylierung mit Halogenalkyl verläuft nicht normal bei mehrwertigen Phenolen, bei denen sich zwei Hydroxyle in Metastellung zueinander befinden. Es entstehen bei ihnen neben normalen Phenoläthern Verbindungen, die am Kohlenstoff alkyliert sind. Phloroglucin läßt sich so überhaupt nicht alkylieren, vielmehr entsteht bei erschöpfender Methylierung Hexamethyl-1,3,5-triketocyclohexan. Hier kommt man eher mit Dimethylsulfat zum Ziel.

Bei den Methylierungen mit Dimethylsulfat ist zu beachten, daß zunächst nur eine Methylgruppe sich an der Reaktion beteiligt.

$$R—ONa + (CH_3)_2SO_4 = R—OCH_3 + CH_3NaSO_4.$$

Man kann zwar auch die zweite Methylgruppe zur Reaktion ausnützen, doch ist dies gerade bei Phenolen für die Gesamtausbeute an Phenoläther nicht günstig und daher besser zu unterlassen.

Die *Alkylierung mit Dimethylsulfat* verläuft in der Regel sehr viel rascher und quantitativ. Man arbeitet gewöhnlich so, daß man das Phenol in 30—40proz. Natronlauge (besser als in Kalilauge) löst und mit der erforderlichen Menge Dimethylsulfat kurze Zeit schüttelt. Bei alkaliempfindlichen Phenolen ist rasch zu arbeiten. Das Dimethylsulfat ist auf jeden Fall im ganzen zuzusetzen. Das Reaktionsgemisch wird dann wie oben behandelt.

Beim Arbeiten mit Dimethylsulfat ist besondere Vorsicht insofern erforderlich, als man sich ängstlich vor dem Einatmen dieses sehr aggressiven Körpers hüten muß!

Die Phenoläther leisten zur Konstitutionsaufklärung insofern wichtige Dienste, als sich aus ihnen die Zahl der Hydroxylgruppen bestimmen läßt. Sie können aber noch in anderer Weise weiterbearbeitet werden, indem man sie mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei, wenn Seitenketten vorhanden waren, Äther von Phenolcarbonsäuren entstehen.

f) Quantitative Bestimmungen.

Hat man das Vorhandensein von Phenolen nachgewiesen, so wird man, je nachdem man die Phenole selbst bereits isoliert und identifiziert hat, oder über

ihre Art und Konstitution noch im Unklaren ist, zwei Arten quantitativer Bestimmungen mit und an ihnen ausführen wollen. Einmal wird man die in irgendeiner Pflanze oder einem pflanzlichen Produkt enthaltene Menge an Phenol bestimmen wollen. Dann aber wird man, besonders wenn man die Konstitution eines Phenols noch nicht erkannt hat, die Zahl der in ihm enthaltenen Phenolhydroxylgruppen zu bestimmen suchen. Hat man ein Phenol isoliert und durch eine Verbrennungsanalyse C und H bestimmt, so ist die nächste Frage, ob der gesamte Sauerstoff als Phenolsauerstoff vorliegt und wieviele Phenolgruppen das Molekül enthält. Betreffs der zur Beantwortung der ersten Frage einzuschlagenden Methoden sei auf den Abschnitt 6 des 1. Bandes dieses Werkes verwiesen.

1. Die quantitative Bestimmung der Phenolgruppe.

Verseifung von Urethanen. Die auf S. 313 erwähnten Urethane der Phenole aus Phenol und Diphenylharnstoffchlorid kann man zu quantitativen Bestimmungen in der Weise verwenden, daß man etwa 1 g einer solchen Verbindung mit 8 cm³ Alkohol und überschüssiger Kalilauge etwa 1 Stunde lang in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach folgender Gleichung

$$(C_6H_5)_2N{-}COOR + 3KOH = ROK + K_2CO_3 + \underset{\text{Diphenylamin.}}{NH(C_6H_5)_2} + H_2O$$

wird dabei Diphenylamin abgespalten. Man entleert nach Beendigung der Spaltung den Inhalt des Druckkolbens in einen Destillierkolben, spült zweimal mit etwa je 2 cm³ Alkohol nach und führt nunmehr eine Wasserdampfdestillation aus. Voraussetzung ist dabei, daß das Phenol aus alkalischer Lösung nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wie es z. B. beim Carvacrol der Fall ist. In der Mehrzahl der Fälle ist das aber nicht zu befürchten. Ein Vorversuch entscheidet.

Es ist sehr langsam mit Wasserdampf zu destillieren, das Destillat soll aus dem Kühler abtropfen, nicht abfließen. Das Diphenylamin erstarrt gewöhnlich schon im Kühler teilweise, so daß man gegen Ende der Destillation das Kühlwasser abstellt und so das im Kühler ausgeschiedene Diphenylamin langsam in die Vorlage treibt. Ist der Kühler frei, so wird das Kühlwasser wieder angestellt, und wenn der Kühler bei Fortführung der Arbeit frei bleibt, so ist die Destillation als beendet anzusehen. Man läßt das Destillat etwa 1—2 Tage kühl stehen, sammelt dann das in Wasser völlig unlösliche Diphenylamin auf einem bei 30° getrockneten Filter, trocknet nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wieder bei dieser Temperatur und wägt. 1 Mol. Diphenylamin (Mol.-Gew. = 168,09) entspricht einer Phenolhydroxylgruppe.

Methoxylbestimmung nach ZEISEL. Über dieses Verfahren siehe die Angaben in Bd. 1 diese Werkes.

Natriumamidmethode. Die Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist an die Voraussetzung gebunden, daß nicht phenolische Hydroxylgruppen, Aldehyd-, Keton- und Carboxylgruppen nicht gleichzeitig vorhanden sind.

Die Bestimmung wird in einer besonderen Apparatur vorgenommen, die aus einem Kolben besteht, der mit einem Rückflußkühler verbunden ist und in den ein Scheidetrichter so weit eingeführt ist, daß sein Ausfluß unter dem Spiegel der in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit endet. An den Rückflußkühler ist die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und der Scheidetrichter ist durch eine abnehmbare Gummischlauchverbindung mit einer Apparatur verbunden, die es gestattet, die den Apparat beim Anstellen der Pumpe durchstreichende Luft von Kohlendioxyd restlos zu befreien. Man beschickt den Kolben zunächst mit etwa 1 g Natriumamid $NaNH_2$, das man mit etwas thiophenfreiem Benzol angerieben hat, gibt 50—60 cm³ Benzol zu und kocht unter Durchsaugen von kohlendioxydfreier Luft auf dem Wasserbade etwa 10—15 Minuten aus, um Spuren von an

dem Natriumamid haftenden Ammoniak zu entfernen. Nun beschickt man den Scheidetrichter mit der Lösung des Phenols (1—2 g Phenol) in Benzol und schaltet zwischen Rückflußkühler und Pumpe eine mit einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure (20 cm^3) beschickte Vorlage derart ein, daß das Gasentbindungsrohr gerade in die Flüssigkeit eintaucht. Man läßt nun unter stetem Sieden des Benzols die Lösung des Phenols langsam zufließen, spült den Scheidetrichter einige Male mit einigen Kubikzentimetern Benzol nach, die man ebenfalls in das Siedegefäß eintropfen läßt und saugt dann wieder langsam Luft durch die Apparatur, während man das Benzol weiter im Sieden erhält. Nach etwa 80—90 Minuten ist die Absorption des Ammoniaks quantitativ erfolgt. Man titriert die überschüssige Schwefelsäure zurück. 1 Mol. NH_3 entspricht einer Hydroxylgruppe.

Bei der Ausführung dieser Bestimmung ist peinlichst auf den völligen Ausschluß von Wasser zu achten. Es ist nicht nur erforderlich, völlig wasserfreies Benzol zu verwenden, sondern der Luftstrom muß nach der Entfernung des Kohlendioxyds sorgsam getrocknet werden. Es empfiehlt sich auch, zwischen den Rückflußkühler und die mit Normalschwefelsäure beschickte Vorlage eine leere Flasche einzuschalten, damit nicht etwa durch Rücksteigen aus dem Absorptionsgefäß Flüssigkeit in den Rückflußkühler gelangt.

2. Quantitative Bestimmung von Phenolen.

Die im vorigen Abschnitt aufgeführten Verfahren sind natürlich an sich auch anwendbar, wenn nicht nur die Phenolhydroxylgruppe, sondern das Phenol überhaupt quantitativ bestimmt werden soll. Die Methode mit Natriumamid allerdings nur dann, wenn keine ebenfalls damit reagierenden Stoffe vorhanden sind, die Methode nach Zeisel nur in den Fällen, in denen nicht andere alkylierbare Substanzen neben den Phenolen vorliegen.

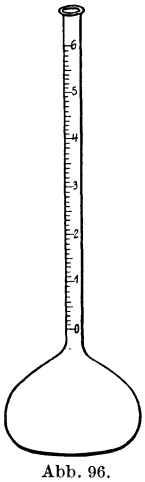


Abb. 96. Kassiakolben.

Im einzelnen seien folgende Methoden näher beschrieben.

1. Eine einfache und in den meisten Fällen auch hinreichend genaue Methode der Bestimmung der phenolartigen Anteile von ätherischen Ölen ist die Behandlung mit Natronlauge im sog. *Kassiakölbchen*, eine Methode, die auch in die Pharmakopöen aufgenommen worden ist. Ein Kassiakölbchen (s. Abb. 96) ist ein Kölbchen von eigenartiger Form, das etwa 100 cm^3 faßt und einen mit Gradeinteilung (Kubikzentimeter) versehenen Hals aufweist. Man bringt in ein solches Kassiakölbchen etwa 70 cm^3 einer Natronlauge, die 5 bzw. 3% NaOH enthält, sowie 10 cm^3 des phenolhaltigen Öls. Für eugenolhaltige Öle ist die 3proz. Lauge geeigneter. Man schüttelt nun kräftig durch, wobei das Phenol in die wäßrige Flüssigkeit übergeht, während der nichtphenolische Anteil ungelöst bleibt. Dann füllt man so viel Lauge nach, daß der ölige Anteil in den graduierten Hals hinaufgetrieben wird. Man sorgt durch Drehen des Kölbchens und Beklopfen dafür, daß die Öltröpfchen sämtlich in den Hals gebracht werden, läßt einige Stunden stehen und liest dann die Anzahl Kubikzentimeter nicht gebundenen Öls ab. Die Differenz zu 10 gibt den Phenolgehalt an.

Ist der Phenolgehalt sehr hoch, so kann es vorkommen, daß die Natriumphenolate einen Teil des nichtphenolischen Öls in der Lauge zur Lösung bringen. Nach erfolgter Ablesung empfiehlt es sich daher, mittels einer Pipette einige Kubikzentimeter der wäßrigen Flüssigkeit zu entnehmen und sie in ein Reagensglas zu überführen, ohne Öltropfen mitzunehmen. Dann verdünnt man mit Wasser. Dabei darf keine erhebliche Trübung auftreten. Sollte dies der Fall

sein, so kann man einmal statt 5proz. 3proz. Lauge zu einem neuen Versuch nehmen, dann aber kann man das Öl mit einem gegen Lauge indifferenten Öl verdünnen. Bei Nelkenölen z. B. ist mit der Anwesenheit von Acetyleugenol zu rechnen. In der Kälte wird es nicht mitbestimmt, erwärmt man aber das Öl-Laugegemisch etwa 10—15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, so wird das Acetyleugenol verseift und mitbestimmt.

2. Eine weitere allerdings die Abwesenheit von Alkoholen voraussetzende Phenolbestimmungsmethode ist die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin. Erwärmt man etwa 3 g phenolhaltiges Öl mit etwa 25 cm^3 eines Gemisches von 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin etwa 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, so wird das Phenol acetyliert. Man gießt dann in Wasser ein, wobei das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt wird. 1 Mol. Phenol gibt mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid je 1 Mol. Phenolessigsäureester und Essigsäure, die sich mit Pyridin zu Pyridinacetat verbindet. Das überschüssige Essigsäureanhydrid liefert je Mol. 2 Mol. Essigsäure. Essigsäure und Pyridinacetat lassen sich mit Lauge gegen Phenolphthalein als Indicator titrieren. Pyridin reagiert gegen diesen Indicator neutral.

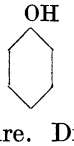
3. Einige Phenole lassen sich bromometrisch bestimmen. Diese Methode wird allerdings vorzugsweise in der Technik zur Bestimmung von Phenol und den Kresolen angewendet. Dabei geht man entweder so vor, daß man zu der Lösung des Phenols nach Zugabe von Kaliumbromid und Schwefelsäure so lange n/10 Kaliumbromatlösung zufließen läßt, bis freies Brom vorhanden ist, was durch Tüpfeln mittels Kaliumjodidstärkepapier festzustellen ist, oder man wendet aus dem gleichen Reaktionsgemisch entstehendes Brom im Überschuß an und titriert den Bromüberschuß nach Zugabe von Kaliumjodid mittels n/10 Natriumthiosulfatlösung zurück. Es ist natürlich im Einzelfalle notwendig zu wissen, wie groß das Bromaufnahmevermögen des betreffenden Phenols ist.

4. Eine ebenfalls hauptsächlich technisch angewendete Methode ist die Titrationsmethode mit Diazolösung. Manche Phenole kuppeln bekanntlich leicht mit Diazolösung unter Bildung von Oxyazofarbstoffen (s. S. 306). Sind die dabei entstehenden Farbstoffe unlöslich, so kann man durch Tüpfeln den Endpunkt der Titration feststellen. Entstehen lösliche Farbstoffe, so kann das Verfahren colorimetrisch ausgebildet werden. Näheres hierüber z. B. in HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie oder RUPP und v. BRIXEN (8).

5. Für einige Phenole, wie Resorcin und Phloroglucin, ist vorgeschlagen worden, die salzsaure Lösung mit Furol zu fällen und das Reaktionsprodukt zur Wägung zu bringen (VOTOČEK und POTMEŠIL [9]).

g) Einzelne Phenole und Phenoläther.

Phenol.



Phenol, Benzophenol, Carbolsäure. Dieses einfachste Phenol soll im Holz und in den Nadeln von Pinus sylvestris vorkommen. Auf jeden Fall findet es sich in den Produkten der trockenen Destillation von Hölzern und auch einiger Harze. Zu diesen Produkten der trockenen Destillation gehören auch die Kienöle, in denen es anzutreffen ist.

Reines Phenol krystallisiert in farblosen, leicht zum Rotwerden neigenden Krystallen F.P. 42,5—43°, K.P. 182—183°. Handelsphenol zeigt häufig niedrigere Konstanten. Es bildet mit Wasser ($^1/_2H_2O$) ein schon bei 16° schmelzendes Hydrat und ist daher nicht immer

leicht zur Krystallisation zu bringen, zumal auch organische Verunreinigungen den Schmelzpunkt stark herabdrücken. Von organischen Lösungsmitteln wird es leicht gelöst, von kaltem Petroläther schwer. Von Wasser erfordert es 15 Teile zur Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. In Ätzalkalilaugen ist Phenol leicht löslich.

Phenyl-Phenylurethan, F.P. 126°.

Phenyl-α-Naphthylurethan, F.P. 136—137°.

Phenyl-Diphenylurethan, F.P. 104—105° nach vorherigem Erweichen bei 102°.

Bromwasser im Überschuß fällt auch in großer Verdünnung einen gelben bis braunroten Niederschlag von Tribromphenolbrom, gelbe Blättchen aus Benzol oder Chloroform. F.P. 131°. Beim Kochen mit Alkalien oder mit Weingeist geht es in weißes Tribromphenol (OH : Br : Br : Br = 1, 2, 4, 6) über, das aus der konzentrierten weingeistigen Lösung mit Wasser ausfällt. Es entsteht auch, wenn überschüssiges Phenol in Lösung mit Bromwasser behandelt wird. F.P. 92—94°.

Jod gibt, wenn man eine Jodjodkaliumlösung in erwärmte alkalische Phenollösung einträgt (8 Atome Jod, 1 Mol. Phenol, 4 Mol. KOH), einen violettroten Niederschlag.

Eisenchlorid gibt eine Violettblaufärbung. Zusatz von Weingeist, Glycerin, Säuren und Eisenchlorid im Überschuß läßt die Färbung verschwinden. Schon geringe Mengen organischer Säuren (1 Tropfen Milchsäure) bringen die Färbung zum Verschwinden (Gegensatz zu Salicylsäure), eine konzentrierte weingeistige Phenollösung färbt sich mit Eisenchlorid grün.

Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure. Bei Gegenwart von Alkali entsteht eine gelbe Lösung.

Triphenylmethanfarbreaktionen. 1. Guareschi-Lustgarten, wenig empfindlich, Gelbfärbung.

2. Baeyer-Melzer. Rotes Harz, in Alkali violettrot löslich, bei hoher Verdünnung nur Rotfärbung.

3. *Formaldehydschwefelsäure.* Setzt man der Phenollösung einige Tropfen Formaldehyd zu und unterschichtet mit Schwefelsäure, so entsteht ein roter Ring.

Nitrosoreaktionen. 1. Liebermann. Braungrünblau, in wäßrigen Alkalien blau.

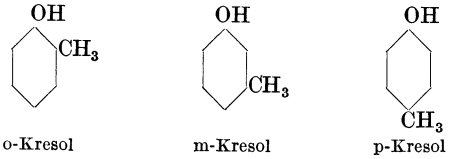
2. Eykmann. Sehr empfindlich, gelbroter Ring.

3. Millon. Rot.

Indophenolreaktion. Berthelot-Lex. Grün bis blau, bei schwacher Konzentration nur grün.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols versetzt man die wäßrige Lösung mit überschüssigem Bromwasser, filtriert das abgeschiedene Tribromphenolbrom ab, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und wägt.

Kresole.



o-Kresol m-Kresol p-Kresol

Die drei Kresole kommen in wechselnden Mengen gemischt in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes, also in Holzteeren, vor.

Die Kresole, auch als Oxytoluole bezeichnet, lassen sich, wenn sie in Mischung vorliegen — die technischen Kresole sind stets Gemische —, nur schwierig voneinander trennen. Die zu solchen Trennungen bisher angegebenen Methoden sind technische, deren Eignung für analytische Zwecke nicht nachgeprüft ist. Die folgende Zusammenstellung von Eigenschaften der Kresole gibt einen Anhalt für ihre Ausmittelung.

Mit überschüssigem *Bromwasser* geben sämtliche Kresole nach längerem Stehen (2 Tage) orangerote Niederschläge, bei kurzer Einwirkung von nur soviel

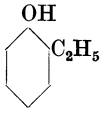
Bromwasser, daß eben Gelbfärbung der Flüssigkeit zu beobachten ist, fällt aus Lösungen vom o-Kresol nichts, von m-Kresol eine milchige Trübung und bei p-Kresol nach einigen Stunden ein Gemisch von Dibrom-p-Kresol und Dibrom-p-Kresolbromid.

Tabelle 4.

	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
F.P.	30°	4°	37°
K.P.	190,2°	200,5°	200°
Diphenylurethan, F.P.	72—73°	100—101,5°	93—94°
α-Naphthylurethan, F.P.	145°	135—136°	150—151°
Löslich in Teilen Wasser	40	190	55
Kalischmelze	Salicylsäure	m-Oxybenzoesäure	p-Oxybenzoesäure
Eisenchlorid	blau — grün — bräunlich	violettblau	blau
Diazobenzolsulfosäure:			
alkalisch	orange	orange	gelb
sauer	gelbrot	gelbrot	gelb
Triphenylmethanfarbstoffreaktionen:			
1. BAEYER-MELZER	rosarote Flocken alkalisch blauviolett	braune Flocken alkalisch grünlich	schwarzbraune Flocken, alkalisch braun löslich
2. Formaldehyd-H_2SO_4-Ringprobe	roter Ring	roter Ring	brauner Ring
Indophenolreaktionen:			
1. BERTHELOT-LEX	grün — blaugrün — blau	blaugrün — dunkelgrün	hellgrün — nußfarbig
2. ARNOLD-WERNER	violett — grün	violett — grün	violettrot — Entfärbung
Nitrierung[1]	Oxalsäure	Trinitro-m-Kresol	Oxalsäure

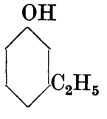
p-Kresolmethyläther findet sich im Ylang-Ylang- (Cananga-) Öl von Anona odoratissima. K.P. 175°.

o-Phlorol



o-Phlorol, 2-Äthylphenol findet sich im Holzteerkreosot. K.P. 210,8°. Eisenchloridreaktion violettblau. Der Methyläther (K.P. 185°) entsteht bei der Zinkstaubdestillation von Ammoniacum.

m-Phlorol



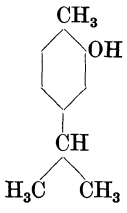
m-Phlorol, 3-Äthylphenol soll als Methyläther bzw. Isobuttersäureester in Arnikawurzelöl enthalten sein. K.P. 224—225°.

Xylenole.

Xylenole, Dimethylphenole kommen u. a. im Holzteerkreosot vor.

[1] Man erhitzt 10 g Kresol und 30 g konzentrierte Schwefelsäure in einem weithalsigen Literkolben 1 Stunde auf dem Wasserbade (Sulfurierung), läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, gießt in einem Gusse 90 cm³ Salpetersäure (d = 1,38) zu, schwenkt um und bringt rasch unter den Abzug. Heftige Reaktion, massenhafte Entwicklung nitroser Gase, Vorsicht vor Einatmung! (Nitrierung). Nach Ablauf der Reaktion Eingießen des Gemisches in eine Porzellanschale mit 40 cm³ Wasser, Nachspülen des Kolbens mit weiteren 40 cm³ Wasser. Stehen lassen. Abfiltrieren des entstehenden Krystallbreies von Trinitro-m-Kresol. F.P. nach Umkrystallisieren aus Wasser 105—106°.

Carvacrol.



Carvacrol, Oxycymol, β-Cymophenol, Isopropyl-o-Kresol findet sich in ätherischen Labiatenölen.

Carvacrol ist in frisch rektifiziertem Zustande farblos, wird jedoch beim Lagern braun. K.P. 236—237° (237,7°). F.P. 0,5—1,0°. d_{15} ca. 0,98.

Carvacrol ist aus alkalischen Lösungen mit Äther extrahierbar und kann aus ihnen mit Wasserdampf abdestilliert werden. Zur quantitativen Bestimmung in ätherischen Ölen wird das Verfahren mit Natronlaugen im Cassiakolben (S. 318) oder das bei Thymol (S. 323) beschriebene Verfahren angewendet.

Carvacrolphenylurethan, F.P. 138—140°.

Carvacrol-α-Naphthylurethan, F.P. 119°, nach andern Angaben 287—288°.

Zur Identifizierung eignet sich auch die Darstellung von *Nitrosocarvacrol* nach KLAGES. Man löst in der vierfachen Menge bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure, kühlt in Eis und tropft konzentrierte Natriumnitritlösung zu. Das Reaktionsgemisch erstarrt zu einer Krystallmasse. Absaugen, Waschen mit Wasser, Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Gelbe Nadeln, F.P. 153°.

Eisenchlorid färbt in alkoholischer Lösung grün.

Nitrosoreaktionen. MILLONS Reagens: negativ. LIEBERMANN: dunkelbraun, grün, alkalisch braun.

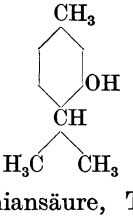
Triphenylmethanfarbstoffreaktionen. GUARESCHI-LUSTGARTEN: kalt rubinrot, warm schmutzigbraun. BAEYER-MELZER: negativ. Vanillin-Salzsäure: rosa.

Phthaleinreaktion: blau.

Indophenolreaktion. BERTHELOT-LEX: schwachgrün, schmutzigviolett.

Zur Unterscheidung von Thymol verfährt man nach VON BAEYER derart, daß man eine verdünnte alkalische Carvacrollösung mit etwas Natriumnitrit versetzt. Beim Stehen über Nacht scheiden sich gelbe oder bräunliche Nadeln aus, die in Ammoniakflüssigkeit gelöst und mit Essigsäure ausgefällt werden. Entsteht ein fester amorpher Niederschlag (Nitrosothymol), so liegt Thymol vor. Entstehen bald krystallisch erstarrende Öltropfen, so handelt es sich um Carvarcrol.

Thymol.



Thymol, Cymophenol, Thymiansäure, Thymiancampher, p-Isopropyl-m-Kresol.

Thymol bildet farblose, durchsichtige, charakteristisch riechende Krystalle, F.P. 50—51°, Erstarrungspunkt 49—50°. K.P. wird zu 230°, 232° und 233,5° (korr.) angegeben. Thymolkrystalle sinken in Wasser unter. Beim Erwärmen auf 50—55° steigt das geschmolzene Thymol an die Oberfläche. Geschmolzenes Thymol kann erheblich unterkühlt werden, ohne zu krystallisieren. Durch

Einwerfen eines Krystallsplitters tritt dann sofort Krystallisation ein. Die Angaben über das spezifische Gewicht schwanken. Nach Schimmel & Co. ist $d_{15} = 0{,}9760$ und $n_{D\,20^0} = 1{,}52269$.

Thymol löst sich schwer (1 : 1100) in Wasser, leicht im organischen Lösungsmittel und Alkalilaugen. Es ist mit Wasserdämpfen auch aus alkalischen Lösungen leicht flüchtig.

Die quantitative Bestimmung geschieht nach S. 318 im Cassiakolben mit Natronlauge oder nach folgendem Verfahren:

5 g des zu untersuchenden Öles werden in einer Hahnbürette mit Glasstopfen mit Petroläther auf genau 10 cm³ verdünnt und mit 5proz. Natronlauge geschüttelt. Nach dem Absetzen wird die Höhe der Ölschicht abgelesen und die Lauge in einen Meßkolben von 100 cm³ abgelassen. Das Ausschütteln mit Lauge wird so lange wiederholt, als dadurch die Ölschicht noch verringert wird. Die alkalischen Ausschüttelungen werden mit 5proz. Natronlauge auf 100 cm³ (manchmal 200 cm³) aufgefüllt. 10 cm³ (= 0,5 g Öl) dieser Lösung werden in einem 500-cm³-Meßkolben so lange mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung versetzt, bis Jod im Überschuß ist. Es fällt eine braune Thymoljodverbindung, wobei 1 Mol. Thymol 4 Atome Jod verbraucht. Ist Jodüberschuß festgestellt, so wird mit Salzsäure angesäuert und auf 500 cm³ mit Wasser aufgefüllt. 100 cm³ der Flüssigkeit (0,1 g Öl) werden dann mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat zurücktitriert. Waren j cm³ $^1/_{10}$n-Jodlösung und t cm³ $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht worden, so sind zur Bindung des in 0,1 g Öl enthaltenen Thymols ($^1/_5\ j$-t) cm³ $^1/_{10}$ n-Jodlösung verbraucht worden, 1 cm³ $^1/_{10}$ n-Jodlösung = 0,0037525 g Thymol (Carvacrol). 3,7525 ($^1/_5\ j$-t) gibt direkt den Prozentgehalt des Öls an Thymol (Carvacrol) an.

Eisenchlorid färbt weder die wäßrige noch die alkoholische Lösung.

Thymolphenylurethan, F.P. 107°.

Thymol-α-Naphthylurethan, F.P. 156—157°.

Nitrosothymol, F.P. 160—162°. Darstellung siehe bei Carvacrol. Nitrosothymol ist isomer mit Thymochinonoxim' aus Thymochinon und Hydroxylamin. In Alkalien ist Nitrosothymol mit gelbroter Farbe löslich.

Bromwasser trübt die wäßrige Thymollösung milchig.

Nitrosoreaktionen. Millons Reagens: rot, schnell vergänglich.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen. Guareschi-Lustgarten: violett. Vanillin-Salzsäure: rosa. Formaldehydschwefelsäure: rotgelber Ring.

Reaktion von Baeyer siehe Carvacrol.

Versetzt man die wäßrige Thymollösung mit $^1/_2$ Volumen Eisessig und 1 Volumen Schwefelsäure, so entsteht beim Erwärmen rotviolette Färbung.

Versetzt man die Lösung von Thymol in Eisessig mit 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so tritt blaugrüne Färbung auf.

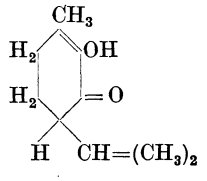
Indophenolreaktion. Berthelot-Lex: grün, blaugrün.

Bei der *Kalischmelze* bleibt Thymol unverändert bzw. wird bei höherer Temperatur völlig zersetzt. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Terephthalsäure gebildet.

Thymolmethyläther.

Thymolmethyläther findet sich im ätherischen Öl von Crithmum maritimum L., K.P. 216°.

Diosphenol.

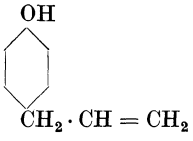


Diosphenol, Buccocampher, ist ein Bestandteil des Buccoblätteröls. Es besitzt außer der Phenolhydroxylgruppe noch eine Ketogruppe. F.P. 83°.

Diosphenolphenylurethan, F.P. 41°.

Diosphenol reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150—180° entstehen Thymol und wenig Carvacrol.

Chavicol.

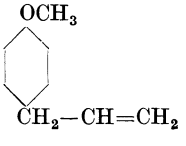


Chavicol, p-Allylphenol, findet sich in Betelblätterölen (Piper betel), im Bayöl (Pimenta acris) und im Öl von Barosma venusta. Auch in gewissen Citronellölen soll es enthalten sein. Farblose, eigenartig, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit, K. P. ca. 237°, $n_D = 1{,}5441$.

Eisenchloridreaktion. Wäßrige Lösung blau unter geringer Trübung, Weingeistzugabe entfärbt, weingeistige Lösung schwach blau.

Zur Identifizierung wird Chavicol methyliert. Der Methyläther, Methylchavicol, siedet bei 215—216° und wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das isomere Anethol umgelagert.

Methylchavicol.



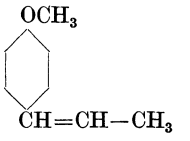
Chavicolmethyläther, Esdragol, Isoanethol, p-Allylanisol. Schwach anisartig riechende Flüssigkeit in vielen ätherischen Ölen, so im Anisöl, Sternanisöl, Bayöl, Fenchelöl, Esdragonöl. K.P. 215—216°. Bei der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entstehen Anissäure (F.P. 184°) und besonders Homoanissäure (p-Methoxyphenylessigsäure) (F.P. 86°).

Durch Bromieren der in absolutem Äther gelösten Substanz entsteht Brommethylchavicodibromid, $C_6H_3Br\begin{cases}OCH_3\\ \\ C_3H_5Br_4\end{cases}$ F.P. 62,4°.

Farbreaktionen. Erwärmen mit Eisessig und rauchender Salzsäure: Amethystrot zeigt Methylchavicol, Grün Anethol an.

Lösen von 1 cm³ Öl in 5 cm³ Essigsäureanhydrid und Zugabe von geschmolzenem Chlorzink. Methylchavicol: blauviolett, malven, bräunlich; Anethol blaßgelb, gelb, rot.

Anethol.



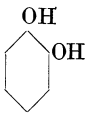
Anethol (p-Propenylanisol). F.P. 21° (22,5—23°). K.P. 232°. In vielen ätherischen Ölen besonders im Anis- und Sternanisöl.

Farbreaktionen s. Methylchavicol.

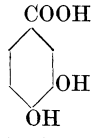
Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht Anissäure, F.P. 184°. Durch Bromieren in absolutem Äther entstehen Anetholdibromid (F.P. 67°) und bei Bromüberschuß Bromanetholdibromid (F.P. 112,5°).

Mit MILLONS Reagens entsteht allmählich braunrote, mit Vanillin-Salzsäure beim Erwärmen rötliche Färbung.

Brenzcatechin.



Brenzcatechin, o-Dioxybenzol, Pyrocatechin, Pyrocatechusäure wird in der Literatur häufig als in verschiedenen Pflanzen bzw. Pflanzenteilen vorkommend angegeben. So soll es in den grünen Blättern von Ampelopsis hederacea und im Rübenrohrzucker, in verschiedenen Sorten Kinoharz und in herbstlich verfärbten Blättern vieler Pflanzen vorkommen. Alle diese Angaben sind jedoch umstritten. Ob die Angaben, daß Brenzcatechin in Salix- und Platanusarten sowie Ephedra monostachya L. vorkomme, sicherer sind, sei dahingestellt. Über die Pflanzen, in denen KLEIN und Mitarbeiter freie Phenole, darunter auch Brenzcatechin nachweisen konnten, s. S. 310—312. Wahrscheinlich ist, daß bei den Arbeiten älterer Autoren das Brenzcatechin vielfach wie in den Produkten der trockenen Destillation von Torf, Braun- und Steinkohle nicht präformiert vorlag, sondern daß



Protocatechusäure

es aus der im Pflanzenorganismus weit verbreiteten Protocatechusäure bzw. ihren Derivaten erst während des Nachweisverfahrens entstanden ist, denn es ist z. B. festgestellt, daß es sich bei der trockenen Destillation der genannten Säure, deren Konstitutionsformel oben wiedergegeben ist, bildet. Die Bildung aus Protocatechusäure durch trockene Destillation ist jedoch nicht der einzige derartige Fall, vielmehr entsteht Brenzcatechin bei der trockenen Destillation von vielen Harzen, wie Catechu, Kino, von eisengrünenden Gerbstoffen, von Kaffee- und Moringagerbsäure, bei der Kalischmelze von Torf, Braunkohlen, Benzoe, Guajak-Harz usw., bei der bei 220—280° ausgeführten Hydrolyse von Cellulose, Stärke, Rohrzucker und verwandten Stoffen mit Wasser sowie bei ähnlicher Behandlung verwandter Stoffe.

Brenzcatechin krystallisiert in glänzenden, prismatischen Nadeln oder Blättchen, F.P. 104°, K.P. 245°. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist, Äther. In kaltem Benzol ist es, im Gegensatz zum Hydrochinon, leicht löslich. Brenzcatechin sublimiert bereits bei Wasserbadtemperatur und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die wäßrige Lösung wird nach Alkalizusatz an der Luft grün und dann braun, sie reduziert alkalische Silbernitratlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung dagegen erst in der Siedehitze. Bleiacetat und ammoniakhaltige Chlorcalciumlösung fällen wäßrige Brenzcatechinlösungen.

Brenzcatechinphenylurethan, F.P. 165°.

Eisenchloridreaktion. Die wäßrige Brenzcatechinlösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Zusatz von Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat erzeugt eine tiefrote, von Natriumacetat eine violette Färbung, die durch Bildung von Alkalisalzen einer komplexen Brenzcatechinferrisäure bedingt wird. *Bromwasser* verändert die wäßrige Brenzcatechinlösung nicht.

Reaktionen mit Metallverbindungen. Bleiacetat s. oben, Mercuriacetat erzeugt grüne Färbung und Fällung. Ammoniummolybdat erzeugt eine rotbraune Färbung (Unterscheidung von Resorcin und Hydrochinon). Titanchlorür färbt gelb. Bariumhydroxydlösung gibt mit 0,5proz. und stärkeren Brenzcatechinlösungen Trübung bzw. einen glänzend krystallinischen Niederschlag der Bariumverbindung (Gegensatz zu Hydrochinon und Resorcin).

Diazobenzolsulfosäure gibt in alkalischem Medium rotviolette Färbung, die durch Mineralsäure vertieft und dann nach braun verändert wird.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen. Guareschi-Lustgarten negativ. — Formaldehydschwefelsäure violetter Ring. — Vanillin-Salzsäure rosa.

Nitrosoreaktionen. Millons Reagens: Tief braunrot. — Liebermann: Schwarzbraun, mit verdünnten Alkalien blutrot löslich.

Indophenolreaktion. Berthelot-Lex: vorübergehend grün. — Mit wenig Ammoniakflüssigkeit und Natriumhypobromitlösung entsteht eine dunkelbraune Färbung.

Mischt man Brenzcatechin in Substanz mit *Chinon*, so färbt sich die Mischung violettstichig braun, setzt man Chinon zu einer wäßrigen Brenzcatechinlösung zu, so bildet sich um die Chinonkrystalle tiefschwarzes Chinhydron.

Zwecks quantitativer Bestimmung von Brenzcatechin ist Fällung mit konzentrierter Bleiacetatlösung vorgeschlagen worden. Man filtriert, wäscht mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt den der Formel $C_6H_4O_2Pb$ entsprechenden Niederschlag.

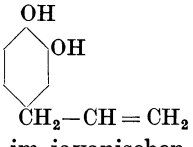
Brenzcatechinmonomethyläther.

Brenzcatechinmonomethyläther s. Guajacol.

Brenzcatechindimethyläther.

Brenzcatechindimethyläther, Veratrol, kommt in den Samen von Sabadilla officinalis vor. K.P. 205—206°. F.P. 22°.

Allylbrenzcatechin.



4-Allylbrenzcatechin wurde im javanischen Betelblätteröl gefunden, F.P.48 bis 49°; farblose, filzige Krystallnadeln von schwachem, kreosotartigem Geruch. Allylbrenzcatechin ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, die alkalische Lösung färbt sich rasch dunkelrot.

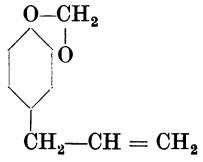
Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung tiefgrün.

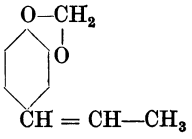
Dibenzoylallylbrenzcatechin, F.P. 71—72°.

Beim *Methylieren* mit Dimethylsulfat entsteht Eugenolmethyläther, also Allylbrenzcatechindimethyläther, Eugenol (s. d.) ist Allylbrenzcatechinmonomethyläther, Isoeugenol dagegen der Monomethyläther des isomeren Propenylbrenzcatechins $(OH)_2C_6H_3CH = CH—CH_3$.

Safrol ist der Methylenäther des 4-Allylbrenzcatechins, *Isosafrol* der Methylenäther des isomeren 4-Propenylbrenzcatechins.

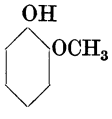
Safrol und Isosafrol.





Safrol, Methylenäther des 4-Allylbrenzcatechins, bildet den wesentlichen Bestandteil des Sassafrasöls. Auch im Campheröl kommt es in erheblichen Mengen vor, ferner in geringen Mengen in anderen Ölen, so in Asarumölen, Cinnamomumölen, in Sternanisölen, im amerikanischen Wurmsamenöl u. a. m. K.P. 233°, Erstarrungspunkt etwa +11°. Bei der Oxydation bilden sich je nach dem Oxydationsmittel *α-Homopiperonylsäure* (F.P. 127—128°), *Piperonylsäure* (F.P. 228°) oder *Piperonal* (F.P. 37°). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht das isomere *Isosafrol*, der Methylenäther des 4-Propenylbrenzcatechins, der vermutlich im Ylang-Ylangöl vorkommt. K.P. 254—254,5°. *Isosafrolnitrit* schmilzt bei 128°. Isosafrol soll in zwei cis-trans-isomeren Formen existieren, von denen die trans-Form die stabile sein soll. Darüber s. NAGAI (zit. nach GILDEMEISTER und HOFFMANN [3]).

Guajacol.



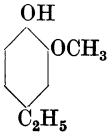
Guajacol, Brenzcatechinmonomethyläther, findet sich im Buchen- und Nadelholzteer. Es besitzt einen eigenartigen Geruch, krystallisiert in farblosen Prismen (F.P. 33°, K.P. 205°). Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist, die weingeistige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr smaragdgrün gefärbt.

Bromwasser gibt einen braunen Niederschlag.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen. BAEYER-MELZER: kräftig rot, durch Alkalien Entlärbung. Formaldehydschwefelsäure: violetter Ring. Vanillin-Salzsäure: rosarot bis viofett (beim Erwärmen). GUARESCHI-LUSTGARTEN: in der Wärme vorübergehend rot.

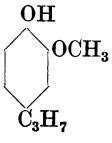
Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne Färbung.

Äthylguajacol.

Äthylguajacol, 

, findet sich im Holzteerkreosot, K.P. 229—230°.

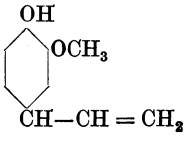
Propylguajacol.

Propylguajacol, 

, findet sich ebenfalls in den Kreosoten verschiedener Hölzer, K.P. 240—241°.

Die alkoholische Lösung wird durch *Eisenchlorid* grün gefärbt. *Propylguajacolbenzoesäureester*, F.P. 62°.

Eugenol.



Eugenol, 1-Oxy-2-Methoxy-4-Allylbenzol, Allylguajacol, es findet sich in vielen Myrtaceen und Lauraceen, besonders im Nelken- und Nelkenstielöl, ferner aber auch in zahlreichen andern ätherischen Pflanzenölen. In einigen Fällen ist das

Eugenol auch in Glykosidform in den Pflanzen enthalten und wird bei fermentativer Spaltung frei.

Eugenol ist eine farblose, sich bald gelb färbende, eigenartig nelkenartig riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, K.P. 252—253°. In Wasser ist es unlöslich.

Aceteugenol, F.P. 29°, K.P. 281—282°.
Benzyleugenol, F.P. 69—70°.
Eugenolphenylurethan, F.P. 95,5°.
Eugenoldiphenylurethan, F.P. 107—108°.
Eugenoldibromid, F.P. 80°.
Eugenoltetrabromid, F.P. 118—119°.
Eisenchloridreaktion in weingeistiger Lösung blau.
Wenig *Schwefelsäure* erzeugt beim Schütteln mit Eugenol blaue, viel Schwefelsäure rote Färbung.

Beim Erhitzen mit *amylalkoholischer Kalilauge* wird Eugenol in Isoeugenol umgelagert. Beim Eintragen von Eugenol in konzentriertere wäßrige Kalilauge scheidet sich Eugenolkalium krystallisiert ab. Eugenolkalium unter Luftabschluß auf 200° erhitzt lagert sich zu Isoeugenolkalium um.

Methyleugenol.

Methyleugenol, Eugenolmethyläther, findet sich neben Eugenol in zahlreichen ätherischen Ölen. Der Geruch ist ähnlich wie beim Eugenol, aber schwächer. K.P. 248—249°.

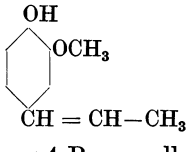
Tribrommethyleugenol, F.P. 68°.

Bei der *Oxydation mit Kaliumpermanganat* entsteht Veratrumsäure, F.P. 179 bis 180°.

Aceteugenol.

Aceteugenol (Eugenolacetat) findet sich in kleinen Mengen im Nelkenöl, nicht aber im Öl der Nelkenstiele. Konstanten s. oben.

Isoeugenol.



Isoeugenol, 1-Oxy-2-Methoxy-4-Propenylbenzol, findet sich in einigen ätherischen Ölen, Ylang-Ylang-Öl, Champakaöl, Muskatnußöl, natürlich vor und entsteht durch Umlagerung aus Eugenol und beim Erhitzen von Methylferulasäure mit Ätzkalk. K.P. 261°, F.P. 32° (größte Reinheit vorausgesetzt).

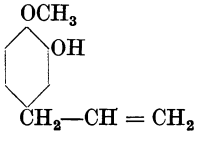
Monobromisoeugenoldibromid, F.P. 138—139°.
Isoeugenolacetat, F.P. 79—80°.
Isoeugenolbenzoat, F.P. 103—104°.
Isoeugenoldiphenylurethan, F.P. 112—113°.
Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung olivgrün.

Methylisoeugenol.

Methylisoeugenol findet sich in den Ölen von Cymbopogon javanensis und Asarum arifolium, K.P. 263°.

Methylisoeugenoldibromid, F.P. 101—102°.

Betelphenol.



Betelphenol (Allylguajacol), Chavibetol, ist im Betelöl (Piper betel) gefunden worden, soll aber auch im Campheröl enthalten sein. Stark lichtbrechende Flüssigkeit, K.P. 254—255°. Es ist durch starke Abkühlung krystallisierbar, F.P. + 8,5°.

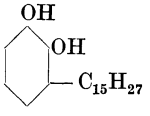
*Eisenchlorid*reaktion in alkoholischer Lösung kräftig blaugrün.

Benzoylbetelphenol, F.P. 49—50°.

Isobetelphenol.

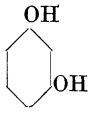
Betelphenol lagert sich mit alkoholischer Kalilauge zu Isobetelphenol um, F.P. 96°, $CH_3O \cdot OH \cdot C_6H_3—CH = CH—CH_3$.

Urushiol.



Urushiol (Laccol) ist im Japanlack, dem flüssigen Sekret von Rhus vernicifera, enthalten. Die noch nicht erforschte Seitenkette $C_{15}H_{27}$ ist unverzweigt und ungesättigt.

Resorcin.



Resorcin, m-Dioxybenzol, kommt im Pflanzenorganismus wahrscheinlich auch frei vor, ferner entsteht es bei der Kalischmelze vieler Gummi und Harze, wie Ammoniacum, Sagapenum, Asa foetida, Acaroidharz. Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation von Brasilin und Brasilholz, bei der Kalischmelze von Umbelliferon usw.

Resorcin krystallisiert in farblosen Nadeln, Säulen oder Tafeln. F.P. von Arzneibuchware wird zu 110—112° angegeben, angeblich soll es in sehr reinem Zustande erst bei 118° schmelzen. K.P. 277°. Es ist in Wasser sehr leicht, leicht in Weingeist und Äther, schwer in Benzol löslich und in Chloroform fast unlöslich. Es reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, ammoniakalische Silbernitratlösung erst in der Siedehitze und gibt in wäßriger Lösung mit Bromwasser einen Niederschlag. Die wäßrige Lösung zeigt schwach saure Reaktion. Bleiacetat fällt die wäßrige Resorcinlösung nicht, wohl aber Bleiessig. Mercurinitrat erzeugt ebenfalls einen Niederschlag. Die alkalische wäßrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft nur langsam grünlich.

Resorcinphenylurethan, F.P. 164°.

Resorcindiphenylurethan, F.P. 129—130°.

Bromwasser erzeugt in wäßrigen Lösungen einen Niederschlag von Tribromresorcin, das auch aus der Lösung des Resorcins in Eisessig durch Zugabe von Brom erhalten werden kann. F.P. 111°.

Eisenchlorid. Wäßrige Lösung blauviolett, auf Alkalicarbonat oder Bicarbonatzusatz tritt Entfärbung ein. Weingeistige Lösung grün.

Diazobenzolsulfosäurereaktion. In alkalischem Medium braunrote Färbung, durch Salzsäure fällbar.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen. GUARESCHI-LUSTGARTEN: Schwach rosa, beim Erwärmen intensiver. Formaldehydschwefelsäure: Roter Ring. Vanillin-Salzsäure: Stark rosarot. Färbung und Niederschlag.

Phthalsäurereaktion. Erhitzen von Resorcin mit Phthalsäureanhydrid auf 250°. Es wird Fluorescein gebildet.

Indophenolreaktion. BERTHELOT-LEX: Grün.

Nitrosoreaktionen. Millons Reagens: beim Erwärmen rot. Liebermann: Das durch Erwärmen auf dem Wasserbad erhaltene Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Ammoniak übersättigt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Der Amylalkohol färbt sich karmesinrot und fluoresciert zinnoberrot.

Versetzt man ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen rauchender *Salpetersäure*, so entstehen nach etwa 24 Stunden Krystalle, die in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslich sind.

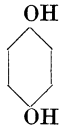
Eine ammoniakalische Resorcinlösung wird durch *Wasserstoffsuperoxyd* in der Kälte grün, in der Siedehitze blau gefärbt.

Eine schwach ammoniakalische Resorcinlösung wird durch *Natriumhypobromit* grün gefärbt.

Trinitroresorcin (2, 4, 6), Styphninsäure, entsteht beim Kochen von Harzen und Gummi (Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, Ammoniacum) und Farbholzextrakten (Fernambuk-, Sandel-, Gelbholzextrakt u. a. m.) mit Salpetersäure.

Resorcinäther sind bisher in Pflanzen noch nicht aufgefunden worden.

Hydrochinon.



Hydrochinon, p-Dioxybenzol, kommt als Glykosid Arbutin in zahlreichen Pflanzen teils für sich, teils mit Methylarbutin (Methylhydrochinonglykosid) vergesellschaftet vor. So in Arctostaphylos-, Pyrola-, Chimaphila-, Vaccinium-arten, in den Blättern des Birnbaums und der Quitte. Freies Hydrochinon soll auch in Protea mellifera, in Blattknospen von Pirus communis und in den Blättern und Blüten von Vaccinium vitis idaeae vorkommen. Ferner siehe oben S. 310—312. Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von Chinasäure.

Hydrochinon krystallisiert in hexagonalen Prismen aus wäßrigen Lösungen, während es bei der Sublimation in monoklinen Blättchen ansublimiert, diese Form ist jedoch nicht stabil. F.P. 169°, K.P. 285°. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heißem Wasser, Weingeist und Äther, in Benzol ist es schwer löslich. Hydrochinon reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte und ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen. Bleiacetat und Bleiessig fällen wäßrige Hydrochinonlösungen nicht. Die alkalische Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft bald braun.

*Eisenchlorid*reaktion. Blaugrüne, rasch verschwindende Färbung, die bei weiterem Eisenchloridzusatz wieder auftritt, bis an Stelle der Entfärbung Übergang nach Gelb, Gelbrot, Braunrot auftritt, wobei Chinongeruch bemerkbar wird und eine braune Trübung entsteht.

Diazobenzolsulfosäure ergibt keine Farbstoffbildung, ebenso verhalten sich viele andere Farbreaktionen, bei denen keine oder lediglich braune Farbe zu beobachten ist.

Beim Erwärmen von Hydrochinon mit *Schwefelsäure* bildet sich eine in Alkalien gelb lösliche Sulfosäure, die stark violett fluoresciert.

Phosphormolybdänsäure gibt mit Hydrochinon eine grüne, nach Blau umschlagende Färbung, Resorcin gibt mit diesem Reagens keine, Brenzcatechin eine beständige grüne Färbung.

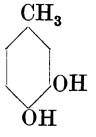
Eine mit wenig Ammoniak versetzte Hydrochinonlösung wird durch *Natriumhypobromit* erst gelb, dann braunrot gefärbt.

Oxydationsmittel führen Hydrochinon leicht in Chinon über, wobei dann Chinhydronbildung stattfindet.

Hydrochinon-monoäthyläther.

Hydrochinonmonoäthyläther (p-Oxyphenetol) soll in geringer Menge im Sternanisöl enthalten sein. Atlasglänzende Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind. F.P. 66°, K.P. 246—247°.

Homobrenzcatechin.



Homobrenzcatechin, 1-Methyl-3,4-Dioxybenzol, kommt präformiert in Pflanzen anscheinend nicht vor. F.P. 51°, K.P. ca. 251°. Es ist dem Brenzcatechin sehr ähnlich, in Wasser sehr leicht löslich.

Eisenchlorid färbt grün, auf Alkalicarbonatzusatz schlägt die Farbe in Rotviolett um.

Homobrenzcatechin-monomethyläther.

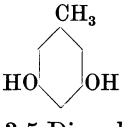
Homobrenzcatechin-mono-methyläther, Kreosol, findet sich außer im Holzteerkreosot im Ylang-Ylang-Öl, K.P. 221°.

Eisenchlorid färbt die weingeistige Lösung dunkelgrün.

Homobrenzcatechin-dimethyläther.

Homobrenzcatechindimethyläther kommt im Buchenholzteerkreosot vor, K.P. 216—218°.

Orcin.



Orcin, Dioxytoluol, 1-Methyl-3,5-Dioxybenzol findet sich in den Abbauprodukten vieler Flechtensäuren, wenn man diese mit Wasser und mit Alkalien oder mit Ätzkalk kocht. Ebenso entsteht es bei der Kalischmelze von Aloe. Ob es, wie behauptet wird, in Flechten auch präformiert vorkommt, erscheint noch nicht sicher erwiesen.

Monokline, säulenförmige Krystalle mit $1H_2O$, F.P. (wasserhaltig) 58°, wasserfrei 106,5—108°. Bei raschem Erhitzen siedet es bei 287—290° fast ohne Zersetzung. Orcin ist in Wasser, Weingeist und Äther leicht, schwerer in Chloroform und Benzol löslich. Die wäßrige Lösung wird von Bleiessig gefällt, sie reduziert ammoniakalische Silberlösung beim längeren Erhitzen.

*Eisenchlorid*reaktion, wäßrige Lösung violettschwarz.

Chlorkalk im Überschuß färbt die wäßrige Lösung blutrot.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen.

1. Guareschi-Lustgarten: feuerrot mit starker grüngelber Fluorescenz.
2. Formaldehyd-Schwefelsäure: brauner Ring.
3. Vanillin-Salzsäure: himbeerrot.

Nitrosoreaktionen.

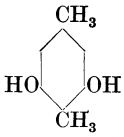
1. Millons Reagens. In der Wärme braunrot, heller werdend.
2. Liebermann: gelbrot, himbeerrot, durch Alkali violett.

Diazobenzolsulfosäure: alkalisch gelb, salzsauer tiefrot.

Dibenzoylorcin, F.P. 87°.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit johannisbeerrot bis violett.

β-Orcin.



β-Orcin, 1,4-Dimethyl-3,5-Dioxybenzol, Paraxylorcin, tritt als Abbauprodukt einiger Flechtensäuren beim Kochen mit Barytwasser bzw. Ätzkalk auf.

F.P. 161—163°, K.P. 277—280°. In Wasser ist es schwerer löslich als Orcin, es färbt sich an der Luft leicht hellrot, wenn es mit Ammoniak befeuchtet wird.

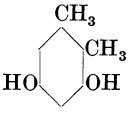
Mit verdünnter *Kalilauge* und etwas *Chloroform* erhitzt entsteht tiefrote Färbung mit grüner Fluorescenz.

*Eisenchlorid*reaktion dunkelviolett.

Chlorkalk karmesinrot.

Vanillin-Salzsäure: blutrot.

1,2-Dimethyl-3,5-Dioxybenzol.



Dieses Phenol wurde unter den Spaltprodukten von Cetrarsäure gefunden. F.P. 135—136°.

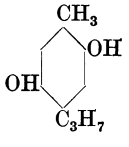
Es ist in Wasser, Weingeist und Äther löslich, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Es wird durch Chlorkalk rot gefärbt.

Eisenchloridreaktion: indigoblau.

Ammoniak bewirkt langsame Rotfärbung, *Alkalilauge und Chloroform* in der Hitze die gleiche Farbreaktion wie beim β-Orcin.

Dibenzoat, F.P. 100—102°.

Thymohydrochinon.

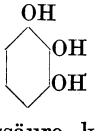


Farblose, glänzende Prismen, F.P. wird teils mit 139,5°, teils mit 143° angegeben, K.P. 290°. In heißem Wasser ziemlich leicht, schwer in kaltem löslich. Thymohydrochinon ist unzersetzt sublimierbar.

Thymohydrochinondimethyläther.

Thymohydrochinondimethyläther kommt im Arnicawurzelöl, im Ayapanaöl (Eupatorium Ayapana Vent.) und im Öl von Eupatorium capillifolium vor, K.P. 248—250°.

Pyrogallol.



1, 2, 3-Trioxybenzol, Pyrogallussäure, kommt in Pflanzen anscheinend auch präformiert vor (s. oben S. 310—312), es entsteht außerdem beim Erhitzen von Gallussäure und beim Schmelzen von Hämatoxylin.

Es bildet farblose, glänzende Krystallnadeln, die bitter schmecken, giftig sind und im Wasser leicht, etwas schwerer in Weingeist und Äther, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich sind. Die neutrale wäßrige Lösung nimmt beim Stehen unter Braunfärbung saure Reaktion an. Alkalische Pyrogallollösungen (besonders verdünnte) absorbieren unter Bräunung bzw. Schwärzung Sauerstoff; Gold-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen werden zu den Metallen reduziert.

F.P. 132,5—133,5°, unzersetzt sublimierbar.

Bleiacetatlösung: fällt weiß.

Bleiessig: weiß, später braun werdend.

Ferrisalz: freies Ferrosulfat fällt Pyrogallollösungen weiß, beim Stehen an der Luft bläut sich das Gemisch, ferrisalzhaltiges Ferrosulfat gibt blaue bis blauschwarze, rasch nach braun umschlagende Färbungen (Purpurogallin). Zusatz von wenig Ammoniak gibt blauschwarze, von viel Ammoniak rote Färbung (Reaktion von JACQUEMIN). Eisenchlorid färbt die wäßrige Pyrogallollösung rot (über blau), die weingeistige grün.

Pyrogallolphenylurethan, F.P. 178°.

Pyrogalloldiphenylurethan, F.P. 211,5—212,5.

Nitrosoreaktion: MILLONS Reagens. Beim Erwärmen rotgelb.

Diazobenzolsulfosäure: braunrot.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen.

1. GUARESCHI-LUSTGARTEN: negativ.
2. Formaldehydschwefelsäure: roter Ring.
3. Vanillin-Salzsäure: kalt rosaviolett, heiß himbeerfarbig.

Indophenolreaktion: BERTHELOT-LEX, kalt dunkelviolett, warm braun.

Mit *Ammoniummolybdat* entstehen braunrote, mit *Natriumnitrit* in saurer Lösung braune und mit *Formaldehyd* in stark salzsaurer Lösung rubinrote Färbungen.

Pyrogalloldimethyläther.

Ein Pyrogalloldimethyläther soll im Buchenholzteerkreosot und im Scheihöl vorkommen. Die Konstanten werden verschiedenartig angegeben. F.P. 49 bis 54,8°. Ein Benzoesäureester soll bei 107—108° schmelzen.

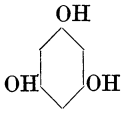
Pyrogalloltrimethyläther.

Pyrogalloltrimethyläther wird durch Methylierung mit Dimethylsulfat erhalten. F.P. 47°, K.P. 235—241° (korr.).

Methylpyrogalloldimethyläther.

Ein Methylpyrogalloldimethyläther sowie Äther eines *Propylpyrogallols* sind in Holzdestillationsprodukten aufgefunden worden.

Phloroglucin.



1, 3, 5-Trioxybenzol, Phloroglucin, ist ein für den Pflanzenchemiker besonders interessantes Phenol, da es ein Baustein zahlreicher Pflanzeninhaltsstoffe ist. Die von älteren Forschern gemachte Angabe, daß Phloroglucin auch frei im Pflanzenorganismus vorkomme, erscheint zweifelhaft, weil die zu seinem Nachweise angewendeten Reagenzien es wahrscheinlich machen, daß das freie Phloroglucin erst durch ihre Einwirkung entstanden ist. Über die neueren Forschungen zu dieser Frage s. oben S. 310—312.

Phloroglucin ist ein Bestandteil zahlreicher glykosidisch gebauter Stoffe. So ist z. B. das Phloridzin ein d-Glykosid des Phloretins und das Glycyphyllin

ein Rhamnosid desselben Stoffes. Phloretin selbst ist der Phloroglucinester der Paraoxyhydratropasäure. In ähnlicher Weise ist Phloroglucin im Hesperetin, dem Genin des Hesperidins und im Naringenin, dem Genin des Naringins, enthalten. Auch in den ihrer Konstitution nach noch nicht geklärten Inhaltstoffen des Filixrhizoms ist Phloroglucin nachgewiesen worden. Die Anthocyane (Willstätter) sind ebenfalls Glykoside, deren Genine, die Anthocyanidine, unter ihren Spaltkörpern stets Phloroglucin enthalten. In ähnlichen Beziehungen steht das Phloroglucin auch zu den Flavonen und den Catechinen. Phloroglucin ist aber nicht nur als Bestandteil der Genine nachgewiesen worden, sondern es findet sich auch in den sog. Phloroglucotannoiden in andersartiger Bindung. Diese Phloroglucotannoide sind Verbindungen glykosidischen Charakters, bei denen jedoch das Phloroglucin die Stelle des Zuckers einzunehmen scheint. Da Phloroglucin im Pflanzenkörper vielleicht aus Kohlehydraten

$$[C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-3\,H_2O} C_6H_6O_3]$$

gebildet wird, so ist seine weite Verbreitung in Pflanzeninhaltstoffen und seine vielfach zu beobachtende Entstehung bei der Hydrolyse oder Kalischmelze solcher Stoffe erklärlich.

Phloroglucin krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser in rhombischen Tafeln oder Blättchen, löst sich in Wasser ziemlich schwer, leicht in Weingeist und Äther, schmeckt süß, ist sublimierbar und läßt sich aus alkalischen wäßrigen Lösungen mit Äther ausschütteln. F.P. nach dem Trocknen bei 100° 219—220°.

Bleiacetat fällt die wäßrige Phloroglucinlösung nicht, wohl aber *Bleiessig*.

Die alkalische Phloroglucinlösung absorbiert Sauerstoff, wobei (besonders auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd) eine blauviolette Färbung zu beobachten ist. Mit Silbernitratlösung entsteht eine Fällung. *Ammoniakalische Silbernitratlösung* wird ebenso wie *Fehlingsche Lösung* beim Kochen reduziert.

Mit *Hydroxylamin* entsteht ein Trioxim, wenn man 1 Teil Phloroglucin in 45 Teilen Wasser gelöst bei 0° mit je 1,5 Teilen Hydroxylamin und Kaliumcarbonat versetzt, nach zwölfstündigem Stehen im Dunkeln filtriert und das Filtrat weitere 4—5 Tage bei 0° im Dunkeln aufbewahrt. Das gebildete Krystallmehl schwärzt sich bei 140° und zersetzt sich explosiv bei 155°.

Eisenchloridreaktion: blauviolett.

Diazobenzolsulfosäurereaktion: alkalisch gelb, salzsauer blutrot.

Nitrosoreaktionen. Millons Reagens: rot. Liebermanns Reagens: blutrot, beim Verdünnen mit Wasser violett.

Triphenylmethanfarbstoffreaktionen. Guareschi-Lustgarten: negativ. Vanillinsalzsäure: rot. Formaldehydschwefelsäure: blaßroter Ring.

Indophenolreaktion.

Berthelot-Lex: nach anfänglicher Violettfärbung gelbe, beim Erwärmen in Rot übergehende Färbung.

Mit *Pentosen* bzw. *Pentosanen* gibt Phloroglucin bei Gegenwart starker Salzsäure eine intensive Rotfärbung (Fichtenspanreaktion).

Phloroglucinphenylurethan. Es werden in der Literatur verschiedene derartige Produkte angegeben, von denen das farblose Phenylurethan aus Phloroglucin und Phenylisocyanat den F.P. 190—191° zeigt.

Mit dem *mikrochemischen Nachweis* von Phloroglucin befassen sich zahlreiche Autoren. Molisch empfiehlt besonders die Vanillinsalzsäurereaktion und p-Dimethylaminobenzaldehyd nach Joachimowitz in schwefelsaurer Lösung. Behrens beschreibt die polychroitischen Chinhydronkrystalle als charakteristisch. Es ist jedoch zu bedenken, daß wohl keines der vielen Farbreagenzien für Phloroglucin spezifisch ist und fast keine bisher beschriebene Reaktion Gewähr

bietet, daß nicht das freie Phloroglucin erst durch die Reagenzien entsteht. Siehe hierzu S. 310—312.

Methylphloroglucin.

Methylphloroglucin, F.P. 214—216°, sublimierbar.

Dimethylphloroglucin.

Dimethylphloroglucin, F.P. 163°, mit $3H_2O$ krystallisierend,

Trimethylphloroglucin.

und Trimethylphloroglucin, F.P. 184°, ebenfalls mit $3H_2O$ krystallisierend, finden sich unter den Spaltprodukten der Filixsäure, des Rottlerins, Kosins.

Phloroglucinmonomethyläther.

Phloroglucinmonomethyläther, F.P. 75—78°, ist bei der Reduktion von Cotoin mit Zinkstaub und Natronlauge, sowie bei der Behandlung von Rhamnetin und Quercetintetramethyläther mit alkoholischer Kalilauge erhalten worden.

Phloroglucintrimethyläther.

Phloroglucintrimethyläther, F.P. 52°, kann aus Cotorinde hergestellt werden.

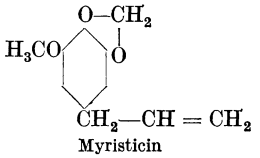
Oxyhydrochinon.

Oxhydrochinon, 1, 2, 4-Trioxybenzol, ist für den Pflanzenanalytiker ohne Interesse. F.P. 140,5°. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist usw., die wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid blaugrün, auf Natriumcarbonatzusatz zuerst dunkelblau, dann weinrot gefärbt.

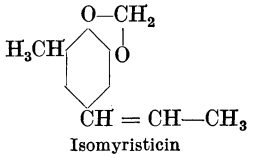
Allyl- (Propenyl-) Trioxybenzole.

Während diese Trioxybenzolderivate selbst in Pflanzen bisher nicht aufgefunden worden sind, ist dies doch der Fall mit einigen ihrer Äther.

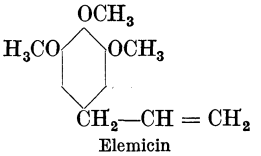
Myristicin und Isomyristicin, Elemicin bzw. Isoelemicin, leiten sich vom Pyrogallol ab, Asaron vom Oxyhydrochinon.



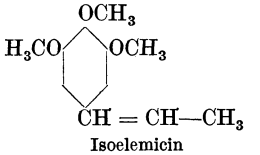
Myristicin



Isomyristicin



Elemicin



Isoelemicin

Myristicin.

Myristicin, K.P. (46 mm) 171—173°, kommt in Muskat- und Macis-, in Petersilien- und Dillölen vor.

Dibrommyristicindibromid, F.P. 130°.

Isomyristicin.

Isomyristicin wird aus Macis- und Dillkrautöl gewonnen, F.P. 44°, K.P. (18 mm) 166°. *Isomyristicindibromid*, F.P. 109°. *Dibromisomyristicindibromid*, F.P. 156°.

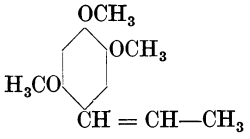
Elemicin.

Elemicin. Es kommt in Manila-Elemiöl und einigen anderen ätherischen Ölen vor, K.P. (10 mm) 144—147°. Bei der Oxydation entsteht Trimethylgallussäure.

Isoelemicin.

Isoelemicin, K.P. (10 mm) 153—156°, ist bisher naturell noch nicht aufgefunden worden.

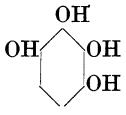
Asaron.



Asaron findet sich im Haselwurz-, Kalmus- und Maticoöl. F.P. 61°.

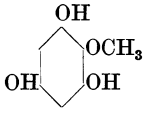
Ein *Asarondibromid*, F.P. 86°, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Asaron im Tetrachlorkohlenstoff.

Tetraoxybenzole.



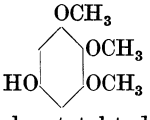
Von einem Tetraoxybenzol leiten sich einige substituierte Äther (s. Allyltetroxybenzole) ab.

Iretol.



Das Iretol, ein Spaltprodukt des Irigenins, ist der Methyläther eines Tetraoxybenzols. Es zeigt den Schmelzpunkt 186°.

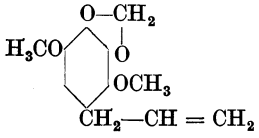
Antiarol.



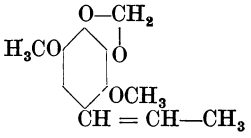
Durch Methylierung von Iretol entsteht das bei 146° schmelzende Antiarol, das im Pfeilgift (Milchsaftkonzentrat) aus Antiaris toxicaria natürlich vorkommt. Das *Benzoylantiarol* schmilzt bei 117°.

Allyl- (Propenyl-) Tetraoxybenzole.

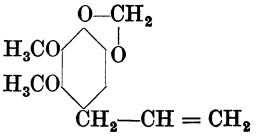
Von diesen Phenolen kommen einige Äther natürlich vor.



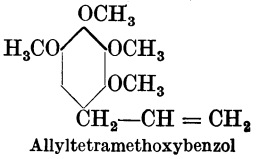
Apiol



Isoapiol



Dillapiol



Allyltetramethoxybenzol

Apiol und Isoapiol.

Apiol, im Petersiliensamen- und Maticoöle gefunden, hat einen F.P. 30°, K.P. 294°. Es liefert ein *Tribromapiol*, F.P. 88—89°, und lagert sich durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge im Isoapiol, F.P. 55—56°, ein.

Dillapiol.

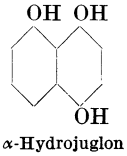
Dillapiol findet sich im Matico- und Dillöl, K.P. 285°. Es liefert ein *Monobromapioldibromid*, F.P. 110°.

Allyltetramethoxybenzol.

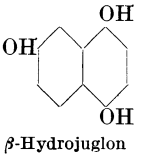
Allyltetramethoxybenzol findet sich nach THOMS im französischen Petersiliensamenöl, F.P. 25°.

Naphthalinderivate.

Vom Naphthalin sich ableitende Phenole sind im Pflanzenreich bisher fast gar nicht aufgefunden worden. Eine Ausnahme bilden nur die beiden Hydrojuglone, Trioxynaphthaline, die sich in den grünen Teilen des Walnußbaumes befinden und daraus durch Extraktion mit salzsäurehaltigem Wasser in Gegenwart von etwas Zinnchlorür, Ausäthern der wäßrigen Auszüge und Verdampfen des Äthers gewonnen werden können.



α-Hydrojuglon



β-Hydrojuglon

Das der Menge nach geringere **β-Hydrojuglon** kann dem Verdampfungsrückstand mit Chloroform entzogen werden. Es bildet sechsseitige Tafeln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt eine blutrote Eisenchloridreaktion. F.P. 98°.

α-Hydrojuglon.

α-Hydrojuglon ist in Weingeist leichter löslich als die β-Verbindung, in Chloroform unlöslich, bildet Blättchen oder Nadeln vom F.P. 168—169° und geht beim Erhitzen in β-Hydrojuglon über, das seinerseits durch langes Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wieder in das α-Derivat umgelagert werden kann.

β-Hydrojuglon ist gegen Oxydationsmittel beständig, während α-Hydrojuglon bereits durch Luftsauerstoff, besonders bei Gegenwart von Alkalien, sowie durch andere Oxydationsmittel zu Juglon oxydiert wird.

Callitrol.

Callitrol ist ein in den ätherischen Ölen verschiedener Callitris-Arten gefundenes Phenol unbekannter Zusammensetzung.

Tasmanol.

Tasmanol ist ein zweiwertiges Phenol unbekannter Konstitution aus dem ätherischen Öle von Eucalyptus Risdoni. K.P. 268—273°, $d_{23°} = 1{,}077$, $n_{D22°} = 1{,}5269$. Optisch inaktiv. In Alkalilauge und Ammoniak völlig, in Sodalösung teilweise löslich. In alkoholischer Lösung tiefrote beständige Eisenchloridreaktion.

Phenolalkohole.

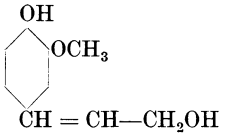
Saligenin.

Saligenin, $C_6H_4\begin{matrix}OH\\ CH_2OH\end{matrix}$, o-Oxybenzylalkohol, das Aglykon des Salicins, F.P. 86°, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Tafeln, in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löslich. *Eisenchloridreaktion*: blau. *Monobromsaligenin*, F.P. 170°.

Anisalkohol.

Anisalkohol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_2OH\end{cases}$, Methyl-p-oxybenzylalkohol kommt in Tahiti-Vanille vor. Farblose, glänzende Prismen, F.P. 45°, K.P. 258°.

Coniferylalkohol



Coniferylalkohol findet sich in Form des Glykosids Coniferin im Cambialsaft von Coniferen. Farblose, im Wasser schwer, in Weingeist und Äther leicht lösliche Prismen. F.P. 73—74°. Bei der Oxydation entsteht Vanillin, bei der Reduktion mit Natriumamalgam Eugenol.

Phenolaldehyde.

siehe Abschnitt Simon u. Neuberg, Aldehyde und Ketone, S. 277.

Phenolketone.

o-Oxyacetophenon.

o-Oxyacetophenon, HO—C_6H_4—CO—CH_3, Hauptbestandteil des Öles von Chione glabra. K. P. 213°.

Paeonol.

Paeonol, $\begin{matrix}(1)\ CH_3O\\(3)\ HO\end{matrix}\!\!>C_6H_3$—$COCH_3$ (4), Methylresacetophenon, aus Paeoniaarten, in denen es als Glykosid gebunden vorkommt. F.P. 50°.

Acetovanillon.

Acetovanillon, $\begin{matrix}(3)\ CH_3O\\(4)\ HO\end{matrix}\!\!>C_6H_3$—$COCH_3$ (1), kommt in Apocynumarten vor. F.P. 115°. Blauviolette *Eisenchloridreaktion*. *Semicarbazon*, F.P. 166°.

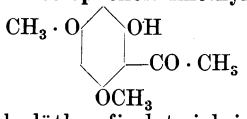
Anisketon.

Anisketon, $C_6H_4\begin{cases}CH_2COCH_3\ (1)\\OCH_3\ \ \ \ \ \ (4)\end{cases}$. Im Bitterfenchel- und Anisöl. K.P. 263°. *Oxim* F.P. 72°.

Zingeron.

Zingeron, $\begin{matrix}HO\\CH_3O\end{matrix}\!\!>C_6H_3$—$CH_2$—$CH_2$—$COCH_3$, aus dem Ingwer, gibt mit *Eisenchlorid* Grünfärbung. F.P. 40—41°.

Phloroacetophenondimethyläther

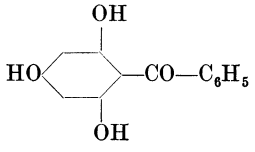


Phloroacetophenondimethyläther findet sich in ätherischen Ölen von Blumea balsamifera und von Xanthoxylumarten. Es handelt sich um einen festen Körper von gelblicher Farbe. F.P. 82—83°. *Oxim*, F.P. 108—110°, *Acetylderivat*, 106—107°, *Monobromid*, F.P. 187°.

Cotoine.

Bei den Cotoinen handelt es sich um in der Cotorinde (es gibt mehrere Sorten, auch echte und falsche), einer Lauraceenrinde, enthaltene Stoffe, die

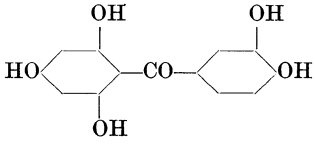
auf einen synthetisch aus Phloroglucin darstellbaren Grundkörper *Phlorbenzophenon* zurückgehen.



Beim *Cotoin* (F.P. 131°) ist eine, beim *Hydrocotoin* (F.P. 98°) sind zwei und beim *Methylhydrocotoin* (F.P. 115°) alle drei OH-Gruppen methyliert, *Protocotoin* (F.P. 141°) ist ein Hydrocotoin, bei dem in der Seitenkette an Stelle der C_6H_5-Gruppe eine $C_6H_3O_2CH_2$-Gruppe zu finden ist.

Maclurin.

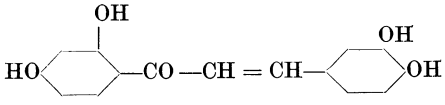
Maclurin aus der Ulmacee Maclura (Chlorophora) tinctoria (Gelbholz) steht den Cotoinen, besonders dem Protocotoin, nahe.



Es krystallisiert in gelben bei 200° schmelzenden Säulen.

Butein.

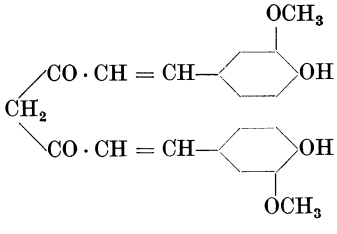
Butein (F.P. 214—215°) ist ein Phenolketon der Konstitution



Es kommt in Form eines Glykosides in den Blüten von Butea frondosa (Papilionatae) vor.

Curcumin.

Curcumin (F.P. 178°) aus dem Rhizom von Curcuma tinctoria weist folgende Konstitution auf:



Phenolcarbonsäuren.

Die Zahl dieser Säuren ist sehr groß, es kann hier nicht auf sie eingegangen werden, zumal sie unter der üblicheren Bezeichnung „Oxysäuren" eingehende Behandlung erfahren werden. Von diesen Oxysäuren führt der Weg über die Cumarine zu den Pyron-, Pyran-, Pyryliumderivaten, zu denen die Chromone, Flavone, Flavanone, Xanthone, Anthocyane und Catechine gehören, Pflanzenfarbstoffe, deren Konstitution neuerdings weitgehend erforscht ist und die an anderer Stelle dieses Werkes eingehend behandelt werden.

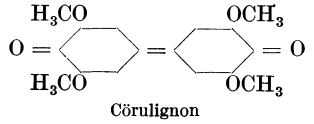
Aminophenole.

Im Pflanzenreich werden häufig Verbindungen gefunden, die sowohl Phenol- als auch Amincharakter zeigen. Es sind dies nur selten einfacher gebaute Verbindungen, meist weisen sie eine komplizierte Struktur auf. Sie stehen in nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zu Eiweißspaltprodukten oder zu Alkaloiden, und sie werden daher auch nicht an dieser Stelle behandelt, vielmehr sei auf die Kapitel Eiweißstoffe und Alkaloide verwiesen.

Außer den hier aufgeführten Phenolen finden sich in der Literatur häufiger Phenole erwähnt, ohne daß über ihre Formel bzw. Konstitution nähere Angaben gemacht wären. Betreffs Literatur sei auf Wehmer: Pflanzenstoffe, verwiesen.

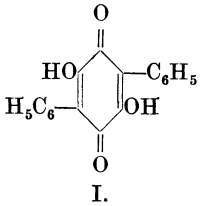
C. Chinone.

Die Chinone sind aromatische Diketone, bei denen die Ketogruppen sich entweder in p-Stellung (Regelfall) oder in o-Stellung zueinander befinden. Die Chinone sind durchweg Farbstoffe, die durch Reduktionsmittel zu farblosen Hydrochinonen reduziert werden. Die Ketogruppen sind sehr reaktionsfähig, besonders Kondensationsreaktionen sind häufig zu beobachten, so vielfach Oximbildung mit Hydroxylamin und die besonders charakteristische Chinhydronbildung mit Hydrochinonen. Die einfacheren Chinone sind meist mit Wasserdampf flüchtig und zeichnen sich durch einen eigenartigen, chlorähnlich stechenden Geruch aus. Aus der Benzolreihe ist in Pflanzenstoffen lediglich das Thymochinon aufgefunden worden, wenn man vom Cörulignon absehen will, das im Buchenholzteer vorkommt und aus Pyrogalloldimethyläther durch Oxydation erhalten werden kann.

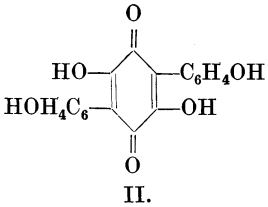


Cörulignon

Chinoncharakter zeigen auch die Pipitzahoinsäure (Perezon) und die Embeliasäure aus Embelia Ribes. Diese in ihrer Konstitution noch unaufgeklärten Stoffe dürften substituierte Oxybenzochinone sein. Chinoncharakter weisen ferner die Pilzfarbstoffe *Polyporsäure* und *Atromentin* auf. Polyporsäure ist 2,5-Diphenyl-3,6-dioxybenzochinon (I) und Atromentin ist 2,5-[Di-p-oxydiphenyl]- 3,6-dioxy-benzochinon (II)



I.



II.

Über diese Farbstoffe s. Näheres bei Kögl in Band III dieses Werkes.

Eine Reihe von Chinonen, die in Pflanzen gefunden wurden, gehören der Naphthalinreihe an, andere der Anthracenreihe, wobei es sich jedoch hauptsächlich um Oxychinone handelt.

So reaktionsfähig die Chinone auch sind, so ist es doch nicht möglich, Reaktionen anzugeben, mittels derer der Chinoncharakter unzweideutig in allen Fällen festzustellen wäre.

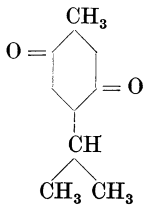
Für den Nachweis der in der Pflanzenanalyse besonders interessanten Oxychinone sind Nickelacetat (BRISSEMORET und COMBES) sowie Kupferacetat (TUNMANN) vorgeschlagen worden. Auch das Verhalten der Oxychinone gegen Alkalien kann herangezogen werden, da mit ihnen meist Farbübergänge von Gelb, Gelbrot, Orange nach Rot, Rotviolett oder Violett stattfinden. Nickelacetat läßt sich makro- wie auch mikrochemisch verwenden, indem alkoholische Chinonlösungen mit 5proz. Nickelacetatlösung versetzt werden, oder indem man geeignete Schnitte in konzentrierte Nickelacetatlösung einlegt und unter dem Mikroskop beobachtet. Oxybenzochinone färben sich mit dem Reagens blau, Oxynaphthochinone violett und Oxyanthrachinone rosa.

Zum Nachweis der Oxychinone in Pflanzenmaterial eignet sich auch ein ätherischer Auszug, der in der Weise bereitet wird, daß man das Material mit der fünffachen Menge wasserfreiem Äther über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Der Auszug wird dann von Äther befreit, der Rückstand wird in Alkohol gelöst, auf Filtrierpapierstreifen gegossen und der Einwirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt, wobei Benzooxychinone blaue, Naphthooxychinone violette und Anthracenoxychinone rote Färbung zeigen.

Die Chinone lassen sich wohl durchgängig mittels Mikrosublimation aus den Drogenpulvern gewinnen, oder wie z. B. bei Nußschalen durch Mikrodestillation von Preßsäften aus der frischen Droge. Es lassen sich dann mit ihnen Farbreaktionen wie auch Fällungsreaktionen anstellen, wobei bei den niederen Chinonen besonders die Chinhydronbildung in Frage kommt, während bei den Oxychinonen das Verhalten gegen Alkalien zu studieren ist.

Quantitativ lassen sich die Chinone wohl kaum bestimmen. Die für Lösungen reiner Chinone von der Technik hierfür ausgearbeiteten Methoden kommen nicht in Frage, weil sie z. B. wie die jodometrische Bestimmung durch Nebenreaktionen ungenau werden würden. Es sind auch von Pflanzenchemikern Methoden z. B. zur Bestimmung von Emodinen ausgearbeitet worden. Bezüglich dieser Methoden sei auf den Abschnitt „Anthrachinonglykoside" verwiesen.

Thymochinon.



Thymochinon findet sich im Öl von Monarda fistulosa und im Holzöl von Callitris quadrivalvis (Thuja articulata). Es entsteht aus Thymol und Carvacrol durch Oxydation, z. B. Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Eine andere Darstellungsmethode läßt Nitrosothymol zu Aminothymol reduzieren und dieses zu Thymochinon oxydieren.

Gelbe, prismatische, tafelförmige Krystalle, F.P. 45,5° (andere Angabe 48°), K.P. 232°.

Thymochinon riecht durchdringend chinonartig, löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Äther und ohne Zersetzung in konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure.

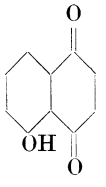
Bei der Behandlung mit schwefliger Säure entsteht Thymohydrochinon. Löst man gleiche Mengen Thymochinon und Thymohydrochinon in Benzol, verdunstet das Benzol und reibt den Rückstand mit einem Glasstab, so bildet sich tiefblauviolettes Thymochinhydron.

Thymochinon liefert mit Hydroxylamin ein Monoxim (Nitrosothymol) und ein Dioxim, das sich bei 235° ohne zu schmelzen zersetzt.

Über Thymohydrochinon s. S. 332.

Naphthochinone.

Juglon.



Juglon, 5-Oxy-1,4-Naphthochinon ist das Oxydationsprodukt des α-Hydrojuglons. Es findet sich in der Familie der Juglandaceen weit verbreitet, besonders in den grünen Walnußschalen, die sofort nach der Ablösung in Äther eingeworfen werden. Die stark gelbgefärbte Extraktionsflüssigkeit wird von Äther befreit, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und das Filtrat von Benzol befreit. Der Rückstand wird zur weiteren Reinigung mit Nickelacetat, Calciumcarbonat und Wasser behandelt, wobei eine violettrote Lösung entsteht, die mit Essigsäure (10proz.) bis zur Grünfärbung versetzt und dann ausgeäthert wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform wird das Juglon in gelb- bis braunroten Krystallen erhalten, die bei etwa 150° unter Zersetzung schmelzen.

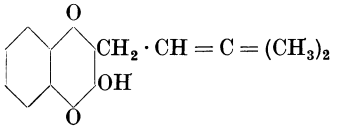
Juglon löst sich kaum in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und in Alkalilaugen mit violetter Farbe.

Auf die Haut gebracht, färbt Juglon diese allmählich braun bis schwarz. Dabei wird oft Blasenbildung beobachtet.

Juglon ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimierbar. Es kann daher sowohl durch Mikrosublimation als auch durch Mikrodestillation nachgewiesen werden. In beiden Fällen bilden sich charakteristische gelbe bis gelbrote Nadeln. Mit Kupferacetat entstehen nach Tunmann fast schwarze Nadeln, die im polarisierten Licht rötlich erscheinen. Schwefelsäure färbt Juglon tiefrot, Ammoniak violettblau, doch ist diese letzte Reaktion nicht spezifisch. Über Mikroreaktion auf Juglon s. auch Tunmann und Rosenthaler (8a).

Mit dem Juglon isomer ist das *Lawson*, 2-Oxy-1,4-Napthochinon, das in den Hennablättern vorkommt.

Lapachol.

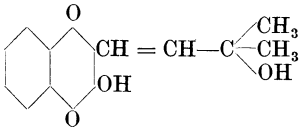


Lapachol ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (in Petroläther schwer), bildet gelbe Nadeln bzw. Prismen; F.P. 138—140°. Bei der Reduktion wird es entfärbt, in Alkalien löst es sich mit roter Farbe. Lapachol läßt sich aus den Hölzern durch Mikrosublimation in hellgelben Sublimaten gewinnen, die in Spuren Ammoniakflüssigkeit mit roter Farbe löslich sind. Aus den Lösungen krystallisieren rasch fast schwarze Krystalle aus. Weitere Reaktionen s. bei Tunmann und Rosenthaler (8a).

Lapachonon.

Lapachonon. Weiße Krystallblättchen, F.P. 61,5°, löst sich in Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe und gibt mit Pikrinsäure ein violettes Produkt, F.P. 153°.

Lomatiol.



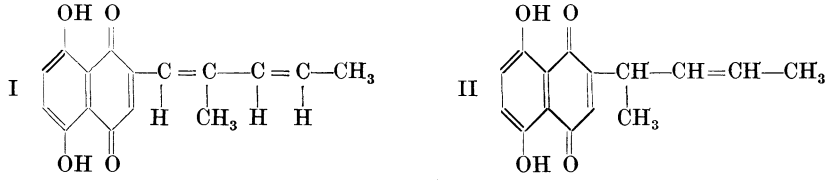
Lomatiol bildet gelbe, bei 127° schmelzende Nadeln und ist in organischen Lösungsmitteln und in wäßrigen Alkalien löslich.

Phoenicein.

Das Phoenicein aus dem Purpurholze (Copaifera bracteata) ist möglicherweise auch ein Naphthochinon.

Alkannin.

Die Wurzel von Alcanna tinctoria, Boraginaceae enthält einen roten Farbstoff, den RAUDNITZ, REDLICH und FIEDLER (6a) neuerdings rein darstellen konnten. Die Summenformel wurde zu $C_{16}H_{14}O_4$ ermittelt und in $C_{10}H_5O_4$—C_6H_9 aufgelöst. Der Farbstoff weist Naphthochinon-Charakter auf. Die Autoren erteilen ihm mit Vorbehalt folgende Konstitutionsformel (I), während neuerdings DIETERLE, SALOMON und NOSSECK (1a) die Konstitutionsformel (II) — Bruttoformel $C_{15}H_{14}O_4$ — angeben.



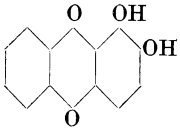
Anthrachinonderivate.

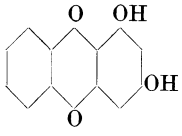
Vom Anthracen leitet sich das Anthrachinon ab, das die Muttersubstanz einer ganzen Anzahl von Pflanzenfarbstoffen mit zum Teil physiologischer Wirksamkeit ist. Ob die hier zu erwähnenden Verbindungen in den Pflanzen frei vorkommen, steht nicht mit Sicherheit fest, dagegen kann für eine Reihe von ihnen als erwiesen angesehen werden, daß sie sich in den Pflanzen in Form von Glykosiden vorfinden. Den Anthrachinonglykosiden ist daher ein besonderes Kapitel dieses Werkes gewidmet (Bd. III, ROSENTHALER), auf das hier verwiesen sei.

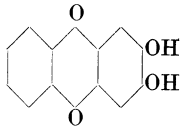
Von Dioxyanthrachinonen leiten sich insbesondere die in den Rubiaceen enthaltenen Farbstoffe ab.

Alizarin.

Alizarin, 1,2-Dioxyanthrachinon, ist im Krapp und andern Rubiaceen gefunden worden. Es bildet orangegelbe Krystalle, die bei 289—290° schmelzen und leicht sublimieren. In Wasser ist es schwer, in Weingeist leicht löslich, Alkalien lösen es mit blauvioletter Farbe. Es ist in der Droge auch in Form eines Glykosides der *Ruberythrinsäure* enthalten, in der je 1 Mol. Alizarin mit 2 Mol. Glykose verbunden sind. Diese Säure bildet gelbe Prismen, die bei 268 bis 270° schmelzen. Ein *Alizarinmonomethyläther* findet sich in der Rubiacee Morinda longiflora und auch eine *Alizarincarbonsäure* ist aufgefunden worden.


1,2—
Alizarin


1,3—
Dioxyanthrachinon.
Purpuroxanthin

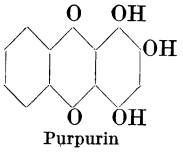

2,3—
Hystazarin

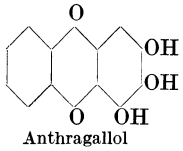
Dem Alizarin isomer ist das 1,3-Dioxyanthrachinon, *Purpuroxanthin*, das teils als Glykosid, teils als Carbonsäure (Munjistin) in Rubiaarten gefunden wird. Ein weiteres Isomeres ist das *Hystazarin*, 2,3-Dioxyanthrachinon, das orangegelbe Nadeln bildet, die bei einer über 260° liegenden Temperatur schmelzen und in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe löslich sind. Der bei 232° schmelzende Monomethyläther bildet gelbe Nadeln, er ist aus der von Oldenlandia umbellata Roxb. stammenden Rubiaceendroge „Chaywurzel" isoliert worden.

Außer den genannten Dioxyanthrachinonen sind noch einige *Methyldioxyanthrachinone* in Pflanzen gefunden worden, so das *Rubiadin*, *Morindadiol* und *Soranjidiol*. Das Rubiadin, das glänzende gelbe Krystalle bildet, die bei 290° schmelzen, findet sich als Glykosid neben Ruberythrinsäure im Krapp. Das Morindadiol schmilzt bei 244° und bildet gelbe, das Soranjidiol braungelbe Nadeln vom F.P. 276°.

Trioxyanthrachinonen.

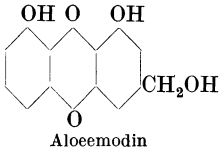
Von Trioxyanthrachinonen sind ebenfalls mehrere in Pflanzen aufgefunden worden. So das *Purpurin*, ein 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon, das orangegelbe Nadeln bildet, die bei 253° schmelzen. Es findet sich als Glykosid und als Carbonsäure in Rubiaarten. Von dem *Anthragallol*, dem 2, 3, 4-Trioxyanthrachinon sind zwei bei 209° und 230—232° schmelzende Monomethyläther (beide gelbe Nadeln) in der oben erwähnten Chaywurzel gefunden worden.

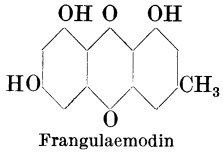

Purpurin

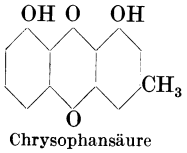

Anthragallol

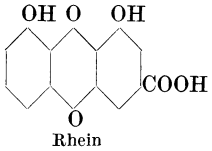
Trioxymethylanthrachinone.

Trioxymethylanthrachinone sind die in Abführdrogen enthaltenen **Emodine**, und zwar ist das *Aloeemodin* 1,8-Dioxy-3-Oxymethylanthrachinon (F.P. 224°), das in Rheum-, Rumex-, Polygonum- und Rhamnusarten vorkommende *Frangulaemodin* (F.P. 256°) ist 1, 6, 8-Trioxy-3-Methylanthrachinon, das auch als bei 207° schmelzender Methyläther im Rhabarber gefunden worden ist. Auch diese Anthrachinonderivate sind in der Droge als Glykoside enthalten. In nahen Beziehungen zu ihnen stehen das *Rhein* (F.P. 321—322°) und die *Chrysophansäure* (F.P. 196°).


Aloeemodin

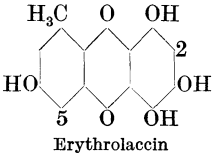

Frangulaemodin


Chrysophansäure


Rhein

Carmingruppe.

Schließlich sind noch einige tierisch-pflanzliche Farbstoffe zu erwähnen, die Körper der Carmingruppe, die vermutlich auf ein *Tetraoxymethylanthrachinon* zurückzuführen sind. Es wird angenommen, daß dieser Körper, dessen Struktur etwa durch die folgende Formel veranschaulicht wird, der Farbstoff des Stocklacks das *Erythrolaccin* ist, und daß den Cochenille- und Kermesfarbstoffen *Kermessäure, Carminsäure* und *Laccinsäure* eine Verbindung wie die beschriebene zugrunde liegt, bei der in Fünfstellung eine COOH-Gruppe vorhanden ist und außerdem in Zweistellung sich verschiedenartige Substituenten befinden, nach



Erythrolaccin

Dimroth bei Carminsäure eine Seitenkette $C_6H_{11}O_5$.

Literatur.

(*1*) Brauer: Pharm. Mh. **1928**, H. 8.
(*1a*) Dieterle, Salomon, Nosseck B. **64**, 2086 (1931).
(*2*) Ekkert: Pharm. Zentralhalle **1926**, 567.
(*3*) Gildemeister u. Hoffmann: Die ätherischen Öle, 3. Aufl., 3 Bde. Leipzig 1928—1931. — (*4*) Houben u. Weyl: Methoden der organischen Chemie.
(*5*) Klein, Siersch u. Linser: Österr. Bot. Ztschr. **80**, 223 (1931).
(*6*) Mercks Reagenzienverzeichnis, Darmstadt 1929.
(*6a*) Raudnitz, Redlich u. Fiedler: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1835 (1931). — (*7*) Rosenthaler: Pharm. Ztg. **1931**, 888. — (*8*) Rupp u. v. Brixen: Arch. der Pharm. **1926**, 689.
(*8a*) Tunmann u. Rosenthaler: Pflanzenmikrochemie. Berlin 1931.
(*9*) Votaček u. Potmešil: B. **49**, 1185, 2546.
(*10*) Ware, Alan H.: Quarterly Journ. of Pharm. **1929**.

Vorkommen und systematische Verbreitung der Phenole und Chinone[1].

Von **C. Wehmer, W. Thies** und **M. Hadders**, Hannover.

I. Phenole.

1. Phenol.

Vorkommen: Nur für Kiefer und Bakterien angegeben.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (angeblich Spur in Trieben, Nadeln und Zapfen); nach älteren Angaben.
Fam. **Bacteriaceae:** *Bacterium phenologenes* u. a., auch Fäulnisprodukt.

2. Kresol (Methylphenol).

Vorkommen: Im *äther. Öl* von Blüten, Blättern oder Rinde einiger dicotylen Familien, meist als p-Verbindung, (im Holzteer als Zersetzungsprodukt; auch Fäulnisprodukt).
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon citratus* Stpf. (*Andropogon c.* DC.), Lemongras (Blätter); nach *Kresol riechendes* Phenol. (1931).
Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blüte, Öl mit Kresolgeruch).
Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook. (*Anona o.* Hook. et Th.), Ylang-Ylang (Blüten, im *Ylang-Ylangöl*); als *Acetyl-p-Kresol, p-Kresolmethyläther.*
Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (Blüten, *Goldlackblütenöl*) anscheinend *p-Kresol.*

[1] Bezüglich der *Literatur* sei auf S. 245, Note 1 verwiesen.

Fam. **Leguminosae:** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* WILLD., Cassiestrauch (Blüten, im *Cassieblütenöl*); *p-Kresol.*
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* RISSO, Bitterer Pomeranzenbaum (Blüten, im *Neroliöl*); *p-Kresol.*
Fam. **Burseraceae:** *Commiphora Myrrha* HOLM. (*Balsamodendron Myrrha* NEES), *C. abyssinica* ENGL. und *C. Schimperi* ENGL. (Rinde, im *Heerabol-Myrrhenöl*); *m-Kresol.*
Fam. **Oleaceae:** *Jasminum grandiflorum* L., Echter Jasmin (*Jasminblütenöl*); *p-Kresol.*
Fam. **Compositae:** *Helichrysum arenarium* MCH. (*Gnaphalium a.* L.), Strohblume (Blütenköpfe, im äther. Öl); vermutlich als *p-Kresol.*

3. m-Phlorol (m-Äthylphenol).

Vorkommen: Nur bei einer Pflanze bislang gefunden.
Fam. **Compositae:** *Arnica montana* L., Arnica (Wurzel, *Arnicawurzelöl*); als *Isobuttersäureester* und *Methyläther.* — *o-Phlorol* nicht in Pflanzen vorkommend.

4. Carvacrol (Isopropyl-o-Kresol).

Vorkommen: Verbreitet in *äther. Ölen* meist der *Blätter,* seltener von Früchten, Samen, Holz, vorzugsweise bei *Labiaten.*
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Arthrotaxis selaginoides* DON., „King William pine" (Blätter). — (*Cupressineae*): *Callitris quadrivalvis* VENT. (*Thuja articulata* VAHL.) (Holz).
Fam. **Anonaceae:** *Monodora grandiflora* BENTH. (Samen).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Camphora* NEES (*Laurus C.* L.), Campherbaum (Holz, auch Blätter, Zweige, Wurzel; im *Campheröl*).
Fam. **Monimiaceae:** *Peumus Boldus* BAILL. (*Boldea fragrans* JUSS.) (*Boldoblätteröl*).
Fam. **Anacardiaceae:** *Schinus Molle* L., Mollebaum (Früchte = *Peruvianischer Pfeffer,* im *Schinusöl*).
Fam. **Umbelliferae:** *Lagoecia cuminoides* L. (Kraut, im Öl). — *Carum copticum* BENTH. et H., Ajowan (Früchte, im äther. *Ajowanöl*). — *C. Carvi* L., Gemeiner Kümmel (Früchte, im äther. Öl = *Kümmelöl*).
Fam. **Labiatae**[1]: *Nepeta Cataria* L., Katzenminze (Kraut), im äther. Öl, *Katzenminzenöl*). — *Prostanthera cineolifera* BAK. et SM. (wie vorige). — *Monarda punctata* L., „Horse Mint". — *M. fistulosa* L., „Wild Bergamot" (im „*Wild Bergamot Oil*"), *M. citriodora* CERV., „Lemon mint" (wie vorige). — *Satureia hortensis* L., Bohnenkraut, Pfefferkraut (im äther. *Bohnenkrautöl*). — *S. obovata* var. *intricata* LANGE, „Saborilla" (Kraut, ebenso). — *S. montana* L. (wie vorige). — *S. cuneifolia* TEN. (wie vorige). — *Origanum hirtum* LK. (*O. creticum* NEES), „Spanischer Hopfen" (im *Dostenöl,* Triester, Smyrnaer, Cyprischen und Syrischen *Origanumöl*; *Spanisch Hopfenöl*). — *O. floribundum* MUNB. (*O. cinereum* DE NOE) (Kraut, im äther. Öl). — *O. majoranoides* WILLD. (wie vorige). — *O. virens* HOFFMG. et LNK. (ebenso). — *O. Maru* L. (ebenso, im *Syrischen Origanumöl*). — *O. Bevani* HOLM. (ebenso). — *O. vulgare* L., Dosten (ebenso, im *Dostenöl*). — *O. smyrnaeum* L. (*O. Onites* L., *Majorana O.* L.); im *Smyrnaer Origanumöl.* — *Thymus vulgaris* L., Thymian (Kraut, *Thymianöl*). — *Th. Serpyllum* L., Quendel (Kraut, *Quendelöl*). — *Th. camphoratus* HOFFMG. et LNK. (äther. Öl). — *Th. Herba-barona* LOISL. (Kraut, äther. Öl). — *Th. capitatus* HOFFMG. et LNK. (*Corydothymus capitatus* REICHB., *Satureia c.* L.) (ebenso). — *Th. Broussonetii* BOISS. (ebenso). — *Th.-Species* unsicher (*Th. piperella* L. oder Variet. von *Th. Richardi* PERS. ?), (ebenso). — *Mentha longifolia* HUDS. (*M. silvestris* L.), Waldminze (ebenso). — *M. canadensis* L., „Wild Mint" (ebenso, im *Canadischen Minzöl*). — *Pycnanthemum lanceolatum* PURSH. (*Koellia l.* O. K.), „Mountain Mint" (ebenso). — *Mosla japonica* MAXIM. (ebenso). — *M. Hadai* NAK. (ebenso). — *M. grosserrata* MAXIM. (ebenso). — *Coleus amboinicus* LOUR. (ebenso). — *Thymbra spicata* L. (ebenso).

5. Thymol (Isopropyl-m-Kresol).

Vorkommen: Bestandteil *äther. Öle* vorwiegend von Blättern in der Familie der *Labiaten.*
Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia longifolia* BL. (Blüten, *Weißes Champacaöl*); zweifelhaft!
Fam. **Anacardiaceae:** *Schinus Molle* L., Mollebaum (Früchte, im äther. Öl, *Schinusöl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus dives* SCHAU., „Broad-leaved-Peppermint" (Blätter, im äther. Öl).

[1] Die äther. Öle der Labiaten sind sämtlich *Blätteröle.*

Fam. **Umbelliferae:** *Carum copticum* BENTH. et H. (*C. Ajowan* B. et H., *Ptychotis A.* DC.), Ajowan (Früchte und Kraut, im *Ajowanöl*). — *Ptychotis verticillata* DUBY (*Carum ammoides* B. et H.), (Kraut, äther. Öl). — *P. Ammi* L., *P. trachysperma* BOISS. und *P. atlantica* COSS et DUR. (wie vorige).

Fam. **Labiatae**[1]: *Rosmarinus officinalis* L., Rosmarin (*Spanisches Rosmarinöl*); wahrscheinlich! — *Dracocephalum moldavicum* MORR., Türkische Melisse. — *Nepeta Cataria* L., Katzenminze (*Sizilianisches Katzenminzöl*). — *Prostanthera cineolifera* BAK. et SM. — *Lavandula officinalis* CHAIX, Lavendel (Blüten, *Französisches Lavendelöl*). — *Monarda punctata* L., „Horse Mint". — *M. fistulosa* L., „Wild Bergamot" (*Wild-Bergamot-Oil*). — *M. didyma* L., Goldmelisse (Kraut, Stengel und Blätter); unsicher! — *M. citriodora* CERV., „Lemon mint". — *Satureia obovata* var. *intricata* LANGE, „Saborilla". — *S. Thymbra* L. — *Origanum hirtum* LK. (*O. smyrnaeum* SIBTH., *O. creticum* NEES), Spanischer Hopfen (*Dosten-* oder *Origanumöl*). — *O. hirtum* LK. var. *α-albiflorum* HASSK. — *O. floribundum* MUNB. (*O. cinereum* DE NOE). — *O. virens* HOFFMG. et LINK. — *O. virens* HOFFMG. et LINK. var. *siculum* BENTH. — *O. Maru* L. (*Syrisches Origanumöl*). — *O. Bevani* HOLM. — *O. vulgare* L., *Dosten.* — *O. vulgare* L. var. *viride.* — *O.-Species* unbestimmt (*Cyprisches Origanumöl*). — *Thymus vulgaris* L., Thymian (im *Thymianöl*). — *Th. Serpyllum* L., Quendel (*Quendelöl*). — *Th. citriodorus* SCHR. var. *montanus.* — *Th. striatus* VAHL. — *Th. capitatus* HOFFMG. et LINK. (*Corydothymus capitatus* REICHB., *Satureia c.* L.). — *Th. Zygis* L. var. *gracilis* BOISS. und *Th. Zygis* L. var. *floribundus* BOISS. (blühende Zweigspitzen, *Spanisches Thymianöl*). — *Th. brachyphyllus* OPZ. — *Th. Marschallianus* WILLD. — *Th. Species* unsicher! (*Th. piperella* L. oder Variet. von *Th. Richardi* PERS.). — *Mentha canadensis* L., „Wild Mint" (*Canadisches Minzöl*). — *Cunila Mariana* L. (*C. origanoides* BRIG.), „Tittany". — *Mosla japonica* MAXIM. — *Ocimum viride* WILLD., Moskitopflanze. — *O. pilosum* ROXB. — *O. gratissimum* BOISS.

6. Thymolmethyläther.

Vorkommen: Nur in zwei Fällen bislang nachgewiesen.

Fam. **Umbelliferae:** *Crithmum maritimum* L., Seefenchel (im äther. Öl von Frucht, Blättern und Stengel = *Seefenchelöl*).

Fam. **Labiatae:** *Monarda punctata* L., „Horse Mint" (im äther. Öl des Krautes).

7. Diosphenol (Buccucampher).

Vorkommen: Nur bei Rutaceen im *äther. Öl* der Blätter.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma serratifolium* WILLD. (*Diosma s.* CURT.), Buccustrauch (im äther. Öl aus „*Langen Buccublättern*"). — *B. betulinum* BARTL. et W. (Öl aus „*Runden Buccublättern*"). — *B. crenulatum* HOOK.

8. Chavicol (p-Allylphenol).

Vorkommen: Vereinzelt in *äther. Ölen.*

Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon Nardus* RENDL., Citronellgras (Blätter, *Java-Citronellöl*); unsicher!

Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Rhizom, *Ingweröl*).

Fam. **Piperaceae:** *Piper Betle* L. (*Chavica B.* MIQ.), Betelpfeffer (Blätter, *Betelöl*).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma venustum* ECKL. et Z. (Blätter, äther. Öl).

Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta acris* WIGHT (*Myrtus caryophyllata* JACQ.), Echter Baybaum (Blätter, im äther. Öl, *Bayöl*).

9. Methylchavicol (Esdragol).

Vorkommen: Im *äther. Öl* vorwiegend von Blättern, seltener von Früchten, Blüten und Harzen bei mehreren Familien.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus palustris* MILL. (*P. australis* MICH.), Sumpfkiefer (Wurzel, im *Holzterpentinöl*, „*Yellow pine-oil*"). — *P. contorta* DOUGL. (*P. Murrayana* BALF.), „Lodge pole pine" (Nadeltriebe, äther. Öl). — *P. Sabiniana* DOUGL., Nußkiefer (ebenso). — *P. Jeffreyi* MURR., Jeffrey-Kiefer (Harzbalsam, äther. Öl).

Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon Nardus* RENDL. (*Andropogon N.* L.), Citronellgras (Blätter, *Java-Citronellöl*).

---

[1] Alle äther. Öle der *Labiaten* sind *Blätteröle*!

Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia Kobus* DC. (Blätter und Zweige, *Kobuschiöl*). — *Illicium verum* Hook., Echter Sternanis (Frucht, *Chinesisches Sternanisöl*). — *I. religiosum* Sieb. et Zucc. (*I. anisatum* L. ?), Japanischer Sternanis (Frucht, *Japanisches Sternanisöl*).

Fam. **Lauraceae:** *Persea gratissima* Gaertn. (*Laurus Persea* L.), Avocado-Baum (äther. Öl der Blätter und Rinde, „*Anisrindenöl*"). — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Blätter, *Lorbeerblätteröl*); zweifelhaft!

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma venustum* Eckl. et Z. (Blätter, äther. Öl). — *Agathosoma microphyllum* Mey., „Stembock Buccu" (ebenso). — *Dictamnus albus* L., Weißer Diptam (Blüten, äther. Öl). — (*Aurantioideae*): *Clausena Anisumolens* Merr. (Blätter, äther. Öl).

Fam. **Burseraceae:** *Boswellia serrata* Roxb. (*Canarium balsamiferum* Willd.), Salaibaum (Stamm, äther. Öl aus Gummiharz = „*Salaigugul*" oder „*Indischer Weihrauch*").

Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta acris* Wight (*Myrcia a.* DC., *Myrtus caryophyllata* Jacq.), Echter Baybaum (Blätter, *Bayöl*, auch im Öl der Variet. „*Bois d'Inde Anise*"). — *Eugenia operculata* Roxb. (Blätter, im äther. Öl).

Fam. **Umbelliferae:** *Pimpinella Anisum* L., Anis (Frucht, *Anisél*). — *Anthriscus Cerefolium* Hoffm., Gartenkerbel (Frucht, *Kerbelöl*). — *Foeniculum vulgare* Mill., Fenchel (Frucht, *Fenchelöl*). — *F. capillaceum* Gilib., Javanischer Fenchel (Kraut, *Javanisches Fenchelöl*); wahrscheinlich! — *F. piperitum* DC., Eselsfenchel (Frucht, äther. Öl). — *Pseudocymopterus anisatus* Gray (ganze Pflanze, im Öl); wahrscheinlich!

Fam. **Labiatae:** Im *Blätteröl* folgender Pflanzen: *Collinsonia anisata* Sims. (*Micheliella a.* Briq.). — *Lophanthus anisatus* Benth. — *L. rugosus* Fisch. et Mey. — *Ocimum Basilicum* L., Basilie (Blätter und Blüten, *Deutsches, Französisches, Algerisches* und *Japanisches Basilicumöl*). — *O. minimum* L., „Basilic nain" (*Basilicumöl, Methylchavicol* unsicher). — *O. menthaefolium* Hochst. — *O. canum* Sims. (*Basilicum c.*). — *O. Basilicum* var. *crispum* Cam. — *O. sanctum L.* — *O. gratissimum* Boiss., zweifelhaft!

Fam. **Compositae:** Im *Blätteröl* folgender: *Solidago odora* Ait., „Golden Rod" (*Goldrutenöl*). — *Artemisia Dracunculus* L., Estragon (*Estragonöl*). — *A. caudata* Michx. (äther. Öl); unsicher! — *A. biennis* Willd. (äther. Öl); unsicher!

10. Anethol (p-Propenylanisol).

Vorkommen: Im *äther. Öl* aus Blättern, Blüten, Früchten, Wurzeln oder Rinden folgender Familien.

Fam. **Piperaceae:** *Piper peltatum* L., Aniskraut (Blätter).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Roubieva multifida* Moq. (Kraut).

Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia Kobus* DC. (Blätter und Zweige, *Kobuschiöl*). — *Illicium verum* Hook., Echter Sternanis (*Chinesisches Sternanisöl* der Früchte und Öl der Blätter und Zweigenden). — *I. religiosum* Sieb. et Zucc. (*I. anisatum* L. ?), Japanischer Sternanis (Frucht, *Japanisches Sternanisöl*).

Fam. **Lauraceae:** *Persea gratissima* Gaertn. (*Laurus Persea* L.), Avocadobaum (Rinde, *Anisrindenöl*).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma venustum* Eckl. et Z. (Blätter). — *Dictamnus albus* L., Weißer Diptam (Blüten). — *Pelea madagascarica* Baill. (Früchte).

Fam. **Burseraceae:** *Canarium commune* L. (*Nauligummiöl* aus Ölharz).

Fam. **Umbelliferae:** *Osmorrhiza longistylis* Rafin. (Wurzel). — *Myrrhis odorata* Scop., Myrrhenkerbel (Blätter und Früchte). — *Pimpinella Anisum* L., Anis (Frucht, *Anisél*). — *Foeniculum vulgare* Mill., Fenchel (Frucht, *Fenchelöl*). — *F. capillaceum* Gilib., Javanischer Fenchel (Kraut, *Javanisches Fenchelöl*).

Fam. **Labiatae:** *Ocimum Basilicum* L., Basilie (Blätter und Blüten, *Seychellen-Basilicumöl*). — *O. menthaefolium* Hochst. (Kraut).

Fam. **Compositae:** *Artemisia caudata* Michx. (Kraut); unsicher!

11. Brenzcatechin (o-Dioxybenzol).

Vorkommen: Primär meist zweifelhaft, Zersetzungsprodukt (von Früchten, Holz, Harzen u. a.).

Fam. **Gnetaceae:** *Ephedra vulgaris* var. *monostachya* (*E. monostachya* L.) (Triebe und Wurzel).

Fam. **Salicaceae:** *Populus monilifera* Ait. (*P. canadensis* Mnch.), Canadische Pappel (Blattknospen). — *Salix*-Arten, Weiden (Rinde?).

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Bistorta* L., Natterwurz (Blätter, Stengel und Rhizom); sekundär aus *Tannin*.
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Rübensaft- und -rohzucker); sekundär.
Fam. **Platanaceae:** *Platanus-Species* unbenannt (Rinde); frei, als Ausscheidung.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Pterocarpus Marsupium* ROXB. (Rinde, *Malabar-Kino*); zweifelhaft! — *P. erinaceus* POIR. (Rinde, *Westafrikanisches Kino*, „*Gambia-kino*"). — *Derris Stuhlmanni* HARMS. (Rinde, *Kino*).
Fam. **Burseraceae:** *Boswellia serrata* ROXB. (*Canarium balsamiferum* WILLD.), Salaibaum (Stamm, Gummiharz „*Salaigugul*"); unsicher!
Fam. **Anacardiaceae:** *Semecarpus Anacardium* L. (*Anacardium officinarum* GAERTN.), Ostindischer Tintenbaum (Pericarp der Früchte = „*Ostindische Elefantenläuse*"). — *Rhus vernicifera* DC., Lacksumach (Milchsaft des Baumes, im *Japanlack*)? — *Schinopsis Lorentzii* ENGL. (*Quebrachia L.* GRISB.) und *Sch. Balansae* ENGL., Quebracho Colorado (im *Roten Quebrachoholz*).
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Blätter u. Rinde); Brenzcatechin frei!
Fam. **Vitaceae:** *Ampelopsis quinquefolia* MICHX. (*A. hederacea* DC.), Wilder Wein (Blätter); bezweifelt!
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus*-Arten (im *Eucalyptus-Kino*).
Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Gerbstoff der Frucht); als *Phloroglucotannid*.
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht, *Puglia-Olivenöl*).
Fam. **Solanaceae:** *Physalis Alkekengi* L., Judenkirsche (Frucht); B. *frei*!

12. Brenzcatechin-dimethyläther (Veratrol).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Liliaceae:** *Sabadilla officinalis* BR., Sabadill (Samen).

13. Guajacol (Brenzcatechin-monomethyläther).

Vorkommen: Nur wenige (unsichere) Angaben.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Massoniana* SIEB. et ZUCC. (*P. Thunbergii* PARL.), Kuromatsu (Teer des Holzes = „*Matsu*"); Geruch nach Guajacol! — *P. silvestris* L., Gemeine Kiefer (Wurzelstock, *Kienöl*)?
Fam. **Zygophyllaceae:** *Guajacum officinale* L., Guajacbaum (Holz, im *Guajacharz* angegeben).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (Blätter, im *Portugal-Petitgrainöl*); unsicher!
Fam. **Umbelliferae:** *Apium graveolens* L., Gemeine Sellerie (Früchte, im *Selleriesamenöl*); unsicher!

14. Allylbrenzcatechin.

Vorkommen: Nur in einem Falle gefunden.
Fam **Piperaceae:** *Piper Betle* L., Betelpfeffer (Blätter); im *Javanischen Betelblätteröl*.

15. Safrol.

Vorkommen: Als Bestandteil *ätherischer Öle* von Blättern, Rinde, Holz, Wurzel oder Früchten von Dicotylen, hauptsächlich bei *Lauraceen*.
Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum arifolium* MICHX. (Wurzelstock). — *A. Blumei* DUCH. (Kraut und Wurzeln).
Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia Kobus* DC. (Blätter und Zweige, *Kobuschiöl*). — *Illicium verum* HOOK., Echter Sternanis (Früchte, *Chinesisches Sternanisöl*). — *I. religiosum* SIEB. et ZUCC. (*I. anisatum* L.?), Japanischer Sternanis, „Shikimi" (Frucht, *Japanisches Sternanisöl* und Blätteröl); „*Shikimol*" = Safrol.
Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* HOOK. (*Anona odorata* HOOK. et TH.), Ylang-Ylang (Blüten, *Ylang-Ylang-Öl*); *Safrol* oder *Isosafrol*?
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Samen, *Muskatnußöl*).
Fam. **Lauraceae:** *Beilschmiedia oppositifolia* BENTH. et HOOK. (Rinde). — *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (*Zimtblätter-* und *-wurzelöl*). — *C. pedatinervium* MEISSN. (Rinde). — *C. pedunculatum* PRESL. (Blätter). — *C. Cam-*

phora Nees (*Laurus Camphora* L.), Campherbaum (*Campheröl, Campherrotöl* und Öl der Wurzeln). — *C. glanduliferum* Meissn., „Nepal Camphor tree" (Holz). — *C. Oliveri* Baill., „Brisbane Sassafras" (Rinde). — *C. Mercadoi* Vid. (Rinde). — *C. Laubatii* F. v. M., (Rinde); im aether. Öl. (1931). — *C. Kanahirai* Hay., „Shô-Gyu" (Holz). — *C. Parthenoxylon* Meissn. (*Selasianholz*). — *C.-Species* unsicher (*C. iners* Reinw. ?) (*Lawangöl*); vielleicht! — *C.-Species* unsicher („*Echte Massoirinde*"). — *C.-Species* unbekannt, Yu-Yu-Campherbaum (*Yu-Yu-Öl* aus Holz). — *C.-Species* unbekannt, Schiu-Campherbaum (Blätter, Holz; *Apopin-* oder *Schiuöl*). — *Nectandra Puchury-major* Nees (Samen, *Pichurimbohnenöl*). — *Mespilodaphne Sassafras* Meissn. (Rinde). — *Sassafras officinale* Nees (*Laurus Sassafras* L.), Sassafrasbaum (*Sassafraswurzelöl*). — *Umbellularia californica* Meissn., Californischer Lorbeerbaum (*Californisches Lorbeerblätteröl*).

Fam. **Monimiaceae:** *Atherosperma moschatum* Lab., „Australian Sassafras" (Rinde und Blätter). — *Laurelia serrata* Bert., „Hua Huang" (Rinde und Blätter). — *L. aromatica* Juss., „Laurel" (Blätter). — *Daphnandra aromatica* Bail. (Rinde). — *Doryphora Sassafras* Endl., „Sassafrasbaum" (Blätter und Rinde).

Fam. **Hamamelidaceae:** *Hamamelis virginica* L., Virginische Zaubernuß (Rinde); anscheinend!

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Boronia safrolifera* Cheel. (Pflanze). — *Boronia thujona* Welch. var. A. (Blätter). — *Xanthoxylum ovalifolium* Wight. (Samen). — *Zieria Smithii* Andr., „Stinkwood" (Blätter); im aether. Öl (1931).

Fam. **Labiatae:** *Collinsonia anisata* Sims (*Micheliella a.* Briq.), (Kraut).

16. Isosafrol.

Vorkommen: Nur bei zwei Pflanzen genannt.

Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium religiosum* Sieb. et Zucc. (*I. anisatum* L. ?), Japanischer Sternanis (Frucht, *fettes Sternanisöl*); anscheinend!

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook. (*Anona odorata* Hook. et Th.), Ylang-Ylang (Blüten, *Ylang-Ylangöl*); *Isosafrol* oder *Safrol*?

17. Äthylguajacol.

Vorkommen: Kein primärer Pflanzenbestandteil, angegeben ist nur:

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Camphora* Nees (*Laurus C.* L.), Campherbaum (Holz u. a., im *Campheröl*); wohl sekundär? — Soll mehrfach im *Teer* von Laub und Nadelhölzern vorkommen (sekundär).

18. Propylguajacol.

Vorkommen: In Pflanzen nicht gefunden. (Im *Teer* von Laub- und Nadelhölzern sekundär.)

19. Eugenol.

Vorkommen: In vielen Familien, verbreitet im *äther. Öl* von Blättern u. Rinde, besonders bei *Lauraceen*, doch auch bei anderen Dicotylen, Monocotylen und Gymnospermen (Blätter, Rinde, Holz, Same, Blüten, Frucht).

Fam. **Taxaceae:** *Dacrydium Franklinii* Hook. (*D. Huonense* Cunn.), „Huon-tree" (im äther. Öl des Holzes).

Fam. **Gramineae:** *Elionurus tripsacoides* H. B. et K. (Blätter); unsicher! — *Cymbopogon Nardus* Rendl. (*Andropogon N.* L.), Citronellgras (Blätter, *Java-Citronellöl*).

Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus (Rhizom, im *Kalmusöl*).

Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blüte).

Fam. **Amaryllidaceae:** *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (*Tuberosenblütenöl*).

Fam. **Zingiberaceae:** *Alpinia officinarum* Hance, Galgant (Rhizom, im *Galgantöl*). — *Amomum Melegueta* Rosc. (*Cardamomum M.*) (Samen, im „*Paradieskörneröl*").

Fam. **Piperaceae:** *Piper Betle* L., Betelpfeffer (Blätter, *Betelöl*).

Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum arifolium* Michx. (Wurzelstock). — *A. Blumei* Duch. (Kraut und Wurzeln). — *A. canadense* L., „Wild Ginger" (Rhizom, im „*Canadischen Schlangenwurzelöl*").

Fam. **Caryophyllaceae:** *Dianthus Caryophyllus* L., Gartennelke (Blüten, im *Gartennelkenöl*).

Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia Kobus* DC. (Blätter und Zweige, *Kobuschiöl*). — *Illicium religiosum* SIEB. et ZUCC. (*I. anisatum* L.), Japanischer Sternanis (Blätteröl und *Japanisches Sternanisöl* aus Früchten).

Fam. **Anonaceae:** *Canânga odorata* HOOK. (*Anona o.* HOOK. et TH.), Ylang-Ylang (Blüten, *Ylang-Ylangöl* und *Canangaöl*).

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Samen, *Muskatnußöl*).

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Culilawan* BL. (*Culilawan-Rindenöl*). — *C. ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (*Zimtblätteröl, Ceylon-Zimtöl* aus Rinde und *Zimtwurzelöl*). — *C. ceylanicum* var. *seychelleanum*, Seychellen-Zimtbaum (Rinde, *Seychellen-Zimtöl* und *-Blätteröl*). — *C. pedatinervium* MEISSN. (Rindenöl). — *C. pedunculatum* PRESL. (Rinde und Blätter). — *C. Camphora* NEES (*Laurus C.* L.), Campherbaum (Holz, *Campheröl* und *Campherrotöl*). — *C. Oliveri* BAIL., „Brisbane Sassafras" (Rindenöl). — *C. Kanahirai* HAY., „Shô-Gyu" (*Shô-Gyu-Öl* aus Holz). — *C. Tamala* SPR. (Blätter). — *C. Loureirii* NEES, Japanischer Zimtbaum (Stamm, Blätter und Zweige). — *C. Sintok* BL. (Rinde). — *C. Species* unsicher (Öl aus „*Echter Massoirinde*"). — *C. Species* unbekannt, Yu-Yu-Campherbaum (*Yu-Yu-Öl* aus Holz). — *C. Species* ungenannt (*Zimtblätteröl*). — *C. Species* unbekannt, Schiu-Campherbaum (Stamm, Wurzel u. a., *Schiuöl, Apopinöl*). — *C. Species* unbekannt (*C. iners* REINW. ?) (*Lawangöl*). — *Machillus Thunbergii* SIEB. et ZUCC. u. andere *M.-Species*. — *Dicypellium caryophyllatum* NEES (*Perseä c.* MART.), (Rinde, *Nelkenzimtöl*). — *Nectandra Puchury-major* NEES (*Ocotea P.-m.* MART.) (Öl aus Samen = „*Große Pichurimbohnen*"). — *Sassafras officinale* NEES, Sassafrasbaum (Wurzel, *Sassafraswurzelöl*). — *Umbellularia californica* MEISSN., Californischer Lorbeerbaum (*Californisches Lorbeerblätteröl*). — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (*Lorbeerblätteröl*). — *Ravensara aromatica* GM. (hier im *fetten Öl* der Frucht).

Fam. **Monimiaceae:** *Peumus Boldus* BAILL. (*Boldoblätteröl*). — *Doryphora Sassafras* ENDL., „Sassafrasbaum" (Blätter).

Fam. **Hamamelidaceae:** *Hamamelis virginica* L., Virginische Zaubernuß (Öl der Rinde); Eugenolgeruch!

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Geum urbanum* L., Nelkenwurz (Öl von Rhizom). — *Rosa damascena* MILL., Damascener Rose, *R. centifolia* L., Centifolie, *R. gallica* L., Französische Rose u. a. (*Rosenöl* aus Blüten).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Cavenia* HOOK. et ARN. (Öl der Blüten).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Agathosoma microphyllum* MEY., „Stembok Buccu" (Öl der Blätter). — *Boronia citriodora* GUNN. (*B. pinnata* SM.), (Öl der Blätter und Zweigenden). — *Zieria Smithii* ANDR., „Stinkwood", (Blätter); im aether. Öl, neben *Eugenolmethyläther*.

Fam. **Burseraceae:** *Commiphora Myrrha* HOLM., *C. abyssinica* Engl. und *C. Schimperi* ENGL. (Rinde, im *Myrrhenöl*).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Eluteria* BENTH. (*Cascarilla Clutia* WOODW.) (Rinde, *Cascarillöl*).

Fam. **Rhamnaceae:** *Ceanothus velutinus* DOUGL., „Mountain Balm" (im Öl der Blätter).

Fam. **Theaceae:** *Camellia Sasangua* THUNBG. (*Thea S.* THUNBG.) (im Öl aus jungen Blättern).

Fam. **Winteranaceae:** *Canella alba* MURR. (*Winterana Canella* L.), Weißer Caneelbaum (Rinde, *Weißzimtöl*).

Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta officinalis* LINDL. (*Eugenia P.* DC.), Pimentbaum (*Pimentöl* der Frucht und *Pimentblätteröl*). — *P. acris* WIGHT. (*Myrtus caryophyllata* JACQ.), Echter Baybaum (*Bayöl* der Blätter, *Baybeerenöl* und *Bayblätteröl* der Variet. „*Bois d'Inde Anise*"). — *Psidium Guayava* L., Guayavenbaum (Blätteröl). — *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Jambosa Caryophyllus* SPR.), Gewürznelkenbaum (*Nelkenöl, Nelkenstielöl, Mutternelkenöl, Nelkenblätteröl* und äther. Öl der Wurzeln). — *Melaleuca bracteata* F. v. M. (Öl der Blätter und Zweigspitzen).

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Früchte, *Puglia-Olivenöl* und *Olivenharz*).

Fam. **Labiatae:** *Pogostemon Patchouly* PELL. var. *suavis* HK., Patschulistrauch (Blätter, *Patschuliöl*). — *Ocimum Basilicum* L., Basilie (Blätter, *Basilicumöl*). — *O. minimum* L., „Basilic nain" (Blätter, *Basilicumöl*). — *O. gratissimum* BOISS. (Blätteröl). — *O. Basilicum* var. *crispum* CAM. (Blätteröl).

Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut, *Schafgarbenöl*).

20. Methyleugenol.

Vorkommen: Verbreitet im *äther. Öl* von-Blättern, Rinden, Holz, Wurzel oder Rhizom durch das ganze System, besonders bei *Lauraceen* und *Myrtaceen*.

Fam. **Taxaceae:** *Dacrydium Franklinii* Hook. (*D. Huonense* Cunn.), Huon-tree (Holz und Blätter).
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon Nardus* Rendl. (*Andropogon N.* L.), Citronellgras (Blätter, *Java-Citronellöl*); zweifelhaft!
Fam. **Araceae:** *Acorus spurius* Schott., Japanischer Kalmus (Rhizom, *Japanisches Kalmusöl*).
Fam. **Piperaceae:** *Piper Betle* L. (*Chavica B.* Miq.), Betelpfeffer (Blätter, *Javanisches Betelöl*). — *P. angustifolium* Ruiz et P. u. a. (Blätter, *Maticoöl*).
Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum europaeum* L., Haselwurz (Rhizom, *Haselwurzöl*). — *A. arifolium* Michx. (Öl aus Wurzelstock). — *A. canadense* L., „Wild Ginger" (Rhizom, *Canadisches Schlangenwurzelöl*). — *A. caudatum* Lindl. (Öl aus Rhizom und Wurzel).
Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia longifolia* Bl. (*Weißes* oder *Unechtes Champacablütenöl*).
Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook. (*Anona odorata* Hook. et Th.), Ylang-Ylang (Blüten, *Ylang-Ylangöl*).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Culilawan* Bl. (*Culilawanrindenöl*). — *C. pedatinervium* Meissn. (Rindenöl); wahrscheinlich! — *C. pedunculatum* Presl. (Rindenöl). — *C. Camphora* Nees (*Laurus C.* L.), Campherbaum (*Campherblätteröl*). — *C. Oliveri* Bail., „Brisbane Sassafras" (Rindenöl). — *Nectandra-Species*, unsicher (*Paracotorindenöl*). — *Umbellularia californica* Meissn., Californischer Lorbeerbaum (*Californisches Lorbeerblätteröl*). — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (*Lorbeerblätteröl*).
Fam. **Monimiaceae:** *Atherosperma moschatum* Lab., „Australian Sassafras" (Öl der Blätter). — *Doryphora Sassafras* Endl., „Sassafrasbaum" (Öl der Blätter).
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Cavenia* Hook. et Arn. (*Cassieblütenöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum Aubertia* DC. (*Fagara A.* DC.) (ganze Pflanze, äther. Öl). — *Boronia safrolifera* Cheel. (ebenso). — *Evodia simplex* Cordem. (wie vorige). — *Zieria Smithii* Andr., „Stinkwood", (Blätter); im äther. Öl.
Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta officinalis* Lindl. (*Eugenia Pimenta* DC.), Pimentbaum (Früchte, *Pimentöl*). — *P. acris* Wight. (*Myrtus caryophyllata* Jacq.), Echter Baybaum (Blätter, *Bayöl* und Öl von Variet. *„Bois d'Inde Anise"*). — *Melaleuca Leucadendron* L. (Blätter, *Cajeputöl*). — *M. bracteata* F. v. M. (Öl aus Blättern).
Fam. **Umbelliferae:** *Laserpitium-Species* unbestimmt (Kraut, *Laserpitiumöl*); mit Methyleugenol oder Dihydromethyleugenol?

21. Aceteugenol (Acetyleugenol).

Vorkommen: Nur in zwei Familien bisher nachgewiesen.
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (*Zimtblätteröl*); wahrscheinlich! — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (*Lorbeerblätteröl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* Thunbg. (*Jambosa Caryophyllus* Spr.), Gewürznelkenbaum (Blütenknospen, *Nelkenöl*); neben *Eugenolacetylsalicylsäureester.*

22. Isoeugenol.

Vorkommen: Nur in folgenden Familien, als Ölbestandteil.
Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (*Champacablütenöl*).
Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook. (*Anonona o.* Hook. et Th.), Ylang-Ylang (Blüten, *Ylang-Ylangöl*).
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Samen, *Muskatnußöl*).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum pedunculatum* Presl. (Öl der Blätter). — *Nectandra Puchury-major* Nees (*Ocotea P.-m.* Mart.), (Samen, *Pichurimbohnenöl*).

23. Methylisoeugenol.

Vorkommen: In nur zwei Fällen angegeben.
Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon javanensis* Hoffm. (*C. rectus* A. Cam.) (Blätter, im äther. Öl).
Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum arifolium* Michx. (Öl aus Wurzelstock).

24. Betelphenol (Chavibetol).

Vorkommen: Sicher nur in einem Falle festgestellt.
Fam. **Piperaceae:** *Piper Betle* L. (*Chavica B.* Miq.), Betelpfeffer (Blätter, *Betelöl*).

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Camphora* NEES (*Laurus C.* L.), Campherbaum (Holz u. a., im *Campheröl*); zweifelhaft!

25. Urushiol (Laccol).

Vorkommen: Nur in zwei Familien.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Butea frondosa* ROXB. (*Erythrina monosperma* LAM.), Malabarischer Lackbaum (Rinde, im *Kino*).

Fam. **Anacardiaceae:** *Semecarpus vernicifera* (?) (im Lack = *Formosa-Lack*). — *Rhus succedanea* L. f. (*R. acuminata* DC.), Wachssumach (Stamm, Milchsaft, im *Indochinalack*). — *R. vernicifera* DC., Lacksumach (Milchsaft, im *Japanlack* [„Urushi"] und *Chinalack*). — *R. ambigua* LAV. (oder *R. orientalis* SCHN. ?) (ebenso, *Tsutaurushilack*). — *Melanorrhoe usitata* WALL. (ebenso, *Burmalack* [„*Thitsi*"]).

25a. Resorcin (m-Dioxybenzol).

Vorkommen: Als solches nicht in Pflanzen, doch vielfach als Zersetzungsprodukt von Pflanzenstoffen beobachtet (*Umbelliferon, Euxanthon, Oreoselin, Butein, Fisetin, Morin, Brasilin, Santalin, Ostruthin, Baptisin, Galbanumharz, Ammoniakgummiharz, Asa foetida, Akaroidharz, Sagapenharz, Sappanholzextrakt*).

26. Hydrochinon (p-Dioxybenzol).

Vorkommen: Vorwiegend als Glykosid *Arbutin* (s. Bd. 3, Glykoside), frei[1] und als Methyläther nur in folgenden Fällen.

Fam. **Liliaceae:** *Colchicum autumnale* L., Herbstzeitlose (Blüten); Hydrochinon frei.

Fam. **Salicaceae:** *Populus nigra* L., Schwarzpappel (Rinde); H. frei. — *Salix incana* SCHRK., Weißweide (Rinde frisch); Spur H. frei.

Fam. **Proteaceae:** *Protea mellifera* THUNBG., Zuckerbusch (Saft der Blätter, Blüten und Zweige).

Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* HOOK., Echter Sternanis (Früchte, *Chinesisches Sternanisöl*); als *Hydrochinonmonomethyläther.*

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Rinde frisch); Spur H. frei.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus communis* L., Birnbaum (Blattknospen, Rinde, junge Zweige und frische Pfropfstellen). — *P. Malus* L., Apfelbaum (Rinde); H. frei. — *Pirus Aria* EHRH. (*Sorbus Hostii* HEYNH.) (Rinde); H. frei. — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsich (Rinde); H. frei.

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Blätter, Stengel, Früchte und Blüten); frei. — *V. Myrtillus* L., Heidelbeere (Blätter); Hydrochinon frei. — *Calluna vulgaris* SALISB., Heide (Kraut); ebenso. — *Arctostaphylos Uva Ursi* SPR., Bärentraube (Blüten); als *Arbutin.*

Fam. **Rubiaceae:** *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen); H. frei.

27. Homobrenzcatechin-Monomethyläther (Kreosol).

Vorkommen: Primäres Vorkommen zweifelhaft.

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* HOOK. (*Anona o.* HOOK. et TH.), Ylang-Ylang (Blüten, *Ylang-Ylangöl*); unsicher!

Fam. **Zygophyllaceae:** *Guajacum officinale* L., Guajacbaum (aus *Guajacharz* bei trockener Destillation); wohl sekundär.

(Der *Dimethyläther* im Buchenholzteer, sekundär).

Atranol u. Orcin s. Flechten in Bd. III.

28. Thymohydrochinon.

Vorkommen: Nur in folgenden *äther. Ölen.*

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Callitris quadrivalvis* VENT. (*Thuja articulata* VAHL.), (im Öl des Holzes).

Fam. **Umbelliferae:** *Foeniculum vulgare* MILL., Fenchel (Früchte, „*Wildes Bitterfenchelöl*").

---

[1] *Freie* Phenole (außer *Hydrochinon* auch *Pyrogallol, Brenzcatechin* und *Phloroglucin*) sind neuerdings (1931) in einer ganzen Zahl von Fällen von G. KLEIN mikrochemisch nachgewiesen, die auch oben angeführt sind.

Fam. **Labiatae:** *Monarda punctata* L., „Horse Mint" (Öl aus Kraut); Th. neben seinem *Methyläther.* — *M. fistulosa* L., „Wild Bergamot" (Kraut, *Wild-Bergamot-Oil*). — *M. citriodora* Cerv., „Lemon Mint" (Öl aus Kraut). — *Mosla grosserrata* Maxim. (wie vorige).

29. Thymohydrochinon-methyläther.

Vorkommen: Nur in folgendem *äther. Öl.*
Fam. **Labiatae:** *Monarda punctata* L., „Horse Mint" (Öl der Blätter).

Als *Dimethyläther* in folgenden:
Fam. **Compositae:** *Eupatorium capillifolium* Small., Hundefenchel (Öl der Blätter). — *E. triplinerve* Vahl. (*E. Ayapana* Vent.) (Blätter, *Ayapanöl*). — *Arnica montana* L., Arnica (*Arnicawurzelöl*).

29a. Pyrogallol (Trioxybenzol).

Vorkommen: Bei mehreren dicotylen Familien, besonders in Blüten und Rinde als *freies* Pyrogallol[1].
Fam. **Fagaceae:** *Quercus sessiliflora* Sal. (Rinde); Pyrogallol frei.
Fam. **Aceraceae:** *Acer laetum* C. A. Mey. (Rinde); Pyrogallol frei.
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Blüten, Blätter, Rinde im Mai und Januar); Pyrogallol frei.
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia platyphyllos* Scop., Sommerlinde (Blüten); Pyrogallol frei.
Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus arvensis* L., Ackerwinde (Blüten); Pyrogallol frei.

30. Pyrogallol-Dimethyläther.

Vorkommen: Nur für eine Pflanze angegeben (sonst im Buchenholzteer).
Fam. **Compositae:** *Artemisia Herba-alba* var. *densiflora* Boiss. (Kraut); im *Scheihöl.*

31. Phloroglucin[2] (Trioxybenzol).

Vorkommen: In vielen Familien, wohl meist glykosidisches Spaltprodukt, einige abweichende Angaben sind meist zweifelhaft.
Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* Sw., Wurmfarn (Rhizom). — *A. rigidum* Sw. (ebenso). — *A. marginale* Sw. (ebenso). — *A. Athyrium Filix femina* Roth. (ebenso); aus *Filixsäure*, sekundär.
Fam. **Typhaceae:** *Typha angustata* Bory et Chaub (Kraut); sekundär anscheinend! Aus Glykosid *Isorhamnetin.*
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Rinde); alte Angabe! — *Q. Suber* L., Korkeiche (Kork).
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Chlorophora tinctoria* Gaud. (*Morus t.* L.), Färbermaulbeerbaum (*Gelbholz*); wohl Spaltprodukt; alte Angabe!
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Bistorta* L., Natterwurz (Rhizom); aus *Bistorta-Gerbstoff.*
Fam. **Caryophyllaceae:** *Lychnis diurna* Sibth. (*Melandrium rubrum* Gcke.), Rote Lichtnelke (Kraut).
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Rinde, frisch im Januar); Phloroglucin frei!
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia decurrens* var. *mollis* W., *A. linifolia* Willd., *A. discolor* W. und *A. longifolia* W. (Rinden, Gerbstoff); Spaltprodukt. — (*Papilionatae*): *Myroxylon Balsamum* Hrms. var. *Pereirae* Baill., Perubalsambaum (Rinde). — *M. Balsamum* Hrms. var. *genuinum* Baill., Tolubalsambaum (Rinde). — *Glycine Soja* Sieb., Sojabohne (Samen); aus *Genistein.*
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus decumana* L., Pompelmuse (Fruchtschale); als Ester der *Hydrozimtsäure.*
Fam. **Anacardiaceae:** *Schinopsis Lorentzii* Engl. (*Quebrachia L.* Grisb.) und *Sch. Balansae* Engl., Quebracho Colorado (*Rotes Quebrachoholz*); sekundär aus *Gerbstoff.*
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beeren, roter glykosidischer Farbstoff der Schale); Spaltprodukt.

---

[1] *Freie* Phenole (außer *Hydrochinon* auch *Pyrogallol, Brenzcatechin* und *Phloroglucin*) sind neuerdings (1931) in einer ganzen Zahl von Fällen von G. Klein mikrochemisch nachgewiesen, auch oben angeführt.

[2] Nicht weniger als 135 Pflanzenarten, die *Reaktion auf Phloroglucin* geben, sind von Th. Waage aufgeführt (1890).

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (Jutefaser); sekundär aus *Gerbstoff.*
Fam. **Sterculiaceae:** *Cola acuminata* SCH. et END. (*Sterculia a.* BEAUV.), Colabaum (*Colanuß*); Spaltprodukt des *Colarot.*
Fam. **Guttiferae:** *Garcinia Morella* DESR. (*Mangostana M.* GAERTN.) (*Gummigutt*); Spaltprodukt!
Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Gerbstoff der Früchte); Spaltprodukt!
Fam. **Styraceae:** *Styrax Benzoin* DRYAND. (Gerbstoff der Rinde); ebenso!

32. Dimethyl- und Trimethylphloroglucin.

Vorkommen: Vereinzelt als Spaltprodukt in folgenden Fällen.
Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* SW., Wurmfarn. — *A. rigidum* SW. — *A. marginale* SW. — *Athyrium Filix femina* ROTH. (bei allen im Rhizom); aus *Filixsäure* sekundär.
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Hagenia abyssinica* GM., Koso (*Kosoblüten*); sekundär aus *Kosin.*
Fam. **Euphorbiaceae:** *Rottlera tinctoria* ROXB. (*Mallotus philippensis* MÜLL.) (Fruchthaare), im Harz (*Kamala*); aus *Rottlerin* sekundär.

33. Myristicin (Myristicol).

Vorkommen: Meist im *äther. Öl* von Blättern, Frucht, Same oder Holz, vereinzelt.
Fam. **Anonaceae:** *Monodora Myristica* DUN. (Same, im äther. Öl)?
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Same, im *Macis-* und *Muskatnußöl*).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum glanduliferum* MEISSN., „Nepal Camphor tree" (im Öl des Holzes).
Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (im *fetten Petersiliensamenöl*). — *Anethum graveolens* L., Dill (im *äther. Dillkrautöl*).

34. Isomyristicin.

Vorkommen: Nur für zwei Fälle bekannt.
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Same, im äther. *Muskatnußöl*).
Fam. **Umbelliferae:** *Anethum graveolens* L., Dill (im *Dillkrautöl*).

35. Elemicin.

Vorkommen: In einzelnen *äther. Ölen* aus Blättern, Zweigen, Holz oder Harz.
Fam. **Gramineae:** „*Cymbopogon Nr. 2*" (im äther. Öl aus Kraut). — *C. procerus* A. CAM. (*Andropogon p.* R. BR.), (Blätter, im äther. Öl).
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum glanduliferum* MEISSN., „Nepal-Camphor-tree" (Holz, im äther. Öl).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Boronia pinnata* SM. (im äther. Öl aus Zweigen). — *B. Muelleri* CHEEL. (*B. pinnata* var. *Muelleri*) (äther. Blätteröl).
Fam. **Burseraceae:** *Canarium luzonicum* GRAY. (*C. commune* VILL.) (im *Manila-Elemiöl*).
Fam. **Myrtaceae:** *Backhousia myrtifolia* HOOK. et HARV. (im Öl der Blätter und Zweige).

36. Asaron.

Vorkommen: Vereinzelt in wenigen Familien als Bestandteil des *äther. Öls* (Blätter, Früchte, Rhizom).
Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus (Rhizom, im *Kalmusöl*). — *A. gramineus* SOL. (im Öl des Rhizoms).
Fam. **Piperaceae:** *Piper angustifolium* R. et P. u. andere Species, Maticobaum (Blätter, im *Maticoöl*).
Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum europaeum* L., Haselwurz (Rhizom, Blätter, im *Haselwurzöl*); *Asaron* neben *Diasaron* und *Asarylaldehyd.* — *A. arifolium* MICHX. (Öl des Wurzelstocks).
Fam. **Umbelliferae:** *Daucus Carota* L., Möhre (im *Möhrensamenöl*).

37. Iretol (Phloroglucinmethyläther).

Vorkommen: Nur bei

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. florentina* L. und *I. pallida* Lam., Schwertlilie (Rhizom, „*Veilchenwurzel*"); Spaltprodukt des *Irigenin* aus Glykosid *Iridin*.

38. Antiarol (Iretoldimethyläther).

Vorkommen: Nur bei

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Antiaris toxicaria* Lesch., Javanischer Giftbaum (im Milchsaft der Rinde).

39. Apiol (Petersilienapiol).

Vorkommen: Nur bei drei Familien als Ölbestandteil.

Fam. **Piperaceae:** *Piper-Arten* (Blätter, *Maticoblätter*, im äther. Öl [*Maticoöl*]).

Fam. **Lauraceae:** *Ocotea-Species* unbestimmt (Holz [als *Venezuelanisches Campherholz*], im äther. Öl).

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* Hoffm., Gemeine Petersilie (im *Petersilien-Blätter-, -Wurzel-* und *-Samenöl*).

40. Dillapiol.

Vorkommen: Im *äther. Öl* weniger Familien.

Fam. **Piperaceae:** *Piper angustifolium* Ruiz et P., *P. acutifolium* R. et P. var. *subverbascifolium* u. a., (Blätter [*Maticoblätter*], im *Maticoöl*).

Fam. **Lauraceae:** *Species* unbekannt, Bambabaum (Holz, im *Bambaöl*).

Fam. **Umbelliferae:** *Crithmum maritimum* L., Seefenchel (im *Seefenchelöl* aus Blättern, Stengel und Früchten). — *Anethum graveolens* L., Dill (im *Dillsamen-* und *Dillkrautöl*). — *A. Sowa* DC., Ostindischer Dill (Früchte), im äther. Öl (*Ostindisches Dilläl*).

41. Dillisoapiol.

Vorkommen: Nur bei

Fam. **Umbelliferae:** *Anethum graveolens* L., Dill (*Dillkrautöl*); D. ist nur wahrscheinlich!

42. Allyltetramethoxybenzol.

Vorkommen: Nur bei

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* Hoffm., Gemeine Petersilie (*äther. Petersiliensamenöl*).

43. α- und β-Hydrojuglon.

Vorkommen: Nur bei

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Blätter und grüne Fruchtschale).

44. Callitrol.

Vorkommen: Bislang nur in einer Familie nachgewiesen; im *äther. Öl* von Holz und Blättern.

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Callitris glauca* R. Br., „White-" oder „Cypress-", auch „Murray river-pine" (Holz). — *C. intratropica* Benth. et Hook., „Cypress pine" (Holz). — *C. gracilis* Baker., „Mountain pine" (Blätter); unsicher! — *C. tasmanica* Bak. et Sm., „Oyster bay pine" (Blätter); wie vorige.

45. Tasmanol.

Vorkommen: Angegeben für drei Myrtaceen (*Ölbestandteil*).

Fam. **Myrtaceae:** *Baeckea liniifolia* var. *brevifolia* F. v. M. (= *B. leptocaulis* ?), (Blätter und Zweigspitzen); unsicher! — *Eucalyptus linearis* Dehnh., „White Peppermint" (Blätter). — *E. Risdoni* Hook. f., „Risdon" (Blätter).

46. Saligenin.

Vorkommen: Als Aglykon des Salicins s. unter *Salicin* in Bd. 3.

47. Anisalkohol[1].

Vorkommen: Nur in einer Familie.
Fam. **Orchidaceae:** *Vanilla planifolia* ANDR., Echte Vanille (Früchte der *Tahiti-Vanille, „Vanillons“*); im äther. Öl neben *Anisaldehyd* und *Anissäure.*

48. Coniferylalkohol[1].

Vorkommen: Für 3 Familien angegeben, Spaltprodukt, z. T. zweifelhaft.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* LK., Fichte (Holz).
Fam. **Orchidaceae:** *Vanilla planifolia* ANDR., Echte Vanille (Früchte)?
Fam. **Styraceae:** *Styrax*-Arten, Siam-Benzoe (wohl von *St. tonkinensis* CRAIB. ?) (Coniferylalkohol im Harz unsicher).

49. Acetophenon[2].

Vorkommen: Für 2 Familien angegeben.
Fam. **Cistaceae:** *Cistus ladaniferus* L., *C. creticus* L. u. a. (Harz); im *Ladanumöl.*
Fam. **Proteaceae:** *Stirlingia latifolia* STD. (Kraut); im äther. Öl = *Stirlingiaöl* (fast nur aus Acetophenon bestehend).

50. o-Oxyacetophenon.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Chione glabra* DC., „Palo blanco“ (Rinde, im äther. Öl), neben seinem Methyläther.

51. Piceol (p-Oxyacetophenon).

Vorkommen: Nur bei Fichte angegeben, sekundär.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* LK., Gemeine Fichte (Nadeln); als Spaltprodukt des Glykosids *Picein.*

52. Paeonol.

Vorkommen: Für vier Pflanzen angegeben.
Fam. **Liliaceae:** *Xanthorrhoea Tateana* F. v. M. (Gelbes Acaroidharz); im äther. Öl des Harzes *Paeonol* neben *Oxypaeonol.* — *X. Preissii* ENDL. (*X. Drumondii* HARV.) (Rotes Acaroidharz); im äther. Öl des Harzes wie vorige. — *X. arborea* R. BR. und *X. reflexa* (?) (Harzöl); wie vorige.
Fam. **Ranunculaceae:** *Paeonia arborea* DON. (*P. officinalis* THUNBG.), Pfingstrose (Rinde des Wurzelstocks); im äther. Öl, aus Glykosid.

53. Acetovanillon (Apocynin).

Vorkommen: Nur in 2 Familien.
Fam. **Amaryllidaceae:** *Buphane disticha* HERB. (*Haemanthus toxicarius* AIT.) (Zwiebel).
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L. (Rhizom); frei und aus Glykosid *Androsin.* — *A. cannabinum* L., Canadischer Hanf (Rhizom); *Apocynin*, identisch mit *Acetovanillon.*

54. Anisketon.

Vorkommen: Für 2 Familien angegeben.
Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* HOOK., Echter Sternanis (Frucht, *Chinesisches Sternanisöl*) *Anisaceton = p-Methoxyphenylaceton.*
Fam. **Umbelliferae:** *Pimpinella Anisum* L. (*Anisum vulgare* GAERTN.), Anis (Frucht, *äther. Anisöl*). — *Foeniculum vulgare* MILL., Fenchel (Frucht, äther. Öl von *französischen Bitterfenchel*).

55. Zingeron (Zingiberon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Rhizom); *Zingiberon* frei oder als Spaltprodukt des *Gingerol*?

---

[1] Werden sonst zu den aromatischen *Alkoholen* gerechnet.
[2] Die Phenole Nr. 49—58 sind gleichzeitig *Ketone* (Phenolketone).

56. Phloracetophenondimethyläther (= Xanthoxylin S).

Vorkommen: Nur bei Rutaceen und Compositen.
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum carolinianum* LAM. (Rinde); als *Xanthoxylin S* angegeben. — *X. fraxineum* WILLD. (= *X. americanum* MILL.) (Rinde); als *Xanthoxylin N* angegeben. — *X. Aubertia* DC. (*Fagara A.* DC.), „Catafaille blanc" (äther. Öl). — *X. alatum* ROXB., „Chinese Wild Pepper" (Früchte), im äther. Öl.
Fam. **Compositae:** *Blumea balsamifera* DC. (Blätter und Stengel), im *Ngai-Campheröl.*

57. Cotoine.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Lauraceae:** *Nectandra Coto* RUSB., (Echte Cotorinde) *Cotoin.* — *N. Species* unsicher (Paracotorinde); *Paracotoin, Hydrocotoin, Protocotoin, Oxyleucotin, Methylhydrocotoin* und *Methylprotocotoin* angegeben.

58. Maclurin.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Chlorophora tinctoria* GAUD. (*Maclura t.* DON.), Färbermaulbeerbaum (Holz = *Gelbholz*). — *Maclura brasiliensis* ENDL. (Holz).

59. Butein (Tetraoxychalkon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Butea frondosa* ROXB. (*Erythrina monosperma* LAM.), Malabarischer Lackbaum (Blüten); als *Tetraoxychalkon* aus Glykosid; *Butein* neben *Butin* (Trioxyflavonon).

60. Curcumin.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Zingiberaceae:** *Curcuma longa* L. (*Amomum Curcuma* MURS.), Gelbwurzel (Rhizom). — *C. aromatica* SALISB. (ebenso). — *C. Zedoaria* ROSC. (*C. Zerumbet* ROXB.), Zittwerwurz (Rhizom); zweifelhaft!

61. Irigenin.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L. und andere J.-Species, Schwertlilie (Rhizom); aus Glykosid *Iridin.*

[Weitere *Phenole* s. noch Kap. *Äther. Öle* in Bd. 3.]

II. Chinone.

1. Thymochinon.

Vorkommen: Im *äther. Öl* bei Labiaten und Coniferen.
Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Callitris quadrivalvis* VENT. (*Thuja articulata* VAHL.) (im Öl des Holzes).
Fam. **Labiatae:** *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot" (im Öl des Krautes); neben *Dioxychinon* sekundär durch Oxydation. — *Thymus capitatus* HOFFMG. et LMK. (*Corydothymus capitatus* REICHB.) (wie vorige!). — *Mosla grosserrata* MAXIM. (wie vorige!).

2. Juglon (Oxy-α-naphthochinon).

Vorkommen: Wohl nur bei *Juglans*-Arten sicher nachgewiesen.
Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Blätter, grüne Fruchtschale, Rinde und Wurzeln); wohl sekundär aus *α-Hydrojuglon.* — *J. nigra* L., Schwarze Walnuß (Blätter, grüne Fruchtschale und Zweigrinde). — *J. cinerea* L., Graue Walnuß (Rinde). — *Carya olivaeformis* NUTT. (*Hickory o.* RAF.), Pekan (Blätter). — *Pterocarya caucasica* MEY., Flügelnuß (Zweigrinde).
Fam. **Droseraceae:** *Drosera binata* (Blattstiel und Wurzel); zweifelhaft! — *Dionaea muscipula* L., Venus-Fliegenfalle (Blätter); ebenso!

3. Lawson (Oxynaphthochinon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Lythraceae:** *Lawsonia inermis* L., Hennahstrauch (Stengel und Blätter).
Fam. **Borraginaceae:** *Lithospermum Erythrorhizon* SIEB. et ZUCC. (Wurzel); enth. *Shikonin* (= *Acetylderivat eines Oxynaphthochinons*).

4. Lapachol.

Vorkommen: Im Holz verschiedener Familien.
Fam. **Lauraceae:** *Nectandra Rodioei* HOOK., Bibirubaum (in Holz und Rinde)?
Fam. **Sapotaceae:** *Bassia latifolia* ROXB., Mahwabaum (*Moahholz*).
Fam. **Verbenaceae:** *Avicennia tomentosa* JACQ. (Kernholz). — *Tectona grandis* L., Teakbaum (Kernholz = *Teakholz*).
Fam. **Bignoniaceae:** *Bignonia Tecoma* (?) (Holz). — *Tecoma Leucoxylon* MART. (*Bignonia L.* L.) (*Lapachoholz*). — *Tecoma-Species* unbekannt (*Taiguholz*). — *T.-Species* (*T. Ipé, T. ochracea* oder *T. chrysotricha*?), (*Ipé-tabaco-Holz*). — *T. araliacea* DC. (*Ipé-do-compo-Holz*). — *T. Ipé* MART. (*Ipé-preto-Holz*). — *T. flavescens* GRIS. (*T. Lapacho* SCHUM.), (*Lapachoholz*). — *T. ochracea* CHAM. (*Ipé-amarillo-Holz*). — *T. speciosa* DC. (Holz). — *Bignoniaceen-Species* unbekannt (*Bethabaraholz*).

5. Lapachonon.

Vorkommen: In zwei Familien.
Fam. **Sapotaceae:** *Bassia latifolia* ROXB. (*Illipe l.* ENGL.), Mahwabaum (im Holz = *Edelteakholz*).
Fam. **Bignoniaceae:** *Tecoma Leucoxylon* MART. (*Bignonia L.* L.) (im Holz = *Taigu-* und *Lapachoholz*). — *T. flavescens* GRIS. (*T. Lapacho* SCHUM.), (Holz = *Lapachoholz*).

6. Lomatiol (Oxylapachol).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Proteaceae:** *Lomatia ilicifolia* R. BR. und *L. longifolia* R. BR. (im Samen).

7. Phoenicein.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Copaifera bracteata* BENTH. (im Holz, *Purpurholz*).

8. Embeliasäure.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Myrsinaceae:** *Embelia Ribes* BURM. (Beeren).

9. Pipitzahoinsäure (Perezon).

Vorkommen: Nur in
Fam. **Compositae:** *Perezia adnata* GR., *P. rigida* GR., *P. Schaffneri* GR., *P. Wightii* GR., *P. oxylepis* GR., *P. nana* GR., *P. fruticosa* LALL. (*Acourtia formosa* DON.) und *P. Parryi* GR. (Wurzelstock); später *Perezon* genannt.

10. 2,6 Dimethoxy-Chinon.

Fam. **Ranunculaceae:** *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Kraut).

Polyporsäure und *Atromentin* s. Pilz- und Bakterienfarbstoffe, Bd. III.

Anthrachinone.

1. Alizarin (1, 2-Dioxyanthrachinon).

Vorkommen: Nur für *Rubiaceen* sicher.
Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L., *Rh. officinale* BAILL. u. a. (*Chinesischer Rhabarber*), in Rückständen, sekundär?
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Oldenlandia umbellata* L. (*Chaywurzel*); neben *Methyläther*. — (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (Wurzelrinde); als *Methyläther*. — *M. longiflora* G. DON. (Wurzel); als *Methyläther*. — *Rubia tinctorum* L., Krapp (*Krappwurzel*); als Glykosid *Ruberythrinsäure*.

2. Purpuroxanthin (1, 3-Dioxyanthrachinon).

Vorkommen: Nur bei *Rubiaceen*.
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Rubia tinctorum* L., Krapp (Wurzel, *Krappwurzel*); sekundär, als Glykosid und Carbonsäure. — *R. Munjista* ROXB., Ostindischer Krapp (Wurzel). — *R. sikkimensis* KRZ., Ostindischer Krapp (Wurzel). — *R. hypocaria* DC., *R. corymbosa* DC., *R. angustifolia* L. und *R. Relbun* CHAM. et SCHL. (Wurzel); prim.?

3. Hystazarin (2, 3-Dioxyanthrachinon).

Vorkommen: Als *Monomethyläther* bei:
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Oldenlandia umbellata* L. (*Chaywurzel*).

4. Rubiadin (Dioxymethylanthrachinon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (Wurzelrinde); als *Rubiadinmonomethyläther.* — *Rubia tinctorum* L., Krapp (in Krappwurzel); als *Rubiadinglykosid.*

5. Morindadiol (Dioxymethylanthrachinon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (Wurzelrinde).

6. Soranjidiol (Dioxymethylanthrachinon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (Wurzelrinde).

7. Purpurin (1, 2, 4-Trioxyanthrachinon).

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Rubia tinctorum* L., Krapp (Krappwurzel); als Glykosid und Carbonsäure. — *R. Munjista* Roxb. und *R. sikkimensis* Krz., Ostindischer Krapp (Wurzel); Glykosid und Carbonsäure. — *R. hypocaria* DC., *R. corymbosa* DC., *R. angustifolia* L. und *R. Relbun* Cham. et Schl. (Wurzel).

8. Anthragallol-Dimethyläther A und B (2, 3, 4-Trioxyanthrachinon).

Vorkommen: Allein bei
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Oldenlandia umbellata* L. (*Chaywurzel*). — (*Coffeoideae*): *Morinda umbellata* L. (Wurzelrinde = *Mang-Koudu*).

8a. Morindon (ein Trioxymethylanthrachinon).

Vorkommen: wie vorige.
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda umbellata* L. (Wurzelrinde = *Mang-Koudu*); frei und als Glykosid *Morindin.* — *M. citrifolia* L. (Wurzelrinde = *Soranji*); als *Morindin* und als *Monomethyläther,* im Holz.

9. Emodine (Trioxymethylanthrachinone).

Vorkommen: In mehreren Familien nachgewiesen.
Fam. **Liliaceae:** *Aloeemodin* in folgenden: *Aloe ferox* Mill. (*Cap-Aloe*). — *A. vulgaris* Lam. (*A. vera* L.) (*Barbados-Aloe* und Sizilianische Varietät). — *A. vulgaris* Lam. var. *chinensis* Back. (*Curaçao-Aloe*). — *A. Species* unsicher (*Uganda-Aloe*).
Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* Baill. (*Chinesischer Rhabarber*) (im Rhizom, „Rhabarber"); als *Rheumemodin, Rheumemodinmonomethyläther, Aloeemodin, Isoemodin, Pseudoemodin.* — *Rh. undulatum* L. (Blätter); *Emodinglykosid.* — *Rh. Emodi* Wall. (*Himalaya-Rhabarber,* Rhizom); *Emodin.* — *Rh.-Species* unsicher (*Rh. Rhaponticum* L. oder *Rh. undulatum* L. ?) (*Japan-Rhabarber*); *Emodin* neben *Emodinmethyläther.* — *Rh. Rhaponticum* L. (Rhizom, *Pontischer Rhabarber, „Rhapontik"*); *Emodinmonomethyläther*; (*Österreichischer* und *Französischer Rhabarber*): *Emodin* und *Pseudoemodin*; (*Sibirischer, Bucharischer, Anam-, Tientsin-Rhabarber* und *Radix Rhei gallici*): *Emodinmonomethyläther.* — *Rh.-Species* unbestimmt (*Rhabarber aus Fergan*). — *Rh.-Species* unsicher (*Altai-Rhabarber*); *Emodin* neben *Emodinmonomethyläther.* — *Rumex obtusifolius* L. (Rhizom = *Grindwurzel*); *Frangulaemodin* und *Emodinmethyläther.* — *R. hymenosepalus* Torr., Gerberampfer (Wurzelknollen = „*Canaigre*"); angeblich Spur *Emodin.* — *R. crispus* L., Krauser Ampfer (Kraut); *Frangulaemodin* und *Emodinmonomethyläther.* — *R. crispus* L. var. *japonicus* Mak. (Wurzel); *Frangulaemodin.* — *R. pulcher* L. (Wurzelstock); *Pulcheremodin.* — *R. aegyptiacus* L., *R. dentatus* L., *R. hastatus* L., *R. vesiculosus* (*R. vesicarius L.* ?) u. *R. conglomeratus* Murr. (ganze Pflanze); *Emodin.* — *R. Ecklonianus* Meissn. (Harz des Krautes); *Emodin* und *Emodinmonomethyläther.* — *Polygonum*

cuspidatum SIEB. et ZUCC. (Rhizom); *Emodin* frei und sein *Monomethyläther* (aus *Cuspidatin* und *Polygonin*). — *P. dumetorum* L., Heckenknöterich (Kraut); Emodinglykosid (*Polygonin*). — *P. sachalinense* SCHUM. (Kraut); *Rheumemodin* und *Emodinmonomethyläther*. — *P. Convolvulus* L., Windender Knöterich (Kraut); *Rheumemodin*.

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia occidentalis* L. (Same); *Emodin*. Desgl. *C. Sophora* L. (Kraut). — *C. obtusifolia* L. (*C. Tora* L.) (Kraut und Same). — *C. acutifolia* DEL., Ägyptische Senna-Cassie (Blätter, *Alexandrinische Sennesblätter*); *Aloeemodin*. — *C. acutifolia* DEL. var. *obtusifolia* (Same). — *C. angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Blätter, *Indische Sennesblätter*); *Aloeemodin*. — (*Papilionatae*): *Andira Araroba* AGUR. (Holz, zerfallend = *Goapulver*); *Emodin* und *Emodinmonomethyläther*.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum Tingoassuiba* ST. HIL.; *Emodin*, angeblich!

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (*Kreuzbeeren*): *Emodin* neben *Rhamnoemodin*; Rinde: *Frangulaemodin* und *Isoemodin* (?); fettes Samenöl: *Emodin*. — *R. japonicus* MAX. var. *genuina* (Frucht); *Emodin*. — *R. Purshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum (*Faulbaumrinde*); *Emodin* frei, *Frangulaemodin* (= *Cascaraemodin*). — *R. Frangula* L., Faulbaum (Rinde); *Frangulaemodin* und *Methylemodin*. — *R. carniolicus* Kern (Rinde); *Frangulaemodin*. — *Ventilago maderaspatana* GAERTN. (Wurzelrinde); *Emodinmonomethyläther*.

Fam. **Acanthaceae:** *Rhinacanthus communis* NEES (Wurzel); *Emodin* zweifelhaft!

10. Rhein.

Vorkommen: Für zwei Familien angegeben.

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L., *Rh. officinale* BAILL. u. a. (*Chinesischer Rhabarber*). — *Rh. Emodi* WALL. (*Himalaya-Rhabarber*).

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia acutifolia* DEL., Ägyptische Senna-Cassie (in Blättern, *Alexandrinische Sennesblätter*). — *C. angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Blätter).

11. Chrysophansäure.

Vorkommen: Hauptsächlich bei Polygonaceen (*Flechten* s. Bd. 3).

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans cinerea* L., Graue Walnuß (Rinde); zweifelhaft (alte Angabe!).

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L., u. a. (Rhizom, *Chinesischer Rhabarber*). — *Rh. Emodi* WALL. (*Himalaya-Rhabarber*). — *Rh. undulatum* L. (ob *Japan-Rhabarber*?). — *Rh. Rhaponticum* L., Pontischer Rhabarber (Wurzelstock, „*Rhapontik*", Österreichischer, Sibirischer, Bucharischer, Anam-, Tientsin-Rhabarber, *Radix Rhei gallici*); neben ihrem *Methylester*. — *Rh.-Species* unbestimmt (Wurzelstock = *Rhabarber aus Fergan*). — *Rh.-Species* unsicher (Wurzelstock, als *Altai-Rhabarber*). — *Rumex obtusifolius* L. (Wurzelstock, Blätter und Blütenstiele). — *R. hymenosepalus* TORR., Gerberampfer (im Gerbstoff aus Wurzelknollen = „*Canaigre*"). — *R. Patientia* L., Gartenampfer (Wurzelstock). — *R. Acetosa* L., Sauerampfer (Wurzelstock); zweifelhaft! — *R. crispus* L., Krauser Ampfer (Kraut). — *R. crispus* L. var. *japonicus* MAK. (Wurzelstock). — *R. pulcher* L. (Wurzelstock). — *R. sanguineus* L. (Blätter). — *R. acutus* L. (Wurzelstock?); alte Angabe! — *R. palustris* SM. (ganze Pflanze). — *R. nepalensis* SPRENG. (Wurzelstock); zweifelhaft! — *R. alpinus* L., *R. aquaticus* L., *R. Hydrolapathum* HUDS. und *R. maritimus* L. (Rhizom, Blätter und Blütenstiele). — *R. Ecklonianus* MEISSN. (Harz des Krautes).

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia speciosa* SCHRAD. (in Rinde, *Fedegosarinde*). — *C. Sophora* L. und *C. obtusifolia* L., zweifelhaft! — *C. angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (*Sennesblätter* und -Blüten). — *C. glauca* LAM. (Same); sekundär aus Glykosid. — *C. alata* L. (Kraut). — (*Papilionatae*): *Andira Araroba* AGUR. (Holz, zerfallend = *Goapulver*).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Cluytia similis* MÜLL. (Oberirdische Teile der Pflanze).

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Rinde). — *R. Frangula* L., Faulbaum (Rinde).

Santalin, Chrysarobin und andere s. bei TRIER: Chemie der Pflanzenstoffe, S. 184. 1924.

4. Die organischen Säuren.

Von JÜRGEN SCHMIDT, Breslau.

Mit 40 Abbildungen.

Allgemeiner Teil.

A. Allgemeines über Säure und Säurecharakter.

Unter einer Säure versteht man einen Körper, der ein oder mehrere Wasserstoffatome besitzt, die durch Metallatome unter Bildung von Salzen ersetzbar sind. Diese Fähigkeit der Wasserstoffatome, sich mit Metallen umzusetzen, wird durch die Nachbarschaft von Sauerstoffatomen oder ungesättigten Bindungen hervorgerufen. Hieraus erklärt sich, daß auch Stoffe, die man gewöhnlich nicht als Säuren bezeichnet, doch eine Reaktionsfähigkeit mit Metallen aufweisen. Bereits die Alkoholgruppe wirkt acidifizierend, ja bereits stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylen) bilden Metallsalze. Ganz besonders stark acidifizierend ist die unmittelbare Zusammengehörigkeit von CO- und OH-Gruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom. Es wird daher die Kombination von Hydroxyl- und Carbonylgruppe die Carboxylgruppe, die Säuregruppe schlechtweg genannt, und man spricht von Carbonsäuren.

Diese Säuren und ihre Auffindung in Pflanzenstoffen sind der Inhalt dieses Kapitels, jedoch sind nicht sämtliche in der Pflanzenchemie vorkommenden Säuren hier erwähnt, sondern nur diejenigen, die in der Pflanze direkt als freie Säure, Salze oder Ester vorkommen. Es fehlen also alle die Säuren, die entweder beim biologischen Abbau oder bei sonstiger Spaltung komplizierterer Stoffe erhalten werden, z. B. Spaltsäuren aus Glykosiden oder Pepsiden. Ferner sind Säuren, deren Vorkommen auf ein enges Gebiet beschränkt ist, dort erwähnt, wo dieses Gebiet abgehandelt wird. So werden z. B. Säuren aus Flechtenstoffen oder Gerbstoffen in den entsprechenden Kapiteln über Flechtenstoffe oder Gerbstoffe nachzusehen sein. Gleichfalls wurden Harzsäuren, sowie speziell nur in ätherischen Ölen vorkommende Säuren hier nicht berücksichtigt. Auch die Säuren der Fettreihe wurden nur insofern berücksichtigt, daß in diesem Kapitel ihre allgemeinen Eigenschaften sowie die Methoden zu ihrem Nachweis und der alleinigen Bestimmung behandelt werden. Die *Trennungen der Fettsäuren* voneinander findet man im Kapitel „Fette und Fettsäuren" von Prof. KAUFMANN. (Siehe Kap. 7.) Diese Herausnahme war wünschenswert, um eine einheitliche Behandlung der Analyse der Fette und Öle sicherzustellen.

a) Nachweis der Carboxylgruppe.

Zum Nachweis der Carboxylgruppe benutzt man vorwiegend ihre Eigenschaft, in wäßriger Lösung mehr oder weniger in Ionen zu zerfallen. Schon durch den Nachweis von Wasserstoffionen gibt sich die Anwesenheit von freier Säure zu erkennen. Freie Säuren färben blaues Lackmuspapier rot. Liegen jedoch Salze organischer Säuren vor, so ist zu beachten, daß die Alkalisalze infolge hydrolytischer Spaltung Lackmuspapier gegenüber alkalisch reagieren. Der exakte Nachweis von der Anwesenheit organischer Säuren wird durch deren Überführung in charakteristische Salze oder Ester erbracht (s. Bd. 1, Abschnitt 6, LIEB, S. 205ff.).

b) Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe.

Eine gute Methode zur quantitativen Bestimmung der Carboxylgruppe hat F. FUCHS (58, 59) angegeben. Man löst die zu untersuchende Substanz in Kaliumbisulfidlösung und mißt die entwickelte Menge Schwefelwasserstoff. Für jede COOH-Gruppe wird nach der Gleichung:

$$-R-COOH + KHS = -R-COOK + H_2S$$

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

eine Molekel Schwefelwasserstoff frei. Den Schwefelwasserstoff erfaßt man jodometrisch oder volumetrisch nach W. H. HUNTER und J. D. EDWARDS (91). Neuerlich haben S. TSURUMI und Y. SASAKI (171) diese Methode ins Mikrochemische übertragen. Sie verwenden statt 0,5 g nur 2—5 mg Substanz.

A. W. VAN DER HAAR (72) destilliert die Säuren zwecks Bestimmung der Carboxylgruppe mit Zinkstaub, hierbei wird Kohlensäure abgespalten, das in Barytlauge aufgefangen wird. Außer Säuren spalten aber auch andere Stoffe, die zwei Sauerstoffatome an einem Kohlenstoff enthaltenden CO_2 ab.

c) Allgemeines über die Darstellung von Salzen organischer Säuren.

Bei der Wahl des Weges zur Darstellung von Salzen muß man in Betracht ziehen, ob das herzustellende Salz wasserlöslich oder unlöslich ist, beides unter der Voraussetzung, daß die Säure in wäßriger Lösung vorliegt. Zur Darstellung löslicher Salze kann man die Säure direkt mit den betreffenden Metallhydroxyden, soweit diese löslich sind, gegen Phenolphthalein titrieren. Mit Methylorange wird in vielen Fällen keine vollständige Neutralisation erreicht. Durch diese Arbeitsweise vermeidet man von vorneherein einen Überschuß des Metallhydroxydes und kann direkt durch Eindampfen neutrale Salze zur Krystallisation bringen. Bei in wasserunlöslichen Hydroxyden kocht man die Säurelösung mit einem Überschuß der betreffenden Oxyde (z. B. PbO, ZnO). Der Überschuß des Oxydes wird abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation gebracht.

Ist das herzustellende Salz in Wasser nicht löslich, oder auch die freie Säure nicht oder nur wenig in Wasser löslich, so geht man von der Lösung ihres Alkalisalzes aus und gewinnt das gewünschte Salz durch Zusatz der Lösung eines löslichen Salzes des betreffenden Metalles. Durch diese doppelte Umsetzung entsteht sofort oder nach einiger Zeit das gewünschte Salz als „Niederschlag". Man spricht vom „Fällen" einer Säure z. B. als Bleisalz. Fällt man eine freie Säure, so ist darauf zu achten, daß durch die Fällung das Anion des zugesetzten Salzes als freie Säure in der Lösung erscheint und unter Umständen die Ausfällung des Salzes verhindert. In diesem Falle kann man jedoch die Fällung durch vorausgehende Neutralisation der Lösung quantitativ gestalten.

Im einzelnen ist zu der Herstellung von Salzen, die für die Pflanzenanalyse von Wichtigkeit sind, folgendes zu bemerken:

Ammoniumsalze. Zur Darstellung der Ammoniumsalze versetzt man die Säurelösung mit überschüssigem Ammoniak und dampft zur Krystallisation ein. Da hierbei oft hydrolytische Spaltung des Salzes eintritt, sorge man stets für einen Überschuß von Ammoniak und dampfe nach Möglichkeit bei niedriger Temperatur und in einer Ammoniakatmosphäre ein. Sehr bewährt hat sich die Behandlung einer Säurelösung im Trockenschrank, der gleichzeitig ein Schälchen mit Ammoniak enthält. Auf diese Weise bildet sich leicht das Ammoniaksalz, auch dann, wenn die Säure ganz oder teilweise als Anhydrid vorliegt. Bei ätherlöslichen Säuren kann man auch trockenes Ammoniakgas durch die ätherische Lösung leiten. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes geschieht nach den aus der anorganischen Chemie bekannten Methoden.

Kaliumsalze. Diese werden im allgemeinen durch Neutralisation der Säure erhalten. Unlösliche Säuren löst man direkt in Kalilauge, jedoch ist zu beachten, daß auch Phenole von Kalilauge gebunden werden. Zur Abscheidung der Phenole digeriert man die freien Säuren mit Kaliumcarbonat, durch welches Phenole nicht gebunden werden.

Natriumsalze. Die Darstellung erfolgt analog den Kalisalzen. Von überschüssigem Natriumcarbonat kann man leicht durch Extraktion mit Alkohol trennen, da die meisten Natriumsalze in Alkohol löslich sind, während Soda

sich in Alkohol nicht löst. In Alkohol unlösliche Natriumsalze erhält man sehr glatt durch Versetzen der alkoholischen Säurelösung mit Natriumalkoholat. Den Natriumgehalt bestimmt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Auswägen als Natriumsulfat.

Calciumsalze. Die Darstellung erfolgt durch doppelte Umsetzung oder Neutralisation mit Kalkwasser in bekannter Weise. Da sich unter Umständen bei der Fällung saures Calciumcarbonat bildet, dampft man zweckmäßig zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und wiederholt diese Operation evtl. mehrmals. Den Calciumgehalt bestimmt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen als Sulfat.

Strontiumsalze. Darstellung nach den üblichen Methoden. Der Strontiumgehalt wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen als Strontiumsulfat ermittelt.

Bariumsalze. Die Darstellung erfolgt im allgemeinen durch Fällung der Alkalisalzlösungen mit Bariumacetat. Wasserlösliche Säuren können direkt mit Bariumhydroxyd gegen Phenolphthalein titriert werden. Fällungen aus äthylalkoholischen Säurelösungen geben bei wasserunlöslichen Säuren häufig durch Ausfällung freier Säure durch das Wasser der Barytlauge falsche Werte. H. H. ESCHER (46) hat jedoch mit methylalkoholischer Barytlauge auch Palmitinsäure und Stearinsäure gut titrieren können. Der Gehalt an Barium wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder durch vorsichtiges Veraschen und Titration der Asche mit eingestellter Salzsäure ermittelt.

Zinksalze. Darstellung nach den gewöhnlichen Methoden. Die Bestimmung des Zinkgehaltes erfolgt durch Verglühen und Auswägen als Zinkoxyd.

Bleisalze. Die Bleisalze sind meist in Wasser unlöslich und werden daher entweder durch doppelte Umsetzung der Alkalisalze mit Bleiacetat oder durch Kochen der Säurelösung mit überschüssigem Bleioxyd dargestellt. Bei der Fällung durch Bleizucker erhält man zumeist neutrale Salze. Oft jedoch zieht man die basischen Salze vor, da diese unlöslicher sind, und fällt in diesem Falle mit Bleiessig, den man nach dem deutschen Arzeneibuch darstellt. Drei Teile neutralisiertes Bleiacetat werden mit einem Teil Bleiglätte verrieben und mit 0,5 Teilen Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Mischung gleichmäßig weiß geworden ist. Dann werden 9,5 Teile Wasser zugegeben. Wenn sich fast alles gelöst hat, wird die trübe Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäß zum Absitzen gebracht und die klare Lösung nochmals filtriert. Den Bleigehalt bestimmt man in organischen Salzen durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen als Bleisulfat.

Kupfersalze. Die Darstellung erfolgt nach bekannten Methoden. Meist sind die Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak unter Bildung von Komplexsalzen löslich. Bei langsamem Eindunsten dieser Lösungen scheiden sich jedoch häufig die neutralen Salze in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Silbersalze. Die Gewinnung erfolgt nach den allgemeinen Methoden. Analog den Kupfersalzen bilden sie mit Ammoniak Komplexsalze und lassen sich aus den ammoniakalischen Lösungen in gleicher Weise gut krystallisiert erhalten. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann man die freien Säuren zurückgewinnen. Scheidet sich hierbei das Schwefelsilber sehr fein ab, so daß es schlecht abfiltrierbar ist, so schüttelt man das Filtrat mit etwas Zinkstaub, der das Silbersulfid sofort löst, und fällt erneut. Den Silbergehalt bestimmt man einfach durch Verglühen des Salzes und Wägen des zurückgebliebenen Silbers.

Säurechloride und Amide. Säurechloride stellt man durch Behandlung der Carbonsäure mit Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid oder am besten nach H. MEYER (128) mit Thionylchlorid dar. Man erwärmt die Säure mit der

3—5fachen Menge Thionylchlorid am Rückflußkühler und destilliert nach Ende der Reaktion das Thionylchlorid ab. Die aromatischen Oxysäuren werden nur in der Kälte behandelt.

Zur Amiddarstellung behandelt man die Säurechloride mit starkgekühltem konzentriertem Ammoniak in alkoholischer Lösung und krystallisiert nach dem Abdestillieren des Alkohols um. Statt von den Säurechloriden kann man auch von den Säureestern ausgehen, die ebenfalls mit alkoholischem Ammoniak behandelt werden.

d) Darstellung der freien Säure aus den Salzen.

Liegt die Lösung eines Salzes vor und ist die freie Säure in dem betreffenden Lösungsmittel unlöslich, so erhält man die freie Säure durch Fällen mit verdünnter Mineralsäure. Ist jedoch die freie Säure ebenfalls löslich, so extrahiert man nach dem Ansäuern der Lösung mit verdünnter Mineralsäure mit Äther, Benzol oder Chloroform und dunstet dies Lösungsmittel nachher auf dem Wasserbade wieder ab, wobei die freie Säure zurückbleibt. Zur weiteren Reinigung der Säure neutralisiert man nochmals und wiederholt die Extraktion. Für die Extraktion ist zu beachten, daß die Extraktionsgeschwindigkeit der einzelnen Säure unter Umständen sehr gering ist, z. B. wird Milchsäure von Äther nur sehr langsam aufgenommen. Oft gelingt es jedoch, die Extraktionszeit durch geeignete Wahl des Extraktionsmittels erheblich abzukürzen. Z. B. wird Milchsäure durch Amylalkohol sehr viel schneller extrahiert (Ohlsson [129]). Maßgebend für die Extraktionsgeschwindigkeit ist der Verteilungskoeffizient der Säure zwischen den beiden Lösungsmitteln. Ist C_1/C_2 groß, so wird die Säure aus dem Lösungsmittel 1 durch das Lösungsmittel 2 nur langsam umgekehrt, aber schnell extrahiert. Bezüglich der Extraktionsapparaturen sei auf Bd. 1, Abschnitt 3, Kleinmann, S. 123ff., und Abschnitt II, 2, Brieger, S. 543ff., hingewiesen.

Aus unlöslichen Salzen gewinnt man die freie Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßrige Suspension des Salzes, wodurch das Metall als Sulfid gefällt wird (ausgenommen sind Erdalkalisalze). Die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff führt nur in verdünnten Lösungen zu quantitativen Ergebnissen. Nach beendeter Fällung der Sulfide filtriert man und leitet durch das abgekühlte Filtrat zur Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes einen nicht zu langsamen Luftstrom. Calcium- und Bariumsalze zersetzt man durch Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure. Um genau die erforderliche Menge Schwefelsäure zuzusetzen, verfährt man praktisch nach Feulgen (48). Man fällt in Zentrifugenröhrchen mit kleinen Zusätzen von Schwefelsäure und zentrifugiert nach jedem Zusatz. Benutzt man gegen Ende sehr verdünnte Schwefelsäure (n/10) zur Fällung, so ist das Ende gut daran erkennbar, daß keine Trübung mehr eintritt.

B. Allgemeine Richtlinien für die Isolierung der Säuren aus Pflanzen.

Zur Isolierung der Säuren aus Pflanzen ist, falls man eine systematische Untersuchung beabsichtigt, der Arbeitsgang nach Rosenthaler (129) zu empfehlen. Rosenthaler extrahiert das zerkleinerte Pflanzenmaterial nacheinander mit 1. leichtsiedendem Petroläther (Kp. 35—40°), 2. absolutem Äther, 3. Chloroform, 4. absolutem Alkohol, 5. kaltem destillierten Wasser, 6. heißem destillierten Wasser, 7. kalter verdünnter Salzsäure, 8. warmer 5proz. Natronlauge und 9. warmer verdünnter Salzsäure.

Im allgemeinen genügen zu einer Voruntersuchung 50—100 g pflanzliches Material. Handelt es sich jedoch darum, geringe Mengen einer Säure oder Säuregruppe nachzuweisen und zu identifizieren, so wird man mit einer derartigen kleinen Probe nicht auskommen. Man muß in diesen Fällen die Menge des Ausgangsmaterials seinen Zielen anpassen. Eine feste Regel läßt sich nicht aufstellen. Jedoch sei als Muster für derartige Arbeiten auf die Erfahrungen von A. GRÜN (70) (Auffindung geringer Mengen ungesättigter Fettsäuren) und von H. FRANZEN (52—55) und von E. K. NELSON (134, 135) mit ihren Mitarbeitern (Auffindung und Trennung von Fruchtsäuren, vgl. S. 463) hingewiesen.

Die Behandlung des Untersuchungsmaterials ist mit jedem Lösungsmittel bis zur völligen Erschöpfung durchzuführen. Zweckmäßig verwendet man für die Extraktion einen SOXHLET-Apparat oder einen Perkolator nach VON DER HEIDE. Es empfiehlt sich, zur Erreichung einer gleichmäßigen Extraktion und Abkürzung der Extraktionsdauer das Extraktionsgut nach einiger Zeit herauszunehmen, gut durchzumischen und erneut zu extrahieren. Bei den Extraktionen 1—4 befreit man den Rückstand vor Zugabe des nächsten Lösungsmittels sorgfältig vom Lösungsmittel, indem man dieses verdunsten läßt oder auf dem Wasserbade abdampft.

Im *Extrakt 1* (Petroläther) findet man Fette, Öle, Wachs, ätherische Öle, Farbstoffe, Phytosterine sowie evtl. Alkaloide. Nach Verdunsten des Petroläthers erhält man durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge (n/5) die in den Fetten und Wachsen vorhandenen Fettsäuren als Kaliseifen, deren weitere Verarbeitung nach den im Kapitel „Fette und Fettsäuren" angegebenen Methoden erfolgt.

Extrakt 2 (Äther) enthält Glykoside, Alkaloide, Farbstoffe, ätherlösliche Säuren wie Gallussäure. Die Gallussäure wird dem Extrakt durch 10proz. Kalilauge entzogen.

Extrakt 3 (Chloroform) enthält im wesentlichen dieselben Körper wie Extrakt 2, kann daher bei Untersuchungen, die sich lediglich auf Säuren beziehen, übergangen werden.

Extrakt 4 (Alkohol). Man kocht den Extraktionsrückstand von 3 mit Alkohol auf dem Wasserbade aus und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Beim Erkalten findet meist bereits eine Abscheidung von Salzen, Saponin oder Glykosiden statt. Auf Salze prüft man durch Veraschen einer kleinen Probe auf dem Platinblech, wobei bei Salzen Oxyde oder Carbonate zurückbleiben. Das Filtrat des Niederschlages befreit man auf dem Wasserbade von Alkohol und filtriert von einem etwaigen neuen Niederschlag ab, den man mit dem ersten vereinigt. Die Lösung fällt man mit Äther, wobei die gleichen Stoffe, wie oben ausfallen, und daneben noch Gerbstoffe und Alkaloidsalze mit in den Niederschlag gehen können. Man löst den Niederschlag in Wasser und trennt die Säuren durch Fällung mit Bleiacetat ab. Das Filtrat der Ätherfällung kann für Säureuntersuchungen unberücksichtigt bleiben.

Extrakt 5 (kaltes Wasser) enthält neben Glykosiden, Bitterstoffen, Zuckerarten, Gummi, Schleim und Eiweiß auch Salze organischer Säuren. Eiweiß und Schleimstoffe werden durch Zusatz des gleichen Volumens an Alkohol gefällt, wobei jedoch auch Salze mit ausfallen können, die man dann durch Dialysieren von dem Niederschlage trennt. Besser führt jedoch die Entfernung des Eiweißes mit Sublimat zum Ziel, wie sie bei der Vorbehandlung biologischer Flüssigkeiten für die Milchsäurebestimmung üblich ist (vgl. S. 432). Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung destilliert man den Alkohol ab und scheidet die Säuren wieder als Bleisalze ab.

Extrakt 6 (kochendes Wasser). Salze werden hier nur selten zu finden sein, meist besteht die Lösung aus verkleisterter Stärke, Pektinstoffen, Glykogen

und ähnlichen Stoffen. Doch wird man sicherheitshalber diese Stoffe wie oben auf die Anwesenheit von Salzen prüfen.

Extrakt 7 (kalte verdünnte Salzsäure). Man digeriert den Rückstand von der Extraktion 6 mehrere Tage mit kalter verdünnter Salzsäure. Hierbei gehen neben Alkaloiden besonders schwerlösliche Salze von Pflanzensäuren, wie Calciumtartrat und Calciumoxalat, in Lösung. Man behandelt die Lösung mit Soda, neutralisiert nach halbstündigem Kochen genau mit Salzsäure und kann die Lösung dann weiter über die Bleisalze auf organische Säuren aufarbeiten.

Die *folgenden Extrakte* sind für die Säureanalyse ohne Belang.

Der Arbeitsgang nach ROSENTHALER (157) bietet für eine systematische Untersuchung den Vorteil, daß die vorhandenen Säuren evtl. bereits durch die Aufarbeitung in verschiedenen Extraktionen anfallen. Einfacher liegt der Fall, wenn es sich nur um eine Arbeit über die vorhandenen Säuren handelt, zumal dann auch bereits durch das gegebene Untersuchungsmaterial ein Anhalt gegeben ist, nach welchen Säuren man zu suchen hat. Es wäre natürlich unsinnig, in einem Himbeersaft nach Palmitinsäure zu forschen.

Liegt ein öliges Untersuchungsmaterial vor, so hat man in erster Linie nach Fettsäuren zu suchen, die schnell und gut durch Verseifung von anderen ölartigen, nicht verseifbaren Stoffen abgetrennt werden. Bezüglich der praktischen Arbeitswege sei auf das Kapitel „Fette" hingewiesen.

Liegt ein nicht ölartiges Untersuchungsmaterial vor, so kann man die Säuren nach S. KOSTYTSCHEW (108), S. 415ff., leicht in flüchtige Säuren, nichtflüchtige, in neutraler Lösung mit Bleiacetat fällbare Säuren und in ätherlösliche, durch Bleiessig nichtfällbare Säure trennen.

Hierzu neutralisiert man den Extrakt aus dem Pflanzenmaterial, dampft auf dem Wasserbade ein, zweckmäßig im Vakuum, säuert mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure an und treibt die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf ab. Diese werden dann auf bekannte Weise (s. S. 401) weiter getrennt.

Dann werden Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure mit Bleiessig gefällt und nach den später angegebenen Methoden getrennt und identifiziert.

Im Filtrat befinden sich die ätherlöslichen Säuren, insbesondere Milchsäure und Brenztraubensäure. Diese werden zweckmäßig durch Fraktionierung ihrer Ester weiter getrennt. Bei der Wasserdampfdestillation geht immer etwas Milchsäure mit in das Destillat über. Findet man im Filtrat keine Milchsäure, vermutet aber doch geringe Mengen, so ist auch das Wasserdampfdestillat sorgsam auf Milchsäure zu prüfen.

Die von ROSENTHALER (157, S. 17) beschriebene *Bleimethode* beruht auf der Fällung mit neutralem Bleiacetat und Behandlung des Filtrates mit basischem Bleiacetat (Bleiessig). Hierbei werden die organischen Säuren bereits bei der ersten Fällung niedergeschlagen, so daß die zweite Fällung für die Analyse auf die organischen Säuren ohne Belang ist. Da nach der Bleimethode neben den Säuren auch andere organische Stoffe gefällt werden, hat diese Methode nur Interesse bei Studien über die gesamten vorhandenen Stoffe, es genügt daher der Hinweis auf die von ROSENTHALER angegebene Arbeitsvorschrift.

C. Allgemeines über die Trennung von Säuren.

Die Methoden, die man zur Trennung der organischen Säuren benutzt, beruhen auf dem unterschiedlichen Verhalten der einzelnen Säuren bei

1. der Wasserdampfdestillation, 2. bezüglich der Löslichkeit sowohl der freien Säuren wie auch ihrer Salze, 3. bei der fraktionierten Destillation sowohl der Säuren wie auch ihrer Ester.

Die *Wasserdampfdestillation* hat sich sehr bewährt zur Abtrennung der niederen Fettsäuren einschließlich der Caprinsäure von ihren höheren Homologen. Von den Oxysäuren ist lediglich die Milchsäure etwas mit Wasserdämpfen flüchtig, gleichfalls gehen Benzoesäure und ihre Homologen mit in das Wasserdampfdestillat über. Außer den Säuren hat man Rücksicht zu nehmen auf mit übergehende Phenole, die in bekannter Weise mit Natriumcarbonat von den Säuren abgetrennt werden. Zur Trennung einzelner Säuren eignet sich die Wasserdampfdestillation nur bedingt. Kennt man aber die vorhandenen Säuren, so lassen sich durch eine Destillation nach den Vorschriften von DUCLAUX (174), verbessert durch VIRTANEN (174), zwei, ja sogar drei Säuren nebeneinander quantitativ bestimmen.

Löslichkeitsunterschiede zur Trennung der freien Säuren sind nur zur angenäherten Trennung einzelner Gruppen (Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure) verwendbar. Wenn auch die Löslichkeit einzelner Säuren durch Salze stark herabgemindert wird, so konnten analytisch brauchbare Verfahren nicht gewonnen werden. Löslichkeitsunterschiede von Salzen sind die Grundlagen der meist verwandten Trennungsverfahren, da hier sehr markante Unterschiede von leichtlöslichen Salzen bis zu gänzlich unlöslichen bekannt sind. Für die Pflanzenanalyse ist von Interesse, daß die basischen Salze organischer Säuren meist unlöslicher sind als die neutralen Salze. Auch wird der Löslichkeitsunterschied zwischen Zimmertemperatur und Siedehitze zur Trennung verwandt (basisch propionsaures Blei und Calciumcitrat).

Daneben spielt auch die verschiedene Löslichkeit der Salze in verschiedenen Lösungsmitteln eine wichtige Rolle (Löslichkeit von Zinkacetat in Alkohol und Unlöslichkeit von Zinkformiat in Alkohol). Bei der Beurteilung der Verwendbarkeit dieser Löslichkeitsunterschiede für analytische Trennungsverfahren muß man beachten, ob nicht doch etwa die geringe Löslichkeit des sog. unlöslichen Salzes bereits eine merkliche Rolle spielt, zumal wenn es sich um größere Mengen des Lösungsmittels handelt, gegebenenfalls muß die Löslichkeit genau bestimmt und in Rechnung gesetzt werden. Will man also auf diese Unterschiede ein Extraktionsverfahren gründen, so verwende man jedenfalls möglichst kleine Mengen Lösungsmittel und wähle auch eine für die Trennung geeignete Temperatur.

Viel wichtiger werden diese Fragen noch in den Fällen, wo die Löslichkeitsunterschiede geringer sind. Will man dann durch fraktionierte Krystallisation trennen, so wird man wohl in den einzelnen Fraktionen eine Anreicherung der einen Komponente erhalten, aber nur sehr selten oder nur bei großem Überwiegen der einen Substanz eine reine Krystallisation dieser einen Komponente erreichen. Durch Wiederholung der fraktionierten Krystallisation kann jedoch die Trennung auch bei ungünstigen Verhältnissen sehr weitgehend erreicht werden. Eine Regel freilich, wie oft und in welchen Fraktionen man zu krystallisieren hat, läßt sich in keiner Weise angeben, da man gerade hier die vorliegenden Verhältnisse berücksichtigen muß. Man mache ein paar Vorversuche und richte dann die weiteren Krystallisationen danach so ein, daß weitgehende Trennung erreicht wird. In schwierigen Fällen kann man oft durch Wechsel des Lösungsmittels einen Fortschritt der Trennung erreichen. Ein weiteres Mittel, schwierige Trennungen zu erreichen, liegt in Änderung des Arbeitsganges, indem man von der fraktionierten Krystallisation zur fraktionierten Fällung übergeht und dann evtl. die einzelnen Fällungsfraktionen erneut der fraktionierten Krystallisation unterwirft. Durch derartige Kombinationen der verschiedenen Arbeitsweisen ist es D. HOLDE und seinen Mitarbeitern (71, 72)

gelungen, hochmolekulare Fettsäuren zu trennen. Um die Einheitlichkeit der einzelnen Fraktionen sicherzustellen, darf man sich keineswegs mit scharfem Schmelzpunkt oder dessen Konstanz bei weiterem Umkrystallisieren zufrieden geben. Vielmehr sollte man stets den Fortgang der Trennung durch Bestimmung der Äquivalentgewichte kontrollieren. Ein sehr sicheres Kriterium der Einheitlichkeit einer Fraktion gibt die erneute fraktionierte Fällung. Es müssen dann sämtliche Fraktionen den gleichen Schmelzpunkt oder nach Rückgewinnung der freien Säure gleiche Säureäquivalente zeigen. Als Muster für derartige Arbeiten können die Untersuchungen von HOLDE über die hochmolekularen Fettsäuren dienen.

Zu den bereits erwähnten Trennungsverfahren kommt noch *die fraktionierte Destillation.* Dieses Trennungsverfahren hat sowohl für die freien Säuren als auch ganz besonders zur Trennung der Säuren in Form ihrer Ester weite Anwendung gefunden. Die Arbeitsweise ist ja für das gesamte Gebiet der organischen Analyse bekannt, so daß hier nur auf das Kapitel der allgemeinen Laboratoriumstechnik verwiesen werden braucht. Die fraktionierte Destillation der freien Säuren gelingt nur dann zufriedenstellend, wenn deren Siedepunkte hinreichend weit auseinanderliegen und keinen gemeinsamen konstanten Siedepunkt des Gemisches geben. In allen Fällen, wo solche azeotropen Gemische überdestillieren, ist natürlich ein Versuch, durch fraktionierte Destillation eine Trennung zu erreichen, aussichtslos. Meist wird die fraktionierte Destillation der Ester aber zu den gewünschten Resultaten führen, und zwar haben sich hier die Äthylester und Methylester gut bewährt. Eine geeignete Destillationstemperatur kann man durch Wahl des Destillationsdruckes erreichen. Mit fallendem Druck fällt die Siedetemperatur. Es empfiehlt sich, diese nicht zu hoch zu wählen, um unerwünschte Zersetzungen zu vermeiden.

Sehr weitgehend führt diese Destillation bei den Fruchtsäuren zum Ziel, die frei nicht unzersetzt destillierbar sind, sich aber in Form ihrer Ester leicht trennen lassen. Man kann die Resultate der fraktionierten Destillation durch Feststellung der Verseifungszahlen der einzelnen Fraktionen kontrollieren sowie die einzelnen Säuren durch Gewinnung der hierbei gebildeten Alkalisalze identifizieren. Zur Sicherstellung des Befundes hat sich die Umsetzung der Ester in Hydrazide oder Benzylidenderivate sehr gut bewährt, zumal diese gut krystallisierenden Stoffe leicht zu erhalten sind, noch mit sehr kleinen Mengen ein Umkrystallisieren gestatten und sich durch markante Schmelzpunkte auszeichnen.

Zur Darstellung der Hydrazide löst man den Ester in der dreifachen Menge Alkohol, versetzt mit überschüssigem Hydrazinhydrat und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Meist fällt schon während des Erhitzens ein Teil des Hydrazides aus. Man läßt erkalten, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht mit Alkohol nach, trocknet und krystallisiert aus Alkohol um. Sollte das Hydrazid nicht in guten Krystallen, sondern als schleimige Masse ausfallen, so ist die Überführung in die *Benzylidenverbindung* angezeigt. Hierzu löst man ca. 1 g des Hydrazids in 50 cm³ Wasser, gibt zwei Tropfen verdünnter Salzsäure und 1 cm³ Benzaldehyd hinzu und schüttelt kräftig. Es scheidet sich dann die Benzylidenverbindung flockig ab. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man 2 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen, saugt dann die Krystalle ab, krystallisiert aus verdünntem Alkohol um und bestimmt den Schmelzpunkt. Der Umsatz mit Benzaldehyd folgt der Gleichung:

$$R{-}CO{-}NH{-}NH_2 + OHC{-}C_6H_5 = R{-}CO{-}NH{-}N{=}HC{-}C_6H_5 + H_2O\,.$$

Außer den Hydraziden sind in letzter Zeit verschiedentlich insbesondere für die Fettsäuren die *p-Bromphenacylester* mit ihren gut reproduzierbaren Schmelz-

punkten zur Identifizierung empfohlen worden. Die p-Bromphenacylester werden nach E. E. REID und Mitarbeitern (75, 93, 149, 150) auf folgende Art dargestellt.

p-Bromacetophenon F. 50,5° wird aus 157 g Brombenzol, 85 g Acetylchlorid und 150 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 250 g Schwefelkohlenstoff gewonnen. Dies wird in Eisessig bromiert und man erhält das p-Bromphenacylbromid F. 109,7°.

Zur Darstellung der Ester der einzelnen Säuren wird 1 g der Säure abgewogen, in etwas Alkohol gelöst und mit der fast zur Neutralisation ausreichenden Menge n-Natronlauge versetzt. Hierauf gibt man noch 10 cm^3 95proz. Alkohol zu und kocht bis die Lösung gegen Phenolphthalein sauer reagiert. Ein Überschuß an Alkali ist zu vermeiden, damit keine Verseifung des nun in der Säure in entsprechender Menge zugegebenen p-Bromphenacylbromids eintritt. Man kocht 1 Stunde am Rückflußkühler, wobei Sorge zu tragen ist, daß der sich bildende Ester in Lösung bleibt (evtl. Alkohol nachfüllen). Nach dem Abkühlen trennt man die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes um.

Für die weitere Reinheitsprüfung einer Säure kann die Dichte, soweit diese exakt bekannt ist, dienen. Sie ist daher bei der Beschreibung der Säuren mit angegeben, soweit gesicherte Unterlagen dafür existieren. Die Dichten für die Fettsäuren sowie für einige Dicarbonsäuren sind den Arbeiten von W. BILTZ (18), W. BILTZ und G. BALZ (19), W. BILTZ, W. FISCHER und E. WÜNNENBERG (20) entnommen, wo auch ihre Arbeitstechnik nachzusehen ist.

D. Bestimmung der Gesamtsäure.

Bei der Bestimmung der Gesamtsäure muß man klar unterscheiden zwischen der titrierbaren, also freien Säure, und der nichttitrierbaren, an Metalle oder Alkohole gebundenen Säure. Ganz von diesen Begriffen zu trennen ist der Säuregrad einer Lösung. Der Säuregrad einer Lösung ist lediglich ein Maß für die Konzentration der Wasserstoffionen und hat mit der in der Lösung vorhandenen Säuremenge nichts zu tun. Die Wasserstoffionenkonzentration ist abhängig von den Dissoziationskonstanten der vorliegenden Säuren. Ist diese weitgehend dissoziiert, so wird die Lösung bei gleichem prozentigen Gehalt mehr Wasserstoffionen aufweisen, als wenn eine nur wenig dissoziierte Säure vorläge. Das Nähere hierüber sowie die Bestimmungsverfahren der Wasserstoffionenkonzentration findet man im Kapitel „Wasserstoffionenkonzentration".

a) Bestimmung der freien Säure.

Die *titrierbare Säure* bestimmt man in den Lösungen organischer Säuren durch Titration mit Natronlauge gegen Phenolphthalein und gibt das Resultat an als verbrauchte Kubikzentimeter Normallauge für 1 g Substanz oder 1 l Lösung. Besitzt die zu untersuchende Lösung eine Eigenfarbe, wie z. B. Rotwein, so daß der Farbumschlag gegen Phenolphthalein schlecht zu erkennen ist, so muß man die Lösung entweder mit Tierkohle entfärben oder den Umschlagspunkt durch Tüpfeln auf blauviolettem Lackmuspapier ermitteln. Es ist darauf zu achten, daß die im Handel erhältlichen Lackmuspapiere keineswegs gleichmäßig sind. Man kann sich eigenes brauchbares Lackmuspapier nach der Vorschrift von W. FRESENIUS (56) selbst herstellen.

Für mikrochemisches Arbeiten geben M. RIPPER und F. WOHACK (155) eine Bestimmungsmethode der freien Säure, die sie für Wein ausgearbeitet haben. 1 cm^3 Wein wird in ein 40 cm^3 fassendes Kölbchen gegeben, dessen Boden ganz von Wein

bedeckt werden muß, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und mit ausgekochtem, neutral reagierendem, destilliertem Wasser versetzt, bis die Lösung fast farblos erscheint. Dann titriert man nach Zusatz von 1—2 Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Phenolphthaleinlösung mit n/50-Natronlauge, die frei von Kohlensäure sein muß. Die am Umschlagspunkt auftretende Rötung der Lösung muß mindestens 5 Sekunden anhalten. Die erhaltenen Werte liegen meist um 1—5 cm³ Normallauge für 1 l Wein höher als bei makrochemischen Arbeiten. Bei großem Phosphat- oder Gerbsäuregehalt weichen die erhaltenen Werte jedoch stärker ab. Parallelbestimmungen ergaben eine Übereinstimmung von 0,05 cm³ n/50-Lauge.

P. Dutoit und M. Duboux (43) bestimmen die freie Säure elektrometrisch durch Titration mit n/10-Barytlauge. Versetzt man eine Lösung organischer Säuren mit Barytlauge und mißt nach jedem Reagenszusatz die Leitfähigkeit mit einer Kohlrauschschen Brückenschaltung, so wird die Leitfähigkeit so lange abnehmen, bis alle fällbaren Säuren ausgefällt sind. Trägt man also auf der Abszisse die zugesetzten Kubikzentimeter n/10-Barytlauge und auf der Ordinate die Leitfähigkeit auf, so bekommt die Kurve nach völliger Absättigung und Ausfällung der organischen Säuren einen Knick, von dem an die Leitfähigkeit stark ansteigt. Dieser Knick entspricht dann der Neutralisation der Säuren. Die verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge resp. Normalsäure werden lediglich auf 1 g Substanz oder 1 l Lösung umgerechnet. Dutoit und Duboux haben ihre Methode für die Weinanalyse ausgearbeitet und finden zwei Knickpunkte, von denen der erste der Ausfällung der Sulfationen und der zweite der organischen Anionen entspricht. In diesem Falle ist für die Berechnung der freien organischen Säure natürlich lediglich der Barytverbrauch nach Ausfällung der Sulfationen, die gleichzeitig auch vorhandene Phosphorsäure mitenthält, in Rechnung zu setzen. Auch sonst muß eine Einschränkung gemacht werden, daß diese Barytitration lediglich die freien Säuren erfaßt, deren Barytsalze unlöslich sind.

b) Bestimmung der gebundenen Säure.

Zur Bestimmuug der *nichttitrierbaren Säure* sind drei Wege beschritten. Einmal hat Farnsteiner aus der Alkalität der geglühten Asche die nichttitrierbare Säure unter Anbringung von Korrekturgliedern zu Phosphat und Sulfat errechnet. A. Quartaroli (147, 148) hat die Summe der Kationen der Asche zur Berechnung der gebundenen Säure verwandt und auch als dritten Weg eine elektrometrische Methode ausgearbeitet, die sich auf die Neutralisation von Schwefelsäure durch die Kationen der gebundenen organischen Säuren gründet. Es tritt infolge der geringen Dissoziation der organischen Säuren erst ein Ansteigen der Wasserstoffionenkonzentration ein, wenn alle gebundene Säure durch Schwefelsäure in Sulfat und freie organische Säure umgewandelt ist. Quartarolis Verfahren mißt diesen Punkt.

1. Alkalität nach Farnsteiner (vgl. auch W. Fresenius [56]).

Farnsteiner arbeitete seine Bestimmungsmethode für die Weinanalyse aus, und diese wurde von W. Fresenius (56) etwas modifiziert. Die Vorschrift von Fresenius berücksichtigt Lösungen mit hohem Zuckergehalt, die vor der Veraschung vergoren werden müssen, jedoch wird man bei Untersuchung von Pflanzensäften meist ohne vorherige Gärung auskommen.

Zur Bestimmung der Asche werden 50 cm³ Wein in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, bei 100° im Luftbade getrocknet und vorsichtig verkohlt. Die Kohle zerdrückt man mit einem starken Platindraht, zieht sie wiederholt mit heißem Wasser aus, filtriert durch ein Filter mit bekanntem niedrigem Aschengehalt, gibt das Filter wieder zur Kohle in die Platinschale

und glüht, bis die Asche weiß ist. Nach dem Erkalten gibt man das Filtrat auch in die Platinschale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, glüht und wägt.

Zur so erhaltenen Asche gibt man in die Platinschale 20—30 cm³ n/10-Salzsäure aus der Bürette zu, rührt gut um und gießt alles quantitativ unter gutem Nachspülen in einen 150-cm³-ERLENMEYER-Kolben. In den ERLENMEYER-Kolben hängt man einen kleinen Trichter hinein und erhält $^1/_4$ Stunde in gelindem Sieden. Dann werden Trichter und innere Kolbenwand mit Wasser abgespült, einige Tropfen Methylorange zugegeben und mit abgemessener n/10-Natronlauge übersättigt. Schließlich titriert man mit n/10-Salzsäure zurück.

Waren insgesamt a ccm Salzsäure zugegeben und zum Zurücktitrieren verbraucht, sowie mit b cm³ Natronlauge übersättigt, so beträgt die Aschenalkalität

$$\frac{a-b}{10} \text{ Milligrammäquivalente.}$$

Dieser Wert muß zur Umrechnung auf organisch gebundene Säure noch korrigiert werden.

Enthält die Lösung Phosphorsäure, so liegt diese bei Anwesenheit organischer Säuren in Form von primären Phosphaten vor, in der Asche jedoch als tertiäres Phosphat. Man muß also die Alkalität um zwei Drittel des Phosphatwertes erhöhen.

Ebenfalls muß die Alkalität um den Gehalt der Lösung an Ammoniak oder organischen Basen erhöht werden, da diese bei der Veraschung sich verflüchtigen.

Enthält die Lösung außerdem Sulfate und schweflige Säure, so muß auch hierfür eine Korrektur angebracht werden. C. VON DER HEIDE und W. BARAGIOLA (80) haben gefunden, daß die Asche stets mehr Sulfat enthält als die Lösung und führen diesen Mehrgehalt auf eine Schwefelaufnahme aus dem Leuchtgas sowie auf eine partielle Oxydation der schwefligen Säure zu Sulfat zurück. Es muß also die Differenz zwischen Schwefelgehalt der Lösung und der Asche zur Alkalität addiert werden. Ferner liegt in der Lösung die schweflige Säure als saures Salz vor, während die Asche neutrale Salze enthält, es muß also der halbe Wert der schwefligen Säure von der Aschenalkalität abgezogen werden.

Insgesamt ergeben diese Korrekturen folgende Formel:

$$n = F + {}^2/_3\,PO_4 + NH_4 + (SO_{4\,\text{Asche}} - SO_{4\,\text{Lösung}}) - {}^1/_2\,SO_3\,,$$

wo n die Summe der gebundenen organischen Säuren bedeutet. Alles wird in Kubikzentimeter Normallösung je Liter oder je 1 g fester Substanz ausgedrückt.

2. Alkalität nach QUARTAROLI aus der Summe der Kationen der Asche.

A. QUARTAROLI (147) errechnet die gebundene organische Säure aus der Summe der Kationen der Asche, muß jedoch den Ammoniakgehalt addieren und nach C. VON DER HEIDE und W. BARAGIOLA (80) den Sulfatgehalt der Lösung, ein Drittel des Phosphatgehaltes und den Chlorgehalt sowie ein Halbes des SO_3-Gehaltes abziehen. Es ergibt sich damit seine gebundene organische Säure zu

$$n = \Sigma K_{(\text{Asche})} + NH_4^{\cdot} - SO_4''_{\text{Lösung}} - {}^1/_3\,PO_4''' - Cl' - {}^1/_2\,SO_3''\,.$$

3. Gebundene Säure auf Grund der Messung der Wasserstoffionenkonzentration nach QUARTAROLI.

A. QUARTAROLI (148) baute seine Versuche auf der Tatsache auf, daß bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Wasserstoffionenkonzentration im

Anfang nicht steigt, da die zugegebene Schwefelsäure sich mit den gebundenen organischen Säuren zu Sulfat und freier organischer Säure umsetzt. Die organischen Säuren vermehren infolge ihrer geringen Dissoziation die Konzentration der Wasserstoffionen nur wenig. Sind jedoch alle organischen Salze zersetzt, so wird die Wasserstoffionenkonzentration gemäß dem Zusatz der verdünnten Schwefelsäure stark ansteigen. Die bis zu diesem Knickpunkt verbrauchten Kubikzentimeter n/10-Schwefelsäure entsprechen also der Menge der gebundenen organischen Säure. A. QUARTAROLI maß die Wasserstoffionenkonzentration mittels der Diazoesterkatalyse. Einfacher verfährt man durch Potentialmessung nach der Gaskettenmethode. Bezüglich der Messungseinzelheiten sei auf das Kapitel „Wasserstoffionenkonzentration" verwiesen. C. VON DER HEIDE und W. BARAGIOLA (80) haben auch dieses Verfahren nachgeprüft und ergänzt. Sie ziehen von dem nach A. QUARTAROLI erhaltenen Wert ein Drittel des vorhandenen Phosphat- und ein Halbes des vorhandenen Sulfitgehalts ab unter der Begründung, daß sowohl die primären Phosphate wie die sauren Sulfite durch Schwefelsäure zersetzt werden. Die gebundene Säure ergibt sich dann zu

$$n = a - {}^1/_3 PO_4''' - {}^1/_2 SO_3'',$$

wo a die Menge der zugesetzten Kubikzentimeter n/10-Schwefelsäure bedeutet.

Alle drei Methoden geben nach C. VON DER HEIDE und W. BARAGIOLA (80) gut übereinstimmende Werte.

Die Gesamtmenge der organischen Säure ergibt sich dann durch Addition der freien, titrierbaren Säure und der gebundenen, nichttitrierbaren Säure.

c) Bestimmung der flüchtigen Säure.

Der Gehalt an mit Wasserdampf flüchtiger Säure ist bei der Beurteilung von Weinen von Bedeutung, dürfte aber bei der Pflanzenanalyse auch zeitweise Interesse erwecken. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure werden diese entweder mit Wasserdampf destilliert und das Destillat titriert oder nach Abtreibung der flüchtigen Säure im Rückstand erneut die titrierbare Säure bestimmt. Die flüchtigen Säuren bestehen aus den niederen Gliedern der Fettsäuren, daneben geht etwas Milchsäure und etwas leichter deren Lactid in das Destillat über.

Die Destillation mit Wasserdampf bietet die Schwierigkeit, daß eine gegebene Dampfmenge nur eine bestimmte Menge fortführt. Alle Vorschläge, aus einem abgemessenen Volumen unter Dampfzugabe eine gemessene Menge Kondensat aufzufangen und hierin die Säure mit Lauge gegen Phenolphthalein zu titrieren, sind nur dann brauchbar, wenn die vorhandene Säure mit der benutzten Dampfmenge überhaupt überzutreiben ist. Ist die Säuremenge größer, so wird man zu wenig flüchtige Säure erhalten.

Leitet man nun die Destillation so, daß man das Kondensat von 100 zu 100 cm^3 getrennt auffängt und titriert, so erkennt man das Ende der Destillation daran, daß zwei aufeinanderfolgende Fraktionen den gleichen geringen Laugeverbrauch aufweisen. Dieser Verbrauch entspringt einem geringen Milchsäuregehalt und braucht nicht weiter berücksichtigt zu werden. Die aus den anderen Fraktionen erhaltenen Säureäquivalente werden addiert, jedoch ist auch hier bei jeder Fraktion der der Milchsäure entsprechende Laugenverbrauch abzuziehen.

Man kann die Menge der übergehenden Milchsäure durch einen Glasperlenaufsatz so weit herabsetzen, daß man sie unberücksichtigt lassen kann und sogar den Rückstand noch zu einer Milchsäurebestimmung verwenden darf.

Das indirekte Verfahren zur Erfassung der flüchtigen Säure beruht auf mehrfachem Eindampfen auf dem Wasserbade und Titration der freien Säure im Rückstand. Die Differenz gegen die Titration der nicht vorbehandelten Säurelösung ergibt den Gehalt an flüchtiger Säure. Jedoch ist mit Recht der Einwand gemacht, daß sich empfindliche komplizierte Stoffe bei der Behandlung auf dem Wasserbade unter Bildung von Säuren zersetzen können, die dann das Resultat fälschen.

d) Allgemeines über titrimetrische Bestimmungen einzelner Säuren.

Die Titration einzelner Säuren kommt für die Pflanzenanalyse nur nach Isolierung aus den Stoffgemischen in Betracht. Doch erscheint es wünschenswert, vor Eintritt in die Besprechung der einzelnen Säuren einiges über die Titrationen organischer Säuren im allgemeinen voranzustellen.

1. Acidimetrische Bestimmungen. Da die organischen Säuren fast alle zu den schwachen Säuren gehören, kommt als Indicator fast nur Phenolphthalein in Betracht. Erwähnt sei daneben noch Thymolblau. Methylorange und Dimethylgelb sind zu beanstanden, weil sie zu niedrige Säuremengen vortäuschen. Bei Oxysäuren und auch bei Oxalsäure kann man die Wasserstoffionenkonzentration nach G. BRUHNS (27) durch Zusatz von Erdalkali oder Schwermetallsalz erhöhen. Man gibt zweckmäßig zu 25 cm³ 0,1 n-Säure 4—5 g krystallisiertes Calciumchlorid zu. Für Oxalsäure kann dann nach I. M. KOLTHOFF (106) auch Methylrot als Indicator verwendet werden.

Die Salze höherer Fettsäuren neigen leicht zu Hydrolysenerscheinungen, da sie nur wenig in Wasser löslich sind. Man kann hier aber durch Zusatz von Alkohol leicht Abhilfe schaffen. Zweckmäßig wird so viel Alkohol zugegeben, daß am Ende der Titration etwa 50% Alkohol in der Lösung vorhanden sind. Als Indicator ist für diese Fälle nach A. GRÜN (70) Thymolblau sehr zu empfehlen.

2. Argentometrische Titrationen. Säuren, deren Silbersalze unlöslich sind, lassen sich oft nach vorheriger Neutralisation direkt mit Silbernitrat bestimmen. Bei höheren Fettsäuren ist es ratsam, die Lösung mit einem Überschuß an Silbersalz zu versetzen und den Überschuß auf bekannte Weise nach VOLHARD zurück zu titrieren. Man nehme den Überschuß an Silbernitrat nicht zu klein, da man durch diesen Überschuß die Löslichkeit des ausfallenden Silbersalzes zurückdrängen muß. Diese Löslichkeit darf nicht vernachlässigt werden, da man sonst zu geringe Werte erhält.

3. Acidimetrische Titrationen mit Jodid-Jodatlösung. Durch Jodid-Jodat-Lösung werden freie Säuren in ihre Neutralsalze übergeführt und gleichzeitig je Säureäquivalent 1 Atom Jod abgeschieden. Starke Säuren sind noch in 0,001 molarer Lösung nach 15 Minuten neutralisiert. Die vollständige Abbindung von Äpfelsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Milchsäure und Salicylsäure gelingt in 30 Minuten. Schwächere Säuren lassen sich eventuell durch Zusatz von Erdalkalisalzen nach G. BRUHNS (27) infolge erhöhter Wasserstoffionenkonzentration ebenfalls titrieren. Die Titration gelingt in allen Fällen innerhalb 30 Minuten, wenn man nach I. M. KOLTHOFF (106) mit dem Jodid-Jodat auch Thiosulfatlösung im Überschuß zufügt und dann stehen läßt. Er gibt folgende Vorschrift: 20 cm³ 0,1 n-Säurelösung werden mit 1 g Kaliumjodid, 5 cm³ Kaliumjodatlösung und 25 cm³ 0,1 n-Thiosulfatlösung versetzt und der Thiosulfatüberschuß nach 15—30 Minuten zurücktitriert. Ist die zu untersuchende Säurelösung unter 0,1 n, so verwendet man entsprechend schwächere Reagenslösungen.

4. Oxydimetrische Titrationen mit Permanganat. Mit alkalischer Permanganatlösung werden eine ganze Reihe organischer Säuren vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydiert. Die Arbeitsmethodik der Oxydation ist bei der

Zimtsäure beschrieben. Für die einzelnen Säuren gibt I. M. KOLTHOFF als Permanganatverbrauch an:

Säure	cm^3 0,1 n $KMnO_4$ für 1 mol Säure	Säure	cm^3 0,1 n $KMnO_4$ für 1 mol Säure
Oxalsäure	2	Äpfelsäure	12
Weinsäure	10	Salicylsäure	28
Citronensäure	18	Zimtsäure	10
Glykolsäure	6	Ameisensäure	2
Milchsäure	12		

Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Bernsteinsäure werden nicht oxydiert.

5. Oxydimetrische Titration mit Cerisulfat nach H. H. WILLARD und PH. YOUNG (181). Cerisulfat ist ein Oxydationsmittel in der Stärke des Permanganats, bietet aber diesem gegenüber mancherlei Vorteile. Einmal stört Salzsäure die Titration nicht, und andererseits sind die Cerisalzlösungen länger titerbeständig als Kaliumpermanganatlösungen. Dagegen benötigt man zur Erkennung des Endpunktes der Titration einen Indicator.

Zur Herstellung der Titerlösung brauchen keine extrem reinen Präparate verwandt werden, doch darf das Cersalz kein Eisen oder Phosphorsäure enthalten. Man geht meist vom käuflichen Cerooxalat aus, glüht dies bei etwa 625° zu CeO_2 und behandelt dann mit so viel Schwefelsäure ($d = 1{,}5$), daß die resultierende Lösung etwa 1—2 normal ist. Man erwärmt auf 125° bis der Rückstand gelblich aussieht, verdünnt auf etwa 0,1 n-Cerisalzkonzentration, erwärmt nochmals 1 Stunde auf dem Wasserbade bei 70—80° und filtriert. Die Einstellung erfolgt entweder gegen Oxalsäure oder gegen Eisensalze. Um schädliche Einflüsse von Salpetersäure, Phosphorsäure oder Flußsäure zu verhindern, versetzt man die Lösung mit etwas Jodmonochlorid (0,005molar).

Zur Ausführung der Analyse wird die Säurelösung mit der notwendigen Menge Schwefelsäure versetzt, überschüssiges Cerisulfat zugegeben, mehr oder minder lange auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit eingestellter Ferrosalzlösung gegen Diphenylamin (0,3—0,5 cm^3 0,1proz. Lösung) zurücktitriert.

Die Titration läßt sich bei Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Malonsäure und Glykolsäure anwenden. Einzelheiten siehe bei diesen Säuren.

Nicht oxydiert werden: Ameisensäure, Essigsäure (höhere Homologe?), Bernsteinsäure, Phthalsäure, unvollständig verläuft die Oxydation bei Benzoesäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Salicylsäure.

Spezieller Teil.

A. Aliphatische Carbonsäuren.

a) Monocarbonsäuren.

1. Gesättigte Carbonsäuren.

Allgemeine Eigenschaften. Die niedrigen Glieder der Fettsäurereihe bilden wasserlösliche Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt ihre Löslichkeit in Wasser ab. Von der Capronsäure bis zur Caprinsäure bilden sie ölige Flüssigkeiten und von der Laurinsäure ab sind sie bei Zimmertemperatur bereits fest und geruchslos. Alle Fettsäuren sind in Alkohol mehr oder weniger löslich, jedoch werden von den hohen Gliedern nur in der Wärme größere Mengen gelöst. Äther löst sämtliche Fettsäuren.

Ameisensäure. HCOOH. *Physikalische Eigenschaften.* Die Ameisensäure bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 8,4° erstarrt. Kp.$_{760}$ 100,8°. D_4^{25} 1,21405. Die Ameisensäure ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Es geht bei 107,1° und 760 mm Druck ein azeotropes Gemisch mit 25,5 %

Wasser über. Der Wassergehalt des azeotropen Gemisches fällt bei steigendem Druck unter beträchtlichem Ansteigen des Siedepunktes. Wäßrige Ameisensäure läßt sich über konzentrierter Schwefelsäure nur bis zu einer 63proz. Säure entwässern. Mol.-Gew. 46,02.

Chemische Reaktionen. Die Ameisensäure wird durch ihre leichte Angreifbarkeit durch oxydierende und wasserentziehende Mittel von ihren Homologen unterschieden. Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure spaltet sie in Kohlenoxyd und Wasser, während Ätzkali oder Ätzbaryt sie zu Oxalsäure umwandeln unter gleichzeitiger Abgabe von Wasserstoff. Silbernitrat wird in der Hitze zu metallischem Silber reduziert, wobei der Kohlenstoff der Ameisensäure als Kohlensäure entweicht. Mercurisalze werden zu Mercurosalzen reduziert, jedoch geht in der Wärme die Reduktion bis zu metallischem Quecksilber. Diese Angreifbarkeit durch Silber- und Quecksilbersalze bietet ein vorzügliches Mittel, Ameisensäure aus Lösungen zu entfernen. Man braucht die Flüssigkeiten mit nur einem dieser Salze zu erwärmen. Die Salze (Formiate) sind alle leicht in Wasser löslich, am wenigsten das *Mercurosalz*, das jedoch sehr unbeständig ist. Das *Zinksalz* ist in absolutem Alkohol unlöslich und kann daher zur Abtrennung von Essigsäure und Buttersäure verwandt werden. Mit Eisenchlorid erhält man in neutralen Formiatlösungen eine blutrote Färbung, die beim Kochen gelbes, basisches Salz ausscheidet.

Methylester, $Kp._{760}$ 32,3°. *Äthylester*, $Kp._{760}$ 54,4°. *Chininsalz*, F. 110—113°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Um Ameisensäure in Pflanzenteilen nachzuweisen, extrahiert man diese mit Äther, evtl. nach vorherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Die ätherische Lösung schüttelt man mit 10 cm^3 Wasser und 5 cm^3 n-Lauge aus. Sollte dies darauf sauer reagieren, so wird die Ausschüttelung mit der gleichen Menge Lauge wiederholt. Man dampft die Formiatlösung zur Trockne und erhitzt eine Zeitlang auf 130°, um evtl. vorhandenen Formaldehyd zu zerstören. Dann löst man den Rückstand in 10 cm^3 Wasser und prüft auf Ameisensäure.

Der sicherste Nachweis ist die *Überführung in Formaldehyd* und dessen Identifizierung durch eine Farbreaktion. Hierzu gibt man nach Arbeitsvorschrift von H. FINCKE (49) zu 10 cm^3 Formiatlösung 0,5 g Magnesium als Band oder Spirale und versetzt nach und nach mit 6 cm^3 Salzsäure (D = 1,124 = ca. 25 %), wozu ca. 15 Minuten erforderlich sind. Man läßt noch einige Minuten stehen, gießt dann 5 cm^3 ab und prüft diese auf Formaldehyd mit Eisenchlorid und Milch. Hierzu versetzt man die Lösung mit 2 cm^3 frischer Milch und 7 cm^3 der gleichen Salzsäure wie oben, die jedoch jetzt auf 100 cm^3 0,2 cm^3 10proz. Ferrichloridlösung enthalten soll. Man erwärmt und hält 1 Minute in lebhaftem Sieden. Formaldehyd wird durch violette Färbung angezeigt. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,5 mg Ameisensäure in 10 cm^3 nachweisen. Wichtig ist, daß man die Milch in einem Blindversuch darauf prüft, ob sie nicht etwa von vornherein Formaldehyd enthält und ob sie überhaupt Formaldehyd die gewünschte Reaktion gibt.

Sehr empfindlich ist auch die *Überführung in Blausäure*, die ja noch in sehr geringer Menge nachweisbar ist. Man versetzt das trockne Salz mit etwas Ammonsulfat und Bariumcarbonat sowie einer Messerspitze Phosphorpentoxyd, mischt in einem Reagensglas durch Umschütteln durch und verschließt lose mit einem Kork, wobei man einen Filtrierpapierstreifen einklemmt, den man mit gelbem Ammonsulfid befeuchtet. Man erhitzt sofort den unteren Teil des Reagensglases, bis aus dem Rohr Dämpfe entweichen. Man läßt noch einige Zeit stehen, entfernt dann den Filtrierpapierstreifen, trocknet ihn in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad und befeuchtet mit angesäuerter verdünnter Ferrichloridlösung. Ameisensäure wird durch die Rotfärbung durch Eisenrhodanid angezeigt. Jedoch

geben mancherlei andere organische Stoffe unter gleichen Bedingungen ebenfalls ähnliche Färbungen mit Eisenrhodanid, so daß sie diesen Nachweis stören.

Mikrochemischer Nachweis der Ameisensäure. Zum mikrochemischen Nachweis der Ameisensäure eignet sich am besten ihr Nachweis als Ceroformiat, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist, ein Teil in 400—500 Teile Wasser. Unter dem Mikroskop erkennt man klar die gut ausgebildeten Pentagondodekaeder (50—70 μ) (Abb. 97), die später zur Trübung neigen und manchmal pyritoëdrische Auswaschungen zeigen. Am Rande des Probetropfens erscheinen häufig lange (80—120 μ), scheibenförmige, radialfaserige Aggregate, die ein schönes negatives Polarisationskreuz zeigen. Die Reaktion wird durch freie Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure beeinträchtigt. Man stumpft diese mit Magnesiumoxyd ab. Zur Ausführung verfährt man folgendermaßen: Man neutralisiert mit Magnesiumoxyd und konzentriert die Formiatlösung vorsichtig, gibt etwas festes Ceronitrat zu und läßt $^1/_4$ Stunde stehen. Ist nur sehr wenig Ameisensäure vorhanden, so erwärmt man vorsichtig auf 40—50°, wobei dann die Krystalle vorwiegend am Rande des Tropfens auftreten.

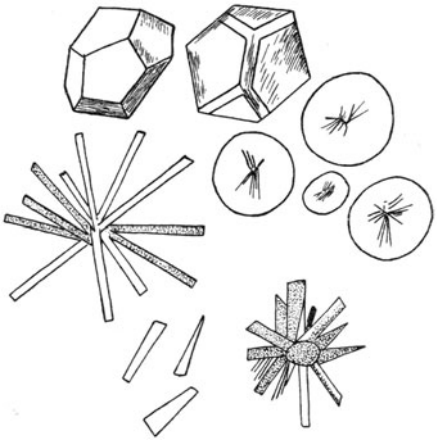


Abb. 97. Ceroformiat (nach KLEIN). Vergr. 400.

Der Nachweis ist sehr empfindlich und durchaus charakteristisch, so daß sich andere Nachweise als andere Salze erübrigen. Freilich dürfen Erdalkalien und Blei nicht vorhanden sein.

Aus einer Ameisensäurelösung oder aus Formiatlösung krystallisiert auf Zusatz von Bleiacetat *Bleiformiat* in großen rhombischen Prismen und Nadeln aus. Diese zeigen lebhaften Glanz, starke Lichtbrechung und Polarisation mit gerader Auslöschung. In Wasser sind sie ziemlich löslich, bei 16° in 63 Teilen. Freie Ameisensäure gibt mit Bleioxyd ein basisches Salz, das aber unter dem Mikroskop dem neutralen Salz sehr ähnelt (vgl. S. 411).

Quantitative Bestimmung. Quantitativ läßt sich die Ameisensäure bestimmen:

1. Durch Oxydation mittels Mercurisalz.
2. Oxydation mit Permanganat.
3. Bromometrisch nach F. OBERHAUSER und W. HENSINGER.
4. Durch Zersetzung in Kohlenoxyd und Wasser nach M. WEGNER.

Alle Methoden erfordern, daß man die Ameisensäure von nichtflüchtigen Säuren und flüchtigen nichtsauren Stoffen befreit. Beides wird durch die zu beschreibende Wasserdampfdestillation erreicht. Es können dann nur noch homologe Fettsäuren im Destillat enthalten sein, die dann aber nicht mehr stören.

Bei der *Wasserdampfdestillation* bleiben die nicht flüchtigen Säuren zurück. Die flüchtigen, aber nichtsauren Stoffe trennt man von der Ameisensäure dadurch, daß man die Dämpfe der ersten Destillation durch eine Aufschwämmung von Calciumcarbonat leitet, in der alle Ameisensäure bis auf zu vernachlässigende Reste als Kalksalz gebunden wird. Für diese Destillation dient die nebenstehende Versuchsanordnung (Abb. 98). Mit dem Dampftopf ist ein Rundkolben *B* verbunden, der das 3—5fache Volumen der zu untersuchenden Ameisensäurelösung fassen soll. Aus diesem Kolben gehen die Dämpfe durch einen gut wirkenden Kugelaufsatz *D* und von diesem in einen zweiten langhalsigen Kolben *C*

von ca. 500 cm³ Inhalt. Das Einleitungsrohr soll beim ersten Kolben etwas weiter sein als beim zweiten. Das Einleitungsrohr des zweiten Kolbens versieht man zweckmäßig zur besseren Durchrührung mit vier gebogenen Auspuffröhrchen mit feiner Öffnung. Aus dem zweiten Kolben gehen die Dämpfe wieder durch einen Kugelaufsatz und dann durch einen LIEBIG-Kühler in eine geräumige Vorlage. Der am Dampftopf gezeichnete Dampfreiniger verhütet ein Mitreißen von Wassertropfen aus dem Dampftopf und bewährt sich sehr gut.

Den Kolben *B* beschickt man mit 50—300 cm³ Flüssigkeit entsprechend 50—200 mg Ameisensäure und säuert mit Phosphorsäure schwach an. Der Kolben *C* wird mit einer Suspension von 1 g Calciumcarbonat in 100 cm³ beschickt, jedoch verwende man bei viel Ameisensäure eine konzentrierte Aufschwämmung.

Zur Destillation heizt man zuerst die Kolben *B* und *C* an, beginnt aber mit der Dampfzugabe, bevor der Kolben *B* zu sieden beginnt. Ist viel flüchtige Säure vorhanden, so sei man vorsichtig mit der Dampfzugabe, damit nicht im Kolben *C* eine zu stürmische Kohlensäureentwicklung eintritt, und womöglich die Lösung überschäumt. Bei weniger flüchtiger Säure destilliere man mit kräftigem Dampfstrom. Die Flammen unter den Kolben *B* und *C* werden so geheizt, daß die Flüssigkeitsvolumina sich nicht stark verändern.

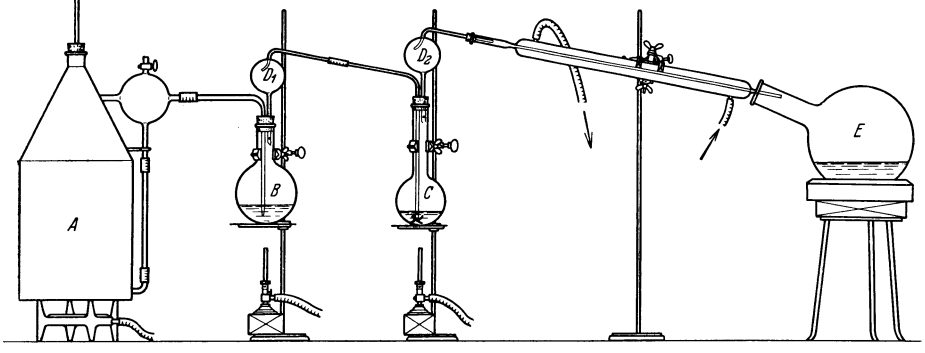


Abb. 98. Apparatur zur Wasserdampfdestillation zwecks Vorbereitung von Pflanzenmaterial für die Ameisensäurebestimmung (nach FINCKE).

Zum vollständigen Übertreiben der Ameisensäure destilliere man so lange, bis das Destillat in *E* das 15—20fache der angewandten Ameisensäurelösung beträgt.

Nach Ende der Destillation filtriert man die Kalkaufschwämmung noch heiß und wäscht gut mit heißem Wasser nach. Bei wenig Ameisensäure muß man das Filtrat einengen, bei über 250 mg Ameisensäure verdünnt man auf über 300 cm³ und verwendet sie evtl. nur teilweise zur Ameisensäure. Die Lösung muß fast farblos sein. Eine Gelb- bis Braunfärbung rührt von einer Zersetzung von Zuckerstoffen oder von Glyoxylsäure her. Zur Entfernung der Glyoxylsäure erhitzt man die Lösung, die dann nur 25—30 cm³ betragen soll, 2 Stunden mit 2 g grobgepulverten Zinks und 0,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler, fügt dann nochmals die gleiche Menge Schwefelsäure hinzu und erhitzt erneut 2 Stunden. Dann wird filtriert und mit Wasser verdünnt und zur Ameisensäurebestimmung geschritten.

Weiter kann noch schweflige Säure stören. Jedoch dürfte dieser Fall für die Pflanzenanalyse auszuschließen sein.

1. Bestimmung mittels Sublimatlösung nach F. AUERBACH *und* W. PLÜDDEMANN (7, vgl. auch 4, 49, 50.) Die Ameisensäurelösung säuert man mit einigen

Tropfen Salzsäure an und versetzt sie mit der 25—30fachen Menge der vorhandenen Ameisensäure an festem Natriumcarbonat und der 30fachen Menge Quecksilberchlorid. Die Quecksilberlösung bereitet man durch Lösen von 100 g Sublimat und 30 g Natriumchlorid auf 1 l Wasser. Man läßt von einem Niederschlag absitzen und verwendet die klare Lösung. Außerdem setzt man zu der Lösung noch so viel Natriumchlorid, daß die Lösung 15—20% Kochsalz enthält. Die Lösung wird dann in einem ERLENMEYER-Kolben mit 30—40 cm langem Luftkühler 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und dann durch einen Filtertiegel filtriert, erst mit warmem Wasser gut, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen, 1 Stunde bei 95—100° getrocknet und nach Erkalten gewogen. Durch Multiplikation mit 0,0975 erhält man die vorhandene Ameisensäuremenge. Es ist jedoch nötig, auch das Kühlerrohr gut durchzuspülen.

Statt der Wägung kann man einfacher die Lösung stark mit Salzsäure ansäuern und mit überschüssiger Bromlösung versetzen und den Überschuß in gewohnter Weise mit Thiosulfat zurücktitrieren. Insbesondere bei kleinen Ameisensäuremengen liefert die Titration gute Werte. 1 cm^3 n/10-Bromlösung entspricht 2,3008 mg Ameisensäure.

2. Oxydation mit Permanganat nach A. HANAK und K. KÜRSCHNER (74). HANAK und KÜRSCHNER haben anschließend an die Destillation der Ameisensäure mit Wasserdampf diese mit Permanganat oxydiert. Sie halten diese Methode für einfacher und sicherer auszuführen als die Bestimmung mit Quecksilberchlorid.

Zur Ausführung destilliert man 10 cm^3 Saft nach Zugabe von 0,3 g Weinsäure etwa 45 Minuten mit Wasserdampf, bis 400 cm^3 Destillat erhalten sind. Hierbei soll die Flüssigkeit im Destillationskolben nicht über 20 cm^3 ansteigen. Das Destillat wird auf 500 cm^3 aufgefüllt und in 200 cm^3 die Gesamtsäure durch Titration mit 0,1 n-Lauge bestimmt. Weitere 100 oder 200 cm^3 werden mit 0,5—1 cm^3 mehr Lauge versetzt, als zur Neutralisation erforderlich wäre, jedoch ohne Zusatz von Phenolphthalein, das später den Permanganatverbrauch fälschen würde. Dann wird die Lösung kurz zur Verseifung etwaiger Ester erwärmt, nach Zusatz von 0,2 g Soda auf etwa 30 cm^3 eingedampft und mit 0,2 n-Permanganatlösung im Überschuß versetzt. Meist genügen 5 cm^3. Man läßt 45 bis 60 Minuten bedeckt stehen, setzt 1 cm^3 1proz. Zinksulfatlösung zu, füllt im Meßkolben auf 50 cm^3 auf, filtriert durch einen Filtertiegel und titriert in 25 cm^3 den Permanganatüberschuß zurück. 1 cm^3 0,2 n-Permanganatlösung entspricht 2,76 mg Ameisensäure. Parallelbestimmungen ergaben außerordentlich gute Konstanz.

Nach F. OBERHAUSEN und W. HENSINGER (140) oxydiert man nach Zusatz von 10—20 cm^3 kalt gesättigter Natriumacetatlösung bei Wasserbadtemperatur. Die Oxydation mit Permanganat ist dann in etwa 15 Minuten beendet. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure werden unter diesen Arbeitsbedingungen nicht oxydiert. Man kann also Ameisensäure auf diese Weise neben diesen Säuren bestimmen.

3. Bromometrische Titration nach OBERHAUSER *und* HENSINGER (140).

F. OBERHAUSER und W. HENSINGER zeigten, daß neutrale Formiatlösungen durch Brombromkaliumlösungen quantitativ zu Kohlensäure nach der folgenden Gleichung oxydiert werden.

$$HCOOH + Br_2 = CO_2 + 2HBr.$$

Die bei der Reaktion frei werdende Säure vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit stark, man muß daher diese durch hinreichende Mengen Natriumacetat oder Natriumbicarbonat abstumpfen.

Die zu untersuchende Lösung wird, gegebenenfalls nach Neutralisation, in einem Stöpselerlenmeyer mit ca. 10 cm³ gesättigter Natriumbicarbonatlösung und eingestellter n/10-Brom in n-Kaliumbromidlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt. Nach 15 Minuten titriert man das überschüssige Brom mit arseniger Säure zurück. Sehr gut arbeitet man in folgender Weise: Man versetzt mit überschüssiger n/10 arseniger Säure, säuert vorsichtig an und titriert mit Brom gegen Indigocarminstyphninsäure zurück (2 : 1). 1 cm³ der Bromlösung entspricht 2,3008 mg Ameisensäure.

I. M. KOLTHOFF (106) verwandte zur gleichen Reaktion Hypobromitlösung. Die Formiatlösung wird mit einem Überschuß an Hypobromit und dann mit so viel Salzsäure versetzt, bis die Farbe deutlich nach Braun umschlägt. Nach 5 Minuten Stehen im verschlossenen Kolben titriert man wie oben oder jodometrisch zurück.

Die Hypobromitlösung stellt man her, indem man 20 g Brom langsam unter gutem Umschütteln zu einer Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 500 cm³ Wasser gibt und dann mit Wasser auf 2 l verdünnt. Die Lösung ist ungefähr 0,12-n und muß im Dunkeln aufbewahrt werden. Um bei Oxydationen in saurer Lösung ein Entweichen von Brom zu verhindern, müssen bei den verwendeten Stöpselerlenmeyern Hals und Stopfen trocken sein. Sehr geeignet sind die von F. P. TREADWELL und C. MAYR (169) empfohlenen Flaschen mit eingeschliffenem Hahntrichter, bei denen Bromverluste sicher vermieden werden.

4. Bestimmung als Kohlenoxyd nach M. WEGNER (177, s. auch 62, S. 657). Das Kohlenoxydverfahren gründet sich auf die Zersetzung der Ameisensäure durch konzentrierte Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$HCOOH = H_2O + CO.$$

wobei man das Kohlenoxyd über Natronlauge auffängt und sein Volumen mißt. Die Ausführung dauert etwas länger als die des Oxydationsverfahrens und ist in Gegenwart von Milchsäure und Blausäure nicht anwendbar, da diese ebenfalls Kohlenoxyd entwickeln, kann aber doch in schwierigen Fällen insbesondere zur Kontrolle von einem der anderen Verfahren gute Dienste leisten.

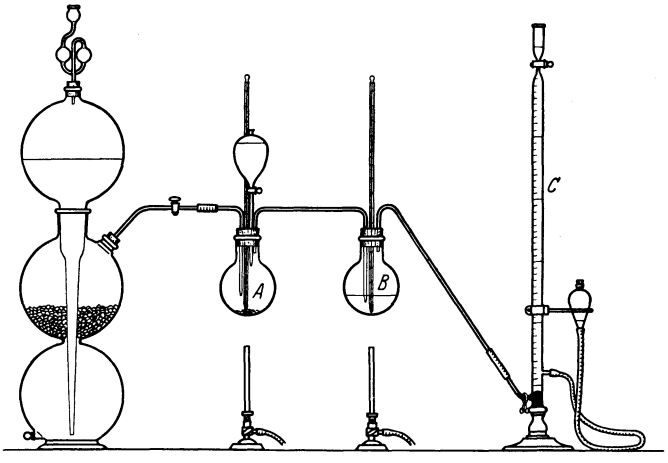


Abb. 99. Apparatur zur Ameisensäurebestimmung (nach WEGNER).

Zur Ausführung dient die nebenstehend wiedergegebene Apparatur (Abb. 99). Die beiden Kolben *A* und *B* von je ca. 100 cm³ Inhalt werden mit Gummistopfen verschlossen, die je eine Bohrung für Zuleitung, Ableitung und Thermometer besitzen. Außerdem ist beim Kolben *A* noch eine vierte Bohrung für einen Tropftrichter vorhanden. Die Thermometer reichen bis fast auf den Boden. Die Gaszuleitungen sollen eben in die Schwefelsäure eintauchen. Kolben *A* enthält die trockene Substanz, zweckmäßig den Abdampfrückstand der bei der Destillation erhaltenen Calciumformiatlösung. Dieser

soll maximal 60 mg Ameisensäure enthalten, da sonst das Azotometer nicht zur Aufnahme des Gases ausreicht. Den Kolben *B* sowie den Tropftrichter beschickt man mit je 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Das Ausflußrohr des Tropftrichters verjünge man etwas und fülle es mit Wasser und gebe erst dann die Schwefelsäure oben darüber. Hierdurch vermeidet man, daß sich hier ein Luftrest ansammelt, der bei der Analyse als Kohlenoxyd in Erscheinung träte. Das Azotometer füllt man mit Kalilauge (1 : 2), füllt die Analysensubstanz ein, verschließt alle Korken, prüft auf Dichtigkeit und leitet in lebhaftem Strome luftfreie Kohlensäure durch die Apparatur, erwärmt inzwischen den Kolben *B* auf 170° und prüft nach $^1/_4$ Stunde, ob alle Luft verdrängt ist. Wird die durchgeleitete Kohlensäure bis auf minimale Reste im Azotometer absorbiert, so kann mit der eigentlichen Analyse begonnen werden. Man stellt hierzu das Azotometer erneut auf Null ein und läßt die Schwefelsäure so weit in den Kolben *A* fließen, daß das Trichterrohr noch ganz gefüllt bleibt. Die Kohlenoxydentwicklung setzt gleich ein und man drossele die Kohlensäurezufuhr je nach der Kohlenoxydentwicklung. Dann wird auch Kolben *A* auf 170° geheizt und etwaiges Kondensat aus der Verbindung der beiden Kolben vorsichtig vertrieben. Man leite dann so lange Kohlensäure durch, bis das Volumen im Azotometer konstant bleibt, was meist nach 15 Minuten der Fall ist.

Zur Berechnung reduziert man das abgelesene Azotometervolumen nach der Gleichung:

$$x = \frac{V\,(b - w) \cdot 0{,}0012469}{760 \cdot (1 + 0{,}00367)},$$

worin bedeuten:

V = abgelesenes Volumen im Azotometer,
b = Barometerstand im Millimeter,
w = Wasserdampftension der Kalilauge bei t^0,
0,0012469 = Gewicht 1 cm³ CO unter Normalbedingungen.
0,00367 = Ausdehnungskoeffizient des Gases.

Die erhaltenen Kubikzentimeter multipliziert mit 1,643 ergeben Milligramm Ameisensäure.

Essigsäure. CH_3—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Essigsäure bildet eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, die in wasserfreiem Zustande (Eisessig) bei niedriger, Zimmertemperatur langsam zu weißen glänzenden Blättchen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen aber erst wieder bei 17° und sieden bei 118,2° (760 mm). Mit Wasser, Alkohol und Äther ist sie in jedem Verhältnis mischbar, jedoch ist ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff beschränkt. Die Erstarrungstemperatur der Essigsäure hängt sehr von ihrem Wassergehalt ab. Das Minimum des Erstarrungspunktes liegt bei 38,14 % Wasser bei —24,0°. Ebenso ist das spezifische Gewicht eine Funktion ihres Wassergehaltes. Auch hier existiert ein Maximum bei 80 proz. Essigsäure. Die nebenstehende Abbildung (Abb. 100) gibt die Abhängigkeit von Dichte und Erstarrungspunkt vom Wassergehalt wieder.

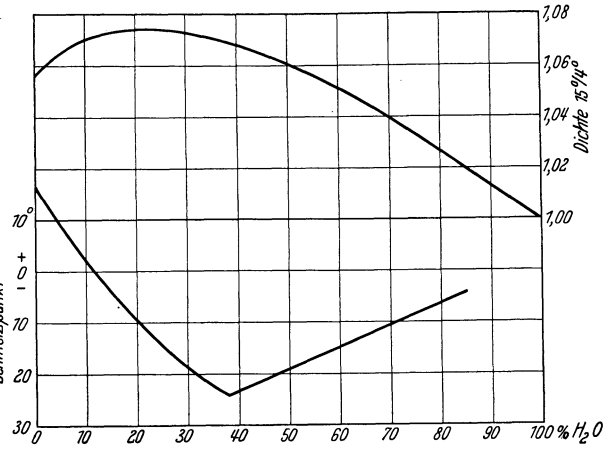


Abb. 100. Dichte und Schmelzpunkt der Essigsäure in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt.

Essigsäure ist mit Wasserdampf flüchtig, und zwar leichter als Ameisensäure. Dichte 1,04351. Mol.-Gew. 60,03.

Chemische Reaktionen. Essigsäure ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Auch konzentrierte Schwefelsäure greift sie nur wenig an. Ihre Salze,

Acetate, sind wasserlöslich. Jedoch gibt Silbernitrat mit konzentrierten Lösungen eine Fällung von *Silberacetat*, der aber in heißem Wasser ziemlich löslich ist und beim Erkalten sich in blättrigen, für die Essigsäure charakteristischen Krystallnadeln wieder abscheidet. Die Analyse ergibt 64,65% Silber. *Methylester*, Kp.$_{760}$ 57,5°. *Äthylester*, Kp.$_{760}$ 77,4°. *p-Bromphenacylester*, F. 85°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Größere Mengen Essigsäure erkennt man bereits am Geruche. Aus Pflanzenteilen gewinnt man die Essigsäure durch Destillation aus der angesäuerten Lösung mit Wasserdampf. Zum Ansäuern dient gewöhnlich Phosphorsäure. Im Destillat weist man sie durch *Veresterung mit Äthylalkohol* unter Zusatz von etwas Schwefelsäure nach. Der Ester ist dann an seinem charakteristischen Geruch erkennbar. Zur genauen Identifizierung engt man ein und stellt das *Silbersalz* dar. Die bekannte *Reaktion mit Ferrichlorid* ist für Essigsäure keineswegs eindeutig, da die anderen niederen Fettsäuren ganz ähnliche Färbungen geben.

Der Nachweis über das sehr unlösliche *Chininsalz* (F. 124—126°) findet sich bei der Trennung der flüchtigen Säuren.

Beim Erhitzen von trockenem Alkaliacetat mit *Arsenigsäureanhydrid* bildet sich der sehr durchdringende Kakodylgeruch, jedoch geben andere organische Stoffe ähnlich riechende Verbindungen.

Sehr empfindlich ist der Nachweis von Acetaten, den R. BENEDIKT (15) angegeben hat. Schwefelwasserstoff fällt *Kobaltnitrat* in mit Essigsäure angesäuerter Lösung nicht, während auf nachträglichen Zusatz von Acetat ein Niederschlag von Kobaltsulfid fällt. Mit dieser Methode läßt sich noch n/500-Acetat nachweisen. Der Nachweis kann in Gegenwart aller starken Säuren und derjenigen schwachen Säuren, die mit Silbernitrat gefällt werden, geführt werden. Zur Ausführung der Probe macht man die Lösung, die als Kationen nur Alkalien enthalten darf, mit Soda gerade alkalisch, gibt überschüssige Silbernitratlösung hinzu und filtriert. Im jetzt neutralen Nitrat entfernt man den Silberüberschuß durch etwas n-NaCl-Lösung, filtriert und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. In einer zweiten Probe werden 2 cm^3 normaler Kobaltnitratlösung mit 2—3 Tropfen n-Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierbei tritt oft eine minimale Abscheidung von Kobaltsulfid auf, die man jedoch unberücksichtigt läßt. Vermischt man beide Proben, so fällt, falls die erste Acetat enthält, sofort ein dicker schwarzer Niederschlag von CoS. Diese sehr empfindliche Probe hat jedoch den Nachteil, daß der gleiche Fällungseffekt auch mit Propionsäure und Buttersäure erzielt wird, wodurch die Eindeutigkeit stark beeinträchtigt wird.

Mikrochemischer Nachweis. a) Nachweis als *Natriumuranylacetat.* BEHRENS-KLEY (14) empfehlen diesen Nachweis als den sichersten und unbedingt zuverlässigsten. D. KRÜGER und E. TSCHIRCH (113, 114) haben die Darstellungsbedingungen für das Uranylacetat eingehend nachgeprüft und geben folgende Arbeitsanweisung: Bei Anwesenheit von freier Essigsäure bringt man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf einen Objektträger und schiebt von der einen Seite ein kleines Kryställchen von Natriumformiat und von der anderen Seite ein solches von Uranylformiat an den Rand des Tropfens. Je nach der Essigsäurekonzentration erscheinen sofort oder innerhalb 1 Minute die charakteristischen Tetraeder des Natriumuranylacetates (vgl. Abb. 101). Zwingend für den Beweis ist nur die Erscheinung von Tetraedern. Es können noch 0,5 mg Essigsäure im Tropfen nachgewiesen werden. Bei Acetaten dampft man die Lösungen vorsichtig auf dem Objektträger ein und fügt einen Tropfen der Natriumuranylformiatlösung nach KRÜGER-TSCHIRCH hinzu und beobachtet die auftretenden Tetraeder. Aus Acetatlösungen werden noch 0,09 mg Essigsäure in

einem Tropfen gefunden. Die Natriumuranylformiatlösung stellt man durch Lösung von 1 g Uranylformiat und 1 g Natriumformiat in 7 cm³ Wasser her. Zu dieser Lösung fügt man 1 cm³ 50 proz. Ameisensäure und filtriert. Beim Aufbewahren in dunkler, brauner Flasche mit eingeschliffenem Stopfen ist es monatelang haltbar. Uranylformiat ist im Handel nicht erhältlich. Man löst daher 10 g Uranylnitrat in ca. 500 cm³ destilliertem Wasser und fällt mit Ammoniak in geringem Überschuß. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, auf dem Filter mit Ameisensäure gelöst und das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft.

Die Reaktion wird von Nitraten und Chloriden gestört, ebenso von Phosphationen, die einen weißen Niederschlag von Uranylphosphat bilden. Man fällt sie daher vorher mit Bariumformiat aus. Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure stören nicht. Salicylsäure stört in großer Menge. Jedoch hilft hier oft Verdünnung auf das Zehnfache. Benzoesäure stört stark. Man scheidet die Benzoesäure vorher durch Zusatz von etwas Schwefelsäure ab. Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Milchsäure stören in kleinen Konzentrationen nicht. Jedoch tut man gut, diese Säuren vorher durch Zusatz von Bariumformiat zur Abscheidung zu bringen (vgl. S. 411).

Abb. 101. Natriumuranylacetat. Vergr. 180.

b) Nachweis als *Silberacetat.* Silberacetat fällt aus konzentrierten Acetatlösungen mit Silbernitrat in farblosen, perlmutterartig glänzenden Krystallen, die man aus einem Tropfen heißem Wasser umkrystallisiert und dann gut ausgebildete Krystalle (vgl. Abb. 102) erhält. Es sind gestreckte Sechsecke und Rauten, die oft zu sternförmigen Aggregaten verwachsen. Beim Umkrystallisieren fallen sie leicht etwas trübe aus. Spitzer Winkel der Rauten 73,5°. Auslöschungswinkel 8°.

Quantitative Bestimmung. Freie Essigsäure titriert man mit Lauge gegen Phenolphthalein. In Acetaten und anorganischen Stoffen bestimmt man sie durch Destillation von 5 g mit 50 g Wasser und 50 g salpetersäurefreier Phosphorsäure (D : 1,2) im Wasserdampfstrom, bis man 250 cm³ Destillat erhalten hat. Das Destillat titriert man mit n-Lauge.

Bei der Analyse von Pflanzenstoffen wird die Essigsäure kaum allein vorhanden sein, vielmehr hat man sie im Wasserdampfdestillat von ihren Homologen zu trennen, es sei daher auf den Abschnitt über die Trennung der flüchtigen Säuren hingewiesen.

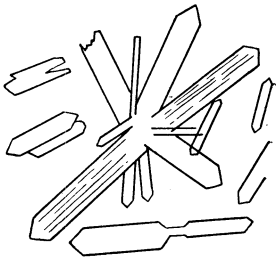


Abb. 102. Silberacetat. Vergr. 280.

Propionsäure. $CH_3—CH_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Die Propionsäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit mit dem Erstarrungspunkt —22°. Kp.$_{760}$ 141,35°. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar, scheidet sich jedoch auf Zusatz von Calciumchlorid als ölige Flüssigkeit ab. In Alkohol und Äther ist sie löslich. Dichte D_4^{21} 0,9886. Mol.-Gew. 74,05.

Chemische Reaktionen. Zur Charakterisierung der Propionsäure kann ihr *Amid* dienen, F. 79°. Das *Chininsalz* ist nur wenig in Wasser löslich und schmilzt bei 111°. *Methylester*, Kp.$_{760}$ 79,9°. *Äthylester*, Kp.$_{760}$ 99°. *p-Bromphenacylester*, F. 59°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Die Propionsäure findet sich ebenfalls im Wasserdampfdestillat und wird in der Siedehitze als *basisches Bleisalz* gefällt. Dieses Salz ist in heißem Wasser unlöslich, löst sich jedoch beim Erkalten wieder auf. Zur weiteren Identifizierung stellt man das *Silbersalz* (59,63 % Ag) oder das *Bariumsalz* (rhombische Prismen) dar. Bezeichnend für

die Propionsäure ist auch das Doppelsalz aus essigsaurem und propionsaurem Barium (monokline Krystalle).

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich besonders Barium- und Kupfersalz. Zur Darstellung des *Bariumsalzes* versetzt man die konzentrierte Lösung des Calciumpropionats mit Bariumacetat. Es scheiden sich schöne farblose Oktaeder ab, die aber zwischen gekreuzten Nichols ein ungleichachsiges System zeigen. Länge 30—60 μ, spitzer Winkel 62°. Sehr kleine Mengen Propionsäure werden durch Zugeben von konzentrierter schwach angesäuerter Bariumacetatlösung zu festem Calciumpropionat nachgewiesen. So sind 0,5 mg noch erkennbar. Bariumpropionat ist in Alkohol löslich.

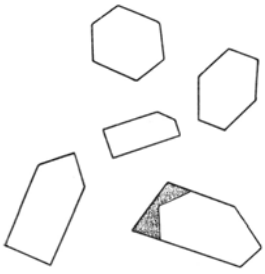


Abb. 103. Cupripropionat (nach KLEIN). Vergr. 180.

Cupripropionat wird durch Versetzen der konzentrierten Lösung eines Propionats mit Cuprinitrat erhalten. Rauten, die fast quadratisch sind, aber heller als Cupriacetat. Daneben Sechsecke mit den Winkeln 90° und 135°, Länge 200—300 μ (vgl. Abb. 103) (vgl. S. 411).

Quantitative Bestimmung. Bezüglich der quantitativen Bestimmung der Propionsäure sehe man bei den Trennungen der flüchtigen Säuren nach.

Buttersäure. $CH_3—(CH_2)_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Buttersäure ist eine ranzig riechende Flüssigkeit, die bei —19° erstarrt und bei 163,5° siedet (760 mm). Dichte D^{24}_4 0,9534. Oberhalb —3,8° ist sie mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, ist jedoch durch Chlorcalcium aussalzbar. In Äther und Alkohol ist sie löslich. Mol.-Gew. 88,06.

Chemische Reaktionen. Unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd geht Buttersäure in Acetessigsäure $CH_3—CO—CH_2—COOH$, die mit Nitroprussidnatrium eine charakteristische Rotfärbung gibt, über. Oberhalb 70° geht die Oxydation jedoch weiter und kann zur vollständigen Verbrennung führen. Permanganat oxydiert ebenfalls bis zur Kohlensäure, was zur Unterscheidung von der Isobuttersäure benutzt wird. Von den Salzen ist das *Calciumsalz* von Interesse, da es in kaltem Wasser leichter löslich ist als in warmem. 100 Teile Wasser lösen bei 20° 17,56 Teile, bei 60° 15 Teile und bei 100° 15,81 Teile wasserfreies Calciumbutyrat. Aus kaltem Wasser krystallisiert es in Blättchen mit 1 Mol. Wasser. Charakteristisch ist auch der *Äthylester*, den man aus Buttersäure und Kaliumalkoholat in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure herstellt. Kp.$_{760}$ 119,9°. Er zeichnet sich durch seinen Geruch aus. *Methylester*, Kp.$_{760}$ 102,3°. *p-Bromphenacylester*, F. 63,2°.

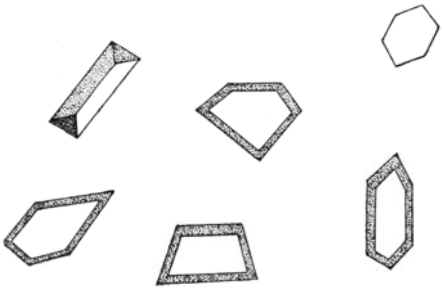


Abb. 104. n-Cupributyrat (nach KLEIN). Vergr. 180.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Buttersäure isoliert man aus der Pflanze durch Wasserdampfdestillation des Ätherextraktes. Zum Nachweis dient dann die Überführung in die Acetessigsäure, die gleichfalls zur quantitativen Bestimmung Verwendung findet.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis der Buttersäure dient ihr *Kupfersalz*. Zur Darstellung bringt man konzentrierte Buttersäurelösung mit Cupricarbonat oder Cuprinitrat mit konzentrierter Calciumbutyratlösung zusammen. Es entsteht dann ein lebhaft grüner Niederschlag. Erwärmt man verdünntere Lösungen von Cupributyrat, so scheidet sich ein

grünes Öl ab, das aber bald krystallisiert. Die Krystallbildung wird durch Alkohol befördert. Die Krystalle bestehen aus zwei Arten lebhaft grüner Sechsecke, die einen mit Winkel von 90° und Auslöschungswinkeln von 40°, die entsprechenden Winkel der anderen Art sind 115° und 16° (vgl. Abb. 104). Die zweite Art krystallisiert auch in Rauten. Übermaß von Cupricarbonat führt zu nicht krystallisierenden basischen Salzen.

Quantitative Bestimmung. DENIGÈS (38) hat die von DAKIN angegebene Oxydation der Buttersäure mittels Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalz als Katalysator zu einer brauchbaren quantitativen Methode ausgebaut. Die Acetessigsäure wird dann durch Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen bzw. colorimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung geht man von dem obengenannten Wasserdampfdestillat aus. 5 cm³ der Buttersäurelösung werden unter jedesmaligem Umschütteln portionsweise mit 5 cm³ Wasserstoffsuperoxyd und 1 cm³ einer Eisensulfatlösung versetzt. Die Wasserstoffsuperoxydlösung soll ein Volumenprozent für jedes Gramm Buttersäure im Liter enthalten. Die Eisenlösung erhält man aus 5 g Eisenammoniakalaun und 10 cm³ 10 proz. Schwefelsäure, die man auf 100 cm³ verdünnt. Den Oxydationsansatz der Buttersäurelösung mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt man 5 Minuten in einem Wasserbad von 68—70°, gibt dann 6 Tropfen Natronlauge zu, kühlt unter der Wasserleitung ab, filtriert vom Eisenhydroxyd ab und gibt zu 5—6 cm³ des Filtrates 3 Tropfen Natronlauge und 3 Tropfen einer 5proz. Nitroprussidnatriumlösung. Man schüttelt gut durch und übersättigt mit mindestens 0,5 cm³ Eisessig. Je nach dem Buttersäuregehalt schwankt der auftretende Farbton zwischen rosa und tiefrot. Zum colorimetrischen Vergleich dient entweder eine Vergleichslösung mit bekannter Buttersäuremenge oder eine mit Buttersäure geeichte Standardlösung von Fuchsin.

Es sei noch auf eine *colorimetrische Methode* zur Bestimmung der Buttersäure hingewiesen, die kürzlich R. J. ALLGEIER, W. H. PETERSON und E. B. FRED (1) angegeben haben. Man versetzt die Buttersäurelösung mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure (85,26 g Kupferchlorid, krystallwasserhaltig in 1 l n-Salzsäure) und schüttelt die Lösung mit Chloroform aus. Die blaue Farbe der Chloroformlösung wird mit einer Buttersäurelösung mit bekanntem Buttersäuregehalt und etwas Essigsäure verglichen, die man in analoger Weise behandelt. Ameisensäure und Essigsäure stören die Bestimmung nicht.

Isobuttersäure. $(CH_3)_2$—CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Isobuttersäure ähnelt in ihrem Geruch der Buttersäure. Ihr Erstarrungspunkt liegt unter —80°. Kp.$_{767}$ 155,5°. Dichte D_4^{20} 0,9490. Isobuttersäure löst sich bei 20° in 5 Teilen Wasser, während n-Buttersäure sich auch mit wenig Wasser vollständig mischt. Mol.-Gew. 88,06.

Chemische Reaktionen. Die Salze der Isobuttersäure zeigen eine größere Wasserlöslichkeit als die der normalen Buttersäure. Es lassen sich daher beide Säuren durch fraktionierte Krystallisation ihrer *Silbersalze* trennen. Beim *Calciumsalz* ist besonders die erheblich größere Löslichkeit in heißem Wasser bemerkenswert. *Methylester*, Kp.$_{760}$ 92,3°. *Äthylester*, Kp.$_{760}$ 110,1°. *p-Bromphenacylester*, F. 76,8°.

Nachweis und Bestimmung. Die Isolierung der Isobuttersäure geschieht analog der normalen Säure. Der Nachweis neben normaler Buttersäure wird durch Behandlung des Gemisches mit alkalischer Permanganatlösung erbracht, wobei Isobuttersäure in $(CH_3)_2$—COH—COOH übergeführt wird, während die normale Säure vollständig zur Kohlensäure oxydiert wird. Über die Bestimmung neben Essigsäure und anderen Isosäuren siehe unter Trennung der flüchtigen Säuren.

n-Valeriansäure. $CH_3—(CH_2)_3—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Farblose, der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrungspunkt —58,5° Kp.$_{760}$ 185,4. 100 Teile Wasser lösen 3,34 Teile Valeriansäure. Dichte 0,932. Mol.-Gewicht 102,08.

Chemische Reaktionen und *qualitativer Nachweis.* Zum Nachweis der Valeriansäure stelle man aus der betreffenden Esterfraktion (vgl. Trennung der Fettsäuren durch fraktionierte Destillation der Ester) nach Verseifung mehrere Salze dar, in denen man zweckmäßig jedesmal das Kation quantitativ bestimmt, auch zur Darstellung des Amides kann geraten werden. *Calciumvalerat* krystallisiert in Blättchen mit 1,5 und 1 Mol. Wasser. Beide Salze zeigen in Wasser bei 57° Löslichkeitsminima. Der Calciumgehalt beträgt 14,88% bzw. 15,40%. *Ag-Valerat* krystallisiert in farblosen Nadeln oder Blättchen mit einem Silbergehalt von 34,70%. *Valeramid,* F. 100—104°. *Methylester,* Kp.$_{760}$ 127,3°. *Äthylester,* Kp.$_{736,5}$ 144,6°. *p-Bromphenacylester,* F. 63,6° (vgl. S. 411).

Isovaleriansäure. $(CH_3)_2—CH—CH_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Nach Baldrian riechende Flüssigkeit. F. —51°. Kp.$_{760}$ 174°. Dichte 0,942. In Wasser lösen bei 20° sich 1 g in 23,6 g Wasser. Chorcalcium wie auch andere leichtlösliche Salze scheiden die Isovaleriansäure aus der wäßrigen Lösung aus. Mol.-Gew. 102,08.

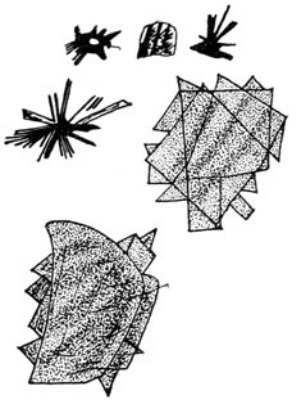


Abb. 105. Cupriisovalerat (nach KLEIN). Vergr. 285.

Chemische Reaktionen. Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, die Salze der Schwermetalle lösen sich schwerer und sind meist in der Kälte löslicher als im heißen Wasser und neigen dazu, bei längerem Erhitzen ihrer Lösungen in freie Säure und basisches Salz überzugehen. Überhaupt neigen alle Salze der Isovaleriansäure an der Luft zur Zersetzung, wobei dann der Geruch der freien Isovaleriansäure auftritt. Die reinen Salze sind geruchlos.

Nachweis und Bestimmung der Isovaleriansäure. Zum Nachweis und zur Identifizierung der Isovaleriansäure ist das gleiche zu sagen wie bei der normalen. Man stelle eine Reihe von Salzen dar und bestimme den Gehalt an Kationen. Zum Unterschied von der normalen Valeriansäure stelle man das *Amid* dar. F. 135°. Kp.$_{760}$ 230—232°. Dichte 0,965. *Ag-Salz,* farblose Blättchen mit 51,6% Ag. *Ca-Salz* mit 3 Mol. Wasser, lange, farblose Nadeln mit 18,23% Ca. *Methylester,* Kp.$_{760}$ 116,7°. *Äthylester,* Kp.$_{760}$ 134,3°. *p-Bromphenacylester,* F. 68°. Zur Trennung von Essigsäure benutzt man nach CHAPMAN das Natriumsalz, das in 99,5 proz. Aceton leicht löslich ist, während sich Natriumacetat hierin nicht löst. Über die Bestimmung neben anderen Säuren siehe unter den Trennungen der flüchtigen Säuren.

Mikrochemischer Nachweis. Zur mikrochemischen Identifizierung der Isovaleriansäure werden Kupfer- und Zinksalz empfohlen. In einer *Cupri*acetatlösung fällt auch bei viel freier Essigsäure durch Valeriansäure ein Niederschlag aus grünen Tröpfchen, den man durch Zusatz von 1—2 Tropfen 10—12 proz. Alkohol zur Krystallisation bringt. Es entstehen dann dunkelgrüne monokline Scheibchen (30 μ), daneben sind sechseckige Täfelchen und Prismen (16—30 μ) mit starker Neigung zu Durchwachsungszwillingen sowie kugelige Aggregate erkennbar (vgl. Abb. 105). Propionsäure und Buttersäure stören selbst bei dreifacher Menge gegenüber der Isovaleriansäure noch nicht (vgl. S. 412).

Sehr viel Buttersäure wird als Cupributyrat mitgefällt, die Isovaleriansäure wird dann mit kaltem Wasser ausgezogen und die nicht zu konzentrierte Lösung zur Krystallisation gebracht. Es lassen sich noch 0,03 mg Isovaleriansäure so nachweisen.

Das *Zinksalz* läßt sich aus schwach sauren Lösungen von Calciumisovalerat durch Zinknitrat abscheiden. Es bilden sich sehr dünne, schwach polarisierende, schiefwinkelige Täfelchen, die sich meist zu Scheiben und Sphäroiden vereinigen (vgl. Abb. 106). Buttersäure wirkt verzögernd, Propionsäure in großen Mengen direkt krystallisationshindernd, Essigsäure löst die Krystalle, die bei Zusatz von Wasser wieder ausfallen. Die Reaktion ist weniger empfindlich als die Kupferreaktion und schwieriger auszuführen, aber für die Isovaleriansäure charakteristisch.

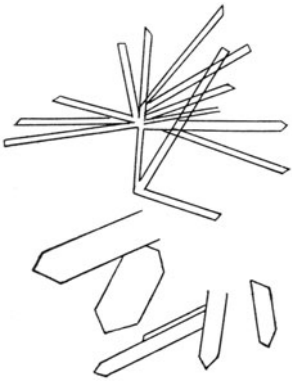


Abb. 106. Zinkisovalerat (nach KLEIN). Vergr. 285.

Methyläthylessigsäure. CH_3—CH_2—$CH(CH_3)$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Die Säure ist optisch aktiv. Interesse für die Analyse von Pflanzenteilen haben die rechtsdrehende Form und das inaktive Gemisch. Das racemische Gemisch bildet eine Flüssigkeit, die der Isovaleriansäure ähnlich, aber schwächer riecht. Ihr *Silbersalz* ist leichter löslich als das der Isovaleriansäure. Durch fraktionierte Krystallisation der *Brucinsalze* läßt sie sich in ihre optischen Komponenten spalten, wobei das Salz der l-Säure zuerst auskrystallisiert. Die optischen Komponenten zeigen eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{24}$ 18,2°, bei —80° ist die d, l-Säure noch flüssig und siedet bei 174°. Dichte D_4^{20} 0,9419. d-Säure $Kp._{760}$ 176—177°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung führt man sie aus dem Wasserdampfdestillat, evtl. nach Verseifung, in das Silbersalz über, das in Nadeln mit 51,63% Ag krystallisiert. Zur weiteren Identifizierung zersetzt man das *Silbersalz* und führt die Säure in das *Amid* über. F. 111,7°.

Capronsäure. CH_3—$(CH_2)_4$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Capronsäure bildet eine ölige Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischt und nur noch einen schwachen, unangenehmen Geruch besitzt. F. —1,5°. $Kp._{760}$ 204,5—205°. Dichte 0,929. In Alkohol und Äther löslich. Mol.-Gew. 116,10.

Chemische Reaktionen. Silbersalz, in Wasser fast unlösliche Flocken. *Zinksalz* krystallisiert aus Alkohol in wasserfreien Nadeln. In Wasser werden bei 25° nur 0,96 g auf 100 g Wasser gelöst. *Methylester,* $Kp._{760}$ 150°, $Kp._{15}$ 52—53°. *Äthylester,* $Kp._{760}$ 166,6°. *Amid,* F. 99°. *p-Bromphenacylester,* F. 71,6°.

Abb. 107. Zinkcapronat (nach KLEIN). Vergr. 285.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung und Abtrennung von Essigsäure und Buttersäure dient das Zinksalz. Aus der Lösung der Salze erhält man im Gegensatz zu den beiden anderen Säuren mit Zinkacetat einen krystallinen Niederschlag. Zur weiteren Identifizierung werden dann die obenerwähnten Verbindungen dargestellt, insbesondere eignet sich das Amid zur Charakterisierung.

Mikrochemischer Nachweis. Durch ihre Krystallform zeichnen sich Zink- und Kupfersalz aus. Das *Zinksalz* erhält man durch Fällung mit Zinkacetat, das man dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildet flache, liegende Blättchen (vgl. Abb. 107) (vgl. S. 412).

Das *Kupfersalz* wird analog erhalten. Man beschleunigt die Krystallisation mit Alkohol. Stäbchen und Kreuze, schiefwinklig (40—60 μ) (vgl. Abb. 108).

Isocapronsäure. $(CH_3)_2$—CH—CH_2—CH_2—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Isocapronsäure bildet ein unangenehm riechendes Öl. F. —35°. $Kp._{760}$ 207,7°. Mol.-Gew. 116,10.

Chemische Reaktionen. Silbersalz, kleine farblose Nadeln mit 48,3% Ag. *Calciumsalz* aus Wasser wasserfrei in langen Nadeln oder auch mit 5 Mol. Wasser. Wasserfrei enthält es 14,83% Ca. *Äthylester,* $Kp._{737}$ 160,4°. *Amid,* F. 119°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung verseift man die zwischen 156—160° liegende Fraktion der Esterdestillation durch Schütteln mit Ammoniak und führt das Ammoniumsalz durch Erhitzen im Bombenrohr (5 Stunden) bei 220—230° in das Amid über. Aus dem Amid werden zur weiteren Sicherstellung des Befundes die obengenannten Salze hergestellt und analysiert (vgl. S. 412).

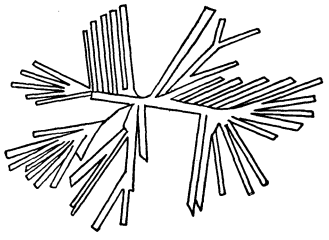


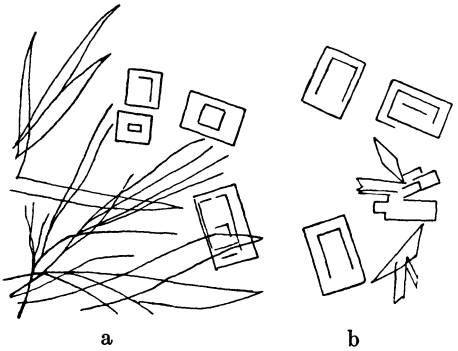
Abb. 108. Cupricapronat (nach KLEIN). Vergr. 285.

Önanthsäure. CH_3—$(CH_2)_5$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Önanthsäure bildet eine ölige, schwach ranig riechende Flüssigkeit. F. —11°. $Kp._{760}$ 223°. Dichte 0,918. Bei 15° lösen sich in 100 g Wasser 0,241 g Säure. Mol.-Gew. 130,11.

Chemische Reaktionen. Zinksalz, kleine weiße Blättchen. F. 131—132° mit 20,23% Zink. *Bariumsalz,* wasserfreie glänzende Blättchen. F. 238—239° mit 34,73% Ba. *Silbersalz,* Prismen mit 45,52% Ag. *Calciumsalz,* farblose Nadeln mit 13,44% Ca. *Methylester,* $Kp._{760}$ 172,5°. *Äthylester,* $Kp._{760}$ 187,1°. *Amid,* F. 94°, $Kp._{760}$ 255°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Bei der fraktionierten Destillation der Äthylester der Fettsäuren hat man die Fraktion von 180—188° auf Önanthsäure zu untersuchen. Man verseift die Ester und fällt aus der Lösung des Natriumsalzes mit 5proz. Zinksulfatlösung. Aus dem Zinksalz stellt man zur weiteren Identifizierung die obengenannten Salze her.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis werden *Calcium-* und *Zinksalz* dargestellt. Beide bilden rechteckige Tafeln von 200—300 μ Länge. Zinkönanthylat zeigt schwache Polarisation. Aus heißem Wasser können beide umkrystallisiert werden (vgl. Abb. 109) (vgl. S. 412).



a b

Abb. 109. Vergr. 180.
a Calciumönanthylat; b Zinkönanthylat. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Caprylsäure. CH_3—$(CH_2)_6$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Farblose Blättchen mit schweißähnlichem Geruch. F. 16°. $Kp._{760}$ 237,5°. Dichte D_4^{21} 09087. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Mol.-Gew. 144,13.

Chemische Reaktionen. Ba-Salz, Blättchen mit 32,5% Ba. *Ag-Salz,* mit 42,98% Ag. *Amid,* F. 110°. *Methylester,* $Kp._{760}$ 192—194°, $Kp._{15}$ 83°. *Äthylester,* $Kp._{760}$ 205,8°. *p-Bromphenacylester,* F. 65,6°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung wird das Pflanzenmaterial mit Alkohol extrahiert und das gewonnene Öl mit Lauge verseift. Die freien Fettsäuren werden unter Zusatz von Schwefelsäure destilliert. Die zuerst übergehenden Säuren werden entwässert und durch Kochen mit Alkohol in die Äthylester übergeführt. Bei der fraktionierten Destillation findet man die Caprylsäure in der Fraktion von 205—208°. Den Ester verseift man, führt das Alkalisalz durch Behandeln mit Barytwasser in das Bariumsalz über und stellt weiter Silbersalz und Amid dar (vgl. S. 412).

Pelargonsäure (n-Nonylsäure). CH_3—$(CH_2)_7$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Ölige Flüssigkeit. F. 12,5°. Kp.$_{760}$ 253—254°. Dichte D_4^{25} 0,9921. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, mit Wasserdampf nur langsam flüchtig. Mol.-Gew. 158,14.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, flockiger Niederschlag mit 40,71% Ag. *Mg-Salz,* in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. 6,66% Mg. *Ca-Salz,* wasserfrei, F. 216°, Ca-Gehalt 11,31%. *Amid,* F. 99°. *Methylester,* Kp.$_{756}$ 214—213°. *Äthylester,* Kp.$_{756,9}$ 227—228°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Isoliert wird die Pelargonsäure durch Verseifen der Esterfraktion 225—228°. Zur Identifizierung stelle man mehrere Salze her.

Caprinsäure. CH_3—$(CH_2)_8$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Farblose Nadeln. F. 30°. Kp.$_{760}$ 268,4°. Dichte D_4^{25} 0,9958. In Wasser sehr wenig löslich, in Äther und Alkohol leicht löslich. Mol.-Gew. 172,16.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, Nadeln, in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol. Enthält 38,68% Ag. *Ba-Salz,* in Wasser wenig löslich, Ba-Gehalt 28,64%. *Amid,* F. 108°, aus Äther umzukrystallisieren. *Methylester,* Kp.$_{760}$ 223—224°, Kp.$_{15}$ 114°. *Äthylester:* Kp.$_{758,3}$ 244,6°. *p*-Bromphenacylester F. 66°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Man isoliert die Caprinsäure durch Verseifen der Esterfraktion von 240—245° und stellt aus dem Natriumsalz weitere Salze dar.

Laurinsäure. CH_3—$(CH_2)_{10}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Laurinsäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. F. 43°. Unter Atmosphärendruck ist sie nur unter teilweiser Zersetzung destillierbar. Kp.$_{15}$ 176°. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. In Wasser unlöslich, löslich in organischen Lösungsmitteln. Dichte D_4^{25} 0,9931. Mol.-Gew. 200,19.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, in Wasser schwer löslich. Ag-Gehalt 35,13%. *Ca-Salz,* weiße Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Es enthält 8,71% Ca. *Ba-Salz,* in siedendem Alkohol etwas löslich. Blättchen mit 25,65% Ba. *Li-Salz,* weiße, in Wasser und Alkohol etwas lösliche Schuppen mit 3,14% Li. *Mg-Salz,* unlöslich in kaltem verdünnten Glycerin. Es enthält 6,64% Mg, F. 38°. *Methylester,* Kp.$_{15}$ 141°. *Äthylester,* Kp.$_{760}$ 269°, Kp.$_0$ 79° (bei 25 mm Steighöhe). *p-Bromphenacylester,* F. 76°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zum qualitativen Nachweis von Laurinsäure als Magnesiumsalz geben J. Grossfeld und A. Mierenmeister (68) folgende Vorschrift: 50 cm³ eines alkoholischen Getränkes oder 20 g eines zu untersuchenden Grundstoffes werden mit 50 cm³ Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung in einer Glasschale bei Zimmertemperatur abgedunstet. Den Rückstand nimmt man mit 3 cm³ Alkohol auf, überführt in ein Reagensglas, erhitzt nach Zugabe von 0,5 cm³ 0,5 n-alkoholischer Kalilauge und Aufsetzen eines Steigrohres 10 Minuten in siedendem Wasserbade, nimmt das Steigrohr ab und destilliert den Alkohol ab. Den Rückstand löst man in 3 cm³ Wasser, gibt 0,2 cm³ Glycerin zu, stellt in ein siedendes Wasserbad, versetzt mit 0,25 cm³ Magnesiumsulfatlösung (150 g im Liter) und filtriert den Niederschlag heiß durch ein dichtes Filter. Das anfänglich klare Filtrat trübt sich bei Anwesenheit von Laurinsäure beim Erkalten und scheidet langsam einen flockigen Niederschlag aus, der sich allmählich zusammenballt und dann meist als Häutchen die Oberfläche bedeckt. 0,2 mg Laurinsäure sind noch erkennbar.

Speziell für die Untersuchung von Fetten haben J. Grossfeld und A. Mierenmeister (69) noch eine Vorschrift gegeben, nach der aus einer Einwage von 1—100 mg noch 10%, bei 1 g Einwage noch 2,5%, ja sogar 0,5% Laurinsäure erkannt werden können. Es sei hier auf das Referat im Kapitel „Fette" verwiesen.

Quantitative Bestimmung nach J. GROSSFELD *und* A. MIERENMEISTER (68). Das Verfahren gründet sich ebenfalls auf die Unlöslichkeit des Magnesiumsalzes und wurde für die Analyse von alkoholischen Getränken erprobt, und daher sei im folgenden die genaue Arbeitsvorschrift wiedergegeben. Für andere Flüssigkeiten und pflanzliche Materialien wird man die Einwaage entsprechend verändern. Ebenso fehlen noch Erfahrungen, wieweit sich das Verfahren bei Anwesenheit der nächsten homologen Säuren bewährt.

500 cm^3 des alkoholischen Getränkes werden aus einem Literkolben, der durch einen Kugelaufsatz mit einem LIEBIG-Kühler verbunden ist, unter möglichst gleichmäßigem Erhitzen destilliert. Liegen Stoffe vor, in denen man größere Mengen Laurinsäure vermutet, so geht man von kleineren Einwaagen aus und verdünnt mit Wasser auf 500 cm^3. Nach Erhalt von 450 cm^3 Destillat wird die Destillation unterbrochen, Aufsatz und Kühler werden mit 50 cm^3 Alkohol nachgespült und zum Destillat gegeben. Das Destillat versetzt man mit 5 cm^3 konzentrierter Kalilauge (75 g in 100 cm^3), gibt Bimsteinstückchen zu und erhitzt $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler. Die Seife konzentriert man in einer Glasschale auf dem siedenden Wasserbade zur Trockne und versetzt sie mit 25 cm^3 einer Pufferlösung (25 g krystallisiertes Natriumacetat, 5 cm^3 Eisessig und 1 cm^3 1proz. Phenolphthaleinlösung werden auf genau 250 cm^3 gelöst). Die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit neutralisiert man unter tropfenweisem Zusatz von 30proz. Essigsäure bis zur schwachen Rosafärbung und beseitigt diese durch einige Tropfen Natriumacetatlösung. Darauf werden soviel Tropfen n/10-Natronlauge zugegeben, bis die schwache Rosafärbung wieder auftritt. Nach Zugabe einer Messerspitze Kieselgur filtriert man klar in ein 100-cm^3-Becherglas und spült die Glasschale mit etwas Wasser nach. Die filtrierte Lösung erhitzt man zum Sieden und gibt tropfenweise 5 cm^3 Magnesiumsulfatlösung (150 g im Liter) zu. Eine beim Erkalten etwa auftretende Rosafärbung ist durch einige Tropfen der Pufferlösung zu beseitigen. Nach 24 Stunden wird das abgeschiedene Magnesiumlaurat, nachdem man den Flüssigkeitsstand am Rande des Becherglases vermerkt hat, durch einen mit Asbest beschickten GOOCH-Tiegel filtriert und mit etwas gesättigter Magnesiumlauratlösung nachgewaschen, im Dampftrockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Nach der Wägung glüht man über einem Pilzbrenner, bis der Inhalt vollständig verascht ist, und wägt erneut. Der Gewichtsverlust gibt die Menge Laurinsäureanhydrid an, die mit 1,105 multipliziert auf Magnesiumlaurat umgerechnet wird. Hierzu ist noch die Löslichkeitskorrektur für das Volumen der Fällung zu addieren, die für je 1 cm^3 0,0126 mg Laurat beträgt. Für die Praxis genügt es, den Korrekturwert auf Zehntelmilligramm abzurunden. Den korrigierten Wert für Magnesiumlaurat rechnet man durch Multiplikation mit 0,9472 auf Laurinsäure um.

Myristinsäure. $CH_3—(CH_2)_{12}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Blättchen. F. 53,7°. Bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillierbar. $Kp._{15}$ 196,5°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mol.-Gew. 228,22.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, weißes, amorphes Pulver mit 33,60% Ag. *Ca-Salz*, unlöslich in Aceton, 8,86% Ca. *Ba-Salz*, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. 24,99% Ba. *Li-Salz*, weiße Schuppen mit 3,21% Li, in Wasser etwas löslich. F. 223,6—224,2°. *Pb-Salz*, F. 108°, in Äther und Petroläther völlig unlöslich. *Methylester*, F. 18°, $Kp._{15}$ 167°. *Äthylester*, F. 10,5—11°, $Kp._{730}$ 295°, $Kp._0$ 102° (bei 25 mm Steighöhe), $Kp._0$ 121° (bei 65 mm Steighöhe). *p-Bromphenacylester*, F. 81°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Freie Myristinsäure läßt sich mittels Alkohol aus Pflanzenstoffen extrahieren; jedoch liegt gebundene Säure vor, so

wird man sie bei der Esterdestillation finden und hat die betreffenden Esterfraktionen wie gewöhnlich aufzuarbeiten. Zur vollständigen Identifizierung werden verschiedene Salze hergestellt.

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Abscheidung dient das Bleisalz aus Äther oder Petroläther. Bei 20° lösen sich in 100 cm³ Äther 0,06 g, in Petroläther 0,02 g.

Isocetinsäure. CH_3—$(CH_2)_{13}$—COOH. Blättchen aus Alkohol. F. 55°. Mol.-Gew. 242,24. *Äthylester.* F. 21°.

Palmitinsäure. CH_3—$(CH_2)_{14}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Perlmutterartige Krystallschuppen. F. 62,5°. $Kp._{760}$ 339—356° unter teilweiser Zersetzung. $Kp._{15}$ 215°. Dichte D_4^{25} 0,9877. In Wasser unlöslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mol.-Gew. 256,26.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, Blättchen mit 30,40% Ag. *Cu-Salz,* mikroskopische Nadeln mit 11,07% Cu. *Pb-Salz,* weißer Niederschlag, in Äther praktisch unlöslich. F. 112°. Pb-Gehalt 28,87%. *Methylester,* F. 30°, $Kp._{15}$ 196°. *Äthylester,* F. 22,5°, $Kp._{10}$ 185°, $Kp._0$ 122° (bei 25 mm Steighöhe), $Kp._0$ 138° (bei 65 mm Steighöhe). *p-Bromphenacylester,* F. 86°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Freie Palmitinsäure wird dem Pflanzenmaterial durch Extraktion mit Alkohol entzogen und, falls sie im Extrakt überwiegt, einfach durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. In anderen Fällen muß man verestern und wie gewöhnlich trennen. Liegt Palmitinsäure als Ester vor, so geschieht die Aufbereitung nach einer der bekannten Trennungsmethoden der Fettsäuren (s. Kapitel „Fette").

Daturinsäure. Natürliche Margarinsäure. CH_3—$(CH_2)_{15}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Platten aus Petroläther. F. 60—61°. $Kp._{100}$ 227°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther. Mol.-Gew. 270,27.

Chemische Reaktionen. Mg-Salz, Krystalle aus Alkohol, F. 122°. *Methylester,* F. 30°, $Kp._9$ 184—187°. *Äthylester,* F. 28°, beide in Äther leicht löslich. *Amid,* Nadeln aus verdünntem Alkohol, F. 103°, in Äther und Petroläther sehr wenig löslich. *p-Bromphenacylester,* F. 78,2.

Stearinsäure. CH_3—$(CH_2)_{16}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Blättchen. F. 71,5 bis 72°. $Kp._{15}$ 232°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Benzin. Dichte D_4^{25} 0,9846. Mol.-Gew. 284,29.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, voluminöser Niederschlag mit 27,65% Ag. *Cu-Salz,* hellblaues amorphes Pulver mit 10,12% Cu, F. 115—120°. *Pb-Salz,* amorpher Niederschlag mit 26,85% Pb, F. 125°. In Äther und Petroläther praktisch unlöslich. *Methylester,* F. 39,7—40°, $Kp._{747}$ 442—445°. *Äthylester,* F. 33°, $Kp._{15}$ 213—215°. *p-Bromphenacylester,* F. 90°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Der Nachweis geschieht in der gleichen Weise wie bei der Palmitinsäure.

Quantitative Bestimmung. Will man Stearinsäure allein in einem Fettsäuregemisch bestimmen, so löst man von festen Fettsäuren 0,5—1 g, von flüssigen Fettsäuren 5 g in 100 cm³ Alkohol, der vorher bei 0° mit Stearinsäure gesättigt wurde und läßt über Nacht bei 0° stehen. Man filtriert bei 0° und wäscht mit dem stearinsäuregesättigten Alkohol bei 0° nach und wägt die abgeschiedene Stearinsäure nach dem Trocknen im Exsiccator oder im Trockenschrank bei nicht zu hoher Temperatur.

Arachinsäure. CH_3—$(CH_2)_{18}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Glänzende Blättchen. F. 75°. $Kp._{760}$ 328° (unter schwacher Zersetzung). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Mol.-Gew. 312,32.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, in siedendem Alkohol lösliche Prismen mit 25,19% Ag. *Cu-Salz,* blaugrünes krystallines Pulver mit 9,03% Cu, das in Alkohol etwas löslich ist. *Methylester,* F. 54,5°, $Kp._{100}$ 284—286°. *Äthylester,* F. 50°, $Kp._{100}$ 295—297°. *p-Bromphenacylester,* F. 89°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Abscheidung der Arachinsäure verseift man das Öl, zersetzt die Seifen und behandelt die freien Fettsäuren mit der 3—6fachen Menge kaltem Alkohol, wobei Arachinsäure und höhere Homologe zurückbleiben. Den Rückstand krystallisiert man mehrmals aus Alkohol um und überführt in den Äthylester und fraktioniert. Bei 100 mm Destillationsdruck findet man die Arachinsäure in der Fraktion zwischen 290—300°. Diese Esterfraktion wird durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt, schließlich wieder verseift und aus dem Natriumsalz zur Identifizierung weitere Salze hergestellt.

Handelt es sich lediglich um Feststellung der Anwesenheit von Arachinsäure, so werden 20 g Fett mit 10 cm^3 40proz. NaOH und 50 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbade verseift und die Seife heiß mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren mit 100 cm^3 Alkohol heiß herausgelöst. Die Fettsäuren fällt man mit 1,5 g Bleiacetat in 50 cm^3 Alkohol in der Siedehitze und läßt über Nacht stehen. Die abgeschiedenen Bleiseifen werden wieder mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren mit 50 cm^3 90 proz. Alkohol aufgenommen. Diese Lösung stellt man $^1/_2$ Stunde in kaltes Wasser und saugt dann die Krystalle ab. Diese Arachinsäure krystallisiert man noch aus 25 cm^3 und 12,5 cm^3 Alkohol um, und sie soll dann den Schmelzpunkt der reinen Arachinsäure zeigen.

Quantitative Bestimmung. Man scheidet die Bleiseifen wie oben ab, zersetzt sie mit verdünnter Salzsäure und nimmt die Fettsäuren mit Äther auf. Nach Abdunsten des Äthers löst man den Rückstand in 60proz. Alkohol und wäscht den verbleibenden Rückstand mit 70proz. und 90proz. Alkohol gut aus, trocknet im Vakuum und bringt zur Wägung.

Behensäure, Dodecosansäure. $CH_3—(CH_2)_{20}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Farblose Nadeln aus Alkohol. F. 79—80°. $Kp._{60}$ 306°. In Alkohol und Äther löslich. Mol.-Gew. 336,32.

Chemische Reaktionen. Äthylester, F. 48—49°. *Methylester,* F. 52°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Behensäure werden die rohen Fettsäuren aus Aceton, 96proz. und 90proz. Alkohol umkrystallisiert und die Fraktionen zwischen 66° und 75° Schmelzpunkt in die Methylester überführt und der fraktionierten Krystallisation unterworfen, wobei man die Behensäure in der Fraktion zwischen 48 und 52° anreichert. Man krystallisiert so abwechselnd die Säure und ihren Ester um, bis man konstante Schmelzpunkte erhält. Dann fällt man fraktioniert aus Acetonlösung mit alkoholischer Lithiumacetatlösung. Werden hier Fraktionen mit gleichem Schmelzpunkt und gleichem Äquivalentverbrauch an Lauge bei der Neutralisation erhalten, so ist die Behensäure rein. Bei der Schwierigkeit der Isolierung dieser und der homologen höheren Fettsäuren weist D. HOLDE (89, 90) gute und von ihm erprobte Wege. HOLDE schließt an die fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat noch eine Hochvakuumdestillation bei 0,01 mm Quecksilber an.

Lignocerinsäure. Tetracosansäure. $CH_3—(CH_2)_{22}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Verfilzte Nadeln aus Alkohol. F. 80,5°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Äther. Mol.-Gew. 368,38.

Chemische Reaktionen. Pb-Salz, F. 117°, unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol. *Methylester,* Blättchen, F. 56,5—57°, leicht

löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol. *Äthylester*, F. 55°, Kp.$_{15-20}$ 305—310°. *p-Bromphenacylester*, F. 90—91°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Lignocerinsäure verfährt man analog wie bei der Behensäure, nur sind als Herzfraktionen beim Umkrystallisieren entsprechend höhere Temperaturgrenzen zu wählen.

Carnaubasäure. $C_{23}H_{47}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* F. aus Alkohol 72,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Mol.-Gew. 368,38.

Chemische Reaktionen. Ca-Salz, unlöslich in Aceton. *Pb-Salz*, unlöslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Benzol, leicht in siedendem Eisessig und Toluol. F. 110—111°.

Pisangcerinsäure. $C_{23}H_{47}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* F. aus Alkohol 71°.
Gingkosäure. $C_{23}H_{47}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* F. 35°.
Cerotinsäure. Hexaconsäure. CH_3—$(CH_2)_{24}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* F. 78—79°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Mol.-Gew. 410,43.

Chemische Reaktionen. Pb-Salz, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, F. 112,5—113,5°. *Mg-Salz*, wenig löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, F. 174—175°. *Methylester*, Blättchen, F. 62°. *Äthylester*, Blättchen, F. 60,5°. Beide sind im Vakuum unzersetzt destillierbar

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung extrahiert man nach MARIE das Pflanzenmaterial mit Alkohol, verdunstet diesen und verseift den Rückstand, indem man je 200 g mit 100 g Ätzkali und 500 g Kalikalk 12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Unter Zusatz von Wasser neutralisiert man mit verdünnter Salzsäure, saugt die Calciumsalze ab und extrahiert sie mit Alkoholbenzol (1 : 1). Nach Entfernung des Extraktionsmittels zerlegt man den Extrakt mit Salzsäure und nimmt die abgeschiedenen Säuren in Äther auf. Der nach Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand enthält Cerotinsäure und Melissinsäure. Von der letzteren trennt man durch Digerieren mit Methanol bei dessen Siedepunkt. Es geht nur Cerotinsäure in Lösung.

Melissinsäure. CH_3—$(CH_2)_{28}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Seidig glänzende Schuppen. F. 90—91°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Methanol und Äther. Mol.-Gew. 452,48.

Chemische Reaktionen. Pb-Salz, löslich in siedendem Chloroform und Toluol, fast unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, F. 116—118°. *Mg-Salz*, löslich in siedendem Chloroform, Toluol und Benzol, unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, F. bei 160°. *Methylester*, kleine seidige Nadeln, F. 74,5°, etwas löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. *Äthylester*, kleine Schuppen, F. 73°, leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Die Isolierung wurde bereits bei der Cerotinsäure beschrieben. Der dort verbliebene, in Methanol unlösliche Rückstand wird am besten durch fraktionierte Fällung nach D. HOLDE (89, 90) gereinigt.

2. Ungesättigte Monocarbonsäuren.

Allgemeine Eigenschaften. Infolge des Vorhandenseins einer oder mehrerer Doppelbindungen unterscheiden sich die ungesättigten Fettsäuren erheblich von den gesättigten. Dies zeigt sich einmal in dem verschiedenen Verhalten gegen chemische Angriffe und andererseits in der anders gearteten Löslichkeit ihrer Salze, die geradezu zu einer klassischen Trennungsmethode geführt hat.

Die Doppelbindung neigt dazu, unter Übergang in die gewöhnliche Bindungsform Stoffe und Gruppen anzulagern, so werden in Eisessiglösung oder

in Aceton oder Chloroform Halogene angelagert, und zwar nimmt jede Doppelbindung 2 Atome Halogen oder 1 Mol Halogenwasserstoff auf. Hierauf gründet sich die Kennzeichnung der ungesättigten Verbindungen mittels ihrer Jodzahl. Die Jodzahl bezeichnet die prozentuale Jodaufnahme in Gramm je 100 Gramm Fett. Für analytische Zwecke ist die Jodzahl ein bequemer Nachweis der ungesättigten Bindung. Doch geht die Jodaddition bei konjugierter Doppelbindung sehr viel schwieriger vonstatten. Sind gar drei konjugierte Doppelbindungen oder dreifach ungesättigte Bindungen vorhanden, so wird die vollständige Jodanlagerung für analytische Ziele sehr schwierig. Außer den Halogenen wird auch Wasserstoff addiert und besonders leicht in Gegenwart von Katalysatoren. Hierzu dienen fein verteilte Metalle, insbesondere Platin und Nickel.

Auch Oxydationsmittel greifen an der Doppelbindung an. Insbesondere ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat hier von Interesse. In alkalischer Lösung werden die ungesättigten Säuren erst zu den entsprechenden Hydroxysäuren oxydiert, indem an Stelle der Doppelbindungen zwei benachbarte OH-Gruppen treten. Wird die Oxydation weitergeführt, so zerbricht die Kohlenstoffkette an der Stelle der ursprünglichen Doppelbindung, und es werden eine Monocarbonsäure und eine Dicarbonsäure erhalten. Bei der Ölsäure erhält man z. B. folgende Produkte:

$$\underset{\text{Ölsäure}}{CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{Dioxystearinsäure}}{CH_3-(CH_2)_7-CHOH-CHOH-(CH_2)_7-COOH}$$

$$\downarrow \qquad \searrow$$

$$\underset{\text{Pelargonsäure}}{CH_3-(CH_2)_7COOH} + \underset{\text{Azelainsäure}}{HOOC-(CH_2)_7-COOH}\,.$$

Ähnlich verläuft die Anlagerung von Ozon. Die anfangs gebildeten Ozonide zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Aldehyde, Aldehydsäuren und weiter in die entsprechenden Mono- und Dicarbonsäuren.

Ein drittes Charakteristikum, wenigstens der einfach ungesättigten Säuren, ist ihre leichte Umlagerung zu stereoisomeren Formen. Wir kennen z. B. von der Ölsäure zwei sterisch mögliche Formen:

$$\underset{\text{Ölsäure (cis-Form)}}{\begin{matrix} CH_3-(CH_2)_7-C-H \\ \| \\ HOOC-(CH_2)_7-C-H \end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Elaidinsäure (trans-Form)}}{\begin{matrix} CH_3-(CH_2)_7-C-H \\ \| \\ H-C-(CH_2)_7-COOH \end{matrix}}$$

Diese Umwandlung in die Transform — in der Natur kommen fast lediglich die Cisformen vor — wird leicht durch Behandlung mit salpetriger Säure erreicht. Eine sehr bequeme Arbeitsvorschrift gibt FINKENER an. 10 cm³ der flüssigen Säure werden in einem verschließbaren Reagensglas mit 1 cm³ Salpetersäure (D = 1,4) und 0,4 g 1 mm langen Cu-Spänen versetzt. Das Kupfer löst sich sehr schnell unter merklicher Erwärmung des Reagensglases. Dann schüttelt man gut durch, wobei die entwickelten roten Dämpfe von der flüssigen Fettsäure oder dem Öl gelöst werden, kühlt gut auf 10—12° ab und läßt $^1/_2$ Stunde stehen, indessen erstarrt die Masse, und die Überführung in die Transform ist beendet. Die Säuren der Transreihe sind bei Zimmertemperatur fest, zeigen aber sonst alle Eigenschaften der ungesättigten Säuren. Häufig liegt das Bedürfnis vor, einen Befund durch die gleichzeitige Synthese der betreffenden Säure zu erhärten. Bei der Wahl des für die Synthese ungesättigter Fettsäuren einzuschlagenden Weges beachte man die Kritik der bekannten Verfahren durch E. PHILIPPI (143).

Methacrylsäure. $CH_2=C(CH_3)—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Lange farblose Prismen. F. 15°. Kp.$_{760}$ 161°. Dichte D_4^{20} 1,0153. In warmem Wasser leicht löslich, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Mol.-Gew. 86,05. Jodzahl 295.

Chemische Reaktionen. Methacrylsäure neigt zur Polymerisation. Schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum geht sie mehr oder minder in eine weiße amorphe Masse über, die chemisch sehr indifferent ist und in alkoholischer Lösung das achtfache Molekulargewicht zeigt. Der ungesättigte Charakter der Säure ist verschwunden, wohl aber kennt man salzartige Fällungen dieser polymeren Methacrylsäure. Beim Erhitzen färbt sich die polymere Methacrylsäure bei 150° gelb und beginnt sich bei 200° zu zersetzen. Die Umwandlung in diese polymere Form kann man durch Erhitzen der Methacrylsäure im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 130° quantitativ gestalten. Auch Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Umwandlung.

Ag-Salz, kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht löslich. *Ca- und Pb-Salze* sind in kaltem Wasser schwer löslich und neigen beim Erwärmen zur Umwandlung in die polymeren Salze. *Äthylester,* flüssig, Kp.$_{760}$ 115—120°. *Dibromid,* F. 48°.

Angelica- und Tiglinsäure.

Angelicasäure

Tiglinsäure

Physikalische Eigenschaften. Angelicasäure bildet monokline Säulen oder Nadeln mit würzigem Geruch. F. 45—45,5°. Kp.$_{760}$ 185°. In Wasser und Äther leicht löslich, löslich in Alkohol. Mol.-Gew. 100,06. Jodzahl 253,7.

Tiglinsäure, Säulen oder Tafeln, F. 64°, Kp.$_{760}$ 198.5°, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Chemische Reaktionen. Angelicasäure. Durch Erhitzen am Rückflußkühler wird sie in Tiglinsäure übergeführt, jedoch schneller durch Erhitzen im geschlossenen Rohr oder mit Chlorwasserstoff. Mit Permanganat liefert sie Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure, Oxalsäure und Glykolsäure je nach den Arbeitsbedingungen. *Ca-Salz,* mit 2 Mol.Wasser, löst sich in kaltem Wasser; die bei 17° gesättigte Lösung (23proz.) erstarrt beim Erwärmen bei 60—70°, löst sich aber beim Erkalten wieder auf. Das Salz ist in Alkohol fast unlöslich. *Ba-Salz,* mit 4,5 Mol. Wasser sehr leicht löslich in Wasser. *Äthylester,* flüssig, Kp.$_{760}$ 141,5°.

Tiglinsäure. Chemisch verhält sie sich analog der Angelicasäure. Ihre Salze sind jedoch alle weniger löslich als die der Angelicasäure, was man zur Trennung der beiden Säuren voneinander benutzt. *Ca-Salz,* mit 3 Mol. Wasser, in kaltem Wasser lösen sich 6 Teile Salz auf 100 Teile Wasser, in warmem Wasser sehr viel leichter löslich, leicht löslich in Alkohol. Charakteristisch ist das *Doppelsalz aus tiglinsaurem und isovaleriansaurem Calcium* mit 9 Mol. Wasser, Nadeln aus Wasser. In ähnlicher Weise auch das analoge Silberdoppelsalz, das wasserfrei krystallisiert. *Ba-Salz,* mit 4 Mol. Wasser, in Wasser weniger löslich als angelicasaures Barium, Prismen.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Freie Angelica- oder Tiglinsäure werden aus Pflanzen durch heißes Wasser ausgezogen. Ester findet man in den ätherischen Ölen, die dann mit alkoholischer Lauge verseift werden, wozu hier bereits ein Ausschütteln mit einer Wasser-Methanollösung (50 g KOH, 50 g Wasser und 60 g Methanol) genügt. Aus der Lösung destilliert man den Methylalkohol im Vakuum ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, trennt vom Öl und schüttelt mit Äther aus. Die Salzlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, die Säuren mit Äther aufgenommen, dieser wieder abdestilliert und der Rückstand auf 0° gekühlt, wobei bereits die Angelicasäure teilweise aus-

krystallisiert. Die restliche Lösung destilliert man im Vakuum und bringt die über 70° siedenden Teile durch erneutes Kühlen auf 0° zur weiteren Krystallisation. Die Mutterlauge kann durch Veresterung und Vakuumdestillation noch weiter auf Angelicasäure aufgearbeitet werden. Getrennt werden die beiden Säuren, die bei obiger Abscheidungsweise teils gemischt anfallen, durch fraktioniertes Ausfrieren der Säuren oder auch der Calciumsalze.

β-β-Dimethylacrylsäure. $(CH_3)_2$—C=CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Monokline Prismen, F. 68°. Kp.$_{760}$ 199°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Dichte D^{24} 1,0062. Mol.-Gew. 100,06. Jodzahl 253,8.

Chemische Reaktionen. Kupfersalz, mit 2 Mol Wasser, in Wasser sehr schwer löslich. *Calciumsalz,* leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Methylester,* Kp.$_{760}$ 135—138°. *Äthylester,* Kp. $_{760}$ 151°. *Amid,* F. 60°. *Dibromid,* F. 107,6—108°.

α-β-Hexensäure. CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Nadeln aus Wasser, F. 33°. Kp.$_{760}$ 217°, wenig löslich in Wasser. Dichte D_4^{46} 0,949. Mol.-Gew. 114,08. Jodzahl 222.

Chemische Reaktionen. Silbersalz, Nadeln aus Wasser. *Calciumsalz* mit 3 Mol Wasser, Nadeln aus Alkohol. *Äthylester,* Kp.$_{760}$ 174—175°, D_4^{20} 1,0142. *Amid,* F. 60°. *Methylester,* Kp.$_{760}$ 113°. *Dibromid,* F. 72—73°, dient zur Identifizierung. Die weitere Identifizierung erfolgt durch Reduktion zu n-Capronsäure (Amid, F. 99°).

β-γ-Hexensäure, Hydrosorbinsäure. CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Bei —18° noch flüssig. Kp.$_{760}$ 208°. D_4^{20} 0,966. Mol.-Gew. 114,08. Jodzahl 222.

Chemische Reaktionen. Silbersalz, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem. *Calciumsalz,* mit 1 Mol Wasser, F. 125°. *Äthylester,* Kp.$_{760}$ 166 bis 167°. *p-Bromphenacylester,* F. 63—65°. *Dibromid,* F. 94—95°.

Undecylensäure. CH_2 = CH—$(CH_2)_8$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Krystallinisch. F. 24,5°. Kp.$_{760}$ 275°. Dichte D_{25}^{25} 0,9102. Mol.-Gew. 184,16. Jodzahl 137,81.

Chemische Reaktionen. Durch Erhitzen auf 300° polymerisiert sie zu Diundecylensäure. Oxydation mit überschüssiger Permanganatlösung führt zur entsprechenden Dioxysäure und zur Sebacinsäure. *Ba-Salz,* flache Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. *Zn-Salz,* F. 115—116°. *Pb-Salz,* F. 80°. *Methylester,* F. —27,5°, Kp.$_{760}$ 248°, Kp.$_{10}$ 124°. *Äthylester,* F. —37°, Kp.$_{760}$ 263,5 bis 265,5°, Kp.$_{10}$ 131,5°. *Dibromid,* F. 38°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Auffindung der Undecylensäure benutzt man, da sie meist nur in geringen Mengen in Ölen zu finden ist, die Estermethode. Zur Identifizierung dienen die oben angegebenen Verbindungen.

γ-δ-Tetradecensäure. $CH_3(CH_2)_8$—CH=CH—$(CH_2)_2$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Krystalle, F. 20°. Mol.-Gew. 226,21. Jodzahl 112,1.

Chemische Reaktionen. Tetradecensäure liefert bei der Oxydation Bernsteinsäure und Capronsäure. Die Isolierung geschieht nach M. TSUJIMOTO (170) durch Trennung der festen Säuren durch fraktionierte Destillation der Methylester. Man hat die Tetradecensäure bei der Vakuumdestillation (15 mm) in der Fraktion zwischen 158 und 168° zu suchen.

Lycopodiumsäure. μ-ν-Hexadecenylsäure. CH_3—$(CH_2)_2$—CH=CH—$(CH_2)_{11}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Flüssig. $D^{15,6}$ 0,19053. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol. Mol.-Gew. 256,26. Jodzahl 99,08.

Isolierung. Man trennt die Lycopodiumsäure mit den übrigen flüssigen Säuren als Bleisalz von den festen Fettsäuren und isoliert diese weiter durch fraktionierte Fällung und Lösung (vgl. K. H. BAUER und W. PINERS [11]).

Petrosellinsäure. $CH_3—(CH_2)_{10}—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* F. 30°. Erstarrt jedoch erst bei 27°. F. der Elaidinform 53°. Mol.-Gew. 282,27. Jodzahl 89,93.

Chemische Reaktionen. Oxydation mit Permanganat führt zu einer Dioxystearinsäure, F. 114—115°. Mit alkalischer Permanganatlösung werden Adipinsäure (F. 148—149°) und Laurinsäure (F. 42—43°) erhalten (T. P. Hilditch und E. E. Jones (85). *Pb-Salz,* leicht löslich in heißem Äther, schwer in kaltem Alkohol.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung dient die Estermethode. Identifiziert wird die Säure am besten durch Überführung in die Elaidinform sowie durch die Oxydationsprodukte.

Ölsäure und Elaidinsäure. $CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften. Ölsäure.* Geruch- und geschmacklose Nadeln. F. 14°. Kp.$_{15}$ 232°. Wasserunlöslich, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

Elaidinsäure. Blättchen. F. 51°. Kp.$_{15}$ 234°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 282,27. Jodzahl 89,96.

Chemische Reaktionen. Die Umwandlung der Ölsäure in die Elaidinsäure kann außer durch salpetrige Säure auch durch Erwärmen mit Bisulfit erreicht werden. Permanganat oxydiert zu Dioxystearinsäure (F. 136°) und dann weiter zu Pelargonsäure (F. 12°) und Azelainsäure (F. 106°). *Pb-Salz,* F. 80°, wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Äther. *Cu-Salz,* grüner, in Alkohol und Äther löslicher Niederschlag mit 10,15% Cu. *Ag-Salz,* weißer, voluminöser Niederschlag mit 27,72% Ag. *Methylester,* Öl. *Äthylester,* Öl, Kp.$_{15}$ 216—218°. *Dibromid,* eisblumenartige Krystalle, F. 28,5—29°, Elaidinform, verfilzte Nadeln, F. 29—30°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung arbeitet man das zu untersuchende Öl nach einer der bekannten Trennungsmethoden der Fettsäuren auf, scheidet die ungesättigten Säuren als Bleisalze ab, zersetzt diese, verestert die freien Säuren, fraktioniert, zerlegt den Ester, fällt mit Bariumchlorid und Ammoniak, trocknet den Niederschlag, krystallisiert aus Alkohol um, zerlegt durch Weinsäure und identifiziert als Elaidinsäure und Silbersalz.

Sehr reine Ölsäure gewinnt man nach der Arbeitsweise von D. Holde und A. Gorgas (90). Man bromiert die Petrolätherlösung der Ölsäure in der Kälte, scheidet das Ölsäuredibromid bei —78° ab und entbromt es mit Zink und Salzsäure. Die Einzelheiten sind in der Originalarbeit nachzusehen.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Ölsäure ist einfach, falls sie die einzige vorhandene ungesättigte Säure ist, da man dann aus der Jodzahl auf die Menge der anwesenden Ölsäure schließen kann. Ein zweiter Weg führt über die Dioxystearinsäure. Hierzu werden 5 g freie Fettsäure in 100 cm^3 4proz. alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und der Alkohol wieder weggedampft. Unter ständigem Rühren werden 100 cm^3 2proz. Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Dann wird auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt und dann in der Kälte verdünnte schweflige Säure bis zur Entfärbung zugegeben und filtriert. Die ausgeschiedene Dioxystearinsäure wird nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und dann gewogen.

Liegen neben der Ölsäure noch andere ungesättigte Fettsäuren vor, so muß man diese erst trennen oder die Ölsäure indirekt bestimmen. Dies ist möglich, wenn einmal die Natur der anderen ungesättigten Fettsäuren bekannt ist, und diese einen anderen Jodverbrauch zeigen. Man kann dann die gesamten ungesättigten Säuren bestimmen und weiter dann aus der Jodzahl das Verhältnis der einzelnen ungesättigten Säuren errechnen.

Erucasäure und Brassidinsäure. $CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_{11}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften. Erucasäure.* Nadeln, F. 33°. Kp.$_{15}$ 264°. Unlöslich in Wasser,

löslich in Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 338,34. Jodzahl 75,03. *Brassidinsäure.* Blättchen aus Alkohol. F. 59,5—60°. Kp.$_{15}$ 265°. In Alkohol und Äther schwerer löslich als die Erucasäure, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chemische Reaktionen. Die Umlagerung der Erucasäure in die Brassidinsäure erreicht man durch Erwärmen der Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure bis zum Schmelzen und darauffolgendes Eintragen von Natriumnitrit. Die Brassidinsäure wird dann noch aus Alkohol umkrystallisiert. Die Oxydation mit Permanganat führt zur Dioxybehensäure (F. 132—133°) und weiter zu Pelargonsäure (F. 12°) und Brassylsäure (F. 112°). *Pb-Salz*, leicht löslich in heißem Äther und siedendem Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol. *Äthylester*, flüssig Kp.$_{760}$ oberhalb 360°, Kp.$_{8,5}$ 226—233°. *Dibromid* (aus Erucasäure), F. 46—47°, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (aus Brassidinsäure) F. 54°, Bromgehalt 32,26%. *p-Bromphenacylester* der Erucasäure, F. 61°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Erucasäure muß die Arbeitsweise der vorhandenen Menge angepaßt werden. Jedenfalls werden zuerst die Bleiseifen der ungesättigten Fettsäuren gewonnen, nach Veresterung der fraktionierten Destillation unterworfen, die Erucasäure enthaltende Fraktion verseift. Die Erucasäure wird als Bleisalz gefällt und wie gewöhnlich weiter gereinigt. Zur Identifizierung führt man sie in die Brassidinsäure über oder identifiziert die Oxydationsprodukte.

Taririnsäure. $CH_3—(CH_2)_{10}—C\equiv C—(CH_2)_4—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Glänzende Krystalle. F. 50,5°. Löslich aus Alkohol. Mol.-Gew. 270,18. Jodzahl 189.

Chemische Reaktionen. Permanganat oxydiert in alkalischer Lösung zu Octadecandion-(6,7)-säure (F. 98°) und weiter zu Adipinsäure und Laurinsäure. Es werden 4 Atome Halogen gebunden, aber die beiden ersten sehr viel leichter als die folgenden. Daher wird bei der analytischen Ermittelung auch eine zu kleine Jodzahl erhalten, vgl. Eläostearinsäuren. Erst bei Einwirkung von Brom auf die gelöste Taririnsäure werden 4 Atome Brom angelagert. *Dibromid*, F. 32°, Bromgehalt 36,33%. *Tetrabromid*, F. 125°, 53,33% Br.

Sorbinsäure. $CH_3—CH=CH—CH=CH—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Die Sorbinsäure krystallisiert aus Alkohol in zollangen Nadeln. F. 132—133,5°. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Mol.-Gew.112,06. Jodzahl 456.

Chemische Reaktionen. Die Sorbinsäure ist mit Wasserdampf flüchtig. *Methylester*, F. 5°, Kp.$_{760}$ 174°, Kp.$_{20}$ 70°. *Äthylester*, Kp.$_{760}$ 195,5°, Kp.$_{20}$ 85°.

Isolierung. Zur Isolierung der Sorbinsäure z. B. aus Vogelbeeren neutralisiert man den Saft nicht völlig mit Kalk. Hierbei scheidet sich anwesende Äpfelsäure als Calciumsalz ab, während Sorbinsäure in Lösung bleibt. Das Filtrat wird mit Soda neutralisiert, eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und die Sorbinsäure im Wasserdampfstrom abgetrieben. Das Destillat wird nach Neutralisation mit Soda wieder eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt. Man extrahiert dann die freigewordene Säure mit Äther und fraktioniert diese nach Abdunsten des Äthers durch Krystallisation.

Linolsäure. $CH_3—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Hellgelbes Öl. Kp.$_{14}$ 228°. Dichte D_4^{20} 0,9025. Mol.-Gew. 280,25. Jodzahl 181,12. Sehr luftempfindlich.

Chemische Reaktionen. Durch allmähliches Eintragen von Bromwasser in die eisgekühlte Ligroinlösung der Linolsäure erhält man das *Tetrabromid* (F. 115°), daneben wird aus manchen Ölen ein isomeres Tetrabromid mit F. 57—58° erhalten. Bei der Oxydation erhält man Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), F. 171—173°, daneben wurde auch die isomere Tetraoxystearinsäure, F. 162

bis 163°, erhalten. Bei weitergehender Oxydation werden Azelainsäure, Oxylsäure und eine Hexylsäure erhalten. *Methylester*, $Kp._{11}$ 207—208°. *Bleisalz*, ätherlöslich. *Ca- und Ba-Salze* sind in Alkohol und Äther löslich.

Isolierung. Reine Linolsäure stellt man nach H. I. WATERMAN und J. A. VAN DIJK (176) aus Sesamöl durch Bromieren, Abtrennen der Bromide und wieder Entbromen dar. Die so erhaltene Säure reinigt man weiter durch Destillation im Kathodenlichtvakuum, löst das Destillat in 2 Volumina Aceton, trennt bei —15° von Ölsäure und gesättigten Fettsäuren ab. Schließlich scheidet man die Linolsäure selber bei —30° ab und wäscht sie noch bei dieser Temperatur mit Aceton nach.

Eläostearinsäuren. $CH_3—(CH_2)_3—CH=CH—CH=CH—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Es kommen zwei isomere Formen vor, eine α- und eine β-Säure, jedoch sind ihre stereochemischen Beziehungen zueinander nicht bekannt. Auch konnte der exakte Beweis der drei konjugierten Doppelbindungen erst in den letzten Jahren durch Arbeiten von J. BÖESEKEN und RAVENSWAAY (18) erbracht werden. *α-Eläostearinsäure.* F. 47°. Löslich in kaltem Alkohol. *β-Eläostearinsäure.* F. 22°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Mol.-Gew. 278,24. Jodzahl 273,7.

Chemische Reaktionen. Beide Formen sind sehr luftempfindlich. Man muß daher möglichst in einer indifferenten Atmosphäre arbeiten, wenn man Zersetzungen vermeiden möchte. Die α-Säure lagert sich leicht in die β-Säure um, insbesondere bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Diese stellt die stabilere Form dar. Durch sorgfältige Bromierung konnte NICHOLET ein *Dibromid*, F. 85°, leicht löslich in Benzol und Alkohol, wenig löslich in Petroläther, und ein *Tetrabromid*, F. 114° (nicht identisch mit Linolsäuretetrabromid, F. 115°), aus Ligroin erhalten. A. STEGER und J. VAN LOON (165) stellten auch das *Hexabromid* dar, F. 157° unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (vgl. auch H. P. KAUFMANN [94]). Zur Herstellung des Hexabromids löst man, wie J. VAN LOON (121) angibt, zweckmäßig die Säure in Tetrachlorkohlenstoff, gibt die berechnete Menge Brom, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, tropfenweise unter guter Kühlung zu und belichtet mit einer Quarzlampe bis zur Entfärbung der Lösung. Hierbei wird stets etwas Bromwasserstoffsäure gebildet. Man dampft den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum ab, löst die zähe braune Rückstandsmasse in Petroläther unter Zugabe von etwas Äther und kühlt auf —20°. Das ausgeschiedene Hexabromid wird aus Äther umkrystallisiert. Aus der α-Säure erhält man das gleiche Bromid. Die gewöhnliche Jodzahlbestimmung nach HANÛS oder WIJS ergibt zu niedrige Werte. Jedoch konnten BÖESEKEN und GELBER (22) bei großem Halogenüberschuß und sechstägiger Einwirkung die theoretische Jodzahl 270 erreichen (abgeänderte Methode WIJS). Die Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung führt zu Azelain- und n-Valeriansäure. Hydrierung ergab Stearinsäure. Das *Bleisalz* ist in Äther schwer löslich.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung zieht man das betreffende Öl mit heißem Alkohol aus und trennt beide Isomere durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem Alkohol. Bei der Bromierung ergeben beide Säuren die gleichen Bromide.

Linolensäure. $CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—$ —COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Flüssig. $Kp._{17}$ 230—232°. $Kp._{0,001—0,002}$ 157—158°. Es sind zwei isomere Formen bekannt. Mol.-Gew. 278,24. Jodzahl 273,7.

Chemische Reaktionen. Die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung liefert zwei Hexaoxystearinsäuren, Linusinsäure, F. 203°, und Isolinusinsäure, F. 173°. Die Ester werden durch Erhitzen des Hexabromides mit granuliertem Zink und alkoholischer Salzsäure erhalten. *Methylester*, Öl, $Kp._{14}$ 207°. *Äthylester*, Öl, $Kp._{0,001}$ 132—133°. Die Reduktion der Linolensäuren führt zur Stearinsäure. *Hexabromid*, F. 180—181°, 63,32% Brom.

Qualitativer Nachweis und Isolierung (vgl. auch A. GRÜN [70], S. 198). Die Isolierung der Linolensäure glückt nur über das Bromid. Hierzu verseift man Leinöl und bromiert die aus den Seifen gewonnenen Fettsäuren in ätherischer Lösung. Es scheidet sich Hexabromstearinsäure ab, die man abnutscht. Dieses Hexabromid wird mit Zink in alkoholischer Lösung entbromt; ist alles Brom abgespalten, so destilliert man die Hauptmenge Alkohol ab, verdünnt mit Wasser und zieht die Linolensäure mit Äther aus. Nach Entfernung des Äthers bleibt ein Öl zurück, das noch mehr oder weniger Ester enthält. Daher verseift man erneut mit alkoholischem Kali, scheidet die Säure wieder mit verdünnter Schwefelsäure ab, äthert aus und destilliert den Äther ab. Zur endgültigen Reinigung destilliert man die Linolensäuren in gutem Vakuum (1—3 mm). Die so erhaltenen Linolensäuren sind ein Gemisch aus α- und β-Säure, die stereoisomer sind. Bereits in den natürlichen Leinölfettsäuren liegt dies Gemisch vor. Eine Trennung der beiden Isomeren ist bisher nicht geglückt, da bei der Entbromung des Bromides stets wieder beide Säuren erhalten wurden.

Quantitative Bestimmung. Über die quantitative Bestimmung sehe man im Kapitel „Fette" nach.

Hydnocarpussäure.

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \quad\quad > CH-(CH_2)_{10}-COOH\,. \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$$

Physikalische Eigenschaften. Weiße Schuppen F. 59—60°; optisch aktiv $\alpha_D^{20} + 70°$, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; Mol.-Gew. 252,13. Jodzahl 100.

Chemische Reaktionen. Die Hydnocarpussäure zeigt alle Eigenschaften der ungesättigten Säure. Über Platin als Kontakt wird sie fast augenblicklich zu *Dihydrohydnocarpussäure*, F. 62—63°, reduziert, die optisch inaktiv ist. *Methylester*, $Kp._{10}$ 182—183°. *Äthylester*, $Kp._{20}$ 210—214°.

Isolierung. Zur Isolierung wird das zu untersuchende Fett verseift, die Seifen mit Schwefelsäure zersetzt. Entweder werden die freien Säuren durch fraktionierte Krystallisation getrennt oder besser erst durch fraktionierte Destillation ihrer Ester in Einzelfraktionen geteilt und die daraus gewonnenen Fettsäuren weiter durch fraktionierte Krystallisation gereinigt. Es empfiehlt sich auch hier, nach einigem Umkrystallisieren das Lösungsmittel zu wechseln. Man nehme erst Alkohol, dann Benzol. Da die Hydnocarpussäure meist mit Chaulmugrasäure vergesellschaftet vorkommt, hat man sie bei der Krystallisation in deren Mutterlaugen zu suchen (R. L. SHRINER und R. ADAMS [163], G. A. PERKINS, A. O. CRUZ und M. O. REYES [142], H. THOMS und F. MÜLLER [168], D. R. KOOLHAAS [107]).

Chaulmugrasäure (Chaulmoograsäure).

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \quad\quad > CH-(CH_2)_{12}-COOH\,. \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$$

Physikalische Eigenschaften. Weiße, silberglänzende Schuppen. F. 68—69°. $Kp._{14,5}$ 235°. $\alpha_D^{15} + 68°$; $\alpha_D^{20} + 62°$; D^{15} 0,959. In den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Mol.-Gew. 280,26. Jodzahl 90,1.

Chemische Reaktionen. Die Chaulmugrasäure ist ebensoleicht hydrierbar wie die Hydnocarpussäure. Man erhält in diesem Falle *Dihydrochaulmugrasäure*, F. 71—72°, die optisch inaktiv ist. *Methylester*, $Kp._{10}$ 198—199°. *Äthylester*, $Kp._{13}$ 218—220°. *Hydrazid*, F. 92°. *Amid*, F. 103—104°.

Isolierung. Die Isolierung der Chaulmugrasäure geschieht ganz analog der Hydnocarpussäure. Literatur s. Hydnocarpussäure, außerdem E. ANDRÉ und D. JOUATTE (2).

3. Trennungen der flüchtigen Säuren.

Zur Trennung der flüchtigen Säuren kann ganz allgemein die Estertrennung dienen. Sie ist stets anwendbar, liefert aber, da sie von größeren Einwagen ausgeht, keine genauen Resultate. Auch ist die erreichte Trennung nie vollständig und insbesondere sehr abhängig von dem Mengenverhältnis, in dem die einzelnen Fettsäuren in der Mischung vorhanden sind. Die anderen Methoden, die auf den Löslichkeiten der Salze resp. ihren sehr geringen Löslichkeiten in besonderen Fällen beruhen, sind meist nur für eine bestimmte Anzahl von Säuren ausgearbeitet, aber für diese wirklich quantitativ. Neben der quantitativen Trennung ist gerade für die Pflanzenanalyse der qualitative Nachweis nebeneinander von Wichtigkeit. Es ist daher den quantitativen Trennungsverfahren, der qualitative Gang zur Trennung nach BEHRENS-KLEY (14) vorangestellt.

Qualitative Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Isovaleriansäure nach BEHRENS-KLEY (14). *Schema I.* Man gehe von ungefähr von 30 mg Substanz aus und digeriere die konzentrierte wäßrige Lösung mit Kupfercarbonat, wobei man eine grüne Lösung *L* und einen grünen Niederschlag *K* erhält. Man trennt von der Flüssigkeit ab, ohne mit Wasser nachzuwaschen.

Den Rückstand *K* zieht man mit kaltem Wasser aus, läßt den Auszug verdunsten und beobachtet den Rückstand unter dem Mikroskop. *Buttersäure* gibt sich durch die charakteristischen Rauten und Sechsecke zu erkennen (vgl. S. 384). Der Rückstand des Wasserauszuges erwärmt man mit etwas NaOH, filtriert und prüft die mit Zinkacetat auf *Isovaleriansäure* (vgl. S. 386).

Die Lösung *L* der Kupfersalze. Zur Hälfte wird mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Das Destillat *a* kann Propionsäure, Essigsäure und wenig Buttersäure enthalten. Man gibt etwas Kalkmilch zu und läßt eindunsten. Den Trockenrückstand zieht man mit kaltem Alkohol aus, engt den Auszug ein und versetzt mit etwas Bariumacetat. Farblose Oktaëder zeigen *Propionsäure* an (vgl. S. 384). Das in Alkohol Unlösliche prüft man mit Uranylnitrat und Natriumformiat aus *Essigsäure* (vgl. S. 383).

Den Destillationsrückstand destilliert man abermals mit verdünnter Schwefelsäure und neutralisiert das Destillat mit Bleioxyd. Auf Zusatz von Alkohol erscheinen Nadeln von *Formiat* (vgl. S. 377). Die Mutterlauge versetzt man mit etwas CaO, wodurch die Bleisalze in die Calciumsalze übergeführt werden. Die Lösung des Kalksalzes prüft man mit Uranylnitrat und Natriumformiat auf *Essigsäure.*

Schema II. Man stellt die Kalksalze her und extrahiert sie mit Alkohol. Hierbei gehen Isovaleriansäure, Buttersäure und Propionsäure in Lösung, während die Salze der Ameisensäure und Essigsäure ungelöst zurückbleiben. Vom Rückstand prüft man einen Teil mit Ceronitrat auf *Ameisensäure* (vgl. S. 377). Einen anderen Teil untersucht man mit Uranylnitrat und Natriumformiat auf *Essigsäure* (vgl. S. 383).

Die alkoholische Lösung dunstet man ein und versetzt mit Bariumacetat. *Propionsaures* Barium zeigt schöne Oktaëder (vgl. S. 384). Zur Mutterlauge der Propionsäurekrystallisation gibt man Kupfernitrat und ein wenig Essigsäure und Alkohol. *Isovaleriansaures* Kupfer erscheint in grünen Quadraten (16—30 μ), und das *Butyrat* in grünen Rauten und Sechsecken (50—80 μ).

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nach HABERLAND (73). Diese Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit einzelner Salze. Die Lösung der Säuren wird auf ca. 200 cm³ verdünnt und mit überschüssigem Bleioxyd zur Trockne eingedampft, der Rückstand bei 40° mit 100 cm³ Wasser digeriert und dann filtriert. Das Filtrat dampft man ein, bis sich reichliche Mengen pulveriges, basisch propionsaures Blei abscheiden, die man heiß abfiltriert, mit etwas heißem Wasser nachwäscht und trocknet. Das basische Bleisalz wird dann in kaltem Wasser gelöst und mit Silbernitrat nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure versetzt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Man läßt dann vollständig auskrystallisieren, trocknet das *Silberpropionat* über Schwefelsäure und wägt aus.

Das Filtrat der Propionsäurefällung wird mit Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit, das Filtrat mit Zinkoxyd zur Trockne eingedampft, der Rückstand getrocknet (2 Stunden bei 150°) und mit 500 cm³ absolutem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleiben ameisensaures und schwefelsaures Zink unlöslich zurück.

Man versetzt den Rückstand mit überschüssiger 85proz. Phosphorsäure und destilliert im Wasserdampfstrom, bis man ungefähr 500 cm³ Destillat erhalten hat. Das Destillat wird mit n/10-Lauge gegen Phenolphthalein titriert und der Verbrauch als *Ameisensäure* berechnet. 1 cm³ n/10-Lauge entspricht 4,602 mg Ameisensäure.

Die alkoholische Lösung enthält *buttersaures* und *essigsaures* Zink. Man verjagt den Alkohol und destilliert den Rückstand nach Zugabe von überschüssiger Phosphorsäure im Wasserdampfstrom. Im Destillat werden beide Salze durch Sättigen der Lösung mit Silbercarbonat in die Silbersalze übergeführt. Man dampft ein, wobei sich zuerst das schwerlösliche butterarme Silber ausscheidet. Dieses filtriert man ab, trocknet es und wägt. Ebenso erhält man das Silberacetat nach vollständigem Eindampfen. Es wird ebenfalls getrocknet und gewogen. Beim Trocknen der Silbersalze ist Vorsicht geboten, da sie sich leicht unter Silberabscheidung zersetzen. Man trocknet daher am zweckmäßigsten in Vakuumexsiccator. Die von HABERLAND vorgeschlagene Überführung der Silbersalze in die Amylester und deren fraktionierte Destillation bietet keinerlei Vorteil. Besser geschieht die Trennung durch eine Duclaux-Destillation, deren Arbeitsweise weiter unten beschrieben ist (vgl. S. 403).

Trennung der Essigsäure und der Isosäuren nach K. LANGHELD und A. ZEILEIS (116). Die genannten Säuren werden alle von Chromsäure in saurer Lösung vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydiert, doch bei recht verschiedenen Temperaturen. K. LANGHELD und A. ZEILEIS oxydieren nun bei verschiedenen Temperaturen und bestimmen jedesmal die abgespaltene Menge Kohlensäure. Die Säuren mit verzweigten Ketten werden stufenweise abgebaut und geben daher ihren Kohlenstoff in bestimmten Anteilen schon bei niedrigeren Temperaturen ab, als denen, bei denen sie quantitativ zu Kohlensäure oxydiert werden. K. LANGHELD und A. ZEILEIS haben diese Oxydationsstufen experimentell festgelegt und kommen dann zu den Oxydationstemperaturen der folgenden Tabelle, die die Mole Kohlensäure angibt, die von den in Frage kommenden Säuren bei den betreffenden Oxydationstemperaturen abgegeben wird.

Oxydationskohlensäure in Molen.

Säure	Oxydationstemperaturen		
	65°	100°	170°
Essigsäure	—	—	2
Isobuttersäure	1	1	2
Isovaleriansäure	2	1	2
Methyläthylessigsäure	1	1	3

Die Mole sind in der Tabelle so angegeben, daß z. B. Isobuttersäure bei 65° 1 Mol Kohlensäure und bei 100° ein weiteres und bei 170° die beiden letzten Mole Kohlensäure abgibt.

Bei Einhaltung dieser drei Oxydationsstufen lassen sich diese vier Säuren nebeneinander bestimmen. Man bestimmt zuerst die Gesamtacidität und darauf die bei den obengenannten Temperaturen erhaltenen Kohlensäuremengen. Bezeichnet man die Gesamtacidität mit t, die Kohlensäuretitrationswerte mit a, b, c, so lassen sich mit den folgenden Formeln die Mengen der einzelnen Säuren errechnen.

$$\text{Essigsäure} = \left(t - \frac{10000 \cdot b}{44}\right) \cdot 0{,}006\,\text{g}.$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{88}{44} \cdot \left(2b - a - c - \frac{88 \cdot t}{10000}\right)\text{g}.$$

$$\text{Isovaleriansäure} = \frac{102}{44} \cdot (a - b)\,\text{g}.$$

$$\text{Methyläthylessigsäure} = \frac{102}{44} \cdot \left(c - \frac{88 \cdot t}{10000}\right)\text{g}.$$

Zur Ausführung der Analyse dient die von MESSINGER angegebene Apparatur für nasse Verbrennung organischer Stoffe. Man titriert zuerst die Gesamtsäure mit n/10-Lauge und bringt von dem Salzgemisch soviel in den Apparat, wie einem Laugenverbrauch von 60—70 cm³ entsprechen würde. Man engt die Salzlösung auf ca. 25 cm³ ein, kühlt in einer Kältemischung gut ab, gibt langsam 100 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zu, läßt stehen, bis sich die Lösung wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hat, leitet kohlensäurefreie Luft ein und gibt 7 g Chromtrioxyd in 25 cm³ Wasser und 100 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zu. Man erwärmt auf 65°, wo die erste Kohlensäureentwicklung eintritt. Ist diese beendet, so führt man sie durch einen kohlensäurefreien Luftstrom in die Absorptionsgefäße über und bringt diese zur Wägung oder Titration. Ebenso wird bei 100° und 170° verfahren. Man erhält jedoch nach dieser Methode nur angenäherte Werte.

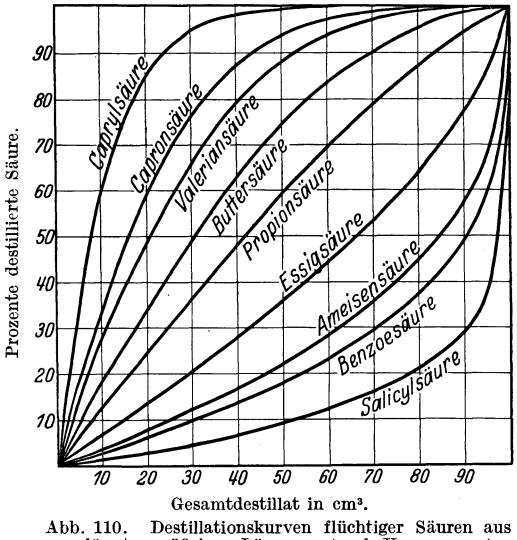


Abb. 110. Destillationskurven flüchtiger Säuren aus verdünnten wäßrigen Lösungen (nach KNETEMANN).

Trennung der flüchtigen Säuren durch Destillation nach DUCLAUX. Das Prinzip dieser Trennung beruht auf der gesetzmäßigen Verflüchtigung der wasserlöslichen Säuren im Wasserdampfstrom. DUCLAUX stellte fest, daß aus verdünnten Lösungen bei Destillation mit Wasserdampf, ausgehend von einem bestimmten Volumen, in je 10 cm³ Destillat eine bestimmte Menge der betreffenden Säure überging. Geht man von 100 cm³ einer verdünnten Säurelösung aus, titriert je 10 cm³ des Destillates und trägt den Titrationswert jeder Fraktion in Abhängigkeit von dem bereits erhaltenen Destillat auf, so erhält man für jede Säure eine charakteristische Kurve. Kennt man also die vorhandene Säure nicht, weiß aber, daß nur eine Säure vorhanden ist, so gibt die Art der Kurve Aufschluß, welche Säure vorliegt. In der nebenstehenden Abb. 110

sind die Prozente destillierte Säure in Abhängigkeit von Gesamtdestillat wiedergegeben. Für die Praxis ist dieser Fall jedoch sehr selten, da die Säuren nur äußerst selten allein vorkommen. Bei Gegenwart mehrerer Säuren erhält man bei obigem Verfahren eine Überlagerung der Destillationskurven der einzelnen Säuren. Die von den einzelnen Säuren übergehenden Mengen werden durch die Anwesenheit anderer Säuren nicht beeinflußt. Es ändert sich z. B. die Summe von Essigsäure und Propionsäure im Destillat je nach den absoluten Mengen, die von jeder Säure vorhanden sind. Nicht ändert sich aber der prozentische Anteil einer jeden Säure, der ins Destillat übergeht. Diese rein empirische Methode haben G. WIEGNER (179) und RICHMOND (152, 153) unabhängig von einander theoretisch begründet und Formeln für eine praktische Auswertung der Destillationsergebnisse angegeben. Eine sehr praktische Ausführungsform mit den dazugehörigen Formeln haben ferner L. VIRTANEN und C. PULKKI (174) veröffentlicht.

Ableitung der Formel. VIRTANENS Arbeitsweise ist die folgende: von einem bestimmten Volumen wird eine bestimmte Menge abdestilliert und titriert. BROWN leitete eine Gleichung ab:

$$\frac{dy}{dx} = k\frac{y}{x}.$$

wo bedeuten:

x = das Gewicht des Wassers in der zu destillierenden Lösung.
y = das Gewicht gelöster Säure in der Ausgangslösung.

S. WIEGNER (179) hat hieraus durch Umwandlung in die logarithmische Form die Beziehung:

$$\log y = k\ \log x + 2 - 2k$$

aufgestellt, die sich für praktische Messungen als sehr brauchbar erwiesen hat. L. VIRTANEN bezeichnet mit x_1 und x_2 die Flüssigkeitsgewichte der Lösung vor und nach der Destillation und y_1 und y_2 die entsprechenden Gewichte der gelösten Säure und leitet daraus folgende Gleichung ab:

$$\frac{\log y_1 - \log y_2}{\log x_1 - \log x_2} = k.$$

k heißt die Destillationskonstante. Für die richtige Bestimmung von k ist es von Wichtigkeit, daß man die Bestimmung mit verdünnter Säure (max 2%) ausführt und die Kondensation praktisch vollständig ist. Um an den Wandungen des Destillationskolbens Kondensation und Wiederverdampfung zu vermeiden, wodurch die Destillationskonstante verändert würde, fertigt man die Verbindung zwischen Destillationskolben und Kühler so kurz wie möglich an. Dann sind gute k-Werte zu erhalten. Im folgenden sind einige k-Werte wiedergegeben. Die mit + bezeichneten Werte sind einer Arbeit von A. KNETEMANN (102) entnommen. Sie sind nach einer etwas abweichenden Grundformel errechnet, doch ist die Übereinstimmung bei den niedrigen Fettsäuren sehr befriedigend, so daß die Werte für Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure übernommen wurden.

Für die praktische Berechnung der Analysen ist diejenige Säuremenge von Interesse, die beim Abdestillieren der halben Flüssigkeit ins Destillat übergeht (Halbwert). Bei bekanntem k läßt sie sich leicht errechnen. In der folgenden Zahlentafel ist weiter als Viertelwert die Säuremenge wiedergegeben, die bei Abdestillieren von $^1/_4$ der Flüssigkeit im Destillat gefunden wird.

Destillationskonstanten.

Säure	k	% (1/2)	% (1/4)	Säure	k	% (1/2)	% (1/4)
Ameisensäure .	0,370	22,3	10,0	Caprylsäure+ .	8,8	99,8	91,9
Essigsäure . . .	0,357	36,6	17,2	Anissäure . . .	0,5	3,4	—
Propionsäure .	1,240	57,5	30,0	Benzoesäure . .	0,270	17,1	—
Buttersäure . .	1,95	73,5	43,0	Zimtsäure . . .	0,102	7,1	—
Valeriansäure+	3,1	88,3	58,6	Salicylsäure . .	0,088	5,9	—
Capronsäure+ .	4,03	94,2	69,0				

Destillationsmethodik. Die quantitative Bestimmung der wasserlöslichen flüchtigen Säuren führt man gut in der nebenstehend abgebildeten Apparatur nach L. VIRTANEN (Abb. 111) aus. Es wird aus einem ERLENMEYER-Kolben von 300 cm³ Fassungsvermögen (eine Nachprüfung des Inhalts versäume man nie) eine Destillation von genau 200 cm³ ausgeführt, bis 100 cm³ Destillat erhalten sind. Entgegen manchen anderen Vorschriften wird keinerlei weiteres Wasser, sei es Dampf oder flüssiges Wasser, zugegeben. Das Destillat fängt man in einem Meßzylinder auf und titriert es mit n/20-Lauge gegen Phenolphthalein. Wie oben bereits erwähnt, soll die Verbindung zwischen Destillationskolben und Kühler möglichst kurz gehalten sein. Man halte daher die in der Abbildung angegebenen Maße genau ein, da sie sich bewährt haben. Der Kühler muß vollständige Kondensation gewährleisten. Man bedenke bei seiner Auswahl, daß eine Destillation ungefähr 1 Stunde beansprucht. Es wird also ein größerer LIEBIG-Kühler, wie er ja in jedem Laboratorium vorhanden ist, ausreichen. Den Kolben heizt man auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage durch einen Bunsenbrenner. Man destilliere so, daß für 100 cm³ Kondensat 1 Stunde erforderlich ist, da die übergehende Menge Säure etwas von der Destillationsgeschwindigkeit beeinflußt wird.

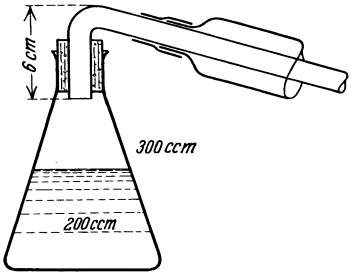


Abb. 111. Destillationsapparatur nach L. VIRTANEN und L. PULKKI.

Ausführung der Analyse. Sollen in einem Gemisch organischer Stoffe die wasserlöslichen flüchtigen Säuren nach DUCLAUX bestimmt werden, so neutralisiert man die Säuren durch Titration mit Lauge gegen Phenolphthalein und destilliert die Hälfte des Volumens zur Entfernung neutraler flüchtiger Stoffe, wie Alkohol und Aldehyde, ab. Den Rückstand säuert man mit Schwefelsäure an und destilliert im Wasserdampfstrom die flüchtigen Säuren ab. Um diese quantitativ abzutreiben, destilliert man, bis die anderthalbfache Menge Destillat bezogen auf die Ausgangslösung, jedoch mindestens 500 cm³ erhalten sind (vgl. auch S. 373).

Vom Destillat gelangt ein aliquoter Teil zur eigentlichen DUCLAUX-Destillation, z. B. 200 cm³. Bei Gegenwart von Milchsäure muß man das Abtreiben mit Wasserdampf wiederholen, um sie gänzlich aus dem Dampfdestillat zu entfernen. In die DUCLAUX-Destillation kann man sie nicht mit einbeziehen, da sie keine brauchbare Destillationskonstante gibt. Sehr geringe Mengen Milchsäure kann man jedoch vernachlässigen. Außer der Milchsäure stört die Kohlensäure. Sie sammelt sich in der ersten Fraktion an. Man kocht daher den zuerst übergehenden Teil der Wasserdampfdestillation eine Zeitlang am Rückflußkühler. Hat man zur Entfernung von Kohlensäure und Milchsäure das Destillat in Fraktionen aufgefangen, so destilliert man so lange, bis die neu übergehenden Fraktionen keinen nennenswerten Laugenverbrauch zeigen. Zur Neutralisation wird Barytlauge empfohlen. Nach beendeter Wasserdampfdestillation vereinigt man alle Fraktionen, dampft sie nach Neutralisation in einer Porzellanschale

auf ein kleines Volumen ein, versetzt diese Lösung in einem 250-cm³-Meßkolben mit der zur Zersetzung berechneten Menge Schwefelsäure, wodurch alles Barium ausgefällt wird, füllt bis zur Marke auf und läßt einige Zeit stehen. Hat sich das Bariumsulfat gut abgesetzt, entnimmt man von der klaren Lösung 200 cm³ zur Analyse. Man kann die Destillation durch Zusatz bestimmter Mengen Salz beschleunigen. Abb. 112 bringt die Abhängigkeit von k von dem Kochsalzgehalt der Lösung. Gerade bei Ameisensäure und Essigsäure ist diese Abhängigkeit fast linear und besonders bei der Ameisensäure ist eine Destillationsbeschleunigung sehr erwünscht, da sie aus verdünnten Lösungen relativ schwer flüchtig ist.

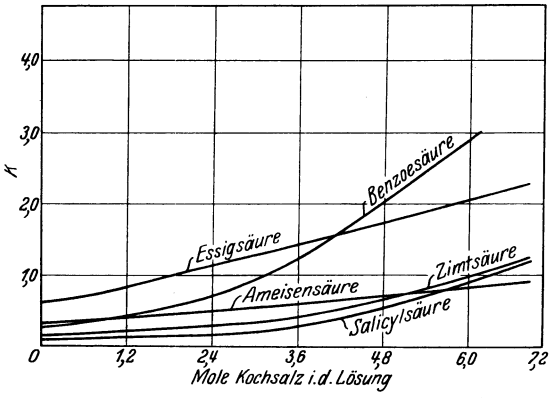


Abb. 112. Abhängigkeit der Destillationskonstante vom Salzgehalt der Lösung nach VIRTANEN und PULKKI.

Im allgemeinen muß für die DUCLAUX-Destillation bekannt sein, welche Säuren zugegen sind. Man stellt dies am besten nach dem obenbeschriebenen qualitativen Gang fest. Andererseits kann man auch das Destillat von 25 zu 25 cm³ auffangen und erhält eine Destillationskurve, aus der sich oft bereits ein Schluß über die anwesenden Säuren ziehen läßt.

Berechnung: Liegen nur *zwei Säuren* vor, so wird genau die Hälfte abdestilliert und titriert. Außerdem muß man die Gesamtacidität kennen. Den Gehalt an den einzelnen Säuren errechnet man dann nach der folgenden Formel:

$$A + B = z$$

und

$$\frac{a}{100} \cdot A + \frac{b}{100} \cdot B = Z,$$

woraus folgen:

$$A = z - Z + \frac{a\,z}{b - a}$$

$$B = z - A$$

wo bedeuten:

A und B die vorhandenen Mengen Säuren,
a und b die Halbwerte,
z und Z die Titrationswerte der Gesamtlösung und des Destillats in Äquivalenten.

Liegen *drei Säuren* vor, so destilliert man erst ein Viertel ab und dann noch ein Viertel, so daß insgesamt wieder die Hälfte abdestilliert wurde.

Bedeuten wieder:

A, B und C die vorhandenen Mengen Säuren,
a, b und c Halbwerte,
a', b' und c' Viertelwerte,
z die Gesamtacidität,
Z die Halbdestillationsacidität,
Z' die Vierteldestillationsacidität.
Dann folgern die drei Gleichungen:

$$A + B + C = z$$

$$\frac{a\,A}{100} + \frac{b\,B}{100} + \frac{c\,C}{100} = Z$$

und

$$\frac{a'\,A}{100} + \frac{b'\,B}{100} + \frac{c'\,C}{100} = Z'.$$

Hieraus errechnet man A, B und C nach den Formeln:

$$C = \frac{100Z(b-a) - 100Z'(b'-a') - z(a'b - b'a)}{c(a'-b') - c'(b-a)}$$

$$B = 100Z - az + \frac{100Z(b-a) - 100Z'(b'-a') - z(a'b - ab')}{c(a'-b') - c'(b-a)} \cdot \frac{a+c}{b-a}$$

$$= (100Z - az + C)\left(\frac{a+c}{b-a}\right)$$

$$A = z - B - C\,.$$

Praktisch wird man freilich erst C zahlenmäßig errechnen und dann für den großen Bruch in die zweite Gleichung einsetzen, wodurch deren Ausrechnung sehr vereinfacht wird. A läßt sich dann sehr leicht finden.

Die Methode liefert für zwei Säuren nebeneinander sehr gute Werte. Bei drei Säuren sind die Werte bei exakter Arbeit ebenfalls noch gut. Aber eine Ausdehnung der Methode auf vier Säuren ist nicht ratsam, da hier die methodischen Fehler schon zu groß werden, auch gestaltet sich dann die Ausrechnung sehr unübersichtlich.

Trennung der niederen Fettsäuren durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln nach W. U. BEHRENS (13) bzw. C. H. WERKMAN (178). BEHRENS arbeitete ein Trennungsverfahren aus, das es gestattet, die niederen Fettsäuren mit einer Genauigkeit von 1—2 % zu erfassen. Hierzu werden durch Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit bestimmten Verhältnissen mit Äther mehrere Fraktionen hergestellt, und in jeder der Säuregehalt bestimmt. Kennen muß man hierzu die Verteilungsquotienten der Säuren zwischen Wasser und Diäthyläther, für die BEHRENS folgende Tabelle angibt.

	Teilungsverhältnisse.		Teilungsverhältnisse.
Milchsäure	$0{,}0807 + 0{,}004\,C_w$	i-Valeriansäure . . .	$18{,}8 + 130\,C_w$
Essigsäure	0,434	n-Valeriansäure . . .	$21{,}0 + 250\,C_w$
Propionsäure	$1{,}685 + 1\,C_w$	n-Capronsäure	$81{,}5 + 1800\,C_w$
n-Buttersäure	$5{,}85 + 23\,C_w$		

C_w bedeutet die Konzentration der Säure in der wäßrigen Phase ausgedrückt in Molen je Liter. Die einzelnen Verteilungsquotienten sind von der Abwesenheit anderer Säuren nur wenig beeinflußt, so daß hierauf keine Rücksicht zu nehmen ist. Da die Teilungsquotienten aber etwas stärker von der Konzentration abhängig sind, arbeitet man zweckmäßig in einer Verdünnung von etwa 0,1 Mol je Liter.

Zur Ausführung der Analyse werden aus der verdünnten Lösung der Säuren nach dem folgenden Schema eine Reihe von Ausschüttelungsfraktionen hergestellt. Hierzu werden die erforderlichen Mengen in einer 100-cm³-Meßröhre zusammengegeben und etwa 3 Minuten gut durchgeschüttelt und nach dem Absitzen sorgsam getrennt. Die ätherische Lösung ist vor der Titration mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen. Der Versuchsäther wird vorher mit Natrium getrocknet und kann so lange aufbewahrt werden.

Liegen nur zwei Säuren vor, so wird nach einer Verteilungstrennung jede Phase titriert. Enthält die Versuchsprobe aber mehrere Säuren, so wird folgendes Versuchsschema ausgeführt:

I	$60\,S$	+	$40\,\ddot{A}$		II	$85\,S$	$+ 15\,\ddot{A}$	III	$96\,S$ +	$4\,\ddot{A}$
	↓		↓			↓			↓	↓
	$60\,W$	$+ 40\,\ddot{A}$	$40\,\ddot{A}$	$+ 60\,W$		$85\,W$	$+ 15\,\ddot{A}$		$96\,W + 4\,\ddot{A}$	$4\,\ddot{A} + 96\,W$
	↓			↓		↓			↓	↓
	$60\,W = a$			$60\,W = b$		$85\,W = c$			$96\,W = d$	$96\,W = e$

Hierin bedeuten: S frische Säurelösung,
W abgezogene wäßrige Phase,
$\ddot{A}$ abgezogene bzw. zugegebene Ätherphase,
a, b, c, d, e die zur Titration gelangenden Teilproben.

Unter der Annahme, daß im Säuregemisch vorliegen: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, n-Valeriansäure und n-Capronsäure, erhält man die Werte für die einzelnen Säuren nach den folgenden Gleichungen. Hierbei ist vereinfachend angenommen, daß die Verteilungsquotienten nicht konzentrationsabhängig sind. Die Berücksichtigung dieser Konzentrationsabhängigkeit würde Veränderungen der Einzelwerte innerhalb von 1 % geben. Da aber die Genauigkeit dieser Trennmethode nicht größer ist als 1 %, ist diese sehr viel umständliche Rechnung nicht erforderlich. Liegen nur vier oder drei der genannten Säuren vor, so fallen die entsprechenden Glieder fort. Auch braucht man dann nur vier oder drei Titrationen auszuführen.

$$
\begin{aligned}
a &= 0{,}6013\,E + 0{,}2218\,P + 0{,}0417\,B + 0{,}0044\,V + 0{,}0003\,C\\
b &= 0{,}1743\,E + 0{,}2492\,P + 0{,}1624\,B + 0{,}0622\,V + 0{,}0177\,C\\
c &= 0{,}0660\,E + 0{,}1767\,P + 0{,}2499\,B + 0{,}1673\,V + 0{,}0608\,C\\
d &= 0{,}0175\,E + 0{,}0613\,P + 0{,}1576\,B + 0{,}2489\,V + 0{,}1757\,C\\
e &= 0{,}0003\,E + 0{,}0043\,P + 0{,}0384\,B + 0{,}2178\,V + 0{,}5968\,C
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
E &= 2{,}538a - 4{,}010b + 2{,}842c - 1{,}081d + 0{,}147e\\
P &= -2{,}685a + 12{,}893b - 10{,}736c + 4{,}603d - 0{,}643e\\
B &= 1{,}632a - 11{,}099b + 17{,}067c - 10{,}092d + 1{,}561e\\
V &= -0{,}659a + 4{,}976b - 10{,}292c + 12{,}009d - 2{,}635e\\
C &= 0{,}153a - 1{,}193b + 2{,}734c - 3{,}765d + 2{,}540e
\end{aligned}
$$

Bei der Anwesenheit von zwei Säuren bietet das Ausschütteln mit Äther gegenüber der DUCLAUX-Destillation den Vorteil, daß sie bei annähernd gleicher Genauigkeit schneller und bequemer vorzunehmen ist. Sie hat jedoch den Nachteil, daß der Äther bei dem Ausschütteln Wasser aufnimmt, und daher stets eine geringe Volumenänderung eintritt. W. U. BEHRENS gibt für diese Volumenänderung folgende Korrekturformel an:

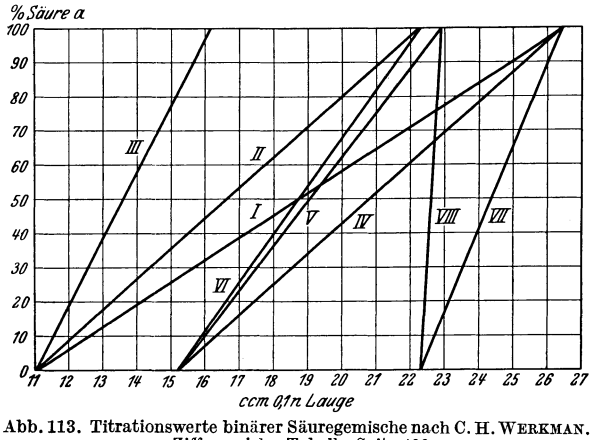


Abb. 113. Titrationswerte binärer Säuregemische nach C. H. WERKMAN. Ziffern siehe Tabelle Seite 409.

$$
\begin{aligned}
W_k &= +\,0{,}082\,W - 0{,}009\,\ddot{A},\\
\ddot{A}_k &= +\,0{,}015\,\ddot{A} - 0{,}097\,W,
\end{aligned}
$$

wo W und $\ddot{A}$ die angewandten Volumina der wäßrigen und ätherischen Phase bedeuten.

Diesen Nachteil vermeidet man, wenn man zum Ausschütteln Isopropyläther verwendet, wie C. H. WERKMAN (178) angegeben hat. Überdies hat WERKMAN eine praktische graphische Auswertung für die Analyse binärer Säuregemische angegeben, die jede Rechnung überflüssig macht (vgl. Abb. 113). Zur Ausführung dieser Modifikation bestimmt man in einer Probe die Gesamtsäure mit 0,1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein. Dann werden 30 cm³ der auf 0,1 n verdünnten Säurelösung mit 20 cm³ Isopropyläther 3 Minuten im Scheidetrichter gut geschüttelt, nach einigen Minuten die wäßrige Phase abgezogen und davon 25 cm³ ebenfalls mit 0,1 n-Kalilauge titriert. Aus den verbrauchten Kubikzentimetern Lauge wird aus den Kurven direkt das Verhältnis der beiden Säuren abgelesen. Die Tabelle gibt die zugrunde liegenden Verteilungswerte wieder.

Verteilungskoeffizienten.

System	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Säure a	Butter-säure	Butter-säure	Butter-säure	Propion-säure	Propion-säure	Propion-säure	Milch-säure	Ameisen-säure	
Säure b	Milch-säure	Essig-säure	Propion-säure	Milch-säure	Ameisen-säure	Essig-säure	Essig-säure	Essig-säure	
% Säure a (cm³ 0,1 n)	verbrauchte cm³ 0,1 n-Kalilauge								% Säure b (cm³ 0,1 n)
100	11,05	11,05	11,5	16,2	16,2	16,2	24,4	22,8	0
90	12,35	12,2	11,6	17,0	16,9	16,8	24,2	—	10
80	13,7	13,3	12,1	17,8	17,6	17,4	24,0	22,7	20
70	15,1	14,3	12,6	18,6	18,25	18,1	23,85	—	30
60	16,4	15,6	13,1	19,5	18,9	18,7	23,6	—	40
50	17,7	16,75	13,7	20,4	19,55	19,3	23,4	22,5	50
40	19,1	17,8	14,1	21,2	20,2	19,9	23,2	—	60
30	20,4	19,0	14,6	22,0	20,9	20,5	23,0	—	70
20	21,7	20,1	15,2	22,8	21,5	21,1	22,8	22,4	80
10	23,1	21,2	15,65	23,6	22,2	21,7	22,6	—	90
1	24,4	22,3	16,2	24,4	22,8	22,3	22,35	22,3	100

Trennung der Essigsäure und Buttersäure nach WINDISCH (182). Diese Methode beruht auf der Herstellung der Bariumsalze und Bestimmung des Bariumgehaltes darin, woraus sich in einfacher Weise die Mengen Essigsäure und Buttersäure errechnen lassen. Voraussetzung für Anwendbarkeit ist die alleinige Anwesenheit dieser Säuren in der Lösung. Bei Gegenwart anderer Säuren muß man diese erst entfernen. Andererseits ist die Anwendbarkeit dieser Methode nicht auf Essigsäure und Butter säurebeschränkt, sondern läßt sich auf alle binären Säuregemische anwenden, deren Bariumsalze wasserlöslich sind. Gut brauchbar ist das Verfahren als Fortführung der Trennung nach HABERLAND zur Trennung der Essig- und Buttersäure (vgl. S. 402).

Liegt neben diesen Säuren noch Ameisensäure vor, so versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Bichromatschwefelsäure (90 g Kaliumbichromat und 400 g Schwefelsäure) und erhitzt. Essigsäure und Buttersäure werden nach dieser Zerstörung der Ameisensäure mit Wasserdampf aus der Lösung abgetrieben und im Destillat mit n/10-Barytlauge titriert. Die Lösung der Bariumsalze dampft man ein, zuletzt in einer Platinschale. Beim Umfüllen in die Platinschale filtriert man nochmals. Den Rückstand trocknet man bei 100° und wägt. Die getrockneten Bariumsalze werden fein zerrieben. Man raucht einen gewogenen Teil in einer Platinschale mit Schwefelsäure ab und wägt das gebildete Bariumsulfat, das man mit dem Faktor 0,5884 (log 0,76970—1) auf Barium umrechnet. Bariumacetat enthält 61,49% Ba und das Butyrat 49,22% Ba. Es entspricht also ein weniger von 0,123% unter 61,49% Ba einem Gehalt von 1% Buttersäure. Allgemein berechnet man die Buttersäure, bezogen auf Gesamtsäure, aus dem gefundenen Bariumgehalt a nach

$$B = \frac{61{,}49 - a}{0{,}123}\ \%$$

Essigsäure ist dann die Differenz gegen 100. Für die Berechnung ist die Kenntnis der Gesamtsäure nicht erforderlich. Andererseits muß man aber genau mit Barytlauge neutralisieren, damit man kein Bariumhydroxyd mit in die Lösung bekommt, das man später als Bariumsulfat mit zur Wägung bringen würde.

Trennung der niederen Fettsäuren, insbesondere Essig- und Buttersäure, mittels Chininsalzen nach I. K. PHELPS und H. E. PALMER (144). Die Trennung gründet sich auf die großen Löslichkeitsunterschiede der Chininsalze. Die einzelnen Löslichkeiten gehen aus folgenden Zahlen hervor.

Löslichkeiten der Chininsalze.

Säure	F. °	Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff
Ameisensäure	110—113	1 : 16000
Essigsäure	124—126	1 : 2000
Propionsäure	110,5—111	1 : 450
Buttersäure	77,5	1 : 25
Schwefelsäure	214	1 : 40000

Eine vollständige Trennung wird bei einmaliger Ausführung nur von Essigsäure oder Ameisensäure von Buttersäure erreicht. Ameisensäure-Propionsäuretrennung dürfte bei zweimaliger Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff zum Ziele führen, jedoch fehlen hier Erfahrungen. Propionsäure und Buttersäure sind mit diesem Verfahren nicht einwandfrei trennbar.

Zur Ausführung der Trennung behandelt man die Bariumsalze der Fettsäuren mit Chininsulfat. Man gibt die aus der zur Neutralisation der freien Säuren erforderlichen Menge Barytlauge berechnete Menge Chininsulfat als heiße wäßrige Lösung zu. Für 1 cm^3 n/10-Barytlauge sind 44,5 mg Chininsulfat erforderlich. Nach dem Erkalten filtriert man vom ausgefallenen Bariumsulfat ab, dampft im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, dunstet diesen wieder ab und läßt die jetzt amorph ausgefallenen Chininsalze 18 Stunden über Tetrachlorkohlenstoff stehen. Man filtriert, dampft ein und digeriert noch mehrmals in der gleichen Weise mit Tetrachlorkohlenstoff. Die anzuwendenden Mengen Tetrachlorkohlenstoff sind je nach der Art der vorliegenden Säuren zu variieren. Bei einer Einwaage von 0,3—0,5 g bei einer Ameisensäure-Buttersäuretrennung verwende man für jede Extraktion 25 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff, was für einen Laugenverbrauch von ca. 100 cm^3 n/10 genügen wird.

Die in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Anteile werden auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Vakuum getrocknet und gewogen. Die löslichen Salze werden ebenfalls nach Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet und zur Wägung gebracht. Die so erhaltenen Salze werden schließlich durch eine Schmelzpunktsbestimmung auf ihre Reinheit geprüft. Werden nicht die Schmelzpunkte der reinen Salze erhalten, so wiederholt man die Analyse mit neuer Substanz, wobei dann die Zahl der Extraktionen mit Tetrachlorkohlenstoff zu erhöhen ist.

(Mikrochemische Bestimmung der flüchtigen Säuren nebeneinander nach KLEIN und WENZL. Schließlich haben KLEIN und Mitarbeiter[1] in dem Bestreben, die flüchtigen Säuren aus Pflanzen in *kleinen* Mengen qualitativ und annähernd quantitativ zu erfassen und zu charakterisieren, systematisch die Anilide, p-Toluidide, Ester, Hydracide und Benzylidenverbindungen und die Cer-, Lanthan-, Didym-, Thorium-, Zirkon-, Quecksilber-, Silber-, Kupfer-, Zink-, Nickel-, Kobalt- und Bleisalze der Ameisen-, Essig-, Propion-, n- und i-Butter-, n- und i-Valerian-, n- und i-Capron-, Heptyl- und Caprylsäure durchgearbeitet. Parallel dazu wurde als einzige Oxysäure auch die teilweise flüchtige Milchsäure untersucht. Das Bestreben war, optimale Verbindungen zur besten Charakteristik der einzelnen Säuren und zur sicheren Erkennung jeder einzelnen im Gemisch zu finden. Die Charakteristik aller dieser Verbindungen muß im Original nachgelesen werden.

Anilide, Hydracide und Benzylidenverbindungen kommen hauptsächlich nur zur Identifizierung einzelner Säuren, die in größerer Menge vorliegen, in

[1] KLEIN, G., H. WENZL u. N. KEMPERLING: Mikrochemie **1931**, Oktober- u. Dezemberhefte; **1932**, Februarheft.

Betracht. Für den eigentlich mikrochemischen Nachweis der flüchtigen Fettsäuren ist nur die Überführung in Salze brauchbar.

Für die einzelnen Säuren ergeben sich auf Grund der durchgeführten Untersuchungen folgende Möglichkeiten des mikrochemischen Nachweises.

Ameisensäure und Formiate sind am besten als Cersalz nachzuweisen. Erfassungsgrenze (unter optimalen Bedingungen) 6—7 γ. Keine Störung durch andere Säuren. Sind neben dem Formiat keine anderen Salze vorhanden, so ist auch Thorium recht gut brauchbar. Erfassungsgrenze 40 γ. Weiter kommt Fällung als Mercuro- und Silberformiat in Frage. Sehr charakteristisch ist, bei allerdings nur niederer Erfassungsgrenze (300 γ), das Mercurosalz. Nicht viel empfindlicher ist das Silbersalz, gibt aber bei weitem nicht so charakteristische Krystallformen. Die beiden Salze sind aber gegen die Anwesenheit anderer Säuren auch in sehr geringen Mengen sehr empfindlich: die Reaktion versagt dann.

Essigsäure und Acetate. So wertvoll auch die von KRÜGER-TSCHIRCH ausgearbeiteten Methoden sind, so werden sie doch von der Kupfercarbonatfällung sowohl an Empfindlichkeit als auch an Eindeutigkeit weit übertroffen. Acetate sind bis 16 γ, freie Essigsäure bis 40 γ nachweisbar.

Allerdings liegt das Hauptgewicht dabei nicht in der Eindeutigkeit der Krystallform, sondern in den Löslichkeitsverhältnissen. Recht charakteristisch sind auch die Krystalle des Thoriumsalzes, wie sie beim Erhitzen entstehen. Die Erfassungsgrenze liegt wenig über 100 γ, die Reaktion ist aber — wie auch die mit Kupfer — von der Gegenwart anderer Salze weitgehend unabhängig. Silber- und Quecksilbersalze sind wieder nur in reiner Lösung brauchbar. Die Formen des Hg-Salzes sind recht charakteristisch, wenn die Reaktion auch nicht besonders empfindlich ist (130 γ). Eine ganz ähnliche Erfassungsgrenze zeigt das Ag-Salz, ist aber vom Ag-Proponiat nicht zu unterscheiden.

Propionsäure und Propionate. Ein exakter eindeutiger Nachweis ist nur als Mercurosalz möglich, und zwar nur dann, wenn keine anderen Salze bzw. Säuren vorhanden sind. Erfassungsgrenze zwischen 250—300 γ für die Salze, für die Säure noch tiefer. Das Silbersalz hat gleiche Krystallform wie das Acetat. Das Cu-Salz (Erfassungsgrenze 40—60 γ) ist vom Butyrat nicht zu unterscheiden. Das Cersalz hat mit Butyrat und Valerat ganz ähnliche Krystallform.

Buttersäure und Butyrate. Eine eindeutige Unterscheidung der n- und der i-Säure ist nur möglich, wenn sie einzeln vorkommen: Fällung als Ag- oder Hg-Butyrat. Besonders das Ag-Salz ist recht gut brauchbar. n- und i-Butyrate sind ganz eindeutig nachweisbar bis zu einer Erfassungsgrenze von 80 bzw. 160 γ. Ähnlich unterscheiden sich auch die Hg-Salze recht gut, sowohl voneinander, als auch gegenüber anderen Säuren bis zu einer Erfassungsgrenze von 80 γ (n-Hg-Butyrat) und 200 γ (i-Hg-Butyrat). Für die freien Säuren liegen die Erfassungsgrenzen bedeutend tiefer. Im Gemisch aber mit propionsauren Salzen sind n- und i-Butyrate nicht eindeutig zu erkennen. Das Cersalz (Erfassungsgrenze 200 γ) ist von Propionat und Valerat nicht zu unterscheiden. Das Cu-Salz hat mit dem Propionat sehr ähnliche Krystallformen und ähnliche Löslichkeit gemeinsam (Erfassungsgrenze 40 γ). Freie n- und i-Säure unterscheiden sich als Cu-Salz nicht voneinander.

n-Valeriansäure und n-Valerate. Das Cersalz ist unbrauchbar. Silber- und Mercurosalz kommen nur für die einzeln vorkommende Säure (Salz) in Betracht. Als Hg-Salz ist eine eindeutige Erkennung an der Krystallform bis 1 : 500 (80 γ) möglich. Erfassungsgrenze 1 : 2000. Ähnliche Brauchbarkeit und Erkennungsgrenze weist das Silbersalz auf. Bedeutend weniger empfindlich und vom i-Salz nur in höheren Konzentrationen zu unterscheiden ist das Zinksalz; es sind aber sehr charakteristische Formen. Zur Identifizierung (auch in Gemischen) am

besten geeignet ist das Cu-Salz. Bis 1 : 400 (100 γ) gut kenntliche Krystalle. Erfassungsgrenze 1 : 2000.

i-Valeriansäure und i-Valerate. Ist die Säure (bzw. das Salz) allein vorhanden ohne Beimischung anderer Säuren bzw. Salze, so ist der Nachweis als Hg-Salz (bis 80 γ etwa) oder als Ag-Salz (bis 50 γ) eindeutig möglich. Im Gemisch ist ein Nachweis der Valeriansäure und ihrer Salze nur als Cu-Salz möglich. Erfassungsgrenze 80 γ. Das Cersalz hat dieselbe Krystallform wie Butyrat und Propionat. Auch das Zinksalz kommt (ähnlich wie bei der n-Säure) nur zum Nachweis verhältnismäßig sehr hoher Konzentrationen in Betracht.

n-Capronsäure und n-Capronate. Quecksilber, Silber und Cer sind zum Nachweis unbrauchbar, da die Krystallformen wenig differenziert sind und sich von denen der Heptylsäure und Caprylsäure nicht unterscheiden. Zum Nachweis brauchbar ist das Cu-Salz. Die Reaktion ist allerdings etwas launisch und gibt nicht immer gut kenntliche Formen (80—100 γ). Der beste Nachweis läßt sich als Zn-Salz führen. Auch im Gemisch mit anderen Säuren bis zu einer Erfassungsgrenze von 30—40 γ eindeutig nachweisbar.

i-Capronsäure und i-Capronate. Cer, Silber und Quecksilber versagen wie bei allen höheren Säuren. Charakteristisch ist das Cu-Salz bis zu einer Erkennungsgrenze von etwa 135. Gut brauchbar ist auch das Zn-Salz bis zu einer Erkennungsgrenze von 200 (gegenüber den höheren und niedern Säuren); von n-Zn-Capronat ist eine Unterscheidung nur bis zu einer Erkennungsgrenze von 400 möglich.

Heptylsäure und Heptylate. Ein eindeutiger Nachweis ist wieder nur mit dem Cu- und dem Zn-Salz zu führen. Als Cu-Salz ist Heptylsäure bis 50—60 γ erfaßbar. Noch bedeutend eindeutiger ist der Nachweis als Zn-Salz. Erfassungsgrenze 10—13 γ. Beide Reaktionen gehen auch in Gemischen.

Caprylsäure und Caprylate sind kaum mehr eindeutig erfaßbar. Fast mit allen Salzen entstehen amorphe Fällungen. Evtl. zur Erkennung heranzuziehen ist die Fällung als Cu-Salz.

Milchsäure und Lactate. Bestimmte Anhaltspunkte für die Gegenwart von Milchsäure oder von Lactaten können aus dem Verhalten des Kupfer- und Thoriumsalzes gewonnen werden. Der beste mikrochemische Nachweis, der auch im Gemisch mit anderen Salzen nur wenig gestört wird, ist die Fällung als Zn-Lactat. Sehr charakteristische Formen, Erfassungsgrenze 10—13 γ.

Während also für Ameisensäure, Essigsäure, n- und i-Valeriansäure, n- und i-Capronsäure, Heptylsäure und Milchsäure ganz eindeutige Erfassungsmöglichkeiten aufgezeigt werden konnten, war dies leider für Propionsäure, n- und i-Buttersäure nicht möglich. Für diese drei Säuren ist eine eindeutige Identifizierungsmöglichkeit nur dann gegeben, wenn sie einzeln vorliegen, oder man begnügt sich mit der Gruppenreaktion.

Auf Grund der angegebenen Deckglasreaktionen lassen sich natürlich nur ziemlich rohe quantitative Schätzungen durchführen; meist wohl zu niedere Schätzungen. Zusammen aber mit dem Titrationswert eines Destillates lassen sich doch recht brauchbare Vergleichswerte für einzelne Säuren in einem Gemisch gewinnen.

Für die Aufarbeitung von Gemischen wird sich daher die Verwendung des einen oder anderen Trennungsganges empfehlen, weil dadurch doch eine, wenn auch nicht quantitative Zerlegung des Gemisches erreicht wird, was die Identifizierung einzelner Säuren ungemein erleichtern kann. So lassen sich nach BEHRENS-KLEY bei der Destillation die niederen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, zum Teil auch Propionsäure) zurückhalten, wenn man die freien Säuren eines Gemisches zu etwa einem Drittel von der Gesamtsäure an Kalk bindet. Butter-

säure und Valeriansäure destillieren über, da sie bedeutend weniger Affinität zum Ca zeigen als die niederen Säuren. Auch die verschiedene Wasserlöslichkeit z. B. der Cu-, der Zn-Salze oder anderer wird man zur Trennung heranziehen, indem man die Krystallfällung der höheren Säuren abfiltriert und Filtrat und Rückstand getrennt aufarbeitet. Verhältnismäßig leicht läßt sich mit Alkohol eine sehr weitgehende Abtrennung von Ameisensäure und Essigsäure von den höheren Säuren durchführen (Ca-, Ba-, Cu-, Ce-Acetat und -Formiat sind in Alkohol unlöslich, die Salze der höheren Säuren leicht löslich).

Liegen größere Gesamtmengen vor, so läßt sich auch der ganze Trennungsgang, wie ihn BEHRENS-KLEY angibt, anwenden.

Eine allgemeine Orientierung, welche Säuregruppen vorliegen (Ameisensäure-Essigsäure oder Propionsäure-Buttersäure-Valeriansäure oder noch höhere), läßt sich verhältnismäßig leicht gewinnen. Danach muß sich auch von Fall zu Fall der anzuwendende Trennungsgang richten. Zur endgültigen Identifizierung werden dann je eine oder womöglich zwei der beschriebenen Reaktionen verwendet.

Ließ sich also, was ja auf Grund der Eigenschaften der Glieder der homologen Reihe zu erwarten war, kein vollständiger, eindeutiger Schlüssel zur Diagnose aller flüchtigen Säuren nebeneinander ausarbeiten, so genügen doch die Ergebnisse für Nachweis und Identifizierung der Fettsäuren aus der Pflanze, wie eine vorläufige Reihe von Pflanzenuntersuchungen zeigte. Denn in den Blüten ein und derselben Pflanze liegen nur eine, oder einige wenige, flüchtige Säuren *gleichzeitig* vor, deren Nachweis ohne weiteres zu führen ist. Es genügen *30—50 g* Blütenmaterial zum sicheren Nachweis.

Das frisch gesammelte Blütenmaterial wird in 96proz. Alkohol mit überschüssigem Calciumcarbonat aufgenommen, das Material auf der Presse scharf abgepreßt, der Rückstand mit Wasser aufgekocht und neuerlich abgepreßt. Die beiden Preßsäfte vereinigt, filtriert, auf dem Wasserbad im Vakuum mit hohem Temperaturgefälle (Kühlung des Rezipienten auf -20^0) bei 20—30^0 auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Lösung muß immer alkalisch gehalten werden. Die eingeengte Lösung wird mit Phosphorsäure angesäuert und in der WAGNER-PARNAS-Apparatur oder in einem KJELDAHL-Kolben der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Destillation ist nach 4—5 Stunden beendet (Lackmus nicht mehr gerötet). Das Destillat wird mit n/10-NaOH (gegen Phenolphthalein) titriert (Bestimmung der *Gesamtsäure*), die neutralisierte Lösung zur Trockne eingedampft und nochmals destilliert. Mit Tropfen der nun stark konzentrierten, wieder neutralisierten Lösung, werden an Objektträgerreaktionen nach den oben gegebenen Richtlinien erst Tastversuche und dann die Testreaktionen durchgeführt.)

b) Mehrbasische Carbonsäuren.

1. Allgemeines.

Die mehrbasischen Carbonsäuren sind durch das Vorhandensein mehrerer Carboxylgruppen gekennzeichnet. In ihren Eigenschaften weichen sie gänzlich von den Monocarbonsäuren ab. Selbst die niedrigen Glieder dieser Reihe sind nicht unzersetzt destillierbar, die höheren Glieder gehen in Form leicht wieder hydrolisierbarer Anhydride in das Destillat über. Die Bildung innerer Anhydride ist für die Polycarbonsäuren, insbesondere für die Dicarbonsäuren charakteristisch. Da sie mehrere Carboxylgruppen besitzen, bilden sie auch mehrere Reihen von Salzen, neutrale und saure. Analog kennt man auch die den Salzreihen entsprechenden Ester- und Amidreihen. Gegenüber den Fettsäuren sind die Dicarbonsäuren durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Auch ist ihre Wasserlöslichkeit größer, nimmt freilich ebenfalls mit steigender Kohlenstoffzahl ab. Infolge stärkerer Dissoziation ist die Wasserstoffionenkonzentration in äquivalenten Lösungen bei den Dicarbonsäuren größer. Die Dissoziationskonstanten der beiden Säuregruppen sind nicht gleich, sondern weisen große Abweichungen auf.

2. Gesättigte Dicarbonsäuren.

Oxalsäure. $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$.

Physikalische Eigenschaften. Die Oxalsäure krystallisiert aus Wasser in monoklinen Prismen mit 2 Mol. Wasser. Beim Erhitzen auf 100° oder beim Stehen über Schwefelsäure gibt sie ihr Krystallwasser ab. Aus Eisessig krystallisiert sie wasserfrei in rhombischen Oktaedern, die aber schon beim Stehen an der Luft allmählich wieder das Krystallwasser aufnehmen. F. (wasserhaltig) 101,5°, (wasserfrei) 189,5°. Jedoch beginnt sie bereits von 100° an merklich, stärker von 125° an zu sublimieren. In Wasser ist Oxalsäure sehr leicht löslich. 100 g Wasser lösen bei 0° 3,52; 20° 9,52; 50° 31,46; 90° 120 g wasserfreie Säure. Ebenso ist sie in Alkohol und Äther löslich, im letzteren jedoch nur wasserfrei in größerer Menge. Dichte D_4^{25} 1,901. Mol.-Gew. 126,05.

Chemische Reaktionen. Die Oxalsäure ist eine starke Säure und zerlegt die Salze schwacher Säuren. In der Wärme zersetzt sich die Oxalsäure zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Auch verdünnte Lösungen oxydieren sich langsam durch den Luftsauerstoff und durch ultraviolette Strahlen. Permanganat oxydiert in saurer Lösung quantitativ zu Kohlensäure und Wasser.

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen und Estern. Daneben neigt die Oxalsäure sehr zur Bildung von komplexen Salzen, deren eine große Anzahl bekannt sind. Von den einfachen Salzen sind die Alkali-, Beryllium- und Ferrioxalate wasserlöslich. Alle übrigen sind schwer löslich, werden aber mit Ausnahme der Oxalate der seltenen Erden durch Mineralsäuren zersetzt. Von den Alkalisalzen ist außer den neutralen und sauren Salzen noch eine Reihe von Tetraoxalaten bekannt, die auf 2 Mol. Oxalsäure nur 1 Äquivalent Metall enthalten.

Für analytische Zwecke ist das *Calciumoxalat* von Interesse. Es bildet sehr harte tetragonale Oktaeder mit 3 Mol. Wasser, die in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich sind. Bei schneller Abscheidung enthält es nur 1 Mol. Krystallwasser, das in harten Plättchen krystallisiert. Außer in Wasser ist Calciumoxalat auch in kohlensauren Alkalien, Ammoniak und Essigsäure unlöslich, jedoch wird es von Milchsäure merklich gelöst, auch Natriumphosphat und Mineralsäuren lösen es. Dampft man die salzsaure Lösung des Calciumoxalates ein, so krystallisiert ein Doppelsalz aus Oxalat und Chlorid aus. Beim Glühen von Calciumoxalat entsteht Calciumoxyd.

Monomethylester ist bei Zimmertemperatur fest, schmilzt aber bereits beim Erwärmen in der Hand. $Kp._{12}$ 108—109°. *Dimethylester*, wird erhalten von Monomethylester im geschlossenen Rohr, wobei dieser sich in Oxalsäure und Dimethylester spaltet. F. 53—54°, $Kp._{762}$ 163,5°. *Monoäthylester*, flüssig, $Kp._{15}$ 117°. *Diäthylester*, F. —40,5°, $Kp._{760}$ 186°. *Hydrazid* F. 235°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zum Nachweis der Oxalsäure kann die Entwicklung von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure dienen, doch gibt Ameisensäure die gleiche Reaktion. Sicherer ist der Nachweis als Calciumoxalat durch Fällung mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung. Den Niederschlag löst man in heißer konzentrierter Schwefelsäure und läßt krystallisieren. Es scheiden sich Gipskryställchen ab. Jedoch dürfen Äpfelsäure, Citronensäure und Weinsäure nicht anwesend sein. In diesem Falle muß man die Lösung der freien Säuren vorher mit kaltem Äther zur Abtrennung von diesen Säuren extrahieren. Aus dem Äther zieht man die Oxalsäure wieder mit Ammoniak aus.

Zur Isolierung der Oxalsäure aus pflanzlichen Stoffen extrahiert man diese nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther, dem man zweckmäßig etwas Alkohol zufügt, da Äther wasserhaltige Oxalsäure nur wenig löst. Bei sehr viel

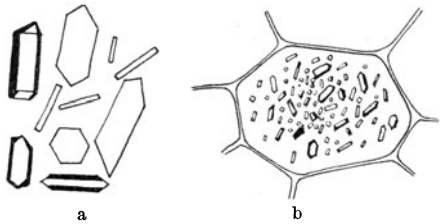
Weinsäure geht auch diese mit in Lösung. Dann verestert man den Ätherextrakt nach Entfernung des Äthers mit Schwefelsäure und Alkohol und trennt die Ester durch fraktionierte Destillation. Man erhält dann eine Oxalatfraktion von 180—190°, während Weinsäurediäthylester erst bei 280° übergeht.

Um kleine Mengen Oxalsäure in Säften nachzuweisen, arbeitet man gut nach W. Baragiola und H. Kreis (9), die für den Nachweis in Wein folgende Vorschrift geben: 50 cm³ Wein werden zum Sieden erhitzt und 2—3 cm³ 50proz. Chlorcalciumlösung zugegeben, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und in der Siedehitze mit 50proz. Essigsäure angesäuert. Man zentrifugiert nach dem Erkalten und untersucht den Niederschlag unter dem Mikroskop. Calciumoxalat erscheint in langen, schmalen Täfelchen. 0,02 g im Liter sind auf diese Weise noch erkennbar.

Von den vielen angegebenen *Farbreaktionen* ist nur die Blaufärbung mit Resorcinschwefelsäure zu empfehlen. Man versetzt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit etwas Resorcin (0,2 g Resorcin in 5 cm³) und unterschichtet in der Kälte mit konzentrierter Schwefelsäure, von der nicht zu wenig genommen werden darf. Es erscheint dann ein tiefblauer Ring. Ameisensäure gibt einen gleichen Ring, der aber nach oben in Orange übergeht und den Nachweis nicht stört. Essigsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure stören nicht. Weinsäure gibt unter gleichen Verhältnissen einen roten Ring, aber selbst bei der zehnfachen Menge Weinsäure ist die Oxalsäurefärbung noch zu erkennen.

Zum *Nachweis der Oxalsäure direkt in den pflanzlichen Geweben* arbeitet man nach W. Plahl (145) folgendermaßen: Man läßt eine 20proz. Silbernitratlösung, die 15% freie Salpetersäure enthält, auf Gewebeschnitte einwirken, am besten über Nacht und beobachtet das gebildete Silberoxalat unter dem Mikroskop. Im auffallenden Licht erscheint es weiß, im durchfallenden dunkel. Die Inhaltsstoffe der Zellen stören die Bildung deutlicher Krystalle. Man reinigt daher den Schnitt vorher dadurch, daß man ihn der Reihe nach in Wasser, Alkohol und wieder Wasser legt. Statt der zweiten Wässerung kann man den Schnitt auch durch Trocknen an der Luft vom Alkohol befreien. Die Entfernung des Alkohols ist nötig, damit keine Ausscheidung von Silbernitrat erfolgt. Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure stören nicht, da ihre Silbersalze in Salpetersäure löslich sind. Bei geringeren Konzentrationen der Silbernitratlösung werden die Ergebnisse unsicher.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich eine ganze Reihe von Salzen. Ja schon Sublimationskrystalle der freien Säure sind recht charakteristisch. Man erhält lange Stäbchen, die sich zu zierlichen Verästelungen vereinigen. Am Rande entstehen daneben rhombische Rauten und Balken, die stark polarisieren, sie stammen von wasserhaltiger Oxalsäure und können auch durch Anhauchen erhalten werden.



a b

Abb. 114. Silberoxalat. Vergr. a. 400. b. 285.

Das obenerwähnte *Silberoxalat* zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure aus. Bei sehr verdünnten Lösungen setzt man etwas Alkohol zu, der die Ausscheidung begünstigt. Unter dem Mikroskop erblickt man farblose sechsseitige Stäbchen und Plättchen, sowie Rauten mit einem Winkel von 58° (12—40 μ). Die Krystalle polarisieren stark (vgl. Abb. 114).

Zur Beobachtung des *Calciumsalzes* (Abb. 115) unter dem Mikroskop empfiehlt es sich, die Ausscheidung durch Zusatz von Salpetersäure zu hemmen, da man sonst meist sehr kleine Krystalle erhält. Für den mikrochemischen

Nachweis eignet es sich daher nur in sehr verdünnten Lösungen. Im Aussehen ähneln die Krystalle sehr den anschließend beschriebenen Strontiumoxalatkrystallen.

Strontiumoxalat ist für die Oxalsäure sehr charakteristisch. Man fällt es am besten aus ganz schwach salpetersaurer Lösung mit Strontiumnitrat. Der Niederschlag (mit 3 Mol. Krystallwasser) besteht aus kleinen pyramidalen Krystallen und prismatischen Krystallen (20—40 μ). Bei gekreuzten Nicols bleiben die pyramidalen Krystalle stets dunkel, während die prismatischen lebhaft polarisieren. In kaltem Wasser ist Strontiumoxalat fast unlöslich, etwas löslich in der Wärme, insbesondere bei Gegenwart von etwas Salpetersäure oder Ammonnitrat.

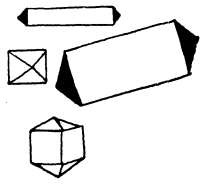


Abb. 115. Calciumoxalat. Vergr. 285.

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung werden die Pflanzen bei 100° oder evtl. auch bei tieferer Temperatur getrocknet, dann zerkleinert und gemahlen und erneut getrocknet. Zur Analyse zieht man 3—4 g mit 150 cm³ 1proz. Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade aus, filtriert und wiederholt die Extraktion mit neuer 1proz. Salzsäure. Die vereinigten Filtrate werden auf 250 cm³ eingedampft und mit Essigsäure angesäuert. Dann versetzt man in der Siedehitze mit Calciumacetat, läßt den Niederschlag 4 Stunden in der Wärme absitzen, filtriert, verascht und löst die Asche wieder in Salzsäure. Eisen und Mangan müssen entfernt werden und werden mit Ammoniak gefällt. Im Filtrat wird die Oxalsäure nach bekannten Methoden heiß mit Calciumacetat in essigsaurer Lösung gefällt, der Niederschlag gut mit heißer, sehr verdünnter Essigsäure ausgewaschen und getrocknet. Den getrockneten Niederschlag glüht man zu Calciumoxyd, das man durch Multiplikation mit 0,7147 (log 0,85409—1) auf Oxalsäure umrechnet. Einfacher löst man den Niederschlag heiß in verdünnter Schwefelsäure und titriert heiß mit Permanganat. 1 cm³ n/10-Permanganat entspricht 25,21 mg Oxalsäure. Statt der Schwefelsäure ist nach I. M. KOLTHOFF (105) auch Salzsäure zur Lösung des Calciumoxalates brauchbar. Will man die Fällung als Calciumoxalat umgehen, so muß man das Filtrat der Eisen-Manganfällung 5—6mal mit Äther extrahieren und die Oxalsäure dem Äther wieder mit wäßrigem Ammoniak entziehen. Die Ammonoxalatlösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt zum Sieden und titriert heiß mit Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Extraktion mit Äther ist erforderlich, um die Oxalsäure von der Wein- und Citronensäure zu trennen.

Neuerdings hat J. DICK (40) versucht, die Fällung als Oxalat zu vereinfachen. Er fällt in Gegenwart von etwas Chlorammon in essigsaurer Lösung, läßt 6—8 Stunden absitzen, gießt die klare Flüssigkeit durch einen Filtertiegel, dekantiert den Niederschlag mit 60° warmem Wasser (kein kochendes Wasser nehmen), gibt den Niederschlag ebenfalls in den Tiegel, wäscht mit 60° heißem Wasser, bis das Waschwasser keine Cl'-Reaktion mehr gibt. Das Chlor stammt aus dem Zusatz von Ammonchlorid bei der Fällung. Weiter wird 1—2mal mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit 95proz. Alkohol und schließlich mit Äther. Die Ätherreste entfernt man durch Trocknen an der Wasserstrahlpumpe oder im Vakuum und wägt als Calciumoxalat mit 1 Krystallwasser aus. Auf Oxalsäure rechnet man durch Multiplikation mit 0,6164 (log 0,78978—1) um.

Malonsäure. $HOOC—CH_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Die Malonsäure bildet farblose trikline Krystalle, die bei 94° in eine monokline Form übergehen. F. 134°. Bei niedrigen Drucken beginnt sie bereits vorher zu sublimieren. Dichte D_4^{25} 1,618. 100 g

wäßrige Lösung enthalten bei 0° 61,1; bei 20° 73,5; bei 50° 92,5 g Malonsäure. In Äther und Alkohol ist sie ebenfalls löslich. Mol.-Gew. 104,03 (vgl. S. 411).

Chemische Reaktionen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Malonsäure in Essigsäure und Kohlensäure. Für die Synthese der höheren Glieder der Dicarbonsäuren ist der Diäthylester von großer Bedeutung, da die CH_2-Gruppe der Malonsäure sehr reaktionsfähig ist. Durch Umsetzung von chlorierten Monocarbonsäuren mit Malonsäurediäthylester werden Verbindungen erhalten, die dann beim Erhitzen eine der Carboxylgruppen der Malonsäure unter Bildung höherer Dicarbonsäuren abspalten.

Von den Salzen hat das *Bariumsalz* für den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Malonsäure Interesse gewonnen. Es bildet schwerlösliche Krystalle mit 2 Mol. Wasser, geht aber bei 100° in ein Monohydrat über. Coutelle (21) rechnet bei seiner quantitativen Bestimmung nur mit $^5/_6$ Mol. Krystallwasser, was nicht exakt richtig ist. Das *Silbersalz* bildet farblose schwerlösliche Nadeln. Das *Bleisalz* ist in Wasser fast unlöslich und dient zur quantitativen Abscheidung der Malonsäure. *Diäthylester*, F. —50°, Kp.$_{760}$ 199°. *Hydrazid*, F. 149—151°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Malonsäure aus Pflanzen extrahiert man diese mit verdünnter Salzsäure und fällt den Extrakt mit Bleiacetat. Den Niederschlag filtriert man ab, bestimmt in einem Teil den Bleigehalt und zersetzt die übrige Menge mit der aus der Bleianalyse berechneten Menge Schwefelsäure. Vor der Zersetzung mit Schwefelsäure zieht man den Niederschlag mit heißem Wasser aus, um vorhandenes Bleichlorid zu entfernen. Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure filtriert man vom Bleisulfat ab, fällt im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mit Barytwasser, filtriert erneut und entwässert das Filtrat durch mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol vollständig. Den Rückstand verestert man mit Alkohol und Schwefelsäure und fraktioniert bei 100 mm Druck. Nach mehrmaliger Fraktionierung hat sich die Malonsäure in der Fraktion zwischen 80 und 85° angesammelt. Man verseift diese Fraktion, zerlegt die Seife mit Säure und identifiziert die Malonsäure. Hierzu kann man das *Hydrazid* verwenden. F. 151—152° mit 42,42% N.

Einen sehr empfindlichen Nachweis haben I. Bougault (25) und Rijber (154) unabhängig voneinander angegeben. Man kondensiert die Malonsäure mit Zimtaldehyd zu Cinnamylidenmalonsäure. I. Bougault gibt folgende Ausführungsvorschrift: 0,1 g der Säure oder des Natriumsalzes werden mit 15 Tropfen Zimtaldehyd und 1 cm³ Eisessig 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Dann versetzt man den Inhalt des Rohres mit etwas Soda und 15 cm³ Wasser, filtriert durch ein feuchtes Filter, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und filtriert den gelben flockigen Niederschlag von Cinnamylidenmalonsäure ab und trocknet diesen bei 100°. Man krystallisiert den Niederschlag, C_6H_5—CH = CH—$(COOH)_2$, aus Alkohol um, goldgelbe Nadeln, F. 208° unter Kohlensäureentwicklung.

S. Kleemann (98) weist die Malonsäure durch Kondensation mit Essigsäureanhydrid nach. Erwärmt man Malonsäure mit Essigsäureanhydrid, so tritt in der Lösung eine gelbgrüne Fluorescenz auf. 1 mg Malonsäure im Liter werden so noch erfaßt.

Mikrochemischer Nachweis. Für den mikrochemischen Nachweis eignet sich die freie Malonsäure nicht. Da sie sich jedoch beim starken Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus in Essigsäure und Kohlensäure spaltet, kann man diese Zersetzung im Mikrostil in der Mikrosublimationsanordnung nach C. Griebel (65), wie bei der Trennung der Fruchtsäure eingehend beschrieben, ausführen. Am

Objektträger haftet hierbei ein Tröpfchen Wasser, in dem man ein Körnchen Soda gelöst hat. Die entweichende Essigsäure wird als Natriumacetat gebunden und dann als Natriumuranylacetat identifiziert. Malonate werden nach Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure ebenso behandelt.

Von den Salzen ist für mikrochemische Zwecke nur das *Bleimalonat* verwendbar. Durch Fällung mit Bleiacetat erhält man einen krystallinen Niederschlag, der aus heißem Wasser in dünnen Prismen krystallisiert (300 μ), die dem Bleiformiat ähneln, sich aber durch rechtwinklig angesetzte Endflächen und schwache Polarisation von ihm unterscheiden. Das Bleimalonat neigt sehr zur Bildung von Doppelsalzen. Für Malonsäure ist das Blei-Kupfer-Malonat recht charakteristisch. Es krystallisiert in klaren blaßgrünen Rauten (60 bis 100 μ), die sich zwischen gekreuzten Nichols als sehr stumpfe Pyramiden erweisen. Sie polarisieren sehr schön und zeigen eine sehr scharfe Auslöschung bei 4°, von der Diagonale abweichend. Der spitze Winkel der Rauten beträgt 85°.

Quantitative Bestimmung. Nach A. COUTELLE (36) fällt man die Malonsäure aus 60proz. Alkohol mit alkoholischer Bariumchloridlösung, trocknet den Niederschlag genau bei 100° und berechnet ihn als Bariummalonat mit $^5/_6$ Mol. Wasser. Durch Multiplikation mit 0,3329 (log 0,52231—1) rechnet man auf Malonsäure um.

SY (166) fällt aus neutraler Lösung mit neutraler Bleiacetatlösung, wäscht mit Wasser gut aus und überführt das Bleimalonat durch Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure in Bleisulfat, das getrocknet und gewogen wird. Durch Multiplikation mit 0,343 (log 0,53529—1) rechnet man auf Malonsäure um.

Eine gänzlich andere Methode benutzt G. DENIGÈS (38). Er mißt unter konstanten Bedingungen die Zeit von der Reagenszugabe bis zum Auftreten eines Niederschlages und schließt mittels einer empirisch geeichten Vergleichsskala auf den Malonsäuregehalt. Hierzu versetzt man 5 cm³ einer Malonsäurelösung in einem Reagensglas (ca. 16 cm³ hoch und 15—16 mm Durchmesser), das für den wirklichen wie für den Eichversuch die gleichen Maße haben muß, bei genau 20° mit 0,5 cm³ des folgenden Reagenzes. 5 g Mercuriacetat und 1 cm³ Eisessig auf 100 cm³ Wasser gelöst. Unmittelbar nach der Zugabe des Reagenzes verschließt man das Reagensglas mit dem Daumen, gibt dem Glas zwei kräftige Stöße nach unten und setzt gleichzeitig die Stoppuhr in Gang. Man beobachtet nun in Augenhöhe bei 30—40 mm Abstand und stoppt ab, sobald man eben eine Trübung der Flüssigkeit erkennt. Aus einer Reihe von Eichversuchen mit bekannten Malonsäuremengen stellt man sich die Eichkurve her, aus der man beim wirklichen Versuch nur die zur abgestoppten Zeit gehörende Malonsäuremenge abzulesen braucht. Für wenig Malonsäure werden gute Werte erhalten, aber auch bis 10 g im Liter ist das Verfahren brauchbar.

Oxydimetrische Bestimmung nach H. H. WILLARD *und* PH. YOUNG (181). 200 cm³ Lösung mit 50 ± 10 mg Malonsäure werden in die mit Schwefelsäure versetzte Cerisulfatlösung gegeben. Es darf nicht umgekehrt verfahren werden, da dann eine teilweise Zersetzung der Malonsäure nicht zu vermeiden ist. Die Schwefelsäurekonzentration soll 40—60 cm³ ($d = 1{,}5$) auf 200 cm³ Malonsäurelösung betragen. Nach dem Zusammengeben beider Lösungen erhitzt man 30 Minuten und titriert den Ceriüberschuß mit Ferrosulfatlösung gegen Diphenylamin zurück. 1 cm³ 0,1 n-Cerisulfatlösung entspricht 1,563 mg Malonsäure.

Bernsteinsäure. $HOOC—(CH_2)_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Bernsteinsäure bildet monokline Prismen. F. 183°. Dichte D_4^{25} 1,571. In 100 g Wasser lösen sich bei 0° 2,75; bei 25° 8,35; bei 50° 23,83; bei 75° 60,37 g Bernsteinsäure. Bernsteinsäure sublimiert und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Mol.-Gew. 118,05.

Chemische Reaktionen. Durch Sonnenlicht oder ultraviolette Strahlen wird Bernsteinsäure in Gegenwart von Katalysatoren (Uranoxyde) in Kohlensäure und Propionsäure gespalten. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter vermindertem Druck geht sie in das Bernsteinsäureanhydrid,

$$CH_2-CO-O-CO-CH_2$$

über. F. 120°, Kp.$_{760}$ 261°. Gegen Permanganat ist Bernsteinsäure in der Kälte beständig und wird auch in der Wärme nur sehr langsam angegriffen. Diese Beständigkeit wird zur analytischen Trennung von Äpfelsäure und Weinsäure verwandt.

Von den Salzen sind nur die Alkalisalze wasserlöslich. *Bariumsuccinat* bildet tetragonale Krystalle, die in Wasser wenig löslich sind. *Dimethylester*, F. 19,5°, Kp.$_{735,5}$ 191,5—191,9°. *Diäthylester*, F. —20,8°, neigt sehr zu Unterkühlungserscheinungen, Kp.$_{760}$ 217,7°. *p-Bromphenacylester*, F. 211°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zum Nachweis der Bernsteinsäure dampft man nach C. NEUBERG (137) die Lösung der Bernsteinsäure nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak fast ein, fügt etwas Zinkstaub zu und glüht die Masse, hierbei bildet sich Pyrrol, das man durch Rotfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes erkennt, den man in das Reagensglas hineinhält, nachdem das überschüssige Ammoniak verdampft ist. Noch 0,6 mg Bernsteinsäure werden mit der Pyrrolreaktion erkannt. Liegen Succinate vor, so werden diese durch Behandeln mit Ammoniumphosphat in die Ammoniumsalze übergeführt und weiter wie oben verfahren. Störend sind Albumin, Hämin und Indolderivate, die man vorher entfernen muß. Die anderen Nachweise sind meist unempfindlicher, es sei, daß man zu mikrochemischen Methoden greift.

Mikrochemischer Nachweis. Bei der Sublimation gibt die Bernsteinsäure meist wenig charakteristische Formen, jedoch erkennt man am Rande meist kurze krystalline Nadeln, die vielfach gitterförmig zusammengewachsen sind. Dagegen erhält man sehr charakteristische Formen, wenn man die Bernsteinsäure aus der Lösung ihrer Salze durch Salpetersäure oder Salzsäure abscheidet. Es erscheinen Rauten mit einem spitzen Winkel von 40°, der freilich bei größeren Krystallen meist abgestumpft ist, so daß man sechsseitige Tafeln oder Prismen erhält. Im Gegensatz zur Oxalsäure zeigen auch kleine Krystalle eine lebhafte Polarisationsfärbung. Sollten sich keine Krystalle abscheiden, so erwärmt man den Objektträger, bis am Rande des Untersuchungstropfens Krystallabscheidung beginnt. Man zerstört diese, und bald wird man die charakteristischen glasklaren Rauten erkennen.

Für die Bernsteinsäure ist das *Bleisalz* sehr charakteristisch. Es wird durch Fällung eines löslichen Succinates mit Bleiacetat erhalten. Es krystallisiert in klaren, scharf umrissenen Rauten von 90—120 μ. Der spitze Winkel beträgt zwischen 70 und 75°. Man darf nicht zu schnell krystallisieren lassen, da dann nicht die schönen klaren Formen entstehen. Bleisuccinat wird von Salpetersäure leicht, schwieriger von Essigsäure und Ammonacetat gelöst (vgl. Abb. 116).

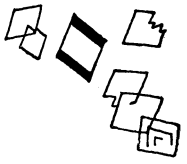


Abb. 116. Bleisuccinat. Vergr. 285. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Neben Oxalsäure weist man die Bernsteinsäure durch fraktionierte Fällung der Bleisalze nach. Man versetzt mit reichlich Bleiacetat und zieht, sobald sich die Flüssigkeit vom sich absetzenden Bleioxalat klärt, diese ab und läßt das Bleisuccinat krystallisieren. Sollte zuviel Essigsäure zugegen sein, so gibt man einige Körnchen

Bleioxyd zu, in deren Nähe dann alsbald die Krystallisation beginnt. Eine Verwechslung der undurchsichtigen Stäbchen des Bleioxalats mit den glasklaren Rauten des Succinats ist ausgeschlossen.

Quantitative Bestimmung. Da die Bernsteinsäure fast nur gemeinsam mit anderen Säuren vorkommt, spielt die alleinige Bestimmung der Bernsteinsäure für die Pflanzenanalyse nur eine untergeordnete Rolle. Wogegen die Abtrennungsverfahren große Bedeutung besitzen. Zur alleinigen Bestimmung der Bernsteinsäure liegt nur bei der Weinanalyse Interesse vor. Zu diesem Zweck hat KUNZ ein Verfahren ausgearbeitet, das die Unlöslichkeit des Bariumsuccinats zur Abscheidung benutzt. Diese Verfahren haben dann C. VON DER HEIDE und H. STEINER (83) später etwas modifiziert, indem sie die störenden Oxysäuren nicht in saurer, sondern in neutraler Lösung mit Permanganat oxydieren. Die folgende Vorschrift ist von ihnen für die Weinanalyse ausgearbeitet, ist jedoch auch für andere Fruchtsäfte brauchbar.

150 cm³ Wein (oder anderer Pflanzensaft) werden zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade auf 100 cm³ eingedampft und dann kalt mit 4—5 g Bariumoxyd versetzt. Um möglichst viel Bariumoxyd in Lösung zu bringen, rührt man gut durch. Dann werden weiter 3 cm³ 10proz. Bariumchloridlösung zugegeben, die Lösung samt Niederschlag in einen Meßkolben gegeben, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Die Bernsteinsäure geht hierbei ins Filtrat, doch beachte man, daß die Lösung nur 0,4% Bariumsuccinat enthält und treffe entsprechend der vorhandenen Menge Bernsteinsäure die richtige Wahl für die Größe des Meßkolbens. 100 cm³ Filtrat kocht man in einem Glaskolben 10 Minuten am Rückflußkühler, wobei man darauf achte, daß die Flüssigkeit, die zu Anfang stark schäumt, nicht überfließt. Das Schäumen läßt aber schnell nach. Nach dem Erkalten wird die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt und schließlich in einer Porzellanschale bis zur Syrupdicke eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 20 cm³ Wasser auf und verrührt mit 80 cm³ 95proz. Alkohol. Nach 2—3 Stunden filtriert man durch eine Nutsche ab, wäscht mit Alkohol gut nach, bringt den Niederschlag wieder in eine Porzellanschale und rührt ihn mit 50 cm³ Wasser an. Dann wird auf dem Wasserbade 5proz. Permanganatlösung in kleinen Portionen zugegeben, bis die Rotfärbung bleibt. Das überschüssige Permanganat zerstört man nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch etwas schweflige Säure und gibt diese weiter zu, bis der ausgeschiedene Braunstein völlig gelöst ist. Die Lösung wird wieder auf 50 cm³ eingedampft, man bringt sie samt Niederschlag in einen Perforationsapparat und verdünnt so weit, daß die Lösung nicht mehr als 10% Schwefelsäure enthält. Darauf extrahiert man 10 Stunden mit Äther, dunstet die ätherische Lösung nach Zusatz von 20 cm³ Wasser ab, filtriert durch ein feuchtes Filter in eine Platinschale, und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in Wasser und titriert mit n/10-Lauge gegen Phenolphthalein. Da bei der Perforation geringe Mengen Schwefelsäure mit ins Perforat übergehen, muß man die Bernsteinsäurelösung noch in das Silbersalz überführen. Hierzu gibt man zur titrierten Succinatlösung 20—25 cm³ n/10-Silbernitratlösung, bringt wieder Niederschlag und Lösung in einen Meßkolben, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gut durch und filtriert. In 50 cm³ des Filtrates titriert man das überschüssige Silbernitrat nach VOLLHARD mit n/10-Rhodanlösung gegen Eisenammoniakalaun zurück. 1 cm³ n/10-Silbernitratlösung entspricht 5,9025 mg Bernsteinsäure.

Glutarsäure. $HOOC—(CH_2)_3—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Die Glutarsäure bildet monokline, prismatische, farblose Krystalle. F. 97,5°. Kp.$_{760}$ 302—304°. Sowohl in Wasser wie in Äther und Alkohol löslich. Dichte D_4^{25} 1,423. Mol.-Gew. 132,06.

Chemische Reaktionen. Zinksalz, Nadeln, die sich beim Erhitzen in einen körnigen Niederschlag verwandeln, der charakteristische mikroskopische rechteckige Tafeln bildet, die an den gegenüberliegenden kleineren Seiten einspringende Winkel aufweisen. *Dimethylester*, flüssig, $Kp._{13}$ 93,5—94,5°. *Diäthylester*, flüssig, $Kp._{760}$ 236,5—237°.

Isolierung und Nachweis. Zur Isolierung der Glutarsäure dient die Estertrennung und fraktionierte Krystallisation der Säure, die man durch Schmelzpunkt und Zinksalz identifiziert.

Adipinsäure. $HOOC—(CH_2)_4—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Adipinsäure krystallisiert in monoklinen Prismen. F. 153°. $Kp._{10}$ 205,5°. In Wasser und Äther etwas, in Alkohol leicht löslich. Dichte D_4^{25} 1,357. Mol.-Gew. 146,59.

Chemische Reaktionen. Dimethylester, flüssig, $Kp._{13}$ 115°. *Diäthylester*, flüssig, $Kp._{14}$ 130°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung dient die Estertrennung oder fraktionierte Krystallisation der freien Säure, deren Schmelzpunkt zur Identifizierung dient.

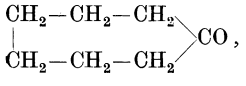
Pimelinsäure. $HOOC—(CH_2)_5—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Pimelinsäure krystallisiert in monoklinen Prismen. F. 105—106°. $Kp._{10}$ 212°. Löslich in Wasser, Alkohol und heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Benzol. Dichte D_4^{25} 1,287. Mol.-Gew. 160,10.

Chemische Reaktionen. Dimethylester, $Kp._{11}$ 121—122°. *Diäthylester*, $Kp._{15}$ 139—141°. *Dihydrazid*, F. 182°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung dient die Estertrennung und die fraktionierte Krystallisation der freien Säure, deren Schmelzpunkt sowie der des Dihydrazides zur Identifizierung dienen.

Korksäure, Suberinsäure. $HOOC—(CH_2)_6—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Korksäure krystallisiert aus Wasser in Nadeln oder Tafeln. F. 144°. $Kp._{10}$ 219,5°. Löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Chloroform. Mol.-Gew. 174,11.

Chemische Reaktionen. Beim Erhitzen mit Eisenpulver auf 325° entsteht Suberon,



$Kp._{760}$ 179—181°. *Dimethylester*, F. —5°, $Kp._{760}$ 268°. *Diäthylester*, flüssig, $Kp._{763}$ 282°. *Dihydrazid*, F. 185—186°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Korksäure dient die Estertrennung und die fraktionierte Krystallisation der freien Säure. Zur Identifizierung bestimmt man den Schmelzpunkt der Säure und evtl. den des Dihydrazides.

Azelainsäure. $HOOC—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Azelainsäure krystallisiert in Blättchen oder abgeplatteten Nadeln. F. 106°. $Kp._{15}$ 237°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, leicht in Äther. Mol.-Gew. 188,13.

Chemische Reaktionen. Dimethylester, flüssig, $Kp._9$ 140—141°. *Diäthylester*, flüssig, $Kp._{760}$ 291—292°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Isolierung erfolgt nach der Estertrennung oder durch fraktionierte Krystallisation der Säure. Zur Identifizierung dient der Schmelzpunkt der Säure. Daneben kann man noch das *Silbersalz* verwenden, das mit 1,5 Mol. Wasser aus wäßriger Lösung gefällt wird und dies Wasser erst bei 150° abgibt. 53,71% Ag (wasserfrei).

Sebacinsäure. $HOOC—(CH_2)_8—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Federartige Krystalle. F. 133—134°. Kp_{10} 232° (unter teilweiser Anhydridbildung). Neigt zur Sublimation. In Wasser wenig löslich, in Alkohol und Äther leicht löslich. Mol.-Gew. 202,14.

Chemische Reaktionen. Dimethylester, F. 38°, Kp.$_{760}$ 288°. *Äthylester*, F. 1,25°, Kp.$_{7,5}$ 158—159°. *p-Bromphenacylester*, F. 147°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Sebacinsäure dient die Estertrennung oder die fraktionierte Krystallisation der Säure. Von der Azelainsäure trennt man über das Silbersalz ab, in dem man den Niederschlag mit heißem Wasser auszieht. Es geht lediglich das Silbersalz der Azelainsäure in Lösung, das beim Erkalten des Filtrats wieder ausfällt.

Thapsiasäure. HOOC—$(CH_2)_{14}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Thapsiasäure krystallisiert aus Alkohol in weißen Schuppen. F. 123—124°. Destilliert unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Mol.-Gew. 286,24.

Chemische Reaktionen. Diäthylester, F. 39°, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Isolierung. Zur Isolierung extrahiert man getrocknete Thapsiawurzeln mit Äther, löst den Ätherextrakt in kalter konzentrierter Kalilauge, wobei teilweise Zersetzung eintritt, und läßt die alkalische Lösung 24 Stunden stehen. Es krystallisiert thapsiasaures Kalium aus, das man mit Salzsäure zersetzt, ausäthert und den Ätherrückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Auch durch Verseifen des Wachses aus Juniperus Sabina wird Thapsiasäure erhalten, die man analog reinigt.

Rocellsäure. HOOC—$(CH_2)_{15}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Blättchen aus Eisessig oder Benzol. F. 132°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, leicht löslich in kaltem Äther. Mol.-Gew. 300,26.

Chemische Reaktionen. Diäthylester, aromatisch riechendes Öl.

Japansäure. HOOC—$(CH_2)_{19}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Weiße Blättchen aus Alkohol oder Chloroform. F. 127,7°. In den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Mol.-Gew. 356,3. Durch Erhitzen auf 200° geht sie unter Kohlensäureabspaltung in ein Keton mit F. 82—83° über. *Diäthylester*, F. 53°. *Diamid*, Krystalle aus Isobutylalkohol, F. 174—175°. Von B. FLASCHENTRÄGER und F. HALLE (51) nicht wieder mit Sicherheit isoliert.

n-Eikosandicarbonsäure *Physikalische Eigenschaften.* Längliche Tafeln aus Alkohol, F. 124,5°. Mol.-Gew. 370,32.

Chemische Reaktionen. Dimethylester, F. 72°. Farblose, breite Tafeln.

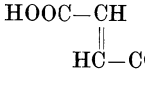
Heneikosandicarbonsäure. HOOC—$(CH_2)_{21}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Monokline Blättchen aus Alkohol oder Chloroform. Schwer löslich in der Kälte in allen Lösungsmitteln, in heißem Aceton 1 : 60 löslich. F. 127,5°. Mol.-Gew. 384,33.

Chemische Reaktionen. Dimethylester, flittrige Schüppchen, F. 70,8° C. *Monomethylester*, F. 87° C. *Diäthylester*, F. 61,5° C. *Monoäthylester*, F. 83,3°.

Isolierung nach B. FLASCHENTRÄGER und F. HALLE (51) durch Hydrolyse mit KOH aus dem Japanwachs. Die Fettsäure wird bei 0,2 mm bis 200° destilliert. Rückstände werden mit Methanol verestert und wechselweise durch fraktionierte Krystallisation und Vakuumdestillation getrennt.

3. Ungesättigte Dicarbonsäuren.

Fumarsäure.



Physikalische Eigenschaften. Fumarsäure krystallisiert in kleinen Prismen, Nadeln oder Blättchen, die sich beim Erhitzen auf 200°, ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigen. Unter Druck (im zugeschmolzenen Rohr) F. 286—287°; neuerlich von L. M. DENNIS und R. S. SHELTON (39) exakt zu 297° C bestimmt. Bei 18° lösen sich 4,45 g in 1000 g Wasser in den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Mol.-Gew. 116,03.

Chemische Reaktionen. Fumarsäure bildet sich aus Äpfelsäure beim Erhitzen auf 150—200°. Sie bildet kein Anhydrid, geht jedoch beim Erhitzen

auf 230° unter teilweiser Zersetzung und Kohlenstoffabscheidung in Maleinsäureanhydrid über. Ebenso kann sie durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in die cis-Form übergeführt werden. Sie addiert 2 Mole Halogen.

Dimethylester, F. 102°, Kp.$_{760}$ 192°, sublimiert bereits bei Zimmertemperatur merklich. *Diäthylester*, flüssig, F. 0,5°, Kp.$_{760}$ 218,5.

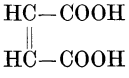
Qualitativer Nachweis und Isolierung. Aus Pflanzen extrahiert man die Fumarsäure mittels Alkohol und gewinnt aus dem Extrakt das saure Kaliumsalz, $2KHC_4H_2O_4 \cdot C_4H_4O_4$. Zur Identifizierung dient die Krystallform der freien Säure oder des Natriumuranylsalzes.

Mikrochemischer Nachweis. Für den mikrochemischen Nachweis eignet sich am besten *die freie Säure*, deren Prismen und Nadeln häufig zur Zwillingsbildung neigen und meist in Form von Federn oder Ranken vereinigt sind. Bei der Sublimation werden meist keine charakteristischen Formen erhalten. Man löst daher das Sublimat teilweise in einem Tröpfchen Wasser und läßt wieder krystallisieren. Auch durch Anrühren des Sublimats mit einem Tröpfchen konzentriertem Ammoniak und nachfolgender Fällung der freien Säure durch etwas Salzsäure erhält man sehr schöne Krystallformen (C. WAGENAAR [175]).

Abb. 117. Natriumuranylfumarat. Vergr. 180. (Nach WAGENAAR.)

Sehr klare und charakteristische hexagonale Platten und Prismen erhält man bei der Darstellung des *Natriumuranylsalzes*. Hierzu versetzt man den fumarsäurehaltigen Tropfen mit einem Körnchen Ammonium- oder besser Natriumchlorid und nach dessen Lösung mit einem Körnchen Uranylnitrat. Größe der Krystalle 20 μ (vgl. Abb. 117).

Maleinsäure.

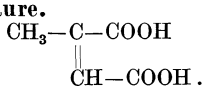


Physikalische Eigenschaften. Maleinsäure krystallisiert in monoklinen Prismen. F. 130°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 116,03.

Chemische Reaktionen. Maleinsäure geht beim Erhitzen leicht in Fumarsäure über. Beim Erhitzen auf 160° beginnt sie Wasser abzugeben unter Bildung von *Maleinsäureanhydrid*, F. 56°, Kp.$_{760}$ 202°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Maleinsäure aus dem Gemisch mit Fumarsäure dient ihre größere Löslichkeit. Identifiziert wird sie als Fumarsäure oder als Maleinsäureanhydrid.

C. Mesaconsäure.



Physikalische Eigenschaften. Sie stellt ein weißes, krystallines Pulver dar, das unzersetzt sublimierbar ist. F. 204,5°. Kp. 250° unter teilweiser Zersetzung. In heißem Wasser und Alkohol löslich, schwer löslich in Chloroform. Schwefelkohlenstoff und Ligroin. *Dimethylester*, Kp. 203,5°. *Diäthylester*, Kp. 113—114°. Mol.-Gew. 130,048.

Chemische Reaktionen. Durch ultraviolette Strahlen wird sie in die isomere Citraconsäure umgelagert. *Äthylester*, Kp.$_{10}$ 93—95°. *Hydrazid*, Stäbchen, F. 217—218° (H. H. MOTTERN und G. L. KEENAN [131]).

Zur *Isolierung*, z. B. aus Kohlblättern, verfährt man nach H. W. BUSTON (28) folgendermaßen. Die Blätter werden mit Äther extrahiert und der erhaltene Extrakt mit Alkali gefällt. Die Salze werden weiter mit Phosphorwolframsäure digeriert, wobei die erhaltene Lösung die Mesaconsäure enthält. Aus

dieser Lösung gewinnt man die Mesaconsäure als Calciumsalz, zersetzt dieses mit Schwefelsäure, extrahiert mit Alkohol, fällt wieder als Bariumsalz, zersetzt auch dieses wieder, wiederholt in Alkoholextraktion und reinigt weiter durch fraktionierte Extraktion mit Äther und fraktionierte Fällung als Calciumsalz.

4. Tricarbonsäuren.

Tricarballylsäure. HOOC—CH_2—CH(COOH)—CH_2—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Tricarballylsäure krystallisiert aus Wasser oder Äther in großen Prismen. F. 166° unter teilweiser Sublimation. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther. Mol.-Gew. 176,06.

Chemische Reaktionen. Triäthylester, $Kp._{20}$ 180—185°. *Triamid*, F. 205 bis 207°, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol. *Trihydrazid*, F. 195—196°, sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. *p-Bromphenacylester* 138,2°.

Aconitsäure. HOOC—CH_2—C(COOH)=CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Aconitsäure krystallisiert in vierseitigen Blättchen oder Nadeln. F. 172—173°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. Mol.-Gew. 174,05.

Chemische Reaktionen. Ca-Salz, kleine Krystalle mit 6 Mol. Wasser. Es enthält 21,05% Ca und 18,94% Wasser, das aber erst bei hohen Temperaturen abgegeben wird. *Ag-Salz*, krystalliner Niederschlag von kleinen Täfelchen, der sich beim Erhitzen über 150° explosionsartig zersetzt. Man gewinnt es durch Fällung des mit Ammoniak neutralisierten Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, 65,45% Ag. *p-Bromphenacylester*, F. 186°. *Hydrazid*, F. 183—185°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. O. A. BEATH (12) gibt folgende Arbeitsweise an: Die getrocknete Pflanze wird einen Tag lang mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug mit neutralem Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, neu mit Bleiacetat gefällt und wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung konzentriert man vorsichtig, nimmt den Rückstand mit wasserfreiem Äther auf, löst den Ätherextrakt nach Abdunsten des Äthers in möglichst wenig heißem Aceton und versetzt mit überschüssigem, wasserfreiem Chloroform. In der Kälte krystallisieren die charakteristischen warzenartigen Krystalle aus, die man aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert.

5. Trennung der Dicarbonsäuren.

Eine allgemeine Trennung der Dicarbonsäuren ist für die Pflanzenanalyse nur von geringem Interesse, da das Vorkommen im wesentlichen auf Oxalsäure und Bernsteinsäure beschränkt ist. Da diese vergesellschaftet mit den Oxysäuren vorkommen, ist ihre Abtrennung von diesen weiter unten bei der Trennung der „Fruchtsäuren" behandelt.

Eine Trennung der Oxalsäure von Bernsteinsäure läßt sich leicht durch Titration mit Permanganat durchführen, bei der die Bernsteinsäure nicht angegriffen wird.

Die Trennung der höheren Dicarbonsäuren ist insofern von Interesse, als diese wichtige Oxydationsprodukte ungesättigter Fettsäuren darstellen. Dort fallen sie meist in wäßriger Lösung an, evtl. als Alkalisalze. Man zerlegt die Salze mit Mineralsäure und fraktioniert die freien Säuren durch stufenweise Krystallisation. Man kann jedoch auch eine gute Trennung dadurch erzielen, daß man durch mehrfaches Abdampfen mit Alkohol vollständig entwässert und mit Schwefelsäure und Alkohol verestert. Die gewonnenen Ester werden dann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Aus den einzelnen Fraktionen regeneriert man die freien Säuren durch Verseifen und identifiziert sie durch ihre Schmelzpunkte oder auch als Hydrazide.

Daß diese Aufarbeitungsverfahren alle nur angenäherte Werte ergeben, ist bekannt. Andererseits sind diese für den erwähnten Fall völlig ausreichend, da die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren nie quantitativ in einer Richtung verläuft, sondern stets mehr oder minder Nebenprodukte entstehen.

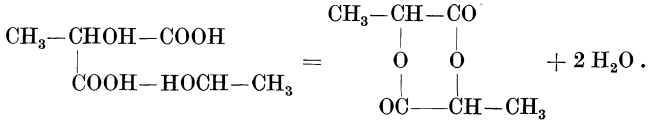
BOUGEAULT (25) hat ein Verfahren zur Trennung von Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure angegeben. Durch Kochen unter gewöhnlichem Druck wird die Bernsteinsäure in ihr Anhydrid übergeführt. Durch eine Vakuumdestillation trennt man dann Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure vom Bernsteinsäureanhydrid ab. Die Glutarsäure wird dann mit kaltem Äther extrahiert, und die zurückbleibenden Adipinsäure und Pimelinsäure werden durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Adipinsäure wird aus den ersten Krystallisationen sehr rein gewonnen. Die Mutterlaugen werden gemeinsam mit den Ätherextrakt in das Calciumsalz übergeführt und mit heißem Wasser ausgezogen, in dem pimelinsaures Calcium unlöslich ist. Aus dem Filtrat wird endlich glutarsaures Calcium gewonnen.

c) Oxycarbonsäuren.

1. Allgemeines.

Die Oxysäuren sind durch das Vorhandensein einer oder mehrerer OH-Gruppen neben den Säuregruppen gekennzeichnet. Sie reagieren daher sowohl als Säuren wie als Alkohole. Jedoch wird die Alkoholgruppe von der Säuregruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit stark beeinflußt. Hierbei ist der Abstand der beiden Gruppen voneinander im Molekül von großer Wichtigkeit. An dieser verschiedenen Reaktionsfähigkeit erkennt man gerade die Stellung der OH-Gruppe. Steht sie am der Säuregruppe unmittelbar benachbarten Kohlenstoff, so spricht man von einer α-Oxysäure, steht sie erst am übernächsten, so liegt eine β-Oxysäure vor usw. Je weiter die Oxygruppe von der Säuregruppe entfernt ist, um so mehr verschwinden die Unterschiede, die die Stellung verursacht, da der Einfluß der Säuregruppe schwächer wird. So unterscheiden sich γ- und δ-Oxysäuren kaum noch in ihren Reaktionen. α-, β- und γ-Oxysäuren unterscheidet man leicht an ihrem verschiedenen Verhalten beim Erhitzen.

α-Oxysäuren geben leicht Wasser ab, und zwar in der Art, daß aus 2 Molekülen 2 Mole Wasser unter gleichzeitiger Ringbildung entstehen.

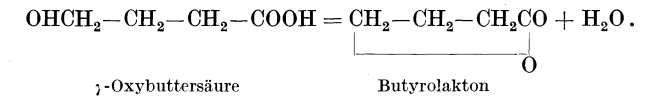


Diese Verbindung zeigt deutliche Estereigenschaften und ist durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder spaltbar.

β-Oxysäuren spalten beim Erhitzen gleichfalls Wasser ab, aber je ein Mol. innerhalb einer Molekel. Hierbei gehen sie in die entsprechenden ungesättigten Säuren über.

$$CH_3—CHOH—CH_2—COOH = CH_3—CH=CH—COOH + H_2O.$$

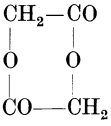
γ-Oxysäuren und δ-Oxysäuren spalten innerhalb jedes Moleküls ein Mol Wasser ab unter Bildung eines inneren Anhydrids, eines Lactons.



2. Monooxymonocarbonsäuren.

Glykolsäure. $CH_2OH—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Glykolsäure krystallisiert aus Wasser oder Äther in Nadeln oder Blättchen. F. 78—79°. In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Reine Glykolsäure verändert sich an der Luft nicht, während unreine bald zerfließt. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Formaldehyd und Kohlensäure. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig. Mol.-Gew. 76,032.

Chemische Reaktionen. Durch Erwärmen auf 100° geht sie in Glykolsäureanhydrid über



Vorsichtige Oxydation gibt Glyoxylsäure, stärkere Oxalsäure. *Ag-Salz*, monokline Prismen mit 0,5 Mol. Wasser, das bei 100° abgegeben wird. *Methylester*, Kp.$_{760}$ 151,2. *Äthylester*, Kp.$_{760}$ 160°. *p-Bromphenacylester*, F. 138°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Nach G. DENIGÈS erhitzt man 2—10 mg Glykolsäure mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig über einer Flamme bis reichlich Gasblasen auftreten und läßt erkalten. Zur kalten Lösung setzt man 1 Tropfen einer 5proz. Codeinlösung, worauf die Lösung erst gelb, dann tiefviolett erscheint. Es hat sich Formaldehyd gebildet, der mit dem Codein reagiert. Man kann das Codein auch durch Guajacol oder p-Kresol ersetzen, muß diese jedoch vor dem Erhitzen zufügen sowie gleichfalls etwas konzentrierte Schwefelsäure und 1 Tropfen Eisessig. p-Kresol gibt eine grüne bis blaugrüne Färbung, Guajacol eine violette Färbung. Milchsäure gibt ebenfalls Farbeffekte mit den Phenolen, die jedoch andere Farben aufweisen (vgl. S. 428).

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis stellt man das *Kupfersalz* dar. Hierzu versetzt man die Glykolatlösung mit Kupfersulfat, es scheiden sich schiefwinklige Prismen (60—150 μ) von blasser blaugrüner Farbe ab, die zum Unterschied von Kupferacetat keinen Dichroismus zeigen. Der spitze Winkel mißt 73°. Die Krystalle polarisieren gut und zeigen bei 26° gegen die Prismenkante eine scharfe Auslöschung.

Silberglykolat krystallisiert in tafelförmigen, schiefwinkligen Prismen, die entweder einen spitzen Winkel von 60° und gerade Auslöschung oder einen spitzen Winkel von 40° und schiefe Auslöschung bei 34° zeigen. Die 300—400 μ langen Krystalle besitzen sehr starke Polarisation.

Calciumglykolat bildet dünne Nadeln und Haare von bräunlicher Färbung, bei 10° in 82 Teilen Wasser löslich. Es kann gut zur Trennung von der Glyoxylsäure benutzt werden, deren Calciumsalz viel schwerer löslich ist.

Quantitative Bestimmung. Man bestimmt die Glykolsäure oxydimetrisch nach H. H. WILLARD und PH. YOUNG (181) mit Cerisulfat. Hierzu wird die Säurelösung, die auf 200 cm³ 40—60 cm³ Schwefelsäure ($d = 1{,}5$) enthalten soll, mit überschüssiger Cerisulfatlösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und der Überschuß an Cerisulfat nach dem Erkalten mit Ferrosulfat gegen Phenyldiamin zurücktitriert. 1 cm³ 0,1 n-Cerisulfatlösung entspricht 1,923 mg Glykolsäure.

Manganometrisch kann die Bestimmung der Glykolsäure auch in alkalischer Lösung nach I. M. KOLTHOFF (106) durchgeführt werden (s. S. 373).

Milchsäure. CH_3—CHOH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Die Milchsäure besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher optisch aktiv. Es existieren zwei aktive, d- und l-, und eine inaktive Form, d, l-Säure, die ein Gemisch aus den beiden optischen Komponenten darstellt. In der Pflanzenwelt kommt nur die inaktive Form vor, die daher hier allein eingehend behandelt wird.

d-Milchsäure bildet harte, abgeplattete Nadeln, die leicht zerfließen. F. 25—26°. Optische Drehung $[\alpha]_D^{15}$ + 3,82° (10,458 g in 10 cm³ Wasser). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, wenig löslich in Äther. p-Bromphenacylester, F. 112,8.

l-Milchsäure, prismatische Blättchen, F. 26—27°, sehr hygroskopisch. Optische Drehung $[\alpha]_D^{15}$ —2,26° (1,2371 g in 10 cm³ Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther.

d, l-Milchsäure bildet äußerst hygroskopische Krystalle. F. 18°. Kp. 122° (14—15 mm). In Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in Äther. Mit Wasserdampf ist sie etwas flüchtig. Mol.-Gew. 90,05.

Chemische Reaktionen. Die Trennung der gewöhnlichen Milchsäure in ihre optischen Komponenten erreicht man durch fraktionierte Krystallisation ihrer Morphinsalze. Hierbei scheidet sich das Salz der l-Säure zuerst ab. Aus den Mutterlaugen gewinnt man das Salz der d-Säure und reinigt es durch Überführung in das Zinksalz.

Beim Stehen an der Luft geht die Milchsäure allmählich in ihr Lactid über. Permanganat oxydiert sie in alkalischer Lösung zu Oxalsäure, in saurer Lösung werden auch Acetaldehyd und Essigsäure erhalten.

Ag-Salz krystallisiert mit 0,5 Mol. Wasser, F. 100°, in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. *Zn-Salz* krystallisiert mit 3 Mol. Wasser. Beim Eindampfen krystallisiert evtl. das Monohydrat aus, das aber an der Luft wieder in das Trihydrat übergeht. Das Trihydrat ist in Wasser löslich, fast unlöslich in Alkohol. Das Monohydrat löst sich auch in Alkohol. Das Zinksalz ist die wichtigste Isolierungsform der Milchsäure. *Ba-Salz* krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, die aber bei 100° abgegeben werden. F. 130° (wasserfrei). In Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. *Äthylester*, $Kp._{760}$ 154°. *Chininsalze*, d, l- F. 165°, d- F. 175°, l- F. 172°. Die Chininsalze werden oft zur Unterscheidung der drei isomeren Formen verwandt.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Die Isolierung der Milchsäure geschieht durch Darstellung ihres Zinksalzes. Aus pflanzlichen Material müssen vorher die flüchtigen Säuren entfernt werden. Man säuert daher das Untersuchungsmaterial mit Phosphorsäure an, destilliert die flüchtigen Säuren ab und extrahiert den Rückstand mit Äther. Da mit Wasserdampf stets eine geringe Menge Milchsäure mit übergehen, geht man sicherer, direkt das getrocknete Material mit Äther zu extrahieren. Die Extraktionszeit ist infolge der langsamen Extraktion der Milchsäure nicht zu kurz zu wählen. EMBDEN und KRAUS (62) schreiben 30 Stunden vor. Der Ätherextrakt wird filtriert und auf dem Wasserbade vom Äther befreit. Nach Zusatz von 200 cm^3 Wasser verrührt man mit überschüssigem Bleicarbonat zur Entfernung von geringen Mengen Phosphorsäure, die mit in den Extrakt übergegangen sind. Man läßt über dem sich ausscheidenden Bleiphosphat über Nacht im Eisschrank stehen und filtriert. Das Filtrat befreit man vom überschüssigen Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nachdem man das Bleisulfid abfiltriert hat, entfernt man den Schwefelwasserstoff aus der Lösung durch Durchblasen von Luft. Die klare Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade mit Zinkcarbonat, filtriert vom überschüssigen Zinkcarbonat ab und engt die Lösung in einer Porzellanschale auf ca. 20 cm^3 ein. Hierbei scheidet sich meist etwas Niederschlag ab, den man abfiltriert und nicht weiter berücksichtigt. Dann wird weiter eingedampft und schließlich im Exsiccator zur Krystallisation gebracht. Um gute und reine Zinklactatkrystalle zu erhalten, ist es erforderlich, reines Bleicarbonat sowie reines Zinkcarbonat zu verwenden. Da die Handelspräparate meist lösliche, alkalisch reagierende Verunreinigungen enthalten, muß man sie so lange mit heißem Wasser extrahieren, bis das ablaufende Wasser nicht mehr alkalisch reagiert. Wurde das Zinklactat nicht rein erhalten, muß es aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Vgl. auch S. 431.

Um sicher zu gehen, daß nun wirklich reines Zinklactat vorliegt, muß man es durch eine Analyse identifizieren. Hierzu dient die Bestimmung des Wassergehaltes, des Zinkgehaltes, evtl. der optischen Drehung und die durch Oxydation erhaltene Aldehydmenge.

Zur *Bestimmung des Wassergehaltes* preßt man sorgfältig von der Mutterlauge ab und trocknet 2 Tage an der Luft. Hierzu legt man das Salz auf etwas Filtrierpapier und stülpt einen Trichter darüber. Von der trockenen Probe wägt man 0,2 g ein und trocknet 2 Stunden im Dampftrockenschrank bei 115°, wägt und trocknet abermals $^1/_2$ Stunde und wägt wieder. Den Gewichtsverlust rechnet man als Krystallwasser. Das Salz der inaktiven Säure enthält mit 3 Mol. Wasser 18,8% Wasser. Die Salze der aktiven Komponenten enthalten nur 2 Mol. Wasser und verlieren daher nur 12,89% Wasser. Zur Trocknung der wasserhaltigen Salze dürfen Alkohol und Schwefelsäure nicht verwandt werden, da sie außer der Feuchtigkeit auch Krystallwasser entziehen.

Zur *Bestimmung des Zinkgehaltes* verbrennt man das Zinklactat vorsichtig und bringt das Zinkoxyd zur Wägung. Beim Glühen achte man darauf, daß die Temperatur nicht zu hoch ist, da Zinkoxyd bei heller Rotglut bereits merklich flüchtig ist. Die Überführung in Zinkoxyd kann durch Abrauchen mit Salpetersäure erfolgen. ZWEIFEL (186) verwendet für 0,2 g Milchsäure 15 bis 20 Tropfen Salpetersäure. Wasserhaltiges Zinklactat ergibt 24,70% Zinkoxyd, wasserfreies 29,54%.

Für die polarimetrische Bestimmung kommen nur solche Fälle in Frage, in denen aktive Milchsäure vorliegt. Zu beachten ist, daß d-Zinklactat links und l-Zinklactat rechts drehen.

Über die Identifizierung durch quantitative Oxydation zu Acetaldehyd s. unter „Quantitative Bestimmung".

Neben dem Nachweis als Zinklactat finden sich in der Literatur eine große Anzahl von Nachweisen angegeben, die alle schneller auszuführen sind als die Darstellung des Zinksalzes, aber sie entbehren häufig der absoluten Sicherheit. Jedoch können sie besonders bei nicht zu geringen Milchsäuremengen gute Dienste leisten. Sehr viel sicherer geht man auch bei allen den folgenden Nachweisen, wenn man die Milchsäure vorher durch eine Ätherextraktion anreichert. Hierzu geht man von ungefähr 200 g oder 100—200 cm³ eines Pflanzensaftes aus, sättigt diesen mit Ammoniak, säuert mit Phosphorsäure an, schüttelt $^1/_4$ Stunde mit der 5—6fachen Menge Äther, dunstet den Äther ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Diese Lösung wird neutralisiert und kann dann für die folgenden Versuche dienen.

Probe nach UFFELMANN. Man versetzt die farblose Milchsäurelösung mit 1proz. Carbolsäurelösung, die einige Tropfen 5proz. Ferrichloridlösung enthält. Die Milchsäurelösung wird zeisiggelb. Jedoch stören andere Oxysäuren, insbesondere Wein-, Citronen-, Äpfel- und Oxalsäure.

Probe nach DENIGÈS. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure geht Milchsäure in Acetaldehyd über, den man durch Rotfärbung einer 5proz. Guajacollösung nachweist. Zur Ausführung übergießt man 0,2 cm³ einer verdünnten Milchsäurelösung (Maximalkonzentration 0,2%) mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, schüttelt gut durch und erhitzt 2 Minuten im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man 2 Tropfen Guajacollösung zu. Schon Bruchteile von Milligrammen Milchsäure sind durch die Rotfärbung zu erkennen. Nimmt man statt Guajacol Codeinlösung, so erscheint eine bichromatähnliche Farbe.

Probe nach HOPKINS *und* FLETSCHER. Auch sie benutzen die Bildung von Acetaldehyd zum Nachweis der Milchsäure. Zu diesem Zwecke gibt man zu 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 1 Tropfen gesättigte Kupfersulfatlösung und einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung, erhitzt 2 Minuten im siedenden Wasserbad, kühlt schnell ab und gibt einige Tropfen alkoholischer Thiophenlösung (10—20 Tropfen Thiophen auf 100 cm³ Alkohol) hinzu. Bei Anwesen-

heit von Milchsäure erscheint eine schöne kirschrote Farbe. Jedoch ist für gutes Gelingen erforderlich, daß man nach dem Erhitzen im Wasserbad gut abkühlt.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis kann man die Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzen. Hierbei spaltet sie sich in Acetaldehyd und Essigsäure, die man als m-Nitrophenylhydrazin und als Natriumuranylacetat nachweist. Zur Ausführung sind jedoch 5 mg Milchsäure erforderlich, die man mit einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser (1 : 2) destilliert und im Destillat die beiden entstandenen Abbauprodukte nachweist.

Besser arbeitet man nach dem Mikrobecherverfahren von C. GRIEBEL und F. WEISS (65), die die Oxydation mittels Permanganat durchführen. Wesentlich für dies Verfahren ist die Arbeitsweise, die im folgenden wiedergegeben wird.

Eine kleine Probe des Untersuchungsmaterials wird in einem kleinen Becherchen mit plangeschliffenem Rand von etwa 0,5—1 cm^3 Fassungsraum gebracht, ein Deckgläschen aufgelegt, das man durch Reiben zwischen den Fingern leicht eingefettet hat. Kurz vor dem Versuch bringt man auf der Unterseite einen 2 mm großen Tropfen des benötigten Reagenzes (s. weiter unten) an. Dann werden Becherchen und Deckglas auf einem schwachgeheizten Wasserbad vorsichtig erwärmt, bis sich auf dem Deckgläschen reichlich Wassertröpfchen abscheiden. Man läßt 20 Minuten abkühlen und bringt das Deckgläschen mit dem Reagenströpfchen auf einen hohlgeschliffenen Objektträger, der einen mit Vaseline schwach bestrichenen evtl. geschliffenen Rand besitzen soll, und untersucht erst bei schwächerer, dann bei stärkerer Vergrößerung. C. GRIEBEL (65) hat dies Mikrodestillationsverfahren für den Nachweis von Acetaldehyd und Aceton ausgearbeitet und verwendet zu deren Unterscheidung ihre charakteristisch krystallisierenden m- und p-Nitrophenylhydrazine. Falls die Krystallisation keinen einheitlichen Schluß zuläßt, wiederholt man die Mikrodestillation und beschickt das Deckgläschen mit einem anderen Nitrophenylhydrazin als vorher. Fällt die Krystallisation sehr dicht aus, so muß man den Versuch mit kleinerer Substanzmenge wiederholen.

Um Milchsäure in einer Lösung nachzuweisen, muß man zuerst die flüchtigen Stoffe daraus entfernen. Hierzu führt man eine Mikrodestillation evtl. unter Wechseln des Reagenströpfchens aus. Hierbei werden dann Aldehyde und Ketone herausdestilliert. Man muß so lange destillieren, bis auf einem neuen Deckgläschen keine Krystallisation mehr stattfindet. Sollte die Substanz zum Verspritzen neigen, so bedeckt man sie mit einem passend geschnittenen Stückchen Seidenpapier, hält dieses mit einem Glasröhrchen fest, das gut in den Becher hineinpaßt und ca. 2—3 mm über diesen herausragt. Auf diesem Röhrchen ruht dann in diesem Falle das Deckgläschen.

Nach Entfernung der flüchtigen Stoffe versetzt man den Rückstand mit 2—3 Tropfen Wasser und *einem* Tropfen 0,5proz. Permanganatlösung. Bei Zusatz von mehr Permanganat werden geringe Mengen Milchsäure nicht gefunden, weil bei der Oxydation dann kein Acetaldehyd gebildet wird. Als Reagensflüssigkeit dienen p- oder m-Nitrophenylhydrazin. p-Nitrophenylhydrazon aus Acetaldehyd erscheint in goldgelben, langen Krystallen, deren Enden mehr oder weniger umgebogen und außerdem häufig schräg abgeschnitten sind (vgl. Abb. 118). m-Acetaldehydnitrophenylhydrazon bildet mehr kreuzförmige Krystalle.

Bei Gegenwart von Citronensäure muß man beide Nitrophenylhydrazine nacheinander zur Identifizierung benutzen. Citronensäure bildet unter den gleichen Bedingungen Aceton, und die p-Nitrophenylhydrazone aus Aceton

und Acetaldehyd können, besonders bei wenig Milchsäure, zu Verwechslungen Anlaß geben. p- und m-Nitrophenylhydrazone aus Aceton krystallisieren beide in langen, goldgelben, spießigen Nadeln, die beim m-Salz meist sehr spitz auslaufen und häufig gebogen sind, während p-Nitrophenylhydrazon stets gerade Nadeln zeigt, die teilweise ohne Spitze sind (vgl. Abb. 119).

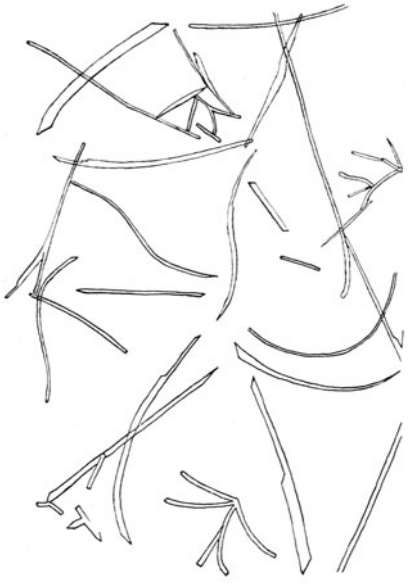


Abb. 118. p-Nitrophenylhydrazon aus Acetaldehyd. Vergr. 285. (Nach GRIEBEL-WEISS.)

Erkennt man unter dem Mikroskop keine Krystallbildung, so wiederholt man die Destillation mit derselben Substanz und demselben Objektträger unter Zusatz eines neuen Tropfens 0,5proz. Permanganatlösung. Dies Verfahren wiederholt man so lange, bis man entweder Krystalle erhält oder die Flüssigkeit auch beim Erwärmen ihre Rosafärbung behält.

Die Empfindlichkeit beträgt 0,1 mg Milchsäure in 1 cm^3. Durchschnittlich dauert der Nachweis 10 Minuten. Saccharose und Milchzucker stören nicht, wohl aber viel Äpfelsäure (vgl. S. 441).

Die Oxydation der Milchsäure aus Calciumsalz zu *Brenztraubensäure* ist viel umständlicher und nicht sicherer, da man die Brenztraubensäure ebenfalls als Hydrazon nachweist.

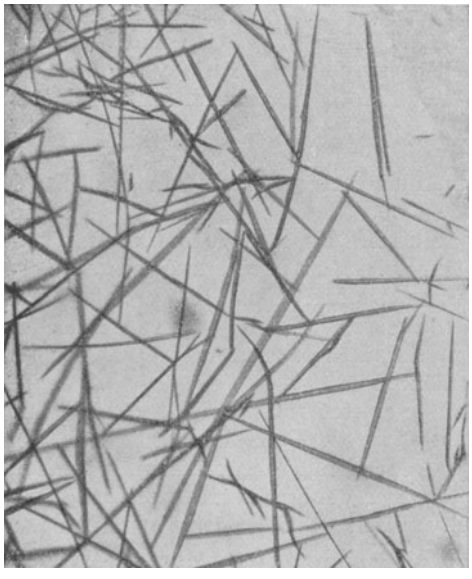


Abb. 119. p-Nitrophenylhydrazon aus Aceton. Vergr. 285. (Nach GRIEBEL-WEISS.)

Für den mikrochemischen Nachweis eignen sich das Zinksalz und das *Kobaltsalz*, dies besonders als *Doppelsalze* mit Barium oder Blei. Reines Kobaltlactat erhält man durch Versetzen von Alkalilactatlösungen mit Kobaltnitrat oder freie Milchsäure mit Kobaltacetat. Es erscheinen Büschel von feinen, rötlichen Nadeln. Verdünnte Lösungen läßt man an der Luft eindunsten. Neben den Nadeln erhält man dann am Rande auch dünne Prismen mit rechtwinkligen und schiefwinkligen Enden von 200 μ Länge (vgl. Abb. 120). Die Krystallisation wird durch Äpfelsäure, Buttersäure und andere Beimengungen erschwert, wenn nicht ganz verhindert. Der Zusatz von Blei oder Barium beschleunigt die Krystallisation. Bleiacetat bringt dünne, fast farblose Blättchen, die sich bald in gestreckte, sechsseitige Täfelchen (40 bis 70 μ), die oft an den Enden in 3 Spitzen auslaufen und nur schwache Polarisation zeigen. Bariumacetat bringt dem reinen Kobaltlactat ähnliche Krystalle, die aber dicker sind.

Zur Identifizierung wird am besten das Zinklactat verwendet, das man durch Versetzen einer Lactatlösung mit Zinkacetat erhält. Die meist drüsenförmigen Krystallanordnungen bestehen aus knieförmigen Zwillingskrystallen (vgl. Abb. 120) (vgl. auch S. 412).

H. Brauer (26) und H. Kreis (112) haben zum Nachweis der Milchsäure eine Farbreaktion mit Resorcin und Schwefelsäure vorgeschlagen. Für die Reaktion geben F. Schmalfuss und R. Keitel (160) für den qualitativen Trennungsgang der Fruchtsäuren folgende Arbeitsweise zur Identifizierung der Milchsäure. Eine stecknadelkopfgroße Menge destillierten Resorcins wird mit einem Mikrotropfen Milchsäurelösung auf einem Tiegeldeckel unmittelbar über einer Mikroflamme bis zur beginnenden Dampfentwicklung erhitzt, 5 Minuten stehen gelassen und dann mit einem Mikrotropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt weiter ca. 3 Sekunden, läßt wieder 5 Minuten stehen, erhitzt dann wieder in Abständen von je 20 Sekunden 2 Sekunden. Es tritt anfangs eine geringe Grünfärbung auf, die aber später einem tiefen Braunrot unter Gasentwicklung Platz macht.

Quantitative Bestimmung. Für die quantitative Bestimmung der Milchsäure sind verschiedene Wege eingeschlagen. Vorwiegend für tierische Organe haben Fürth und Charnass (62) eine Methode ausgearbeitet, in dem sie die Milchsäure mit Äther aus dem Untersuchungsmaterial extrahieren, dann in saurer Lösung zu Acetaldehyd mittels Permanganat oxydieren und diesen mit Kaliumbisulfit titrimetrisch erfassen. Für pflanzliche Stoffe hat das Verfahren dort Interesse, wo Stoffe fehlen, die unter gleichen Bedingungen Acetaldehyd oder Aceton geben. Vor allem müssen Äpfelsäure und Citronensäure fehlen. Vorteil bietet die Methode durch ihre Genauigkeit und die langen Erfahrungen, die in zahlreichen Analysen damit gewonnen wurden.

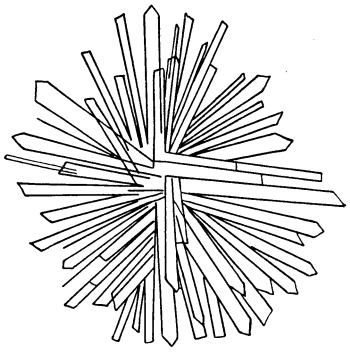


Abb. 120. Zinklactat (nach Klein). Vergr. 285.

Ebenfalls für tierisches Ausgangsmaterial erprobt ist die Methode von R. Meissner (125) und J. Schneyer (161), bei der die Milchsäure mit Schwefelsäure zu Kohlenoxyd zersetzt wird, das man volumetrisch mißt. Da außer Ameisensäure andere Säuren kein Kohlenoxyd entwickeln, ist das Verfahren viel häufiger anwendbar als das vorher erwähnte.

Für die Zwecke der Weinanalyse hat sich die Bestimmung als Bariumlactat eingebürgert, das infolge seiner Unlöslichkeit in absolutem Alkohol eine leichte Abtrennung der Milchsäure von den anderen Oxysäuren ermöglicht.

Für schnelles Arbeiten, aber nur mit begrenzter Genauigkeit, ist auch das Chromsäureverfahren von P. Szeberényi (167) zu empfehlen. Bei der Oxydation mit Chromsäure verbrennen alle Säuren zu Kohlensäure, Milchsäure nur bis zur Essigsäure. Störend sind hier Alkohol, Acetaldehyd und Aceton.

Schließlich kann auch noch eine colorimetrische Methode nach Mendel und Goldscheider Verwendung finden. Die genannten Verfasser haben die Milchsäure aus biologischen Lösungen extrahiert und im Extrakt die mit Veratrollösung und Schwefelsäure auftretende Rotfärbung colorimetrisch ausgewertet. Abwesend müssen hier alle Stoffe sein, die mit Veratrol Färbungen ergeben, wozu die meisten Oxysäuren, Eiweißstoffe und Kohlehydrate gehören.

1. Bestimmung als Acetaldehyd nach A. Fürth *und* C. Charnass (62). Nach Embden werden ca. 200 g fein zerkleinerte Substanz oder 100 cm^3 Preßsaft

nach der von SCHENCK angegebenen Vorschrift vom Eiweiß befreit. Hierzu werden zum Preßsaft 100 cm³ Wasser gegeben und dann 100 cm³ 2proz. Salzsäure und 100 cm³ 5proz. Sublimatlösung zugesetzt. Man läßt den Niederschlag über Nacht im Eisschrank stehen und nutscht ab. Vom Filtrat neutralisiert man einen aliquoten Teil genau mit starker Lauge gegen Phenolphthalein und säuert dann mit verdünnter Salzsäure ganz schwach an. Dieses Ansäuern soll nachher beim Eindampfen ein Alkalischwerden der Lösung verhindern. Es können sonst Zucker unter Milchsäurebildung zerfallen und auch Phosphate ausfallen. Man dampft im Vakuum bei höchstens 50° bis auf 100 cm³ ein, wobei die Lösung sich nicht trüben darf. Eine eventuelle Trübung rührt von ausfallenden Phosphaten her, infolge des Alkalischwerdens der Lösung. Der Analysenansatz ist dann unbrauchbar. Auch die klare Lösung darf nicht alkalisch reagieren und ist stets daraufhin zu prüfen. Die neutrale oder saure Lösung wird in einem Extraktionsapparat z. B. nach LINDT mit 15 cm³ 85proz. Phosphorsäure angesäuert, mit Ammonsulfat gesättigt und 30—40 Stunden mit Äther extrahiert. Zur Kontrolle der vollständigen Extraktion beschickt man den Extraktionsapparat mit frischem Äther und extrahiert erneut 10 Stunden. Meist wird man dann nur noch sehr geringe Mengen Milchsäure im Extrakt finden. Den Extrakt filtriert man nach kurzem Stehen in einen Erlenmeyer und wäscht mit etwas Äther nach. Das Filtrat wird nach Zusatz von 20 cm³ Wasser auf dem Wasserbade vom Äther befreit und dann noch $^1/_4$ Stunde weiter auf dem Wasserbade erhitzt, um letzte Reste Alkohol, die aus dem Äther stammen, zu entfernen.

Um die lange Extraktionszeit abzukürzen, hat E. OHLSSON (141) statt des Äthers Amylalkohol angewandt. Die Extraktion läßt sich dann leicht mittels Ausschütteln im Scheidetrichter bewerkstelligen. Die schnellere Extraktion ist in dem sehr viel günstigeren Verteilungsquotienten begründet. E. OHLSSON gibt folgende Extraktionsvorschrift: Die zu extrahierende Flüssigkeit wird mit Ammonsulfat gesättigt, und die etwa hierbei ausfallenden Eiweißstoffe werden nach 12 Stunden abfiltriert. Das Filtrat wird mit einem Zehntel seines Volumens mit 50proz. Schwefelsäure versetzt und in einem Scheidetrichter mit dem doppelten Volumen Amylalkohol gut durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten läßt man die Wasserlösung ab, überführt den Amylalkohol in einen zweiten Scheidetrichter und schüttelt ihn mit dem gleichen Volumen 2proz. Natriumcarbonatlösung. Den so von der Milchsäure befreiten Amylalkohol schüttelt man wieder mit der zu extrahierenden Lösung, entzieht ihm wieder die Milchsäure mit der bereits benutzten Sodalösung und wiederholt diese Extraktion insgesamt 4—5mal. Dann ist die Milchsäure quantitativ extrahiert. Da die Sodalösung auch etwas Amylalkohol aufnimmt, muß man diesen jetzt entfernen. OHLSSON empfiehlt hierzu eine Extraktion mit Benzol, jedoch wird der Erfolg bestritten. Besser verfährt man nach PARNASS und WAGNER, die den Amylalkohol mit Wasserdampf abtreiben. Hierzu versetzt man die Sodalösung mit einigen Tropfen Dimethylamidoazobenzol und Schwefelsäure bis zur Rotfärbung und dann vorsichtig mit Natriumcarbonat bis zum Erscheinen der Übergangsfarbe. Schließlich leitet man durch einen Kolben, in den man die Lactatlösung verbrachte, Wasserdampf bis zum Verschwinden der Indicatorfarbe. Diese geht gleichzeitig mit dem Amylalkohol über und kann daher als gutes Zeichen für dessen Entfernung gelten.

Zur Amylalkoholextraktion nach OHLSSON mit Benzolextraktion benötigt man ungefähr 1 Stunde. Bläst man den Amylalkohol mit Wasserdampf ab, so sind 2—$2^1/_2$ Stunden für die ganze Extraktion erforderlich.

Die so vorbereiteten Lösungen werden der Oxydation nach FÜRTH und CHARNASS (62) unterworfen. Man dampft die Lösung auf ca. 50 cm³ ein oder

verwendet nur einen aliquoten Teil, so daß ungefähr 0,2—0,4 g Milchsäure zur Oxydation gelangen. Diese bringt man in einen Destillationskolben von ca. 2 l Inhalt, gibt 300 cm³ 0,5proz. Schwefelsäure und etwas Talkum hinzu. Den Kolben verbindet man über einen Destillationsaufsatz mit einem Schlangenkühler, dessen Ansatzrohr in eine Vorlage hineinragt, die mit 150 cm³ Wasser und mit überschüssiger Bisulfitlauge eingestellter n/5-Bisulfitlösung beschickt wird. 1 cm³ n/5-Bisulfitlösung entspricht 9 mg Milchsäure. In den Destillationskolben ist weiter noch ein Tropftrichter eingeführt, dessen Ablaufrohr am unteren Ende verengt ist. Der Tropftrichter soll ca. 200 cm³ fassen und wird mit n/50- oder n/100-Permanganat beschickt, wobei man darauf achte, daß das Ablaufrohr luftfrei ist. Zur Destillation hält man den Kolben in lebhaftem Sieden und läßt die Permanganatlösung mit ungefähr 90—120 Tropfen in der Minute zutropfen. Zu Anfang müssen sich diese sogleich entfärben. Das Ende der Destillation erkennt man an der Braunfärbung der Lösung durch abgeschiedenen Braunstein und daran, daß die Permanganattropfen sich nicht mehr entfärben. Man läßt noch 10 Minuten weiterdestillieren unter verlangsamtem Zutropfen der Permanganatlösung und unterbricht dann die Destillation. Man löst sogleich den Destillationskolben vom Kühler und spült den Kühler mit destilliertem Wasser durch, das man zum Destillat gibt. Die Destillation ist so zu leiten, daß der Zulauf der Permangantlösung der überdestillierten Menge entspricht.

In der Vorlage wird der nicht an Aldehyd gebundene Anteil des Bisulfits mit n/5-Jodlösung zurücktitriert. Der Titer der Bisulfitlauge ist nicht beständig, sondern muß vor jedem Versuch erneut gegen Jod ermittelt werden. 1 cm³ n/5-Jodlösung entspricht 9 mg Milchsäure.

Gestört wird die Reaktion durch Oxybuttersäure, Brenztraubensäure, Traubenzucker, Glycerinaldehyd und Methylglyoxal. Nicht stören Bernsteinsäure, Oxyphenylessigsäure, Phenylessigsäure, Zimtsäure und Fettsäuren.

2. Bestimmung als Kohlenoxyd nach R. MEISSNER (125) *und* J. SCHNEYER (161). Das Verfahren beruht auf der Zersetzung der Milchsäure durch Schwefelsäure zu Kohlenoxyd, Wasser und Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$CH_3—CHOH—COOH = CH_3—CHO + CO + H_2O.$$

Das entwickelte Kohlenoxyd wird volumetrisch gemessen.

Zu diesem Verfahren wird das Untersuchungsmaterial wie bei der Oxydation mit Permanganat vorher aufgearbeitet und die so erhaltene Natriumlactatlösung in einen Destillationskolben gebracht. Dieser besitzt eine Bohrung für einen Scheidetrichter, eine zweite für die Zuleitung von Kohlensäure und eine dritte zur Überführung der Gase ins Eudiometerrohr. Dieses wird mit 50proz. Kalilauge beschickt. Nachdem man das Reaktionskölbchen mit der Substanz beschickt hat, leitet man so lange luftfreie Kohlensäure durch die Apparatur, bis das Gas bis auf minimale Reste von der Kalilauge absorbiert wird. Dies ist nach ungefähr 10 Minuten der Fall. Man füllt das Eudiometerrohr mit neuer Kalilauge und läßt aus dem Tropftrichter langsam konzentrierte Schwefelsäure zufließen, bis die Substanz eben damit bedeckt ist. Man achte darauf, daß noch stets etwas Schwefelsäure im Tropftrichter verbleibt, damit dort kein Gas entweicht. Dann erwärmt man den Kolben erst vorsichtig, dann stärker, schließlich bis zum Sieden, wobei lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Ist diese beendet, so leitet man noch 10 Minuten Kohlensäure durch die Apparatur, um alles Kohlenoxyd in das Eudiometerrohr überzuführen. Steigen dort keine Gasblasen mehr auf, so ist alles Kohlenoxyd im Eudiometer gesammelt. Man liest die entwickelten Kubikzentimeter, den Barometerstand und die Temperatur am Eudiometer ab.

Zur Berechnung werden die abgelesenen Kubikzentimeter auf Normalbedingungen umgerechnet. Da man über 50proz. Kalilauge das Gas aufgefangen hat, erübrigt sich eine Korrektur von feuchtem auf trockenes Gas, da die Gase dann nach BUNSEN praktisch als trocken angesehen werden können. Am einfachsten verfährt man unter Benutzung der Rechentafel von KÜSTER-THIEL, indem man aus der Tafel 6 den log des Gewichtes von 1 cm^3 Stickstoff bei t^0 und p mm entnimmt und zur Umrechnung auf Kohlenoxyd log 0,99997 — 1 dazu addiert. 1 cm^3 Kohlenoxyd wiegt unter Normalbedingungen 0,00125 g und entspricht 4,02 mg Milchsäure.

3. Bestimmung als Bariumlactat. Die Bestimmung der Milchsäure als Bariumlactat wurde von KUNZ und MÖSSLINGER auf zwei etwas verschiedenen Wegen ausgearbeitet. Beide Methoden gründen sich auf der Unlöslichkeit des Bariumlactats in absolutem Alkohol, wodurch eine leichte Abtrennung der Milchsäure von den übrigen Oxysäuren und Bernsteinsäuren ermöglicht ist. Da das Verfahren von KUNZ, die Milchsäure durch Extraktion zu entziehen, vor dem MÖSSLINGERschen keinerlei Vorteil bietet, sei nur auf das Verfahren von MÖSSLINGER eingegangen. F. MOUFANG (132) hat dann MÖSSLINGERS Arbeitsweise zweckentsprechend etwas abgeändert. Wenngleich das Verfahren für die Weinanalyse ausgearbeitet wurde, so kann man es durchaus für die Analyse von Pflanzensäften verwenden, nur muß man die Einwage der vorhandenen Milchsäuremenge etwas anpassen, damit man schließlich nicht zu geringe Mengen Bariumoxyd zur Titration bringt.

100—200 g Saft werden durch Destillation mit Wasserdampf von der flüchtigen Säure befreit, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit im Destillationskolben nicht stark abnimmt. Die zurückbleibende Lösung wird genau mit Barytlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit 10 cm^3 einer 10proz. Chlorbariumlösung versetzt. Man engt auf dem Wasserbade bis auf ca. 30—35 cm^3 ein, wobei sich die Eiweißstoffe ausscheiden. Man läßt noch einige Stunden stehen, spült mit heißem Wasser in einen 200—300-cm^3-Kolben bis zur Marke 50 oder 75, läßt abkühlen und füllt portionsweise unter kräftigem Umschütteln mit 95proz. Alkohol auf die Marke auf. Bei 15° stellt man nochmals genau ein und kühlt weiter auf 10° ab. Dann wird durch ein trockenes Faltenfilter bei bedecktem Trichter filtriert. Vom Filtrat dampft man 50 cm^3 in einer Platinschale ein. Hierbei achte man darauf, daß der Alkohol nicht über den Rand kriecht. Den Rückstand trocknet man bei 110° und verascht ihn vorsichtig. Es ist nicht erforderlich, bis zum hellen Weiß durchzuglühen. Da sich die Masse beim Glühen oft bläht, muß man sie vorsichtig mit einem Glasstab zerdrücken. Den Glührückstand löst man in abgemessener überschüssiger Salzsäure und titriert den Überschuß mit n/10-Barytlauge zurück. 1 cm^3 n/10-Barytlauge oder n/10-Salzsäure entspricht 9,005 mg Milchsäure.

4. Oxydation mit Chromsäure nach P. SZEBERÉNYI (167). Chromschwefelsäure oxydiert unter gewissen Bedingungen Milchsäure nur bis zur Essigsäure, während alle anderen Säuren vollständig zu Kohlensäure verbrannt werden. Störend sind Alkohol, Aldehyde und Ketone, die man vorher mit Wasserdampf abtreiben muß. Für die praktische Ausführung destilliert man erst mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren, Alkohol, Aldehyde usw. ab, setzt vom Rückstand einen abgemessenen Teil, der einem Laugenverbrauch von ungefähr 20 bis 30 cm^3 entspricht, in einem Kolben von 500 cm^3 Inhalt mit 50proz. Chromtrioxydlösung an, gibt 20 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zu, ergänzt auf 100 cm^3 und kocht 15 Minuten am Rückflußkühler. Hierbei darf die Lösung nicht grün werden. In diesem Falle wären nochmals 20 cm^3 Chromtrioxyd zuzusetzen. Nach Ende der Destillation treibt man die gebildete Essigsäure

mit Wasserdampf über und titriert sie mit n/10-Natronlauge gegen Phenolphthalein. Da stets 3% der Milchsäure vollständig zu Kohlensäure verbrennen, muß man den Titrationswert mit 1,03 multiplizieren. Jeder Kubikzentimeter n/10-Lauge entspricht 9,005 mg Milchsäure.

5. Bestimmung sehr kleiner Milchsäuremengen. a) Colorimetrische Bestimmung nach B. MENDEL u. I. GOLDSCHEIDER (126, 127). Versetzt man Milchsäurelösungen mit Veratrol und konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung rot. Die Farbe wird colorimetrisch im AUTHENRIETH-Colorimeter mit einer Standardlösung verglichen. Eiweißstoffe und Kohlehydrate stören und werden daher vorher ausgefällt. Hierzu verdünnt man die Lösung, 1—2 cm^3 auf 6 cm^3, versetzt mit 1 cm^3 5proz. Metaphosphorsäure, schüttelt, läßt kurze Zeit stehen und filtriert. 4 cm^3 Filtrat werden im Zentrifugenglas mit 1 cm^3 Kupfersulfatlösung (kalt gesättigte Lösung 1 : 1 verdünnt) versetzt, mit 33proz. Kalilauge neutralisiert und mit 1 g CaO vermischt, $^1/_2$ Stunde unter zeitweiligem Umschütteln stehengelassen und dann zentrifugiert. Die klare Lösung soll dann frei von Kohlehydraten sein, also mit α-Naphthol und Schwefelsäure keine Blaufärbung geben. Vom Filtrat pipettiert man 0,5 cm^3 ab, bringt sie in ein mit Schwefelsäure und Wasser peinlichst gereinigtes Reagensglas, kühlt mit Eiswasser und gibt 3 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure (acidum sulfuricum conc. pro analysi acidi lactici) tropfenweise zu. Nach 2 Minuten gibt man weiter genau 0,1 cm^3 12,5proz. alkoholische Veratrollösung zu, schüttelt gut durch und colorimetriert nach 20 Minuten. Als Vergleichslösung dient eine verdünnte Lösung von „KAHLBAUM"-Milchsäure. Wichtig ist genaue Innehaltung der Schwefelsäurekonzentration. Man bewahrt daher diese in einer unten tubulierten Flasche auf, die man oben nur durch ein Chlorcalciumrohr verschließt und aus der man den Säurebedarf unten abzieht. Es lassen sich 0,001 mg Milchsäure noch sicher bestimmen. H. J. FUCHS (60) konnte durch Anwendung 20—22proz. Veratrollösung die Empfindlichkeit so steigern, daß man die Bestimmung auch mit anderer reinster Schwefelsäure als die obenerwähnte Spezialsäure durchführen kann. Es sei auch auf die von H. J. FUCHS (61) vorgeschlagene Apparatur hingewiesen.

C. A. HARROP (76) und E. SLUITER (164) arbeiten in ganz analoger Weise mit 5proz. Guajacollösung.

b) Mikrooxydation mit Permanganat. Für die Mikrooxydation der Milchsäure sind die neueren Arbeiten von S. W. CLAUSEN (35) von großer Bedeutung, da sie das makrochemische Verfahren von FÜRTH und CHARNASS erheblich abkürzen, indem die Milchsäure nicht mehr mit Äther extrahiert wird, sondern nach der Abscheidung der Eiweißstoffe, die man zweckmäßig nach SCHENCK ausführt, werden die Kohlehydrate mit Kupfersulfat und Alkali gefällt, zuerst von H. HIRSCH-KAUFMANN (87) angegeben. Hierzu entfernt man den von der Entfernung des Eiweißes stammenden Sublimatüberschuß mit Schwefelwasserstoff und gibt möglichst viel des Filtrats in gemessener Menge in einen 35-cm^3-Kolben und versetzt mit 2 cm^3 10proz. Kupfersulfatlösung und etwas 33proz. Kalilauge bis zur neutralen Reaktion, füllt auf die Marke auf, läßt $^1/_2$ Stunde unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Dann überführt man in ein Zentrifugenglas und zentrifugiert 10 Minuten. Man gießt vom Bodenkörper ab. Eventuell muß durch ein Schwarzbandfilter filtriert werden. Man mißt einen möglichst großen Teil in einen kurzhalsigen KJELDAHL-Kolben von 100 cm^3 ein. Dann neutralisiert man mit 25proz. Schwefelsäure und gibt so viel überschüssige Säure hinzu, daß die Schwefelsäurekonzentration ungefähr 0,5% beträgt. Dann gibt man 2 cm^3 5proz. Manganosulfatlösung und etwas Talkum zu. Darauf wird zur Oxydation geschritten. Die Apparatur ist die gleiche wie bei der Oxydation mit

größerer Einwage, nur nimmt man kleinere Gefäße. Die Vorlage beschickt man bei Milchsäuremengen von 0,5 mg mit 10 cm³ n/50-Bisulfitlösung, bei Milchsäuremengen unter 2 mg verwendet man n/100-Bisulfitlösung. Zur Oxydation gibt man n/500-Permanganatlösung mit 40—50 Tropfen in der Minute zu, bei sehr wenig Milchsäure lasse man das Permanganat noch langsamer zutropfen. Man gibt die Permanganatlösung erst zu, wenn das Ansatzrohr warm ist und oxydiert dann bis der Kolbeninhalt sich dunkelbraun gefärbt hat. Man senkt dann die Vorlage und destilliert noch ca. 10 Minuten weiter. Die gesamte Oxydation dauert etwa 20—25 Minuten. Man spült den Kühler gut nach und titriert das nichtgebundene Bisulfit mit Jod zurück. Zur exakten Titration titriert man erst die Hauptmenge mit 0,04—0,02 n-Jod zurück und dann weiter aus einer Mikrobürette, die noch 0,002 cm³ gut schätzen läßt, mit 0,0025 bis 0,002 n-Jodlösung. In der Nähe des Umschlagpunktes, sobald die einfallenden Tropfen die Flüssigkeit bereits vorübergehend blau färben, gibt man die Jodlösung nur in Bruchteilen der Tropfen zu. Zur Verschärfung des Umschlagpunktes fügt man eine Spur Talkum zu und titriert gegen eine Vergleichslösung, die nur etwas Talkum und destilliertes Wasser enthält. Nach dem Umschlag zersetzt man das gebundene Bisulfit noch mit sekundärem Natriumphosphat zur Kontrolle und titriert abermals in der obenbeschriebenen Weise. Die Zersetzung der Bisulfitverbindung ist vollständig, wenn ein erneuter Zusatz von Phosphat die Blaufärbung nicht mehr zerstört.

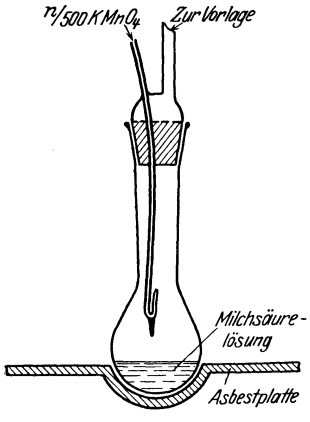


Abb. 121. Apparatur zur Milchsäuredestillation (nach LEHNARTZ).

Eine etwas abgeänderte Vorschrift teilte kürzlich F. LEHNARTZ (119) mit. Danach werden 0,1 g Substanz gepulvert (evtl. nach Vorbehandlung mit flüssiger Luft) in ein gewogenes Zentrifugegläschen eingefüllt, das mit 5 cm³ 4proz. Salzsäure beschickt ist. Man fügt 2—3 cm³ 5proz. Quecksilberchloridlösung und 17 cm³ H_2O zu, läßt einige Zeit auf Eis stehen, zentrifugiert, fällt das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und neutralisiert nach Filtration das 23 cm³ betragende Filtrat nach Zusatz von 2 cm³ 10proz. Kupfersulfatlösung mit 33proz. Natronlauge. Dann wird mit Kalkmilch gefällt, auf 35 cm³ aufgefüllt und abermals zentrifugiert. 32—33 cm³ Filtrat werden im KJELDAHL-Kolben mit Schwefelsäure neutralisiert und der Gehalt an freier Schwefelsäure auf 0,5% gebracht, weiter werden 2 cm³ 5proz. Kaliumpermanganatlösung und eine Spur Talkum zugesetzt. Für Oxydation dient die nebenstehende Apparatur (Abb. 121), die nur Glasschliffverbindungen enthält. Zur Oxydation sollen maximal 0,5 mg Milchsäure gelangen. Man muß die anwendbare Menge des letzten Filtrats danach bemessen.

Als Oxydationsmittel läßt man 0,002 n-Kaliumpermanganatlösung zutropfen (höchstens 40—50 Tropfen in der Minute, bei wenig Milchsäure ungefähr die Hälfte). Die Titration des Acetaldehyds erfolgt wie bei CLAUSEN.

c) Mikrobestimmung als Bariumlactat nach RIPPER-WOHACK (155). Die Verfasser ziehen ebenfalls das MÖSSLINGERsche Verfahren der Methode nach KUNZ vor. Sie gehen von 2 cm³ Wein aus, von denen sie im Wasserdampfstrom 10 cm³ abdestillieren, die sie dann zur Bestimmung der flüchtigen Säure verwenden. Den Rückstand (2 cm³) neutralisiert man mit Bariumhydroxydlösung, dunstet wieder auf 2 cm³ ein und versetzt mit 8 cm³ 95proz. Alkohol. Nach mehrstündigem Stehen wird zentrifugiert, von der klaren Lösung 9 cm³ abpipettiert,

eingedampft und verascht. Den Rückstand löst man in 5 oder 10 cm³ n/50-Salzsäure unter Erwärmen bis zum Sieden und titriert mit n/50-Lauge gegen Phenolphthalein (1 Tropfen) zurück.

Sabininsäure. $CH_2(OH)—(CH_2)_{10}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Krystalle aus Benzol. F. 84°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heißem Benzol, wenig in kaltem Benzol. Im allgemeinen leichter löslich als Juniperinsäure. Mol.-Gew. 216,19.

Chemische Reaktionen. Natriumsalz, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in konzentrierter Kochsalzlösung. *Acetylderivat,* durch Behandlung der freien Säure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von HCl (F. 43°) löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Isolierung. Man isoliert die Sabininsäure durch Krystallisation der Mutterlaugen der Juniperinsäure. Man sehe dort nach. Zur Identifizierung dient der Schmelzpunkt sowie die Oxydation mit Permanganat, die zur Dodecandicarbonsäure führt (F. 126,5°).

Jalapinolsäure. $CH_3—CH_2CH(CH_3)—CH(OH)—(CH_2)_{10}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Strahlige Krystalle. F. 67—68°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 272,24.

Chemische Reaktionen. Ba-Salz, mikroskopische Nadeln, unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. *Methylester,* F. 50—51°. *Äthylester,* F. 47°.

Juniperinsäure. $CH_2(OH)—(CH_2)_{14}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Krystalle aus Benzol und Äther. F. 94°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und heißem Äther, wenig in kaltem Äther. Bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt geht sie in einen inneren Ester über. Mol.-Gew. 278,26.

Chemische Reaktionen. Natriumsalz, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 90proz. Alkohol. Das *Acetylderivat,* Blättchen aus 60proz. Alkohol, F. 63°, ist in Äther und Benzol löslicher als Juniperinsäure.

Isolierung. Man verseift das Wachs von *Juniperus Sabina* durch Kochen der um 80° schmelzenden Anteile 4—5 Stunden am Rückflußkühler mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge, destilliert aus der Seifenlösung den Alkohol ab, löst den Rückstand in heißem Wasser und fällt mit verdünnter Salzsäure. Vom Säuregemisch löst man ungefähr 5 g in 300 g kochendem Wasser unter Zusatz einer Lösung von 2—3 g Natriumcarbonat und 12 g Kochsalz in 50 cm³ Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich ein krümeliger Niederschlag ab, der vorwiegend aus Juniperinsäure besteht. Die Sabininsäure bleibt in der Mutterlauge. Zur Identifizierung dient der Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Äther und Benzol, sowie die Oxydation mit Permanganat die Thapsiasäure liefert, F. 123 bis 124° (vgl. S. 422).

Ambrettolsäure. $CH_2(OH)—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Breite Nadeln. F. ca. 25°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Mol.-Gew. 288,27. Jodzahl 88.

Chemische Reaktionen. Beim Erwärmen oder Behandeln mit Säuren geht die Ambrettolsäure in eine zähe, gallertartige, nach Moschus riechende Masse über. Die Hauptmenge geht nach M. Kerschbaum (97) hierbei in eine Lactidform und ein geringer Teil in das stark nach Moschus riechende Lacton über. *Bariumsalz* ist in Wasser wenig, aber merklich löslich, etwas leichter in heißem Alkohol. Ba-Gehalt 20,3%.

Macilolsäure. $OHC_{19}H_{35}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* F. 68°. Schwer löslich in kaltem Äther. Mol.-Gew. 328,32.

Chemische Reaktionen. Stellung der OH-Gruppe unbekannt.

α-oxy-Behensäure. Phellonsäure. $CH_3—(CH_2)_{19}—CHOH—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* F. 96—97°. Schwer löslich in tiefsiedendem Petroläther, leicht löslich in hochsiedendem Petroläther. Mol.-Gew. 356,35.

Chemische Reaktionen. Äthylester, F. 70—71°. *Acetylderivat*, Nadelschüppchen aus Alkohol, F. 79° (s. auch F. ZETSCHKE und M. BÄHLER [183]).

Oxycerotinsäure. $OHC_{25}H_{50}$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* F. 82°. Schwer löslich in Äther. Mol.-Gew. 412,42.

Chemische Reaktionen. Stellung der OH-Gruppe unbekannt.

Isolierung. Man befreit das Moschuskörneröl durch Schütteln mit eiskalter verdünnter Natronlauge von freien Fettsäuren. Die Lauge wird rasch mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Das neutrale Öl verseift man durch einstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Die Seife äthert man gründlich mit Äther aus und fällt dann die höheren Fettsäuren mit Kohlensäure. Der Niederschlag besteht aus viel Palmitinsäure und wenig Ambrettolsäure. Zur weiteren Trennung löst man in viel niedrigsiedendem Benzin und friert mit einer Kältemischung aus. Es krystallisiert vorwiegend die Ambrettolsäure aus. Jedoch muß man sie noch weiter von Palmitinsäure befreien. Hierzu löst man den Benzinniederschlag in Ammoniak und versetzt mit Bariumchlorid. Die gebildeten Bariumsalze erwärmt man mit viel Wasser, wobei die Ambrettolsäure als Bariumsalz größtenteils in Lösung geht und filtriert heiß. Beim Erkalten fällt das Bariumsalz als weißer flockiger Niederschlag aus. Zur Identifizierung dient die katalytische Reduktion zu Juniperinsäure, die man dann weiter zur Thapsiasäure oxydiert (M. KERSCHBAUM [97]).

Ricinolsäure. Oxyölsäure. CH_3—$(CH_2)_5$—CH(OH)—CH_2—CH = CH—$(CH_2)_7$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Ricinolsäure bildet in der Kälte eine harte Krystallmasse. F. 4—5°. Unlöslich in Wasser, mit Äther und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. $[\alpha]_D = +6{,}25$—$7{,}5°$ (in Aceton). Mol.-Gew. 298,27. Jodzahl 85,1.

Chemische Reaktionen. Ricinolsäure geht schon bei Zimmertemperatur langsam in ester- oder lactonartige Produkte über, die aber durch Kochen mit Lauge verseifbar sind. Reduktion liefert Oxystearinsäure und weiter Stearinsäure. Mit Permanganat wird sie bei vorsichtiger Oxydation zu Trioxystearinsäure (F. 140°) und bei stärkerer Oxydation zu Azelainsäure oxydiert. *Bleisalz*, in Äther löslich. *Bariumsalz*, in Alkohol löslich. *Acetylderivat*, Sirup, in Alkohol löslich. *Dibromid*, flüssig, mit 34,91% Brom, schwer löslich in heißem Petroläther. *Methylester*, flüssig, $Kp._{10}$ 245°. *Äthylester*, flüssig, $Kp._{10}$ 258°.

Durch Erwärmen oder durch Behandlung mit salpetriger Säure geht sie in die Elaidinform, *Ricinelaidinsäure*, *Oxyelaidinsäure*, über, F. 51—52°. *Äthylester*, F. 16°, in kaltem Alkohol mäßig, in heißem leicht löslich. *Dibromid*, dickflüssiges Öl.

Isolierung. Zur Isolierung der Ricinolsäure aus Ricinusöl verseift man es mit Kalilauge, zerlegt die Seife mit Salzsäure, löst die abgeschiedenen Säuren in einem Drittel ihres Volumens Alkohol und kühlt längere Zeit auf —10 bis —12° ab. Es scheiden sich geringe Mengen fester Fettsäuren ab. Aus der Lösung verjagt man den Alkohol, stellt die Bleisalze dar, zieht diese mit kaltem Äther aus, zersetzt die gelösten Bleisalze, löst die Säuren in Ammoniak und fällt fraktioniert mit Chlorbarium. Das so erhaltene Bariumsalz der Ricinolsäure wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Besser trennt man nach H. MATTHES und P. SCHÜTZ (122) oder H. MATTHES und H. KÜRSCHNER (123) die flüssigen Säuren als Bleisalze nach TWITCHELL ab. Aus den flüssigen Fettsäuren wird die Oxyölsäure über das Bromid oder das Bariumsalz isoliert und gereinigt.

3. Polyoxymonocarbonsäuren.

α, β-Dioxy-α-methylbuttersäuren. *a) Hochschmelzende α, β-Dimethylglycerinsäure, Anglycerinsäure.* CH_3—CH(OH)—$C(CH_3)$(OH)—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Nadeln aus Äther. F. 110—111°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig in kaltem Äther, unlöslich in Chloroform und Ligroin. Mol.-Gew. 134,08.

Chemische Reaktionen. Anglycerinsäure wird durch vorsichtige Oxydation von verdünnter alkalischer Angelicasäurelösung mit 2proz. Permanganat bei 0° erhalten. Man filtriert, dampft das Filtrat ein, säuert an, extrahiert mit warmem Äther und vertreibt aus dem Ätherextrakt erst den Äther, dann die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf. *Ca-Salz*, amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

b) Niedrig schmelzende α, β-Dimethylglycerinsäure, Tiglycerinsäure. Physikalische Eigenschaften. Monokline prismatische Krystalle. F. 88°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig in Äther, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

Chemische Reaktionen. Darstellung der Tiglycerinsäure aus Tiglinsäure ist analog der der Anglycerinsäure. *Ca-Salz*, porzellanartige Masse, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol.

ι, κ-Dioxydecan-α-carbonsäure. $CH_2(OH)—CH(OH)—(CH_2)_8—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Nadeln aus Wasser. F. 85—86°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und in kaltem Benzol. Mol.-Gew. 202,1.

Chemische Reaktionen. Man gewinnt Dioxyundecansäure durch alkalische Oxydation der Undecylensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

ε, ζ-Dioxystearinsäure. $CH_3—(CH_2)_{10}—CH(OH)—CH(OH)—(CH_2)_4—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* F. 122°. Mol.-Gew. 307,13.

Chemische Reaktionen. Die Säure wird durch Oxydation der Petrosellinsäure mit alkalischer Permanganatlösung erhalten. Oxydiert man jedoch Petrosellinsäuremethylester mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine isomere Säure, die bei 114—115° schmilzt, wenig löslich in Äther, etwas in Äthylacetat. Ihr *Methylester* F. 65° (T. P. Hilditch und E. E. Jones [85]).

ϑ, ι-Dioxystearinsäuren. $CH_3—(CH_2)_7—CH(OH)—CH(OH)—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften. Hochschmelzende Form.* F. 131,5—132°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — *Niedrigschmelzende Form.* Sternförmig angeordnete Platten oder Blättchen. F. 98—99°. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Äther. Mol.-Gew. 307,13.

Chemische Reaktionen. Die hochschmelzende Form erhält man bei der vorsichtigen Oxydation der Ölsäure, die niedrigschmelzende Form wird in analoger Weise aus der Elaidinsäure dargestellt.

μ, ν-Dioxybehensäuren. $CH_3—(CH_2)_7—CH(OH)—CH(OH)—(CH_2)_{11}—COOH$. *Physikalische Eigenschaften. Hochschmelzende Form.* F. 132—133°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol und Eisessig. — *Niedrigschmelzende Form.* Tafeln. F. 99—100°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol und Eisessig. Mol.-Gew. 363,17.

Chemische Reaktionen. Die hochschmelzende Form erhält man bei der vorsichtigen Oxydation von Erucasäure, die niedrigschmelzende Form wird in analoger Weise aus Brassidinsäure erhalten.

Phloiolsäure. Trioxystearinsäure. $C_{17}H_{30}(OH)_3—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Feine Nadeln. F. 104°. Lagert sich in der Schmelze in eine enantiomorphe Form um mit F. 94°. In der Kälte findet langsam Rückbildung der höher schmelzenden Form statt. Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äther. Mol.-Gew. 318,27.

Chemische Eigenschaften. Alkalisalze in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Methanol. *Dimethylester*, derbe Krystalle, F. 77° (vgl. F. Zetschke und M. Bähler [185]).

ϑ, ι, λ, μ-Tetraoxystearinsäure. Sativinsäure. $CH_3—(CH_2)_4—CH(OH)—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—CH(OH)—(CH_2)_7—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Nadeln oder Prismen. F. 173°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Mol.-Gew. 348,29.

Chemische Reaktionen. Sativinsäure wird bei der Oxydation der verdünnten alkalischen Lösung der Linolsäure durch Permanganat erhalten. Man wäscht

den erhaltenen Niederschlag nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther und krystallisiert ihn aus Alkohol um.

$\vartheta, \iota, \lambda, \mu, \xi, o$-Hexaoxystearinsäuren. Linusinsäure und Isolinusinsäure. $CH_3—(CHOH)_2—CH_2—(CHOH)_2—CH_2—(CHOH)_2—(CH_2)_7—COOH$.

Physikalische Eigenschaften. Hochschmelzende Form, Linusinsäure. Nadeln aus Wasser. F. 203°. In heißem Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich als Sativinsäure. — *Niedrigschmelzende Form, Isolinusinsäure.* Prismatische Nädelchen. F. 171—173°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Mol.-Gew. 364,26.

Chemische Reaktionen. Die Säuren werden bei der vorsichtigen Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung aus α- bzw. β-Linolensäure erhalten. Man kann auch direkt die aus Leinöl gewonnenen Fettsäuren mit alkalischer Permanganatlösung oxydieren, filtrieren und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure fällen. Der Niederschlag enthält die hochschmelzende Form, die man weiter durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Das Filtrat der Schwefelsäurefällung neutralisiert man mit Kalilauge und dampft auf 300 cm³ für je 4 l Filtrat ein, säuert wieder mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert, trocknet den Niederschlag, extrahiert ihn mit Äther und krystallisiert den in Äther unlöslichen Teil aus Wasser um. Man erhält dann die niedrigschmelzende Form.

4. Oxypolycarbonsäuren.

Äpfelsäure. $HOOC—CH_2—CH(OH)—CH_2—COOH$. *Physikalische Konstanten.* Die Äpfelsäure ist optisch aktiv, doch kommt in der Pflanzenwelt nur die linksdrehende Form vor, so daß sich die folgenden Ausführungen auf diese beschränken.

Die l-Äpfelsäure bildet zerfließliche Nadeln. F. 100°. Dichte $D^{20}_{4\,vac}$ 1,595. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. In Äther lösen sich bei 15° 8,4 Teile in 100 Teilen Äther. Die wäßrige Lösung ist schwach linksdrehend. Die spezifische Drehung nimmt mit wachsender Äpfelsäurekonzentration ab. Eine 34proz. Lösung ist optisch inaktiv. Höhere Konzentrationen drehen langsam steigend rechts. Die Lösungen der Äpfelsäure in organischen Lösungsmitteln drehen teils rechts, teils links. Auch die Malatlösungen zeigen eine Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration. Mol.-Gew. 134,05.

Chemische Reaktionen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Kondensation zu l-Malomalsäure ein. Beim Erhitzen im Vakuum auf 180—200° zersetzt sich die Äpfelsäure zu Fumarsäure und Maleinsäure resp. deren Anhydrid. Auch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure liefert Fumarsäure. In alkalischer Lösung reduziert Äpfelsäure Palladiumchlorid zu metallischem Palladium. Die Oxydation mit Permanganatlösung führt je nach den Arbeitsbedingungen zu Oxalessigsäure und Acetaldehyd oder zu Ameisensäure und Kohlensäure. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Jodwasserstoffsäure reduziert die Äpfelsäure zu Bernsteinsäure.

Ag-Salz, körniger Niederschlag aus konzentrierten Lösungen, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. *Ba-Salz,* krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in Schuppen, mit 2 Mol. in Blättchen, beide Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, beide geben bei 100° alles Krystallwasser ab. *Pb-Salz,* krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser, aus wäßriger Lösung fällt es als weißer flockiger Niederschlag, der unter siedendem Wasser harzartig zusammenschmilzt. In Wasser und Alkohol unlöslich. *Dimethylester,* flüssig, $Kp._{760}$ 242°, $Kp._{10}$ 125°. *Diäthylester,* flüssig, $Kp._{760}$ 253°, $Kp._{12}$ 132°, $[\alpha]^{20}_D$ —10,18°. *Hydrazid,* F. 178—179°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zum Nachweis von Äpfelsäure in Pflanzen ist, falls man nicht eine Mikromethode vorzieht, stets eine Anreicherung der Äpfelsäure anzuraten. Hierzu scheidet man durch Kochen des Materials oder besser eines wäßrigen Auszuges mit Alkohol die Pektinstoffe ab und fällt im Filtrat der Pektinstoffe die Fruchtsäuren nach voraufgehender ungefährer

Neutralisation mittels Bleiacetat. Den Niederschlag suspendiert man in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert vom ausgefallenen Bleisulfid ab, dampft das Filtrat auf ca. 25 cm³ ein und scheidet durch Zusatz von Chlorammon und Chlorcalcium die Weinsäure ab. Man läßt über Nacht stehen und filtriert vom Niederschlag ab. Das Filtrat dampft man ein, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit Soda bis die Lösung neutral reagiert, filtriert von einem etwaigen Niederschlag ab, versetzt mit Alkohol und säuert mit Essigsäure an. Dann fällt man etwa vorhandene Citronensäure mit Bariumacetat und kann das Filtrat auf Äpfelsäure prüfen. War viel Citronensäure vorhanden, so fällt diese bereits großenteils mit der Weinsäure aus.

Die Gelbfärbung mit Eisensalzen ist für den Nachweis der Äpfelsäure keineswegs charakteristisch. Einigermaßen gute Ergebnisse erhält man mit der *Schwefelsäureresorcinreaktion*. Hierzu versetzt man 2—3 Tropfen Äpfelsäurelösung mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und etwas Resorcin, kocht 5 Minuten auf dem Wasserbade, kühlt gut ab, gibt 10 cm³ Wasser zu, kühlt wieder ab, und gibt tropfenweise Ammoniak zu. Bei Anwesenheit von Äpfelsäure tritt eine blaue Fluorescenz auf. Acetessigsäure, Citronensäure und Weinsäuren stören nicht und beeinflussen die Reaktion auch nicht. Es werden mit dieser Reaktion noch 0,01 mg Äpfelsäure erkannt.

Sonst erfolgt der Nachweis der Äpfelsäure meist als Barium oder Bleisalz. Sicherer sind aber mikrochemische Nachweise.

Abb. 122. Silbermalat. Vergr. 285. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Mikrochemischer Nachweis. Von den Salzen der Äpfelsäure kommt hier nur das *Silbersalz* als charakteristisch in Frage. Es fällt aus konzentrierteren Lösungen als flockiger Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in trübe faserige Sphäroide umwandelt. Man löst ihn durch schwaches Erwärmen des Objektträgers und läßt neu krystallisieren. Es scheiden sich dann besonders am Rande des Tröpfchens klare Kügelchen und Scheibchen aus, die sich häufig zu komplizierten Rosetten zusammenlagern, deren Länge bis 80 μ mißt. Die klaren Scheiben zeigen bei gekreuzten Nichols ein sehr schönes positives Polarisationskreuz (vgl. Abb. 122).

Für den Nachweis sehr kleiner Äpfelsäuremengen eignet sich gut die Zersetzung zu *Fumarsäure*. Hierzu sublimiert man die Äpfelsäure möglichst langsam bei möglichst tiefer Temperatur, jedoch nicht im Vakuum, da in diesem Falle Äpfelsäure zum großen Teil unzersetzt sublimieren würde. Bei langsamem Arbeiten zersetzen sich anwesende Oxalsäure und Milchsäure, bevor die Sublimation der gebildeten Fumarsäure beginnt, sind also leicht abzutrennen. Die Fumarsäure weist man im Sublimat in bekannter Weise nach (vgl. S. 423). Man vergleiche auch die qualitative Trennung der Fruchtsäuren, S. 463.

Sehr empfindlich ist der Nachweis der Äpfelsäure als *Acetaldehyd* nach C. GRIEBEL und F. WEISS (65). Man benutzt das Mikrobecherverfahren von C. GRIEBEL in der bei der Milchsäure beschriebenen Arbeitsweise (s. S. 429). Da sich auch bei viel Permanganatzusatz stets Acetaldehyd bildet, gebe man soviel Permanganat zu, daß die Rotfärbung beim Erwärmen des Becherchens erhalten bleibt. Man findet dann auch die Äpfelsäure neben Milchsäure, da die Milchsäure nur bei tropfenweiser Zugabe von Permanganat Acetaldehyd liefert. Ist freilich neben sehr viel Milchsäure nur wenig Äpfelsäure vorhanden, so ist der Schluß nicht sicher. Sonst werden 0,05 mg Äpfelsäure in 1 cm³ noch gut erkannt. Zur Identifizierung des Acetaldehyds dienen wieder die p- und m-Nitrophenylhydrazine (vgl. S. 430). Da Citronensäure unter den gleichen Arbeitsbedingungen Aceton

liefert, muß man beide Nitrophenylhydrazine darstellen, um sicher von den entsprechenden Acetonverbindungen trennen zu können.

Mittels einer Farbreaktion kann man Äpfelsäure nach L. ROSENTHALER (157) durch alkalische Diazobenzolsulfosäurelösung erkennen. H. SCHMALFUSS und R. KEITEL (160) geben folgende Arbeitsvorschrift: Man löst 50 mg Diazobenzolsulfosäure in 1 cm³ 40proz. Kalilauge, bringt von dieser Lösung, die stets frisch sein soll, einen Mikrotropfen auf einen Tiegeldeckel und läßt ein Körnchen Äpfelsäure hineinfallen. Es entsteht um das Kryställchen ein charakteristischer schmaler rotbrauner Ring. Fremdstoffe stören, doch ist die Probe zur Identifizierung nach Isolierung der Äpfelsäure verwendbar.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Äpfelsäure bereitet große Schwierigkeiten, die vor allem in der recht komplizierten Aufarbeitungsweise begründet sind und nur eine mangelhafte Trennung von den begleitenden Säuren gestattet. Das Verfahren von HILGER benutzt die Reduktion einer Palladiumchlorürlösung, ist aber nur verwendbar, wenn andere reduzierende Stoffe fehlen. Sehr zahlreich sind die Versuche, die Äpfelsäure auf Grund ihres optischen Verhaltens quantitativ zu erfassen. Verlockend hierzu war die starke Steigerung der optischen Drehung durch Zusatz von Uranylsalzen oder auch von Molybdänsalzen. Da auch Weinsäure eine analoge Erscheinung zeigt, aber bei der Uranylverstärkung eine andere Drehungsrichtung aufweist, hoffte man so zu einer Trennungsmethode zu gelangen. Doch stellen sich hier für das praktische analytische Arbeiten viele Schwierigkeiten ein, so daß nach F. AUERBACH und D. KRÜGER (5) nicht zu einer solchen Trennung geraten werden kann. Diese optische Methode ist jedoch zur Bestimmung der Äpfelsäure allein gut brauchbar, wenngleich sie die Innehaltung ganz bestimmter Kautelen erfordert, auf die bei der Beschreibung dieses Verfahrens noch einzugehen sein wird.

Die Weinanalyse ist auch hier wieder ihren eignen Weg gegangen und bestimmt die Äpfelsäure als Bariumsalz. Die Hauptschwierigkeit lag hier in der Trennung von der Bernsteinsäure, die C. VON DER HEIDE und SCHWENCK und STEINER (82, 83) in der Weise lösten, daß sie einmal Bernsteinsäure und Äpfelsäure gemeinsam als Bariumsalze bestimmten und außerdem die Bernsteinsäure allein als Silbersalz. Aus der Differenz erhält man dann den Äpfelsäuregehalt. F. MUTTELET (133) hat besonders für die Analyse von Fruchtsäften eine Bestimmung der Äpfelsäure neben Citronensäure ausgearbeitet, die die Eigenschaft des Bariummalats benutzt, erst durch hochprozentigen Alkohol fällbar zu sein, während Bariumcitrat bereits durch 50proz. Alkohol niedergeschlagen wird.

Die beiden zuletzt genannten Bestimmungsverfahren sind erst später bei den Trennungen der Fruchtsäuren beschrieben, da bei ihnen neben der Äpfelsäure auch eine Bestimmung der anderen beteiligten Säure erreicht wird.

1. Bestimmung der Äpfelsäure nach HILGER (86) *mit Palladiumchlorür.* 100 cm³ Saft werden auf ein Drittel eingedampft und mit Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn gut mit heißem Wasser aus, und löst ihn in verdünnter Essigsäure. Die Lösung neutralisiert man heiß mit Soda unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bleicarbonat konzentriert man auf ungefähr 100 cm³, neutralisiert wieder mit Salzsäure in einem 500-cm³-ERLENMEYER-Kolben und kocht 10 Minuten mit 10 cm³ 5proz. Palladiumchlorürlösung. Es tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Nach deren Ende säuert man mit Salzsäure an und erhitzt weiter, bis sich das ausgeschiedene Palladium gut zusammengeballt hat. Dann filtriert man, trocknet, erhitzt kurze Zeit in einer Kohlensäureatmosphäre und wägt. 0,294 g Palladium entsprechen 1 g Äpfelsäure.

Die Reduktion kann in Gegenwart von Weinsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure erfolgen, da diese die Reduktion nicht beeinflussen und auch selbst nicht reduziert werden. Störend sind Glycerin, Zucker, Glykolsäure, Gerbstoffe und Farbstoffe. Diese müssen stets vorher entfernt sein.

2. Oxydimetrische Bestimmung nach H. H. WILLARD *und* PH. JOUNG (181). Die Ausführung geschieht analog wie bei der Weinsäure (vgl. S. 452). 1 cm^3 0,1 n-Cerisulfatlösung entspricht 1,449 mg Äpfelsäure.

3. Polarimetrische Bestimmung nach F. AUERBACH *und* D. KRÜGER (5, 6). Der optischen Aktivität der in der Natur vorkommenden l-Äpfelsäure für analytische Zwecke hat sich zuerst P. WALDEN bedient, wenn auch nur für den qualitativen Nachweis. AUERBACH und MÖSSLINGER haben bereits 1901 versucht, auf Grund der Linksdrehung der Äpfelsäure, diese quantitativ zu erfassen. Die ersten genauen Arbeitsvorschriften stammen von YODER und DUNBAR und BACON. Diese versuchten, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen das spezifische Drehungsvermögen der von Äpfelsäure mit Schwermetallsalzen, insbesondere Uran- und Molybdänsalzen, gebildeten Komplexe möglichst groß und von der Konzentration der Äpfelsäure unabhängig sei. GORE (63) hat dann die Weinsäure in die Untersuchungen mit hereingezogen. Diese ist ebenfalls optisch aktiv, auch erfährt ihre spezifische Drehung durch Metallsalze eine weitgehende Verstärkung. GORE hat durch Bestimmung der Drehung mit zwei verschiedenen Drehungsverstärkern, mit Uranylacetat und molybdänsaurem Ammoniak, die Bestimmung beider Säuren nebeneinander vorgeschlagen. J. J. WILLAMAN (180) stützte dann diese Trennung auf eine Auswertung der Drehung mittels Kurven. Auf Grund ihrer ausgedehnten Untersuchungen haben F. AUERBACH und D. KRÜGER (5, 6) unter zweckentsprechender Abänderung der WILLAMANschen Kurve eine Vorschrift zur Bestimmung beider Säuren nebeneinander gegeben. Jedoch halten sie es für ratsam, infolge der analytischen Schwierigkeiten und aus Genauigkeitsgründen, nur die Äpfelsäure polarimetrisch zu bestimmen und zur Bestimmung der Weinsäure eins der anderen als brauchbar erkannten Verfahren zu benutzen. Im folgenden ist daher nur auf die Bestimmung der Äpfelsäure allein eingegangen.

Da auch die Komplexsalze mit Uran- und Molybdänsalzen eine Abhängigkeit von ihrer Konzentration zeigen, halten F. AUERBACH und D. KRÜGER stets die gleichen Bedingungen inne. Auch die Anwesenheit anderer Stoffe ist zum Teil störend. Nicht stören Ameisensäure, Benzoesäure und Salicylsäure. Doch wird die optische Drehung der Äpfelsäurekomplexe von Weinsäure und Citronensäure stark beeinflußt, und zwar verändert sich deren Einfluß mit ihrer Konzentration. AUERBACH und KRÜGER haben daher gemäß ihrer endgültigen Arbeitsvorschrift mit Lösungen gearbeitet, die sowohl an weinsaurem Salz wie an Citrat gesättigt waren. Trotzdem raten sie zur Sicherstellung der Ergebnisse dazu, die Messung der optischen Drehung sowohl mit Uranyl- wie mit Molybdänverstärker vorzunehmen. Für die Untersuchung von Pflanzensäften war eine Abscheidung störender Stoffe wie Zucker erforderlich. Es wird daher erst aus dem Pflanzensaft das Bariummalat hergestellt und mit dessen Lösung die Messung der optischen Drehung ausgeführt. Im folgenden wird die genaue Arbeitsvorschrift nach AUERBACH und KRÜGER wiedergegeben, die nach den Beleganalysen sehr gute Resultate liefert.

Erforderliche Lösungen.

1. 95proz. Alkohol.
2. n/2-Salzsäure.
3. n/10-Natronlauge.
4. Bariumcarbonat, gefällt.
5. Bariumacetatlösung, 1 Teil Bariumacetat und 2 Teile Wasser.

6. Bariumcitrat und Bariumtartrat, dargestellt durch angenäherte Neutralisation der betreffenden Säure mit Barytwasser unter Zusatz von etwas Alkohol, filtrieren, waschen mit Wasser und trocknen an der Luft auf Fließpapier.

7. Gesättigte Lösungen beider Salze, hergestellt durch Schütteln von 0,1 g Bariumtartrat oder 0,2 g Bariumcitrat mit 100 g Wasser bei Zimmertemperatur.

8. Reine Tierkohle, fein gepulvert und geglüht.

9. Dinatriumcitratlösung, hergestellt durch Lösen von 23,50 g Trinatriumcitrat ($Na_3C_6H_5O_7 + 5{,}5\,H_2O$) und 0,91 g wasserhaltige krystallisierte Citronensäure auf 100 g Wasser (0,1 molar an Citronensäure).

10. Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$, frei von Natrium und von basischem Acetat, zweckmäßig aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert und fein gepulvert.

11. Konzentrierte Lösung von Ammoniumparamolybdat, hergestellt durch Schütteln des käuflichen Salzes mit Wasser bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung. Sie wird durch Eindampfen einer Probe und Verglühen im elektrischen Ofen bei 450° zu MoO_3 auf ihren Molybdängehalt geprüft, der etwa 1,2 Mol. je Liter betragen soll.

Als *Vorbereitung* zur polarimetrischen Äpfelsäurebestimmung wird in 25 cm³ des zu untersuchenden Pflanzensaftes die Gesamtsäure durch Titration mit n/10-Lauge gegen Phenolphthalein bestimmt. Eine zweite Probe wird im elektrischen Ofen verascht und die Alkalität durch Titration der Asche gegen Methylorange ermittelt. Man drückt sie als Milliäquivalente auf 100 g oder 100 cm³ aus. Gleichzeitig kann man hiermit die Bestimmung des Phosphatgehaltes sowie die Errechnung der „eigentlichen Alkalität" verbinden.

Die Summe der „eigentlichen Alkalität" und titrierter Gesamtsäure ergibt den Gesamtgehalt an organischer Säure. Diesen Wert verwendet man später bei der Berechnung der Korrekturen.

Abscheidung der Äpfelsäure als Bariummalat. Von dem gut durchgemischten Preßsaft werden möglichst in zwei Parallelversuchen etwa 25 cm³ in einem geschlossenen Wägegläschen abgewogen oder, falls es sich um klare Flüssigkeiten handelt, abpipettiert. Zu der abgemessenen Menge fügt man soviel n/2-Salzsäure, wie der Aschenalkalität der angewandten Menge entspricht und gibt dann noch 0,5 cm³ hinzu.

Die weitere Behandlung richtet sich danach, ob Erzeugnisse mit geringem Zuckergehalt (Fall I) oder zucker- oder dextrinreiche Stoffe (Fall II) vorliegen. Für die Analyse von pflanzlichen Materialien, wie Pflanzensäfte, kommt fast ausschließlich Fall I zur Bearbeitung.

Die angesäuerten Proben werden im Fall I auf 100 cm³ (entsprechend 70% Alkohol), im Fall II auf 400 cm³ (entsprechend mindestens 89% Alkohol) mit Alkohol aufgefüllt. Von den ausgeschiedenen Pektinstoffen sowie anderen gefällten Substanzen filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter ab.

Ist die Menge der gefällten Stoffe sehr erheblich, so daß ihr Volumen einen merklichen Betrag ausmacht, so bestimmt man in einem Parallelversuch das Volumen der Fällung. Hierzu filtriert man dann durch ein mit Alkohol gewaschenes, an der Luft getrocknetes und gewogenes Filter, setzt dann den Trichter mit dem Filter auf ein anderes Gefäß und wäscht mit 70proz. (Fall I) oder 89proz. (Fall II) Alkohol nach, ohne die Waschwässer zum Filtrat zu geben. Dann wird an der Luft bei Zimmertemperatur oder bei gelinder Erwärmung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht der Fällung erhält man durch Multiplikation mit 1,5 das annähernde Volumen der Fällung.

Vom Filtrat werden 10 cm³ mit n/10-Lauge titriert, wobei man, falls die Eigenfarbe der Lösung den Umschlagpunkt mit Phenolphthalein nicht erkennen läßt, den Neutralpunkt durch Tüpfeln auf violettem Lackmuspapier feststellt. Aus der Titration errechnet man die zur Neutralisation erforderliche Menge Bariumcarbonat. 1 cm³ n/10-Lauge entspricht 9,852 mg Bariumcarbonat.

Bei I werden weitere 75 cm³ des Filtrates in einem Becherglas durch Zusatz von 250 cm³ Alkohol auf 98% Alkohol gebracht. Im Falle II werden 350 cm³ in ein Becherglas abpipettiert.

Zu der Lösung werden die aus der Titration berechnete Menge Bariumcarbonat sowie 2 cm³ der Bariumacetatlösung zugesetzt und das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas bis zum Absitzen der ausgefallenen Bariumsalze auf dem Wasserbade erhitzt. Am anderen Tage saugt man mit der Wasserstrahlpumpe auf einer Nutsche durch ein gehärtetes Filter ab. Hierbei gießt man zuerst die klare Flüssigkeit aufs Filter, schüttelt dann den Rest im Becherglas gut um und gibt ihn ebenfalls aufs Filter. Trübe durchlaufende Anteile werden erneut filtriert. Man wäscht mit 95proz. Alkohol aus, trocknet im Dampftrockenschrank und bringt den Niederschlag mittels Pinsel und Glanzpapier samt der Filterscheibe und einem Stückchen Filtrierpapier, das man zum Auswischen der Nutsche benutzte, in ein 50-cm³-Kölbchen. Nach Zusatz von 0,1 g Bariumcitrat und 0,5 g Bariumtartrat wird fast bis zur Marke aufgefüllt, mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und der Kolben durch Zufügen einer an Bariumcitrat und Bariumtartrat gesättigten Lösung genau auf 50 cm³ gebracht. Dann filtriert man. Sollte das Filtrat gefärbt sein, so wird es bei Zimmertemperatur mit Tierkohle geschüttelt und erneut filtriert.

Messung der optischen Drehung. Von Filtrat werden:

1. 10 cm³ mit Wasser auf 25 cm³ aufgefüllt.
2. 20 cm³ mit 2,5 cm³ Dinatriumcitratlösung und 3,5 g Uranylacetat 4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann genau auf 25 cm³ aufgefüllt.
3. 10 cm³ werden mit 2 cm³ Eisessig und etwa 10 cm³ der Ammonmolybdatlösung (jedenfalls so viel, wie 12,5 Mol. Molybdän entspricht) genau auf 25 cm³ aufgefüllt.

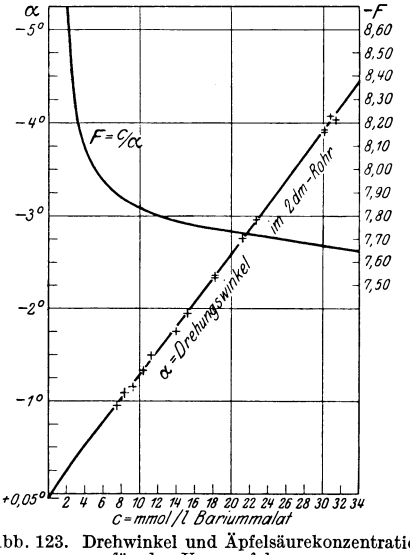


Abb. 123. Drehwinkel und Äpfelsäurekonzentration für das Uranverfahren.

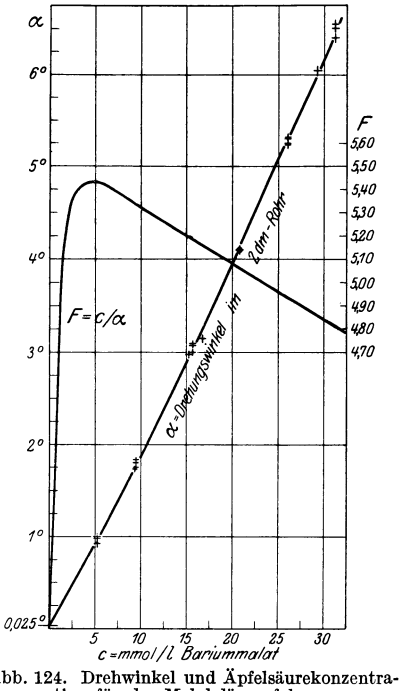


Abb. 124. Drehwinkel und Äpfelsäurekonzentration für das Molybdänverfahren.

(Nach AUERBACH und KRÜGER.)

Der Zusatz der Dinatriumcitratlösung ist nötig, da die Drehung der Uranäpfelsäure von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig ist, die so einen konstanten Wert annimmt. Alle Proben werden durch ein trocknes Filter in ein Polarisationsrohr von 2 dcm Länge filtriert. Sollte die Molybdänlösung

durch niedere Molybdänoxyde blau gefärbt sein, so entfärbt man sie vor der Filtration mit Tierkohle. Die Ablesungen des Drehwinkels werden bei Natriumlicht und bei Zimmertemperatur vorgenommen. Durch drei Ablesungen stellt man vor jeder Messung den Nullpunkt des Apparates fest, wobei man zwischen den einzelnen Ablesungen den Apparat um 180° dreht. Dann werden die Drehwinkel der Lösungen ebenfalls durch je drei Ablesungen ermittelt.

Berechnung des Äpfelsäuregehaltes. Die mit Uran- und Molybdänzusatz ermittelten Drehwinkel werden um den Winkel der Äpfelsäurelösung ohne Zusatz vermindert, da dieser nicht von Äpfelsäure, sondern von Fremdstoffen herrührt. Die so korrigierten Drehwinkel werden mittels der nebenstehend wiedergegebenen Kurven (Abb. 123 und 124) auf Äpfelsäurekonzentrationen umgerechnet. Auf den Kurven bedeutet α den Drehwinkel, c die Äpfelsäurekonzentration in mmol je Liter und F einen Umrechnungsfaktor $= c/\alpha$, der die Interpolation erspart.

Die folgenden Gleichungen dienen zur Umrechnung auf die tatsächlich angewandte Ausgangsmenge bei den oben benutzten Volumenverhältnissen, jedoch ohne Korrektur für die Volumina der Niederschläge. Bei Benutzung des Faktors F ist natürlich für c F zu setzen. m ist die Äpfelsäuremenge in Gramm, in den p g eingewogenem Saft oder den p eingemessenen Kubikzentimetern.

Uranverfahren: Fall I $$m = \frac{c \cdot 100 \cdot 50 \cdot 25}{75 \cdot 1000 \cdot 20}\ \text{mmol} = 0{,}0833 \cdot c,$$

Fall II $$m = \frac{c \cdot 400 \cdot 50 \cdot 25}{350 \cdot 1000 \cdot 20}\ \text{mmol} = 0{,}0714 \cdot c.$$

Molybdänverfahren: Fall I $$m = \frac{c \cdot 100 \cdot 50 \cdot 25}{75 \cdot 1000 \cdot 10}\ \text{mmol} = 0{,}1666 \cdot c,$$

Fall II $$m = \frac{c \cdot 400 \cdot 50 \cdot 25}{350 \cdot 1000 \cdot 10}\ \text{mmol} = 0{,}1429 \cdot c.$$

Durch Multiplikation mit $100/p$ erhält man die entsprechende Äpfelsäuremengenn in mmol je 100 g oder 100 cm³. Diese werden durch weitere Multiplikation mit 0,134 auf Gramm Äpfelsäure umgerechnet. Schließlich mittelt man noch aus Uran- und Molybdänverfahren.

Korrekturen. Will man bei der Ausrechnung die Volumina der Niederschläge berücksichtigen, was für exakte Messungen erforderlich ist, so sind für die Pektinfällung und die Bariumsalzfällung die folgenden Korrekturen anzubringen. Für die Volumina der Niederschläge bei der Sättigung an Citrat und Tartrat ist in keinem Falle eine Korrektur notwendig.

Für die *Pektinfällung* sind im Fall I $\frac{v_a \cdot c}{100}$, für den Fall II $\frac{v_a \cdot c}{400}$ von c abzuziehen. v_a ist das oben (S. 444) gesondert bestimmte Volumen der Pektinfällung.

Für die *Bariumsalze* ist das Volumen schwieriger zu errechnen. Die Korrektur setzt sich folgendermaßen zusammen:

1. Für die Filter 0,55 cm³ $= v_1$.
2. Für zugesetzte feste Bariumsalze 0,07 cm³ $= v_2$.
3. (Nur bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure anzubringen.) Das Volumen der ausgefällten Bariumsalze, das man wie folgt schätzt. Von der Gesamtsäure zieht man den unkorrigierten polarimetrischen Wert für Äpfelsäure in Milliäquivalenten ab. Aus dem Rest r ergibt sich bei den angegebenen Verdünnungsverhältnissen das Volumen der gefällten Bariumsalze nach folgenden Formeln:

Fall I $$v_3 = \frac{r\,0{,}15 \cdot 75}{2{,}2 \cdot 100},$$

Fall II $$v_3 = \frac{r\,0{,}15 \cdot 350}{2{,}2 \cdot 400}.$$

Setzt man $v_1 + v_2 + v_3 = v_b$, so beträgt nach der Ausfällung auf 50 cm³ die Korrektur von c: zu $-v_b \cdot c/50 = -2\,v_b$ % von c.

A. BESSON (16, 17) gibt eine Methode an, die Äpfelsäure analog der Weinsäure in Form ihres komplexen Antimonylsalzes polarimetrisch zu bestimmen. Jedoch

muß man auch hier die Äpfelsäure erst von Weinsäure trennen, so daß sie keinerlei Vorteil gegenüber der Arbeitsweise von AUERBACH und KRÜGER (5, 6) bietet.

Weinsäuren. HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH. Die Weinsäure besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert daher in vier isomeren Formen, der d-, l-, d, l- und der inaktiven, nicht spaltbaren Mesoweinsäure. Für die Pflanzenanalyse ist nur die d-Weinsäure von Belang, da sie allein in der Pflanzenwelt vorkommt.

Physikalische Konstanten der d-Weinsäure. Weinsäure krystallisiert in monoklinen Säulen. F. 169—170°. Nicht unzersetzt destillierbar. Dichte D_4^{20} 1,7598. 100 Teile Wasser lösen bei 22° 136,6 Teile Weinsäure, Alkohol löst weniger, aber immer noch sehr beträchtliche Mengen. In 100 Teilen Äther lösen sich bei 15° nur 0,393 Teile Weinsäure. Die spezifische Drehung von wäßrigen Weinsäurelösungen ist von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Die folgende Zahlentafel gibt die Abhängigkeit für eine Reihe von Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Spezifische Drehung.

Weinsäure %	Temperatur 10°	15°	20°	25°	30°
50	5,93	6,67	7,38	8,03	8,64
40	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20	10,87	11,44	11,98	12,47	12,53

Mol.-Gew. 150,05.

Chemische Reaktionen. Weinsäure wird in der Kälte von Permanganat nur langsam angegriffen, wird aber in der Wärme sofort und quantitativ zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Gold- und Silbersalze werden von neutraler Tartratlösung zu Metall reduziert. Beim Erhitzen zersetzt sich die Weinsäure unter Bräunung und Übergang in eine schwarze kohlige Masse.

Ag-Salz, in Wasser schwer löslich, unlöslich in verdünntem Alkohol. *Ca-Salz*, krystallisiert mit 4 Mol. Wasser in rhombisch-sphenoiden Prismen, schwer löslich in kaltem, 1 Teil Salz in 6200 Teilen Wasser, löslich in warmem Wasser, leicht löslich in verdünnter Kalilauge. Die Löslichkeit wird durch Anwesenheit von Alkali- oder Ammoniumtartrat vermehrt. *Ba-Salz*, krystallinisch, schwer löslich in Wasser, 100 g Wasser lösen bei 25° 0,0323 g wasserhaltiges Salz (1 Mol. Krystallwasser). *Kaliumbitartrat*, Weinstein, wird aus Weinsäurelösungen durch Kalisalze erst nach Zusatz von etwas Essigsäure gefällt, falls die Lösungen vorher neutral waren. Ist nur wenig Weinsäure vorhanden, so erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit. *Dimethylester* ist in zwei Modifikationen bekannt, F. 48° und 61,5°, $Kp._{760}$ 280°, $Kp._{12}$ 158,5°. *Diäthylester*, flüssig, F. 17°, $Kp._{760}$ 280°, $Kp._{11}$ 157°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Weinsäure aus Pflanzen zieht man diese nach dem Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure mit heißem Wasser aus, fällt aus der Lösung die Pektinstoffe mit Alkohol und das Filtrat davon nach voraufgegangener Neutralisation mit Bleiacetat. Die Bleisalze werden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat durch Aufkochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit und auf 50 cm^3 eingedampft. Die konzentrierte Lösung soll ungefähr 30% Trockensubstanz enthalten, nicht mehr. Nach dem Erkalten macht man mit Lauge alkalisch, setzt einige Tropfen einer 20proz. Kaliumacetatlösung hinzu, säuert schwach mit Essigsäure an und versetzt mit ca. 10 cm^3 30—40proz. Chlorcalciumlösung. Innerhalb 12 Stunden fällt Calciumtartrat aus, das dann unter dem Mikroskop betrachtet wird. Die Art des ausfallenden Niederschlages ist mit dem mikrochemisch dargestellten Calciumtartrat identisch. Man sehe dort nach. Sind weniger als 0,5% Wein-

säure vorhanden, so wird diese Fällung unsicher. I. N. BRÖNSTED schlägt daher vor, in diesem Falle der Lösung vor der Fällung einige Tropfen einer Lösung von l-Weinsäure oder deren Ammoniumsalz zuzufügen, da das Racemat erheblich unlöslicher ist als seine optischen Komponenten. Auf diese Weise erhält man noch mit einer 0,001 proz. Weinsäurelösung nach 2 Stunden eine Fällung. Citronensäure verlangsamt die Fällung, verhindert sie aber nicht. Citronensäure und Oxalsäure geben ebenfalls Niederschläge, zeigen aber andere Krystallformen, so daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist, doch verändern sie manchmal die Krystallformen des Calciumtartrats, indem Platten und Nadeln entstehen. Sollte der Befund unsicher sein, so wäscht man den Niederschlag mit 50 proz. Alkohol und löst ihn in wenig Salpetersäure. Aus der Lösung fällt man das Calcium mit Soda, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch und erwärmt mit einem Silbernitratkrystall. Ist Weinsäure zugegen, so bildet sich ein Silberspiegel. Natürlich ist diese Kontrolle unsinnig, falls man vorher l-Weinsäure zugesetzt hatte. In diesem Falle muß man den ganzen Nachweis wiederholen und von einer größeren Menge des Untersuchungsmaterials ausgehen. Im allgemeinen genügen bei Pflanzensäften 100—200 cm^3.

Neben dem Nachweis als Calciumsalz sind eine große Anzahl von Farbreaktionen bekanntgeworden. Diese haben praktisch nur insoweit einen Wert, als bekannt ist, wie die anderen häufig gemeinsam mit Weinsäure vorkommenden Säuren, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Milchsäure, auf die gleichen Reagentien reagieren. Zwecks Ausführung der folgenden Farbreaktionen geht man am besten stets von einer Alkalitartratlösung aus, die man durch Neutralisation der aus den Bleisalzen gewonnenen Säuren erhält.

Pyrogallolschwefelsäure gibt mit Weinsäure eine Violettfärbung. Milchsäure eine braune, Äpfelsäure eine gelbe und Citronensäure keine Färbung. Zur Ausführung erwärmt man die bis 0,01 g Weinsäure enthaltende Lösung mit 0,02 g Pyrogallol und 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure. 0,01 mg Weinsäure geben noch eine deutlich erkennbare Färbung.

Die *Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd* gibt nach Zusatz von Ferrosalz ebenfalls eine Violettfärbung, die auf der Bildung von Dioxymaleinsäure beruht. Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure geben diese Reaktion nicht.

Mit *Luteosalz* wird eine blaue Färbung erhalten. Hierzu kocht man eine Mischung der zu untersuchenden Lösung mit einer Luteosalzlösung (1 g Hexamminkobaltichlorid auf 12 g Wasser) und fügt dann Kalilauge zu. Die anfangs gelbe Lösung geht dann über Grün in Blau über. Nur Weinsäure gibt die Blaufärbung, Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Essigsäure fällen alles Kobalt aus.

Mit *Resorcinschwefelsäure* gibt Weinsäure eine leuchtend rote Färbung, die nach L. H. CHERNOFF (34) auch neben Ameisensäure und Oxalsäure charakteristisch sein kann, wenn man die folgende Arbeitsweise innehält, bei der die drei verschiedenen Farben seltsamerweise untereinander erscheinen, so daß die gleiche Probe die Anwesenheit aller drei Säuren anzeigen kann. Will man die drei Säuren nebeneinander nachweisen, so nehme man nicht zu wenig Substanz, da der Nachweis der Oxalsäure weniger empfindlich ist als der der beiden anderen Säuren. In 100 cm^3 ließen sich 0,2 g Oxalsäure, 0,1 g Ameisensäure und 0,02 g Weinsäure noch gut nebeneinander erkennen. Zur Prüfung werden in einem Reagensglas etwa 0,2 g Resorcin in der schwach schwefelsauren Lösung der Säuren gelöst und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Bei Anwesenheit von Ameisensäure erscheint unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd ein orangefarbiges Band, das sich langsam verbreitert. Darunter

ein schmaler blauer Ring, der Oxalsäure anzeigt. Erwärmt man dann vorsichtig nur die Schwefelsäure, ohne daß die Ringe zu warm werden, so erscheint unter dem Oxalsäurering ein tiefroter Ring, der von der Weinsäure stammt. Die Reaktion wird von oxydierenden Ionen und von CO_3, S″, J′ und Br′ verhindert, die daher vorher zu entfernen sind. Oxydierende Stoffe zerstört man vorher mit schwefliger Säure oder durch Aufkochen unter Durchleiten von Wasserstoff.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis kann man freie Säure wie bei einer Mikrosublimation erhitzen und die dabei entstehende *Brenztraubensäure* aus dem Deckgläschen mit einem Tropfen Sodalösung binden und nach Ansäuern mit Essigsäure mittels Phenylhydrazin identifizieren (vgl. bei Brenztraubensäure, S. 477).

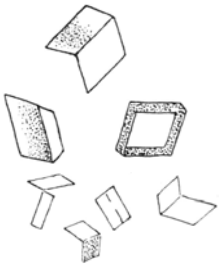


Abb. 125. Silbertartrat. Vergr. 285. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Von den Salzen der Weinsäure geben Kaliumbitartrat, Silbertartrat und Calciumtartrat sehr charakteristische Krystallformen, so daß sie zur Erkennung der Weinsäure dienen können. *Kaliumbitartrat* fällt aus konzentrierten Weinsäurelösungen auf Zusatz von Kaliumacetat. Auch Alkalitartratlösungen geben eine Fällung, wenn man gleichzeitig etwas Essigsäure zusetzt. Jedoch muß die Lösung mindestens 1 % Weinsäure enthalten. Ein Zusatz von Alkohol erleichtert die Ausscheidung. Setzt man diesen unvorsichtig zu, so entstehen lanzettförmige Krystalle, die sich meist sternförmig zusammenlagern. Bei vorsichtiger Zugabe von Alkohol erscheinen gleich, sonst später auch Rechtecke und kleine quadratische Täfelchen von 8—30 μ. Zuletzt sieht man auch symmetrische Sechsecke mit Winkeln von 90° und durch Halbierung daraus hervorgegangene Trapeze und Rechtecke mit eingekerbten Schmalseiten (100—200 μ). Die Krystalle polarisieren sehr stark und zeigen eine Auslöschung auf der Halbierungsachse des Winkels von 90°.

Das *Silbersalz* scheidet sich aus Weinsäure- oder Tartratlösung, bei diesem nach Zusatz von Essigsäure, durch Versetzen mit Silbersalz aus. Jedoch läßt es sich aus heißem Wasser, das man mit Essigsäure oder wenig Salpetersäure angesäuert hat, gut umkrystallisieren. In Ammoniak löst es sich leicht. In Alkohol ist es unlöslich. Die Krystalle des umkrystallisierten Salzes bilden scharfkantige Rauten mit einem spitzen Winkel von 65°, seltener gestreckte Stäbchen. Sehr charakteristisch sind knieförmige Zwillinge mit einem stumpfen Winkel von 129°. Die Auslöschung liegt bei der sehr kräftigen Polarisation auf der Diagonalen (vgl. Abb. 125). Das Salz ist für die Weinsäure durchaus charakteristisch und eignet sich besonders zur Entscheidung in zweifelhaften Fällen.

Abb. 126. Calciumtartrat. Verg. 285.

Die Abscheidung des *Calciumtartrates* wurde schon unter dem makrochemischen Nachweis beschrieben. Für den mikrochemischen Nachweis ist noch zu ergänzen, daß man die Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen durch Erwärmen nach dem Zusatz von Chlorcalcium und etwas Alkohol sehr beschleunigt. Man erhält so auch besser ausgebildete Krystalle. Bei nicht zu schneller Abscheidung erhält man rhombische Prismen, die am Ende durch ein Doma zugespitzt sind (180 μ). Aus konzentrierteren Lösungen erhält man sechsseitige und trapezartige Täfelchen mit spitzem Winkel von 57° 30′ bei den Trapezen und von 115° bei den Sechsecken (vgl. Abb. 126). Hatte man zur Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen l-Weinsäure zugesetzt, so werden diese charakteristischen Formen nicht erhalten. Das Racemat scheidet sich in Stäbchen ähnlich denen des Gipses ab.

F. KRAUSS und H. TAMPKE (111) weisen die Weinsäure mikrochemisch mit Resorcinschwefelsäure nach. H. SCHMALFUSS und R. KEITEL (160) geben die folgende Vorschrift, die sie bei der Ausarbeitung ihres qualitativen Nachweises der Fruchtsäuren erprobten.

Ein Mikrotropfen konzentrierte Schwefelsäure wird mit einem Resorcinkrystall von der Größe eines halben Stecknadelkopfes auf einem Tiegeldeckel erhitzt, bis das Resorcin den Tropfen rötlich oder bläulich färbt. Dann gibt man ein Stäubchen Weinsäure oder Tartrat hinein. Bei mäßigem Erhitzen erscheint dann eine tiefviolette Färbung. Man stelle gleichzeitig eine Blindprobe an, die rötlich oder bläulich bleibt.

Quantitative Bestimmung. Von den zahlreichen Bestimmungsmethoden, die für die Weinsäure ausgearbeitet wurden, sind für die Pflanzenanalyse nur eine beschränkte Anzahl verwendbar. Sehr geringen Wert haben in diesen Fällen oxydimetrischen Methoden, wie Titration mit Permanganat oder Oxydation mit Chromsäure, da in der Pflanzenanalyse meist andere oxydable Stoffe als Weinsäure zugegen sind und diese naturgemäß bei derartigen Bestimmungsverfahren stören. Gute Werte wird man mit einer Fällungsmethode erreichen. Auch die elektrometrische Bestimmung der Weinsäure nach M. DUBOUX (41) liefert brauchbare Resultate.

1. Bestimmung als Calciumracemat nach A. KLING (101). Diese Methode beruht auf der Schwerlöslichkeit des Calciumracemats, die erheblich größer ist als die des d-Tartrats. Störend sind nur alle Schwermetallsalze, die in der Art des Brechweinsteins mit ausfallen können. Geringe Mengen solcher Metalle stören nicht, da man ihre Mitfällung durch Zusatz von etwas Ammoniumcitrat verhindern kann. In größerer Menge stören Eisen, Aluminium, Kupfer und Antimon. Zur Entfernung des Aluminiums versetzt man die Lösung mit einem Überschuß an Ammonsulfat und etwas Salzsäure, engt auf 20—30 cm³ ein und verdünnt mit 30 cm³ 95proz. Alkohol. Hierbei scheidet sich das Aluminium als Ammoniakalaun ab. Das Filtrat dampft man fast zur Trockne ein und verdünnt mit Wasser. Eisen, Kupfer und Antimon werden aus schwach mit Essigsäure angesäuerter Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Überschuß an Schwefelwasserstoff durch Aufkochen unter Luftdurchleiten von Luft beseitigt.

Zur Ausführung der Bestimmung benötigt man folgende Lösungen:

1. 5proz. Diammoniumcitratlösung;
2. 2proz. l-Ammoniumtartratlösung, die absolut frei von d-Weinsäure sein muß. Zur besseren Haltbarkeit wird sie mit 5—6 cm³ Formol pro Liter versetzt;
3. Essigsaure Calciumacetatlösung. Man löst 16 g Calciumacetat in 120 cm³ Eisessig und füllt auf 1 l auf;
4. 40 g konzentrierte Salzsäure zu 1 l verdünnt;
5. 5 g Calciumcarbonat in 20 cm³ Eisessig und 100 g Natriumacetat zusammen auf 1 l gelöst;
6. etwa 1,6proz. Permanganatlösung, die gegen reine Weinsäure eingestellt wurde.

Die zu untersuchende Weinsäurelösung füllt man auf 100 cm³ auf und gibt nacheinander 10—15 cm³ der Lösung 1, 25 cm³ der Lösung 2 und 20 cm³ der Lösung 3 hinzu. Man mischt gut durch und läßt einige Stunden stehen. Bei Gegenwart von viel Metallsalzen muß man jedoch mit der Weiterverarbeitung mindestens 12 Stunden warten. Man filtriert dann vom Niederschlag ab, wäscht mit Wasser gut nach, durchstößt das Filter und spült den Niederschlag in ein Becherglas. Darauf gibt man 20 cm³ der verdünnten Salzsäure hinzu, und zwar über das Filter, um alle Reste mit in die Lösung zu bekommen. Die Lösung verdünnt man mit Wasser und gibt 40—50 cm³ der Lösung 5 zu und erwärmt auf 80°. Nach dem Erkalten läßt man noch einige Stunden stehen und filtriert dann. Den Niederschlag wäscht man gut mit Wasser, löst ihn in 10proz. Schwefel-

säure, erwärmt und titriert heiß mit Permanganat. Die angewandte Permanganatlösung ist ungefähr n/20 und würde pro Kubikzentimeter 75 mg Weinsäure entsprechen. Da aber die Hälfte aus dem zugesetzten l-Tartrat stammt, muß das Resultat noch durch zwei dividiert werden. Bei größeren Weinsäuremengen braucht das Calciumracemat nur einmal gefällt zu werden, jedoch muß man dann das Resultat um 0,2 g Weinsäure pro Liter für mit gefällte Fremdstoffe kürzen. Für sehr kleine Weinsäuremengen geht KLING von 100 cm³ Wein oder Preßsaft aus, verwendet von den Lösungen 1—3 je 10 cm³, von der Lösung 4 20—25 cm³ und verfährt sonst wie oben beschrieben.

2. Bestimmung der Weinsäure nach HALENKE-MÖSSLINGER. MÖSSLINGER benutzt zur Abscheidung der Weinsäure das Kaliumbitartrat. Zur Ausführung werden 100 cm³ Wein oder anderer Pflanzensaft neutralisiert und in einem Becherglas mit 2,5 cm³ Eisessig, 2 cm³ 20proz. Kaliumacetatlösung und 15 g reinem gepulvertem Kaliumchlorid versetzt. Man schüttelt kräftig, um das feste Kaliumchlorid möglichst in Lösung zu bringen, setzt dann 50 cm³ 95proz. Alkohol zu und reibt mit einem Glasstab an der Wand, bis eine Trübung entsteht. Nach 15 Stunden filtriert man den Niederschlag durch einen Filtertiegel oder einen GOOCH-Tiegel ab. Papierfilter haben sich als ungeeignet erwiesen. Den GOOCH-Tiegel beschickt man mit einer Aufschwämmung von feinem Filtrierpapier, die man folgendermaßen herstellt. 30 g Filtrierpapier werden mit 1 l Wasser und 50 cm³ offizineller Salzsäure zersetzt, abfiltriert, wieder in 2 l Wasser verteilt und erneut filtriert, mit heißem Wasser gut bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und wieder in 2 l Wasser verteilt. Von dieser Aufschwämmung dienen ca. 60 cm³ für eine Füllung. Den Bitartratniederschlag wäscht man mit einer Lösung von 15 g Kaliumchlorid, 20 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser aus. Hierzu spült man das Becherglas dreimal mit einigen Tropfen um und gibt diese auf den Niederschlag. Insgesamt sollen nicht mehr als 20 cm³ Waschflüssigkeit verbraucht werden, da man die Löslichkeit des Bitartrats nicht völlig vernachlässigen darf. Zuletzt wird der Niederschlag mehrmals mit 95proz. Alkohol gewaschen. Dann spült man den Niederschlag samt der Filtermasse in ein Becherglas mit heißem alkalifreiem Wasser und titriert heiß mit gegen Weinsäure eingestellter Kalilauge. Als Indicator dient blauviolettes Azolimithpapier. Für in Lösung gegangenes Bitartrat addiert man zu den verbrauchten Kubikzentimeter n-Lauge 0,15 cm³.

Die Analysenresultate sind gut, wenn von Tartraten ausgegangen wurde, geben aber bei freier Weinsäure etwas zu niedrige Werte. In diesem Fall versetzt man vor Beginn der Analyse die Untersuchungsflüssigkeit mit 2—3 Tropfen 20proz. Kaliumacetatlösung und verfährt weiter wie oben. Zur Berechnung entspricht 1 cm³ n-Lauge 150,05 mg Weinsäure.

Für Pflanzensäfte hat SPÄTH folgende Vorbereitung der Säfte als gut erprobt. 10 cm³ werden auf 50 cm³ verdünnt, 50 cm³ Alkohol zugegeben und mit Bleiacetat gefällt. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn gut mit verdünntem Alkohol und suspendiert ihn in Wasser. Die Suspension zersetzt man mit Schwefelwasserstoff, verjagt den Überschuß davon durch einen Luftstrom und filtriert vom Bleisulfid ab. Die Lösung wird auf 10 cm³ eingeengt und die Weinsäure wie oben bestimmt. Diese Methode liefert auch für kleine Mengen Weinsäure gute Werte.

Bequemer als nach der Vorschrift nach HALENKE-MÖSSLINGER arbeitet man nach HARTMANN und HILLIG (77). Sie scheiden die Weinsäure auch zuerst in gleicher Weise wie SPÄTH als Bleisalz ab, zersetzen dann das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und engen das Filtrat auf ca. 20 cm³ ein. Dann wird die Lösung mit n-Kalilauge neutralisiert und 3 Tropfen Alkaliüberschuß zugegeben.

Darauf versetzt man mit 2 cm³ Eisessig und 80 cm³ 95proz. Alkohol unter ständigem gutem Rühren, kühlt im Eisbad und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Am anderen Morgen wird die Lösung vorsichtig dekantiert und der Niederschlag mit dreimal 15 cm³ 80proz. eisgekühltem Alkohol in den Tiegel gespült. Der Niederschlag wird dann noch mit drei Portionen von je ca. 15 cm³ 80proz. eisgekühltem Alkohol gewaschen. HARTMANN und HILLIG schreiben zum Auffangen des Niederschlages einen mit Asbest beschickten GOOCH-Tiegel vor. Der Verfasser konnte auch mit SCHOTTschen Filtertiegeln gute Ergebnisse erzielen. Der Niederschlag wird in einem Becherglas mit ca. 100 cm³ heißem Wasser gelöst, fast zum Sieden erhitzt und mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert.

Es werden auch mit kleinen Mengen Weinsäure brauchbare Ergebnisse erhalten. Bei sorgfältigem Arbeiten werden 97—100% der vorhandenen Weinsäure erfaßt.

M. RIPPER und F. WOHACK (155) haben diese Methode ins Mikrochemische übertragen und führen die ganze Bestimmung mit 2 cm³ Wein in einem Zentrifugengläschen aus (15 cm³ Inhalt). Man läßt den Niederschlag über Nacht stehen, schleudert ab, gießt die klare Flüssigkeit ab, wäscht zweimal mit je 0,5 cm³ 95proz. Alkohol, gießt jedesmal nach dem Schleudern ab und löst schließlich den Niederschlag in heißem Wasser und titriert mit n/50-Natronlauge gegen Phenolphthalein. Der Umschlag erfolgt auf Zusatz eines Tropfens von 0,02 cm³ entsprechend 0,03 mg Weinsäure, die man evtl. abziehen muß. Die Übereinstimmung mit dem Makroverfahren ist gut. Die Fällung erfolgt genau so wie beim Makroverfahren.

3. Bestimmung als Bariumtartrat nach POZZI-ESCOT (146). 1 g des Untersuchungsmaterials wird gelöst, die Lösung mit überschüssiger Sodalösung gekocht und dann auf 100 cm³ verdünnt. Hiervon werden 25 cm³ in einem Kolben mit überschüssiger Salzsäure versetzt, der Überschuß durch Kochen verjagt und nach dem Erkalten mit Ammoniak neutralisiert. Darauf werden 40 cm³ n/10-Bariumbromidlösung (33,33 g im Liter) in 75proz. Alkohol und 75 cm³ Alkohol zugegeben. Man filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit etwas Ammoniak und Wasser nach. Das Filtrat versetzt man mit Ammonoxalat und Wasser. Das nicht an Weinsäure gebundene Barium wird als Oxalat gefällt. Man filtriert, wäscht mit Ammoniakwasser nach, löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und titriert bei 70° mit n/10-Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$G = 4(40b - v)\,7{,}5.$$

Hierin bedeuten:
G = Milligramm Weinsäure in 1 g Substanz.
b = Faktor der Bariumbromidlösung.
v = Verbrauch an n/10-Permanganatlösung.

4. Oxydimetrische Bestimmung mit Cerisulfat nach H. H. WILLARD *und* PH. YOUNG (181). 200 cm³ Weinsäurelösung werden mit so viel Schwefelsäure ($d = 1{,}5$) versetzt, daß auf 200 cm³ 30—60 cm³ dieser Schwefelsäure kommen. Dann fügt man Cerisulfatlösung im Überschuß zu, erhitzt 30 Minuten auf dem Wasserbade, läßt abkühlen und titriert den Ceriüberschuß mit Ferrosulfatlösung gegen Phenyldiamin zurück. 1 cm³ Cerisulfatlösung entspricht 2,084 mg Weinsäure.

5. Konduktiometrische Bestimmung der Weinsäure nach M. DUBOUX (41), P. DUTOIT *und* M. DUBOUX (42) haben zur Bestimmung der Weinsäure ein konduktiometrisches Verfahren ausgearbeitet, das sich auf die Fällung von Bariumtartrat in alkoholischer Lösung gründet. Später haben sie dies Ver-

fahren dann zu einer gleichzeitigen Bestimmung von Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure ausgedehnt. Es wird daher dieses Verfahren erst bei den Trennungsmethoden abgehandelt werden. M. DUBOUX (41) hat an Stelle der Fällung Weinsteinsäure als Bariumtartrat die Fällung Calciumracemat angegeben und führt diese in 15 Minuten durch. Die Fällung als Calciumracemat hat einmal den Vorteil, daß sie einen sehr scharfen Knick in der Titrationskurve gibt, der also ohne Interpolation abgelesen werden kann. Weiter ist der Knickpunkt unabhängig von anwesender Malonsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, jedoch soll die Äpfelsäurekonzentration nicht über 10 g pro Liter liegen. Bei der Fällung als Racemat nach KLING mußte man diese wiederholen, da bei der ersten Fällung stets etwas von dem Überschuß im zugesetzten l-Tartrat mit in den Niederschlag mitgerissen wird. Dieser Übelstand läßt sich auch hier nicht vermeiden. Man muß daher genau unter den von DUBOUX erprobten Bedingungen arbeiten und die von ihm als notwendig erkannten Korrekturen am Resultat anbringen. Man arbeite also nach der folgenden Vorschrift:

Erforderlich sind an Reagenzien:

1. n/10 l-Ammoniumtartrat, hergestellt durch Auflösen von 9,2 g l-Ammontartrat in Wasser und Zugabe von 2 cm³ Formol und Auffüllen auf 1 l;

2. n-Calciumacetat, hergestellt durch Auflösen von 88 g Calciumacetat in Wasser und Zugeben von einigen Tropfen Formol und Auffüllen auf 1 l. Der Titer wird gravimetrisch durch eine Calciumbestimmung ermittelt;

3. Eine Aufschwämmung von Calciumracemat in Wasser, hergestellt durch Zufügen von Calciumacetat zu einer Lösung von 10 g d-Weinsäure und 12,27 g l-Ammoniumtartrat und Filtrieren des Niederschlages. Den Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, fällt ihn erneut mit Calciumacetat und wäscht ihn mehrmals mit destilliertem Wasser. Diese Aufschwämmung kann unbegrenzt gebraucht werden, da sie nicht nur leicht wieder gewonnen wird, sondern sich sogar vermehrt. Man braucht nur die untersuchten Lösungen durch weiteren Zusatz von d-Weinsäure und Calciumacetat gänzlich auszufällen und die Niederschläge zu reinigen.

Zur *Ausführung der Analyse* versetzt man 15 cm³ Wein mit 10 cm³ l-Tartrat, 0,5 cm³ Eisessig, 10 cm³ Alkohol, 15 cm³ Wasser und einer nicht zu geringen Menge Ca-Racemat als Keimen zur Beschleunigung der Fällung, 1 g genügt in den meisten Fällen, und titriert dann konduktometrisch mit Calciumacetat, indem man nach jedesmaligem Reagenszusatz die Spannung mittels einer Brückenschaltung mißt. Man muß das Calciumacetat stets in gleichen Portionen zugeben, damit auch stets gleiche Mengen l-Tartrat mit in den Niederschlag gelangen. Nur unter diesen Bedingungen sind die unten angegebenen Korrekturfaktoren brauchbar. Man setzt stets 0,2 cm³ Calciumacetat zu und beobachtet, ob sich die Leitfähigkeit ändert, sobald die Leitfähigkeit sprunghaft steigt, ist die Titration beendet. Um sicher zu gehen, gibt man noch 2—3 Portionen des Reagens zu. Je nach dem Verbrauch an Calciumacetat ändert sich der Faktor für das mitgefällte l-Tartrat, mit dem der n-Wert zu multiplizieren ist. Die folgenden Zahlen sind von DUBOUX auf Grund eigener Versuche angegeben.

Acetatverbrauch cm³ n/10	Faktor	Acetatverbrauch cm³ n/10	Faktor
0,40—0,49	0,89	1,10—1,19	0,94
0,50—0,59	0,90	1,20—1,29	0,95
0,60—0,69	0,91	1,30—1,39	0,96
0,70—0,79	0,915	1,40—1,49	0,97
0,80—0,89	0,92	1,50—1,59	0,98
0,90—0,99	0,925	1,60—1,79	0,99
1,00—1,09	0,93	1,80—1,90	1,00

Enthält der Wein mehr als 5 g Weinsäure pro Liter, so darf man die Titration nur mit 10 cm³ ausführen, um noch stets den notwendigen Überschuß

an l-Tartrat zu haben. Ist auch die ungefähre Weinsäuremenge unbekannt, so ist die Titration in den Fällen zu wiederholen, wo man mehr als 1,9 cm³ Calciumacetat verbraucht hatte. Zur Berechnung der Weinsäuremenge dient die Formel:

$$n \cdot 0{,}0375 \cdot \frac{1000}{v} = G .$$

Hierin bedeuten:
n = verbrauchte Kubikzentimeter Calciumacetat, für mitgerissenes l-Tartrat korrigiert;
v = angewandte Kubikzentimeter Wein;
G = Gramme Weinsäure je Liter.

6. Polarimetrische Bestimmung der Weinsäure nach H. BESSON (16). H. BESSON (16) bestimmt die Weinsäure durch Polarisation ihres Antimonylsalzes, dessen Drehwinkel sehr viel größer ist als der der reinen Weinsäure. Hierzu wird die Weinsäurelösung mit Essigsäure angesäuert und eine Natriumantimonoxalatlösung zugegeben. Setzt man dann Alkali zu, so wird die Natriumantimonoxalatlösung durch das sich bildende Natriumacetat in Natriumoxalat, Essigsäure und Antimonoxyd zersetzt, das ausfällt. Ist aber Weinsäure zugegen, so wird das Antimonoxyd sofort wieder unter Bildung von Natriumantimonyltartrat gelöst. Erst wenn alle Weinsäure komplex gebunden ist, wird der entstehende Niederschlag nicht mehr gelöst. Ist in dem Augenblick die Lösung nicht mehr sauer, was an der Rotfärbung durch zugesetztes Phenolphthalein zu erkennen ist, so genügte der Zusatz an Antimonsalz nicht.

H. BESSON (16) gibt im einzelnen die folgende Arbeitsvorschrift: Die Weinsäure- oder Tartratlösung wird mit einem Tropfen Phenolphthalein, 5 Tropfen Essigsäure und soviel Natriumantimonoxalatlösung versetzt, daß mit Sicherheit alle Weinsäure komplex gebunden wird. (Zur Herstellung der Natriumantimonoxalatlösung löst man 100 g saures Natriumoxalat in 2 l Wasser und trägt 25 g gefälltes Antimonoxyd ein.) Nachdem man die Lösung $^1/_4$ Stunde kochte, filtriert man sie. Dann setzt man tropfenweise Natronlauge zu, solange der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder löst, bleibt er bestehen, so ist genug Natronlauge hinzugefügt. Man füllt auf ein bekanntes Volumen auf, filtriert durch ein Faltenfilter und polarisiert einen aliquoten Teil. Die spezifische Drehung α ist 302,56°.

Man errechnet die vorhandene Menge Weinsäure nach der Formel:

$$c = \frac{100\,\alpha}{l\,(\alpha)},$$

wo bedeuten:
c = Gramme Weinsäure in 100 cm³ Lösung.
l = Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern.
α = abgelesener Drehwinkel der Polarisationslösung.
(α) = spezifische Drehung = 302,56.

Die Bestimmung wird von kleinen Mengen Citronensäure nicht beeinflußt. Bei größeren Mengen hilft man sich dadurch, daß man eine bekannte Menge Weinsäure zusetzt. Sind außer der Weinsäure noch andere optisch-aktive Stoffe vorhanden, so polarisiert man einmal ohne Antimonsalz, einmal mit Antimonsalz. Man braucht dann den ersten Wert nur vom zweiten abzuziehen. Mannit stört in unkontrollierbarer Weise. Ebenso darf keine Äpfelsäure zugegen sein, da ihre Drehung ebenfalls durch Antimonsalze stark gesteigert wird.

d, l-Weinsäure. Traubensäure. *Physikalische Eigenschaften.* Krystallisiert mit 1 Mol Wasser, das bei 100° abgegeben wird. F. 204—206° (wasserfrei). In Wasser und Alkohol weniger löslich als die d-Weinsäure.

Nachweis. Traubensäure läßt sich durch ihr Calciumsalz nachweisen, da bereits Gipswasser Lösungen von Traubensäure fällt, während die Lösungen

der optischen Komponenten klar bleiben. Salzsäure löst das Calciumracement, jedoch fällt es bereits beim Neutralisieren mit Ammoniak wieder aus. Zur Unterscheidung von den optischen Komponenten kann auch der Dimethylester dienen. F. 85°. Die Siedepunkte der Ester der optischen Komponenten unterscheiden sich von dem des Racematesters nicht.

Citronensäure. $HOOC—CH_2—C(OH)(COOH)—CH_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Citronensäure krystallisiert in rhombischen Krystallen mit 1 Mol. Wasser. Jedoch gibt sie ihr Krystallwasser bereits im Exsiccator über Schwefelsäure ab. Praktisch entwässert man sie durch Erhitzen auf 100—130°. Wasserfrei F. 153°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Mol. Gewicht 210,08.

Chemische Reaktionen. Beim Erhitzen auf 170° zersetzt die Citronensäure sich unter Bildung von Citronensäureanhydrid, das sich verflüchtigt. Citronensäure wird durch Permanganat zu Aceton oder Acetondicarbonsäure oxydiert. Jodwasserstoffsäure dehydratisiert zu Aconitsäure. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure.

Ag-Salz fällt aus Citratlösung mit Silbernitrat als feiner pulvriger Niederschlag, der sich aber in heißem Wasser etwas löst und beim Erkalten sich wieder als feine Nädelchen abscheidet. *Ca-Salz* fällt nicht in Kälte, jedoch bei längerem Kochen als feinkörniger Niederschlag. Ebenso kann man die Fällung mit Alkohol herbeiführen. *Ba-Salz*, schwer löslich in Wasser und Alkohol. *Trimethylester*, trikline Krystalle, F. 78,5—79°. $Kp._{760}$ 283—287° unter teilweisem Zerfall in Wasser und Aconitsäuretrimethylester. $Kp._{16}$ 176°. *Triäthylester*, geruchloses, bitter schmeckendes Öl, $Kp._{17}$ 185°. *p-Bromphenacylester*, F. 148°. *Hydrazid*, F. 106—107°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Citronensäure aus Pflanzen zieht man diese nach dem Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure mit heißem Wasser aus, fällt die Pektinstoffe mit Alkohol und im Filtrat die Fruchtsäuren mit Bleiacetat. Die Bleisalze werden mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säuren in die Natriumsalze übergeführt. Die Lösung kann dann für die Nachweisreaktionen benutzt werden.

1. Nachweis als Calciumsalz. Versetzt man verdünnte Citratlösungen mit Kalkwasser, so bleiben sie klar, trüben sich aber beim Erhitzen, ohne beim Erkalten sich wieder zu klären. Ammonchlorid löst es in der Wärme, jedoch fällt es beim Erkalten wieder aus und ist dann unlöslich. Charakteristische Krystallformen werden nicht dabei erhalten. Um in Pflanzensäften geringe Mengen Citronensäure nachzuweisen, arbeitet man nach Bornträger (24) folgendermaßen. 20 cm^3 Saft werden auf die Hälfte eingedampft und genau mit Soda neutralisiert, mit neutraler Chlorcalciumlösung versetzt und aufgekocht. Citronensäure fällt dann bei längerem Stehen als weiße Trübung, die man unter dem Mikroskop als Nädelchen erkennt.

2. Nachweis als Aceton nach Stahre-Kunz. Citronensäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat Aceton, das man entweder nach Merck mittels Nitroprussinatrium durch die violette Anlagerungsverbindung nachweist. Oder man trennt das Aceton durch Destillation ab und identifiziert es als Jodoform oder als Pentabromaceton. Zum letzten Nachweis ist eine vorherige Destillation nicht erforderlich.

Sehr empfindlich ist der Nachweis über das Aceton nach der von O. Krug und J. Rettingen (115) für die Weinanalyse angegebenen Vorschrift. Danach werden 1 mg Citronensäure in 100 cm^3 Wein noch sicher erkannt.

5 cm^3 Wein werden mit Barytwasser neutralisiert, auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit 5 cm^3 Eisessig aufgenommen und filtriert. Dann wird die Essigsäure auf dem Wasserbade verjagt, die Lösung mit der der

Barytlauge äquivalenten Menge 4proz. Oxalsäure versetzt und tropfenweise die zehnfache Menge 95proz. Alkohol zugegeben. Dann filtriert man das ausgefallene Bariumoxalat ab, dampft das Filtrat zur Trockne, versetzt mit 1 cm³ Wasser, einem Tropfen Salpetersäure (1 : 3) und 5 Tropfen Bromwasser und filtriert sogleich in ein Serumgläschen. Bleibt die Lösung auf Zusatz eines weiteren Tropfens Brom klar, so erwärmt man auf 30—35° und gibt unter Umschütteln höchstens 4 Tropfen 5proz. Permanganatlösung und 4 Tropfen Bromwasser zu. Man verkorkt das Kölbchen und erwärmt ca. 5 Minuten auf 30—35°. Zeigt sich dabei bereits ein weißer Niederschlag, so ist der Nachweis von Pentabromaceton beendet. Bei sehr geringen Mengen Citronensäure dauert die Abscheidung des Pentabromacetons etwas länger. Pentabromaceton F. sofort 79—80°, nach einiger Zeit 72—74°.

3. Oxydation mit Permanganat zu Acetondicarbonsäure nach DENIGÈS. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{CH_2}\\|\\\mathrm{C(OH)(COOH)}\\|\\\mathrm{CH_2}\\|\\\mathrm{COOH}\end{matrix} + \mathrm{O_2} = 2\,\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{CH_2}\\|\\\mathrm{CO}\\|\\\mathrm{CH_2}\\|\\\mathrm{COOH}\end{matrix} + 2\,\mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O}\,.$$

Die Acetondicarbonsäure fällt man dann als komplexes Quecksilbersalz und identifiziert dies mit Ferrisalz. Nach E. BAIER und P. W. NEUMANN (8) werden zur Ausführung des Nachweises 25 cm³ Wein neutralisiert und mit Essigsäure gegen Lackmus deutlich sauer gemacht. Dann schüttelt man 10 Minuten mit 3 g reinster carbonatfreier Blutkohle und filtriert. 10 cm³ des Filtrats werden mit 1 cm³ des Reagens nach G. DENIGÈS versetzt. Dieses besteht aus einer Lösung von 5 g Quecksilberoxyd in 100 cm³ Wasser und 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Man erhitzt, filtriert und fügt weiter tropfenweise 1proz. Permanganatlösung zu, bis sich Manganoxyde abscheiden. Diese bringt man durch etwas Wasserstoffsuperoxyd wieder in Lösung. Ein weißer Niederschlag, der sich nicht dabei löst, zeigt Acetondicarbonsäure an. Zur Identifizierung zentrifugiert man, wäscht mit kaltem Wasser nach, löst in 2—3 cm³ 10proz. Kochsalzlösung und gibt vorsichtig verdünnte Ferrichloridlösung zu. Acetondicarbonsäure gibt sich hier durch eine violettrote Färbung an. Nach I. M. KOLTHOFF (105) werden noch 0,02% in einer Lösung neben 25 mg Kochsalz nachgewiesen.

Abb. 127. Silbercitrat.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich die Salze der Citronensäure nicht sehr gut. Einigermaßen gute Krystalle sind noch vom *Silbersalz* zu erhalten, das mit Silbernitrat als schwerlösliches feines Pulver gefällt wird, aber aus heißem Wasser werden durch Umkrystallisieren kleine Sphärite erhalten, die die Form von Weberschiffchen haben, daneben kommen auch kleine Quadrate zum Vorschein (vgl. Abb. 127).

Sehr viel empfindlicher und sicherer ist die mikrochemische Überführung in Aceton und dessen Bindung als Phenylhydrazin. Man benutzt hierzu das Mikrobecherverfahren von C. GRIEBEL (65) (vgl. S. 429). Zur Ausführung versetzt man das Untersuchungsmaterial mit einigen Tropfen Wasser und einem Tropfen 0,05proz. Permanganatlösung, erwärmt im Mikrobecher, bis sich am Deckgläschen, das mit einem Tropfen einer p- oder m-Nitrophenylhydrazinlösung versehen wurde, reichlich Wassertröpfchen abscheiden, läßt abkühlen,

5—10 Minuten, und beobachtet unter dem Mikroskop. Erscheinen keine Krystalle, so wiederholt man den Vorgang mit einem weiteren Tropfen Permanganat und untersucht wieder auf Krystalle hin. Man muß die Oxydation so lange wiederholen, bis die Permanganatfärbung beim Erwärmen nicht mehr verschwindet. Liegen viel Permanganat verbrauchende Stoffe vor, so arbeitet man anfangs mit 0,1—0,5proz. Permanganatlösung. Milchsäure und Äpfelsäure stören nicht, da sich die Nitrophenylhydrazine von Aceton und Acetaldehyd, zumal wenn man die Reaktion sowohl mit p- wie mit m-Nitrophenylhydrazin ausführt, deutlich in der Krystallform unterscheiden, so daß eine Verwechslung ausgeschlossen erscheint. Im allgemeinen dauert der Nachweis 10—15 Minuten. Ebenfalls stören Zucker, Weinsäure und kleine Mengen Glycerin nicht. Viel Glycerin kann bei der Oxydation auch Aceton liefern und daher den Nachweis beeinträchtigen. Es werden mit diesem Nachweis noch 0,07 mg in 1 cm^3 gefunden.

Als mikrochemischer Farbnachweis eignet sich die Vanillinschwefelsäurereaktion nach E. P. Häussler (79), für die F. Schmalfuss und R. Keitel (160) als Ausführungsform vorschlagen. Man bringt die Citronensäurelösung (ca. 0,1 mg Citronensäure) und 2 mg Vanillin auf ein Uhrglas und setzt ohne zu mischen einen Mikrotropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Darauf wird das Uhrglas ca. 10 Minuten auf ein Becherglas mit kochendem Wasser gebracht. Das Gemisch zeigt nach 3 Minuten einen rötlichbraunen Ton, nach weiteren 7 Minuten einen braunvioletten. Man läßt erkalten, setzt 3 Mikrotropfen Wasser hinzu, worauf das Gemisch grün wird; auf Zusatz von ca. 7 Tropfen Ammoniak schlägt die Farbe in Rostrot um.

Quantitative Bestimmung. Da die Citronensäure in der Pflanzenwelt nie allein vorkommt, haben für die Bestimmung der Citronensäure insbesondere die Methoden Interesse gewonnen, die auch in Gegenwart der häufigsten Begleitstoffe durchgeführt werden können. Es kommt daher die direkte Titration mit Lauge nur nach entsprechender Aufbereitung in Frage. Jedoch werden auch dann nur bei Titration gegen Phenolphthalein richtige Werte erhalten. 1 cm^3 n/10-Lauge entspricht 7,0036 mg Citronensäure.

1. Gravimetrische Bestimmung als Calciumcitrat nach W. Bleyer *und* J. Schwaibold (21). Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit des Calciumcitrats in 40proz. Alkohol. Liegt in der Lösung Citrat vor, so kann man sie direkt der Bestimmung zuführen. Saure Lösungen müssen vorher mit Lauge neutralisiert werden. Man wägt ungefähr 0,05—0,3 g ein und erwärmt die wäßrige Lösung nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol auf dem Wasserbade, bis sich am bedeckenden Uhrglas Kondenstropfen zeigen. Dann gibt man 20proz. Chlorcalciumlösung im Überschuß unter Umrühren zu und erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtriert man durch einen gewogenen Filtertiegel und wägt nach Trocknung bei 85° bis zur Konstanz aus. Zur Umrechnung der Auswage auf wasserfreie Citronensäure multipliziert man diese mit 0,5730 (log 0,75815—1). Man kann auch das getrocknete Citrat zu Calciumoxyd verglühen, doch bietet diese Wägungsart keine Vorteile. Bei guter Ausführung geht die Fehlergrenze der Calciumcitratmethode nicht über $\pm$ 0,2 % hinaus. Diese Methode ist überall da anwendbar, wo keine Stoffe vorhanden sind, die durch Alkohol oder Calciumsalze gefällt werden. Für die Pflanzenanalyse lassen sich diese Bedingungen leicht innehalten. Durch Alkohol fällbare Stoffe kann man leicht vorher in saurer Lösung ausfällen. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure dürfen nicht zugegen sein. In diesen Fällen arbeitet man entweder nach der Aceton- oder Pentabromacetonmethode oder benutzt eine der Trennungsmethoden.

2. Titrimetrische Bestimmung als Acetonquecksilberverbindung. Dieser Methode liegt die Unlöslichkeit der Acetonquecksilberverbindung zugrunde, wie sie bereits als qualitativer Nachweis der Citronensäure beschrieben wurde. Diese Komplexverbindung wird dann mit Salpetersäure zerstört, das Quecksilbersalz mit Permanganat in Merkurisalz übergeführt, das dann mit Rhodanammon titrimetrisch erfaßt wird. Für die Ausführung der quantitativen Analyse sind nach der Vorschrift von W. BLEYER und J. SCHWAIBOLD (21) folgende Lösungen erforderlich:

1. Quecksilberreagens. 51 g Quecksilbernitrat, 15 g Manganonitrat werden in 68 cm³ 70proz. Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf 250 cm³ aufgefüllt. Sollte die Lösung nicht klar erscheinen, so wird sie filtriert.
2. n/10-Ammonrhodanlösung.
3. Gesättigte Eisenammoniakalaunlösung als Indicator.
4. Konzentrierte Permanganatlösung.
5. Konzentrierte Ferrosulfatlösung.
6. Konzentrierte und verdünnte Salpetersäure.

Zur Ausführung der Analyse füllt man die neutralisierte Lösung in einem 250-cm³-ERLENMEYER-Kolben auf 150 cm³ auf und gibt für je 0,05 g Citronensäure 10 cm³ Quecksilberreagens hinzu. Ein Zuviel schadet nicht, weniger gibt schlechte Werte. Man erhitzt dann 3 Stunden am Rückflußkühler und filtriert noch warm durch einen nichtgewogenen Filtertiegel, wäscht reichlich mit Wasser nach und bringt die Reste aus dem ERLENMEYER-Kolben mit einer Gummifahne und sehr verdünnter Salpetersäure aufs Filter. Dann löst man den Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure aus dem Tiegel. Bei größeren Mengen gibt man besser erst die Hauptmenge in ein Becherglas und löst dort. Der Tiegel wird auch dann mit Salpetersäure zur Lösung der letzten Reste des Niederschlages behandelt. Die Lösungen vereinigt man und verdünnt sie auf 100 cm³. Darauf versetzt man die Lösung mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung, entfernt den Überschuß an Permanganat mit konzentrierter Ferrosulfatlösung, gibt zu der nun farblosen Lösung einige Tropfen der gesättigten Eisenammoniakalaunlösung und titriert mit n/10-Rhodanlösung auf hellbraune Farbe. 1 cm³ der Rhodanlösung entspricht 2,96 mg Citronensäure.

Man erhält nach dieser Methode mindestens 98% der wirklich vorhandenen Citronensäure, oft mehr. Ist nur sehr wenig Citronensäure anwesend, so ist die Methode 1 jedoch vorzuziehen, falls man nicht zur mikrochemischen Bestimmung greift. L. GOWING-SCOPES (64) trocknet statt zu titrieren im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, benötigt hierzu aber 5—6 Stunden. In diesem Falle wird die Auswage durch Multiplikation mit 0,22 auf Citronensäure umgerechnet. Der von L. GOWING-SCOPES (64) angegebene Umrechnungsfaktor 0,167 ist nach BLEYER und SCHWAIBOLD (21) durch eine Titration der Versuchssäure mit einem ungeeigneten Indicator verursacht und zu verwerfen.

3. Bestimmung als Aceton nach W. BLEYER und J. SCHWAIBOLD (21). Dies Verfahren beruht auf der DENIGÈS-Reaktion, nach der man die Citronensäure mit Permanganat zu Aceton oxydiert und dieses aus der Untersuchungssubstanz herausdestilliert und dann als Quecksilberkomplex abscheidet.

Zur Ausführung wird die zu untersuchende Flüssigkeit in einen 200 cm³ fassenden Destillierkolben gebracht. Bei kleinen Citronensäuremengen soll die Flüssigkeit 50 cm³, bei größeren 100 cm³ betragen. Man säuert mit Phosphorsäure an und verschließt den Kolben durch einen zweifach gebohrten Gummistopfen. Die eine Bohrung dient zur Einführung eines Glasstabes, an dem unten eine Capillare angeschmolzen ist. Diese soll einen Siedeverzug verhindern. Die andere dient zur Durchführung des Tropftrichters, dessen Ablaufrohr am unteren Ende ausgezogen ist. Die Siedecapillare ist von großer Wichtigkeit, da die

Genauigkeit dieses Verfahrens von einem gleichmäßigen Sieden abhängig ist. Man erhitzt zu gleichmäßigem Sieden und läßt aus dem Tropftrichter 0,05proz. Permanganatlösung 1—2 Tropfen in der Sekunde zutropfen. Die Kondensation geschieht durch einen nicht zu kleinen Schlangenkühler. Das Destillat wird in einem mit möglichst kaltem Wasser beschickten ERLENMEYER- oder FRESENIUS-Kolben aufgefangen. Die Destillation wird fortgesetzt bis das zutropfende Permanganat nicht mehr entfärbt wird. Man destilliert so, daß die Flüssigkeit im Destillationskolben langsam abnimmt. Das Destillat versetzt man für je 0,05 g Citronensäure mit 10 cm³ des Reagenzes nach G. DENIGÈS (50 g Quecksilberoxyd werden in einer Mischung von 1 l Wasser und 200 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst, evtl. unter Erwärmen auf dem Wasserbade). Dann erhitzt man ca. $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler, wozu man den vorher verwandten Schlangenkühler benutzt. Hierbei spült man mehrmals die Flüssigkeit aus dem Schlangenkühler mit etwas Wasser in den Kolben zurück. Den Niederschlag verarbeitet man dann wieder wie beim Verfahren 2. Die Berechnung ist ebenfalls die gleiche. Dies Verfahren dauert zwar länger als die beiden vorher beschriebenen, ermöglicht aber in vielen Fällen eine direkte Bestimmung, ausgehend von der Untersuchungssubstanz ohne vorherige Abtrennung von anderen Stoffen. Dies Verfahren wird von Oxalsäure, Bernsteinsäure und Zucker nicht beeinflußt. Weinsäure und Äpfelsäure können unberücksichtigt bleiben. Eiweißstoffe und Fette werden zweckmäßig vorher abgeschieden. Ebenso wird viel Zucker besser vorher gefällt.

4. Bestimmung als Aceton nach A. I. KOGAN (103). Bei dieser Methode wird die Citronensäure mit Kaliumpermanganat in der Wärme zu Aceton oxydiert und das gebildete Aceton durch Destillation abgetrennt und im Destillat nach MESSINGER mit Jod und Alkali in Jodoform übergeführt, wobei der Jodverbrauch titrimetrisch erfaßt wird.

Die Oxydation und Destillation wird zweckmäßig in der gleichen Weise ausgeführt wie in der voraufgehenden Methode. Ebenso bietet die Bestimmung des Aceton keine Schwierigkeiten. Es kann deshalb auf die Beschreibung der eigentlichen Versuchstechnik verzichtet werden. Es entspricht 1 cm³ 0,1 n-Jodlösung 3,5 mg Citronensäure. Jedoch muß man seine Destillationsmethode mit einer bekannten Menge Citronensäure auseichen und stets unter genau innegehaltenen Bedingungen arbeiten, da je nach der Arbeitsweise eine konstante Abweichung von dem theoretischen Wert erhalten wird.

Bei der Analyse von pflanzlichen Stoffen kann durch andere Stoffe, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure, Glycerin oder Zucker bei der Oxydation Acetaldehyd gebildet werden, der mit ins Destillat ginge und einen Fehler der Jodtitration bedingen würde. Entweder muß man diese störenden Stoffe vor der Oxydation entfernen oder nach der Oxydation den gebildeten Acetaldehyd zerstören.

Zum Zerstören des Acetaldehyds versetzt man 50—100 cm³ des durch Oxydation erhaltenen Destillats in einem 200-cm³-Meßkolben mit 5 cm³ 25proz. Schwefelsäure und 3—4 cm³ 5proz. Kaliumpermanganatlösung. Man schüttelt gut um, läßt 5 Minuten stehen und läßt den braunen Niederschlag absitzen. Die Lösung muß rotviolett aussehen, andernfalls müssen erneut 5 cm³ Permanganatlösung zugesetzt werden usw. bis die Permanganatfarbe 5 Minuten hält. Jetzt wird tropfenweise Perhydrol zugesetzt, bis die Lösung durchsichtig und farblos ist. Dann wird unter Umschütteln mit 10proz. Natronlauge alkalisch gemacht, bis das Mangan ausfällt, dann fügt man noch 20 cm³ der Lauge zu. Damit nicht etwa überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung bleibt, versetzt man noch mit etwas Mangansulfatlösung. Kann man neben dem braunen

Niederschlag weiße Flocken von $Mn(OH)_2$ erkennen, so ist genug Mangansalz in der Lösung. Man füllt den Kolben bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Von Filtrat werden dann 100 cm³ zur Acetonbestimmung nach MESSINGER verwandt.

5. Bestimmung als Pentabromaceton nach STAHRE. Der Nachweis der Citronensäure nach STAHRE-KUNZ (s. S. 455) wurde von KUNZ zu einer quantitativen Bestimmung ausgearbeitet, die dann von G. B. HARTMANN und F. HILLIG (78) erprobt und verfeinert wurde. Sie geben für die Analyse von Pflanzensäften folgende Vorschrift:

Man gehe von nicht mehr als 200 mg Citronensäure aus, berechnet aus dem Gesamtsäuregehalt als Citronensäure.

Bestimmung der Gesamtsäure. Man bestimme den Säuregrad in Kubikzentimeter n-Säure, bringe das Volumen entweder durch Eindampfen oder Verdünnen auf ca. 35 cm³ und füge 3 cm³ n-Schwefelsäure zu und erwärme auf 50°. Dann wird erneut die freie Säure titriert. Man erhält einen Wert A (titrierbare Säure plus 3 cm³). Darauf wird die Flüssigkeit in einen 250-cm³-Meßkolben gebracht, das Becherglas mit Wasser von 15° ausgespült, der Meßkolben mit 95proz. Alkohol aufgefüllt, gut geschüttelt und nach 15 Minuten Stehen durch absorbierende Baumwolle filtriert. Der Trichter muß während der Filtration mit einem Uhrglas bedeckt werden, um eine Verdunstung von Alkohol zu vermeiden. Vom Filtrat werden 200 cm³ in ein geeignetes Zentrifugenglas gegeben.

Enthält das Ausgangsmaterial Alkohol oder Ester, so muß die Probe vorher verseift werden. Hierzu wird die Lösung von 35 cm³ mit Alkali neutralisiert und dann weitere 3 cm³ n-Alkali zugegeben, zum Sieden erhitzt und über Nacht stehengelassen. Dann neutralisiert man mit n-Schwefelsäure und gibt 3 cm³ Überschuß zu und verfährt wie oben.

Bestimmung. Erforderliche Reagenzien:
1. Kaliumbromidlösung. 15 g KBr in 40 cm³ Wasser gelöst.
2. Kaliumpermanganatlösung. 5 g $KMnO_4$ in 100 cm³ Lösung.
3. Ferrosulfatlösung. 40 g Ferrosulfat und 1 cm³ Schwefelsäure in 100 cm³ Wasser.
4. Bleiacetatlösung. 70 g Bleiacetat und 1 cm³ Eisessig in 250 cm³ Lösung.

Zu der Lösung im Zentrifugengefäß fügt man 0,8 cm³ der Lösung 4, schüttelt kräftig durch und zentrifugiert 15 Minuten mit ca. 900 Touren pro Minute. Man dekantiert sorgfältig. Sollte der Niederschlag nicht fest am Boden sitzen, so muß erneut, länger und schneller zentrifugiert werden. Man läßt aus dem Zentrifugengefäß gut auslaufen, indem man es umgekehrt über das Auffangegefäß hält. Der Zentrifugeninhalt wird mit 150 cm³ 80proz. Alkohol versetzt, gut geschüttelt und erneut zentrifugiert. Man dekantiert erneut, bringt die ausgefällten Bleisalze aus dem Zentrifugengefäß in ein 400-cm³-Becherglas, setzt 150 cm³ warmes Wasser zu. Dann leitet man warm bis zum Erkalten einen lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff durch, füllt in einen 250-cm³-Meßkolben um, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Vom Filtrat werden 225 cm³ in einem 500-cm³-ERLENMEYER-Kolben auf etwa 25 cm³ eingedampft. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und 5 cm³ Kaliumbromid zugegeben. Man erwärmt auf 48—50°, hält 5 Minuten bei dieser Temperatur und fügt dann sofort 50 cm³ Kaliumpermanganat zu, schüttelt in der verschlossenen Flasche 1 Minute unter öfterem Lüften des Stopfens. Man läßt 4 Minuten warm stehen, sorgt aber dafür, daß die Temperatur nicht über 55° steigt. Sollte der auftretende Niederschlag von Mangandioxyd wieder verschwinden, so verwirft man die Probe und wiederholt die Oxydation mit mehr Kaliumpermanganat. Man entfernt das ausgefallene Mangandioxyd mit Ferrosulfat, wozu meist 30 cm³ der obigen Lösung genügen, kühlt ab, schüttelt

gut durch und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Dann filtriert man durch einen Filtertiegel. Die Filtration soll möglichst schnell vonstatten gehen. Das Filtrat wird gemessen und zum Waschen des Niederschlages verwendet, schließlich wird der Niederschlag einmal mit 50 cm³ eisgekühltem Wasser gewaschen. Man trocknet im Schwefelsäureexsiccator und wägt. HARTMANN und HILLIG verwenden zur Filtration einen vorher nicht gewogenen, mit Asbest beschickten GOOCH-Tiegel, wägen mit dem Pentabromaceton und lösen das Pentabromaceton durch Waschen mit dreimal 20 cm³ Alkohol und dreimal 20 cm³ Äther heraus. Dann trocknen sie den leeren Tiegel und wägen ihn erneut. Man vermeidet dadurch evtl. Fehler, falls der Niederschlag noch andere Stoffe außer Pentabromaceton enthielt. Es ist aber gegen die Verwendung von Filtertiegeln nichts einzuwenden.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$x = 1{,}05(0{,}424\ P + 0{,}017\ S).$$

Es bedeuten:
x = Milligramm Citronensäure im angewendeten aliquoten Teil;
P = ausgewogene Milligramm Pentabromaceton;
S = Volumen des Filtrats vom Niederschlag in Kubikzentimetern.

Da Pentabromaceton nicht völlig unlöslich ist, darf die Korrektur S für in Lösung gebliebenes Pentabromaceton nicht außer Acht gelassen werden.

Äpfelsäure, Weinsäure und Isocitronensäure stören die Bestimmung nicht.

6. Oxydimetrische Bestimmung mit Cerisulfat nach H. H. WILLARD *und* PH. YOUNG (181). 200 cm³ Lösung werden in analoger Weise wie die Weinsäure (s. S. 452) oxydiert. 1 cm³ 0,1 n-Cerisulfatlösung entspricht 1,923 mg Weinsäure.

7. Mikrobestimmung als Pentabromaceton nach B. BLEYER *und* J. SCHWAIBOLD (21). Man oxydiert die Citronensäure mit Permanganat zu Acetondicarbonatsäure, das dann durch Kaliumbromid in Pentabromaceton übergeführt wird. Bei der mikrochemischen Bestimmung bringt man die Citronensäure, entsprechend 2—10 mg Citronensäure, in ein Zentrifugengläschen, wie es nebenstehend abgebildet ist (vgl. Abb. 128). Bei 10 cm³ Fassungsraum des Gläschens soll die Citronensäurelösung nicht über 6—7 cm³ betragen. Man versetzt die Lösung mit 4 Tropfen gesättigter Kaliumbromidlösung und 8 Tropfen 50proz. Schwefelsäure und stellt sie in ein Wasserbad von 45°. Nachdem die Lösung die Wasserbadtemperatur angenommen hat, gibt man tropfenweise unter kräftigem Umschütteln gesättigte Permanganatlösung zu, bis sich Braunstein abscheidet. Nach kurzem erneuten Erwärmen im Wasserbad läßt man wieder abkühlen und entfärbt rasch mit ungesättigter Ferrosulfatlösung. Nach 20—30 Minuten Stehen schleudert man kurz ab, löst die an den Wänden haftenden Niederschlagsreste mit der Gummifahne und vereinigt sie mit der Hauptmenge durch erneutes Zentrifugieren. Dann rührt man den Niederschlag mit einem Glasstäbchen auf und zentrifugiert wieder. Dies Auflockern wiederholt man noch 3—4mal. Hiermit erzielt man eine gleichmäßige Korngröße, auf der die Messung des Volumens basiert. Unterläßt man dies Auflockern, so erhält man keine vergleichbaren Werte. Die Menge des Niederschlages wird durch Volumenmessung ermittelt. Hierzu eicht man am zweckmäßigsten sich seine Zentrifugengläschen selber mit bekannten Citronensäuremengen. Man kann jedoch auch fertig geeichte Gläschen von der Firma F. & M. Lautenschläger, München, beziehen. Doch ist zu bedenken, daß die Dichte des Niederschlages von der Art des Zentrifugierens

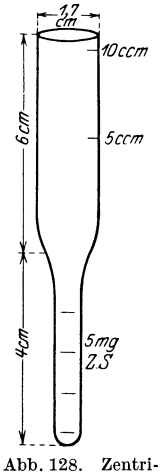


Abb. 128. Zentrifugengläschen (nach BLEYER und SCHWAIBOLD).

abhängig ist. Bei 2000 Umdrehungen der Zentrifuge genügen meist 2 Minuten Zentrifugierzeit.

Das ausgeschiedene Pentabromaceton prüft man noch durch seinen Schmelzpunkt, 72—74°, auf Reinheit.

B. BLEYER und J. SCHWAIBOLD (21) geben als unterste Grenze für dieses Verfahren 0,2 mg Citronensäure an. Der große Vorteil dieser Methode liegt in ihrem weiten Anwendungsbereich. Sie läßt sich sehr oft ohne weitere Vorbereitung anwenden, ohne daß man störende Stoffe vorher entfernen muß. Auch sind der Zeitbedarf sowie der Substanzverbrauch nur sehr gering.

Für Fruchtsäfte kann man unter vorheriger Abscheidung der Pektinstoffe folgendermaßen verfahren. 10 cm^3 Saft werden mit 10 cm^3 schwach schwefelsaurem Alkohol versetzt, zentrifugiert und filtriert. Den Niederschlag wäscht man mit etwas saurem Alkohol nach, dampft Filtrat und Waschwasser zur Trockne ein, nimmt mit etwas Wasser auf und verfährt wie oben. Liegt nur sehr wenig Citronensäure vor, so geht man von 100 cm^3 Saft aus.

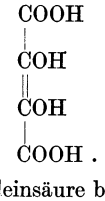
Isocitronensäure. HOOC—CH_2—CH(COOH)—CH(OH)—COOH (135, 136). *Physikalische Eigenschaften.* Gelblich und hygroskopisch, löslich in Alkohol und Äther, F. 160 bis 161°, $[\alpha]_D = -13{,}9°$. Mol.-Gew. 210,08.

Chemische Reaktionen. Beim Erhitzen des Bariumsalzes entsteht das Bariumsalz der Aconitsäure, F. etwa 105°. Bei 100° geht die Säure im Vakuum vollständig in ihr Lacton über. *Ba-Salz* krystallisiert mit 1 Mol. Wasser und ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. *Diäthylester*, $Kp._{10}$ 180—181°. *Triäthylester* $Kp._{14}$ 149—150°. *Hydrazid*, F. 199°, bei Präparaten, die aus Pflanzen gewonnen werden, oft niedriger, dann muß sorgfältig fraktioniert und umkrystallisiert werden. (E. K. NELSON [135]).

Phloionsäure, Dioxyhexadecandicarbonsäure. $C_{16}H_{30}(OH)_2$—$(COOH)_2$. *Physikalische Eigenschaften.* Derbe kompakte Tafeln. F. 121°. Löslich in Eisessig und Essigester, wenig löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. In 100 Teilen Wasser sind 0,16 Teile Säure löslich. Mol.-Gew. 346,27.

Chemische Reaktionen. Bleisalz, unlöslich in Methanol, *Natriumsalz*, schwer löslich in Methanol. *Dimethylester*, F. 77—78° (s. auch F. ZETSCHKE und M. BÄHLER [184]).

Dioxymaleinsäure.



Physikalische Konstanten. Dioxymaleinsäure bildet weiße Platten mit 2 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 80—90° abgegeben wird. Bei 155° erfolgt Zersetzung, ohne daß die Säure schmilzt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Essigsäure, leichter in Alkohol und Methanol. Mol.-Gew. 148,03.

Chemische Eigenschaften. Die wasserfreie Säure lagert sich mit Brom in Eisessiglösung zu Dioxyfumarsäure um. *Methylester.* Bei der Veresterung der Dioxymaleinsäure werden zwei isomere Formen erhalten. Beide schmelzen bei 151°, α-Form, schiefe Prismen, β-Form fast quadratische Platten. *Äthylester*: Es werden ebenfalls zwei Formen erhalten. α-Form Nadeln (F. 68°), β-Form Prismen (F. 126—128°). Die α-Formen sind leichter löslich.

Isolierung. Die Dioxymaleinsäure findet man bei der Aufarbeitung der Pflanzensäuren nach H. SCHMALFUSS und R. KEITEL (160) (s. S. 468), s. auch H. SCHMALFUSS (159).

Mikrochemischer Nachweis. Nach H. SCHMALFUSS und F. KEITEL (160) erhitzt man einen Mikrotropfen in 5proz. Mercuronitratlösung auf einem Tiegeldeckel bis zur Dampfbildung, gibt dann sofort einen Mikrotropfen einer 1proz. Dioxymaleinsäurelösung oder ein Stäubchen fester Säure oder Salz dazu. Es entsteht ein schwarzer Fleck. Blindprobe nicht vergessen!

5. Trennungen der Fruchtsäuren.

In diesem Abschnitt sollen die Trennungsverfahren der in den Früchten häufig zusammen vorkommenden Säuren behandelt werden. Hierher gehören Oxalsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure. Auch Benzoesäure und Salicylsäure könnte man evtl. hier mit einbeziehen. Doch sollen sie erst später getrennt von den übrigen Säuren behandelt werden, da sie in ihrem Verhalten doch beträchtlich von der obengenannten Gruppe abweichen.

Da diese Säuren in den Früchten wie überhaupt in den Pflanzen stets nur in kleinen Mengen vorkommen, bietet schon der qualitative Nachweis nebeneinander Schwierigkeiten. Die bei den einzelnen Säuren angegebenen Nachweise zeigen doch in der Praxis häufig Mängel, daß Zweifel in ihrer Eindeutigkeit entstanden sind. Es sind jedoch verschiedentlich Versuche unternommen, für den Nachweis der erwähnten Säuren eine Art qualitativen Analysengang aufzufinden. G. KLEIN und O. WERNER (99, 100) haben die bereits von BEHRENS (14) angegebene fraktionierte Mikrosublimation weiter ausgebaut. Einen ganz anderen Weg haben H. FRANZEN (52—55) und neben ihm unabhängig davon E. K. NELSON (134, 135) beschritten. Diese Autoren verestern das Säuregemisch und trennen die Ester durch fraktionierte Destillation. Die Estermethode geht von verhältnismäßig großen Einwagen aus und gibt ihre Resultate auch bereits in angenähert quantitativer Form. Genau ist das Verfahren natürlich nicht, da man bei der Veresterung wie bei der Destillation stets mit Verlusten rechnen muß. Sonst ist eine allgemeingültige Vorschrift zur Trennung der Fruchtsäure nicht bekannt. Vielmehr beschränken sich die angegebenen Verfahren stets nur für einige Säuren aus der Reihe. So lassen sich nach den Verfahren von JÖRGENSEN (92) und ALBAHARY Weinsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure von der Äpfelsäure trennen. Auch VON DER HEIDE und Mitarbeiter (82, 83) haben Bernsteinsäure und Äpfelsäure getrennt, freilich auf einem indirekten Weg, während F. MUTTELET (133) auch hier den direkten Weg beschritt.

Physikalisch-chemische Methoden zur Trennung konnten sich bis jetzt nur wenig einbürgern. P. DUTOIT und M. DUBOUX (42, 43) haben eine potentiometrische Methode zur Bestimmung von Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure ausgearbeitet. Auch eine polarimetrische Bestimmung von Weinsäure und Äpfelsäure nebeneinander ist bekannt geworden, kann jedoch nach F. AUERBACH und D. KRÜGER (5, 6) nicht angeraten werden. A. BAU (10) hat eine Trennung der Oxalsäure von der Weinsäure beschrieben, die auf der Fällung der Oxalsäure als Calciumoxalat beruht.

α) *Qualitativer Nachweis der Fruchtsäuren nebeneinander.*

Mikrosublimation nach G. KLEIN *und* O. WERNER (99, 100). KLEIN und WERNER haben gefunden, daß man Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure bei Wasserstrahlvakuum gut sublimieren kann. Sie gehen dabei freilich zum Teil in die Anhydride über, doch sind die Säuren leicht wieder zu regenerieren. In dem Sublimationsapparat (s. Bd. 1, S. 317) sublimiert man die Säuren nacheinander mit sprunghaft gesteigerten Temperaturen. Die Apparatur besteht aus Jenaer Glas. Zur Aufnahme der Substanz dient ein

flaches, 0,3 mm starkes Kupferblech, das auf einer Unterlage von feinen Eisenfeilspänen liegt. Man heizt den Apparat im Ölbad, und zwar soll er 2 cm^3 tief eintauchen. Die Temperatur wird im Ölbade gemessen. Zum Evakuieren dient eine Wasserstrahlpumpe.

Da natürlich nur die freien Säuren sublimieren, müssen Salze der Fruchtsäuren mit Phosphorsäure zersetzt werden. Hierzu versetzt man mit 0,5—5 mg Phosphorsäure und zerzupft die Masse mit einer Nadel fein, trocknet 15 Minuten bei 60—70° und bringt die Masse auf das Kupferblech. Darauf kann mit der Sublimation begonnen werden. Es werden noch 5 γ einer Säure erkannt.

1. Fraktion bei 110°. Oxalsäure geht ins Sublimat. Zur Identifizierung dient bei großen Mengen das Strontiumsalz, bei kleineren Mengen das Calciumsalz (vgl. Abb. 115 auf S. 416).

2. Fraktion bei 130° (mit neuem Deckglas!). *Bernsteinsäure.* Zur Identifizierung stellt man das Bleisalz dar (vgl. Abb. 116, S. 419).

3. Fraktion bei 145°. Äpfelsäure geht als amorphes Sublimat über, das aber an der Luft nach einiger Zeit in zerfließliche Nadeln von Äpfelsäure übergeht. Zur schnellen und glatten Umwandlung in krystallisierte Äpfelsäure gibt man 1 Tropfen 1—5proz. Silbernitratlösung auf das Deckglas und stellt 10—20 Minuten bei 40° in einen Trockenschrank, der gleichzeitig ein Schälchen mit 5proz. Ammoniaklösung enthält. Das Anhydrid geht dann in das Silbersalz über, das sich in klaren Kügelchen und Rosetten abscheidet. Sollte sich etwas Silbernitrat mit ausgeschieden haben, so bringt man dies durch gelindes Anhauchen wieder in Lösung. Bezüglich der Krystallform des Silbermalats sehe man Abb. 122, S. 441.

4. Fraktion bei 170°. Citronensäure geht ebenfalls als Anhydrid ins Sublimat. Es wird in gleicher Weise ins Silbersalz überführt, das sich in Form von Sphäriten abscheidet (vgl. Abb. 127, S. 456).

5. Fraktion bei 190°. Anhydride der *Weinsäuren,* die wieder als Silbersalz identifiziert werden. Behandelt man das Sublimat allein mit Ammoniak bei 40° im Trockenschrank, so erhält man nach 30 Minuten Ammoniumtartrat, das sich in wetzsteinähnlichen Krystallen abscheidet. Diese führt man mit Essigsäure und Silbernitrat in Silbertartrat über, wobei meist die charakteristischen knieförmigen Zwillinge erhalten werden (vgl. Abb. 125, S. 449).

Estertrennung der Fruchtsäuren nach FRANZEN (52—55). H. FRANZEN und Mitarbeiter sowie E. K. NELSON und Mitarbeiter haben die Fruchtsäuren nebeneinander nachgewiesen durch Veresterung und nachfolgende fraktionierte Trennung der Ester. Die einzelnen Säuren werden in den Esterfraktionen durch die Schmelzpunkte ihrer Hydrazide oder Benzylidenverbindungen identifiziert.

FRANZEN zieht die Säuren aus dem Pflanzenmaterial nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit heißem Wasser aus und fällt Extrakt mit Bleiacetat. Die Bleisalze der Fruchtsäuren werden dann in Wasser suspendiert und unter kräftigem Umschütteln mit Kohlensäure übersättigt. Hierbei scheiden sich Zucker und Inosit ab. Dann zersetzt man die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff und filtriert vom Bleisulfid ab. Das Filtrat dampft man im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz ein, versetzt mit absolutem Alkohol, filtriert nach einigem Stehen von abgeschiedenen Pektinstoffen ab, dampft das Filtrat wieder im Vakuum bis zur Sirupdicke ein, behandelt nochmals mit Alkohol. Dies wiederholt man so lange, wie noch Pektinstoffe ausfallen. Dann setzt man so viel kaltgesättigte, alkoholische Salzsäure zu der weingeisthaltigen Lösung, daß die Salzsäurekonzentration 2,5% beträgt, und erhitzt 5 Stunden am Rückflußkühler. Die Esterlösung wird im Vakuum zu Sirupkonsistenz eingedampft und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wäscht man mit Pottaschelösung

zur Entfernung von nicht veresterter Säure und trocknet die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Dann destilliert man den Äther ab und unterwirft die Ester der fraktionierten Destillation im Vakuum. In der folgenden Zahlentafel sind die Siedepunkte der in Betracht kommenden Ester zusammengestellt.

Siedepunkte der Ester.

Oxalsäurediäthylester	74° (11 mm), 78° (15 mm),
Bernsteinsäurediäthylester	96° (10 mm), 104—105° (15 mm),
Äpfelsäurediäthylester	129,2—129,6° (12 mm),
Weinsäurediäthylester	148° (9 mm), 150° (11 mm),
Citronensäuretriäthylester	169—170° (10 mm),
Isocitronensäuretriäthylester	180—181° (10 mm),
Lävulinsäureäthylester[1]	103—104° (22 mm),
Milchsäureäthylester	49—51° (10 mm).

Die Darstellung der Hydrazide und Benzylidenverbindungen wurde bereits im allgemeinen Teil beschrieben (vgl. S. 369). Hier seien nur die in Frage stehenden Hydrazide und Benzylidenverbindungen mit ihren Schmelzpunkten in der folgenden Zahlentafel wiedergegeben.

Säuren	Hydrazid F.	Benzyliden-Verbindung F.
Oxalsäure	243—244° (feine Blättchen)	—
Bernsteinsäure	167—168° (lange fl. Nadeln)	233—234°
Äpfelsäure	177—178° (Warzen)	164°
Weinsäure	183° (Nadeln)	—
Citronensäure	106—107°	227°
Isocitronensäure	199°	—
Lävulinsäure	80—82°	—
Milchsäure	—	158—159°

Da die Trennung bei der fraktionierten Destillation meist nicht quantitativ ist, ist eine Trennung der Hydrazide der in der Zahlentafel benachbarten Säuren von Interesse. Diese hat ROSENTHALER (157) wie folgt durchgeführt. (S. obige Tab.)

Die Hydrazide von *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure* trennt man durch Kochen mit der gerade zur Lösung des Bernsteinsäurehydrazids ausreichenden Menge Alkohol. 63 cm³ siedender Alkohol lösen 1 g Bernsteinsäurehydrazid.

Äpfelsäurehydrazid und Bernsteinsäurehydrazid kocht man ebenfalls mit der zur Lösung des Bernsteinsäurehydrazids erforderlichen Menge Alkohol. Auch hier geht das Bernsteinsäurehydrazid in Lösung. 1 g Äpfelsäurehydrazid ist nur in 800 cm³ siedendem Alkohol löslich. Beim Kochen der Benzylidenverbindungen mit Alkohol geht die Verbindung der Äpfelsäure in Lösung.

Citronensäurehydrazid und Äpfelsäurehydrazid trennt man ebenfalls durch Kochen mit Alkohol, wobei die Citronensäure in Lösung geht.

Die Filtrate der Bleifällung und der Reinigung der Bleisalze mit Kohlensäure können noch Bernsteinsäure und Milchsäure enthalten. Um diese darin nachzuweisen, behandelt man sie mit Schwefelwasserstoff, filtriert das ausgefallene Bleisulfid ab, konzentriert das Filtrat und ätherт nach Ansäuern mit Schwefelsäure aus. Den Extrakt dunstet man ein, wobei sich evtl. noch Bernsteinsäure abscheidet, filtriert, dampft das Filtrat ein, entwässert wieder mit Alkohol und verestert wie oben. Die Ester werden in gleicher Weise fraktioniert. In der ersten Fraktion kann sich Milchsäureäthylester finden, im übrigen werden die gleichen Säuren wie aus den Bleisalzen gefunden. Milchsäurebenzylidenhydrazid läßt sich von der Bernsteinsäureverbindung durch

[1] Kommt lediglich als Zersetzungsprodukt von Zucker vor.

Allgemeiner Trennungsgang (nach H. Schmalfuss und R. Keitel)[1].

Dioxymaleinsäure	Ameisen- u. Essigsäure	Oxal-, Citronen- u. Weinsäure	Äpfelsäure	Maleinsäure	Fumar-, Milch- u. Bernsteinsäure

Durch Kochen die Dioxymaleinsäure zerstören. Die freien Säuren im Vakuum mit Wasserdampf bei 25° C destillieren. Als Vorlage n/10-KOH.

Destillat | Rückstand

Ameisen- u. Essigsäure

Den wasserfrei geschmolzenen Eindampfrückstand mit wenig völlig absolutem Alkohol ausziehen.

Rückstand | Lösung

Ameisensäure — Essigsäure

Oxal- u. Citronensäure	Weinsäure	Äpfelsäure	Maleinsäure	Fumar-, Milch- u. Bernsteinsäure

Mit 5n-KOH titrieren[2], mit 1/3 Vol. festem NH_4Cl versetzen und mit 10proz. $CaCl_2$-Lösung (etwa 3,5 ccm für 1 ccm verbrauchter 5n-KOH) bei 60° fällen.

Niederschlag | Lösung

Oxalsäure

Wein- u. Citronensäure	Äpfelsäure	Maleinsäure	Fumar,- Milch- u. Bernsteinsäure

Lösung durch Kochen einengen, fraktioniert filtrieren, beobachten, ob das Mikroskop Calciumcitrat anzeigt.

Niederschlag | Lösung

[3]) Citronensäure

Weinsäure	Äpfelsäure	Maleinsäure	Fumar,- Milch- u. Bernsteinsäure

Unter Einengen weiter fraktioniert fällen, bis eine Fraktion bei der „Veresterungsprobe“[3] den Geruch von Fumar- oder Bernsteinester zeigt, oder bei Abwesenheit von Fumar- und Bernsteinsäure durch wenig Wasser gelöst wird.

Niederschlag | Lösung

Weinsäure

Äpfelsäure	Maleinsäure	Fumar-, Milch- u. Bernsteinsäure

Mit 25 ccm konz. H_2SO_4 versetzen. Die frei gemachten Säuren 10 Stunden ausäthern. Ätherrückstand mit 5n-KOH titrieren, + 15 Vol. Alkohol 2 Min. kochen! Das äpfelsaure Kalium setzt sich als durchsichtiges Öl an die Gefäßwand. Dekantieren.

Trennungsgang A[4].

Für die Calciumsalze von { Oxal-, Wein- u. Citronensäure

Oxal- u. Weinsäure | Citronensäure — Ca-Salze.

Mit Eisessig auskochen, filtrieren.

Lösung | Rückstand

Citronensäure

Oxalsäure, Weinsäure

Mit konz. Borsäurelösung mehrmals auskochen.

Lösung | Rückstand

Weinsäure — Oxalsäure

Niederschlag | Lösung

Äpfelsäure

Malein-säure | Fumar-, Milch- u. Bernstein-säure

Im Vakuum den Alkohol abdestillieren. Dann mit 10proz. $BaCl_2$-Lösung unter Kochen fraktioniert fällen. Beobachten, ob zuletzt Flitter des maleinsauren Bariums zu erkennen sind. Diese dann wieder lösen, filtrieren.

Lösung | Niederschlag

Maleinsäure

Fumar-, Milch- | u. Bernstein säure

Ba-Salze in 10proz. Salzsäure bei 50° C lösen. + 25 ccm konz. H_2SO_4 10 Stunden ausäthern, mit 5n-KOH titrieren. + $^1/_{10}$ Vol. konz. HNO_3 und mit Mercuronitrat fällen. Nach 4 Stunden filtrieren.

Niederschlag | Lösung

Fumarsäure

Milchsäure | Bernsteinsäure

Im Filtrat mit H_2S-Wasser die Säuren aus den löslichen Hg-Verbindungen in Freiheit setzen. 10 Stunden ausäthern. — Die freien Säuren neutralisieren und wieder als Ba-Salze fällen! Filtrieren, um die Säuren von der ätherlöslichen HNO_3 zu trennen. Mit konz. H_2SO_4 in Freiheit setzen. Nach 10stündigem Ausäthern den Extraktrückstand mit kaltem Wasser auslaugen.

Rückstand | Lösung

Bernsteinsäure — Milchsäure

[1] Zur Ausarbeitung des Ganges wurden verschiedene Gemische verwandt, die von jeder gegebenen Säure etwa 0,3 g enthielten.

[2] Um genau zu neutralisieren und die Mengen zu erkennen.

[3] Ergab der Geruch einer Veresterungsprobe der urprünglichen Säuren mit Äthylalkohol und Schwefelsäure (eine pfefferkorngroße Menge Säuren oder Salze + 3 Mikrotropfen konz. Schwefelsäure + $^1/_{20}$ ccm Äthylalkohol im Tiegel über freier Flamme erhitzen!) die Abwesenheit von Fumar- und Bernsteinsäure so könnte man auch zu Anfang 0,3 g Fumarsäure als Indicator zusetzen.

[4] Fallen Oxal-, Citronen- und Weinsäure, wie es oft geschieht (Mikroreaktionen anstellen!), gemeinsam aus, so werden sie nach dem Trennungsgang A getrennt.

Extraktion mit Methanol trennen, worin sich die Milchsäureverbindung leicht löst. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

Trennung nach H. SCHMALFUSS und R. KEITEL (160). H. SCHMALFUSS und R. KEITEL haben einen systematischen Trennungsgang für die Fruchtsäuren ausgearbeitet mit einer Lösung, die von den angegebenen Säuren je 0,3 g enthielt. Die Trennung wird auf Grund verschiedener Fällungsreaktionen vorgenommen. Die so isolierten einzelnen Säuren müssen dann noch identifiziert werden, wozu die Verfasser eine Reihe von Mikrofarbreaktionen angeben, die bei den einzelnen Säuren nachzusehen sind. Wesentlich für eine gute Durchführung ist, daß die Säuren von anderen störenden Stoffen befreit sind. Die Arbeitsweise geht aus der Tafel S. 466—467 hervor.

β) Quantitative Trennungen.

Trennung von Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure nach ALBAHARY (vgl. R. FEULGEN und H. SPINNER [48]).

Die Analysensubstanz zieht man mit der gleichen Menge angesäuertem Alkohol aus, filtriert und dampft das Filtrat nach Neutralisation mit Ammoniak ein, nimmt mit Wasser auf und fällt Bleiacetat. Den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag zieht man bei 70° 1 Stunde mit verdünnter Essigsäure aus, wobei Bleimalat in Lösung geht und in der Lösung die *Äpfelsäure* als Calciumsalz oder durch Titration bestimmt wird. Den ungelösten Rückstand suspendiert man in Wasser, erhitzt zum Sieden, leitet bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein und filtriert.

Die Zersetzung der Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ist nur in verdünnten Lösungen vollkommen. Man nehme daher zur Suspension nicht zu wenig Wasser. Das Filtrat vom Bleisulfid konzentriert man auf ungefähr 30 cm^3, fügt 60 cm^3 alkoholische Kaliumacetatlösung zu, filtriert den Niederschlag von Kaliumbitartrat ab, trocknet ihn und wägt *(Weinsäure)*. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an, versetzt es mit Chlorcalcium, läßt 24 Stunden lauwarm stehen, filtriert das Calciumoxalat ab, löst es in verdünnter Schwefelsäure und titriert die *Oxalsäure* heiß mit Permanganat.

Im Filtrat der Oxalsäurefällung sind noch Bernsteinsäure und Citronensäure vorhanden, zu deren Bestimmung man die Lösung in 2 Teile teilt. In einem Teil fällt man die Bernsteinsäure mit Ferrichlorid als basisches Ferrisalz und glüht dieses zu Fe_2O_3. Zur Umrechnung auf *Bernsteinsäure* multipliziert man die Auswaage mit 2,606. Einen zweiten Teil der Lösung konzentriert man stark, versetzt mit der dreifachen Menge Alkohol, fällt beide Säuren gemeinsam mit Bariumacetat, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, trocknet und wägt ihn. Rechnet man die obige Auswaage an Fe_2O_3 durch Multiplikation mit 2,205 auf Bariumsuccinat um, so ergibt die Differenz gegen die Auswaage der gemeinsamen Fällung den Gehalt an *Citronensäure*.

Trennung der Fruchtsäuren nach JÖRGENSEN (R. FEULGEN und H. SPINNER [48]). JÖRGENSEN fällt zuerst die Fruchtsäuren gemeinsam als Bleisalze, zersetzt diese wieder mit Schwefelwasserstoff und fällt im Filtrat vom Bleisulfid die Weinsäure als Bariumbitartrat. Nach Abfiltrieren des Niederschlages extrahiert man die Bernsteinsäure mit Äther, befreit den Extrakt von Äther und titriert gegen Phenolphthalein mit Lauge. Äpfelsäure und Citronensäure werden dann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bariumsalze getrennt.

Beide Methoden liefern nur angenäherte Resultate. Daher wird auch auf das Verfahren von JÖRGENSEN nur hingewiesen. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Arbeitsgänge findet man im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, T. 6, 708ff. (vgl. auch [92]).

Trennung der Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure nach VON DER HEIDE und STEINER (83). Die beiden erstgenannten Säuren werden nach Abtrennung der Weinsäure gemeinsam als Bariumsalze bestimmt und dann die Bernsteinsäure nach Zerstörung der Äpfelsäure mit Permanganat allein mit Äther extrahiert und im Extrakt nach Entfernung des Äthers titriert (vgl. S. 420).

Für die gemeinsame Fällung der Äpfelsäure und Bernsteinsäure geben VON DER HEIDE und H. STEINER (83) folgende Arbeitsvorschrift, die sie an Weinen erprobt haben.

100 cm³ Wein werden in einem Becherglas, das man bei 20 cm³ mit einer Marke versehen hat, auf dieses Maß eingedampft, und zwar dampft man erst 50 cm³ auf 20 cm³ ein, fügt dann weitere 50 cm³ zu und dampft wieder auf 20 cm³ ein. Zu der noch warmen Lösung gibt man 3 g Kaliumchlorid unter gutem Umrühren zu. Nach dessen Lösung versetzt man mit 0,5 cm³ Eisessig, 0,5 cm³ 20proz. Kaliumacetatlösung und 6 cm³ 95proz. Alkohol und leitet die Abscheidung des Weinsteins durch Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand ein. Nach 15 Stunden Stehen filtriert man durch einen Filtertiegel, wäscht mit einer Lösung von 15 g Kaliumchlorid in 20 cm³ 95proz. Alkohol und 100 cm³ Wasser gut aus. Filtrat und Waschwasser werden gemeinsam in einem 100-cm³-Meßkolben aufgefangen. Den Weinsteinniederschlag kann man in heißem Wasser lösen und mit Lauge gegen Phenolphthalein titrieren *(Weinsäure)* (s. S. 451).

Das Filtrat füllt man bei 15° genau auf die Marke auf, schüttelt gut durch und dampft 50 cm³ davon nach Zusatz von 5 cm³ einer 10proz. Bariumchloridlösung in einer Porzellanschale fast bis zur Trockne ein. Sobald die Flüssigkeit oder der Brei nicht mehr nach Essigsäure riecht, neutralisiert man ihn mit Barytlauge in Gegenwart von Phenolphthalein, dessen Rotfärbung auch auf dem Wasserbad bestehen bleiben muß. Man fällt dann den Überschuß an Barytlauge mit Kohlensäure und gibt genau 15 cm³ Wasser zu. Dann bringt man durch Umrühren mit dem Pistill den Niederschlag möglichst in Lösung und gibt 85 cm³ 95proz. Alkohol zu, rührt erneut kräftig und läßt 2 Stunden stehen. Dann wird durch ein nicht zu dichtes Filter filtriert und gründlich mit 80proz. Alkohol nachgewaschen. Den Niederschlag spritzt man mit heißem Wasser wieder in das Becherglas zurück und dampft wieder zur Trockne ein, wobei unnötig langes Erhitzen zu vermeiden ist. Zum Rückstand gibt man je nach seiner Menge 1—3 cm³ 40proz. Schwefelsäure, rührt gut mit einem Pistill durch und gibt tropfenweise 1—1,5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure, dann portionsweise wasserfreies Natriumsulfat, bis alles Wasser und Schwefelsäure gebunden sind. Hierzu sind ca. 20—30 g erforderlich. Man läßt über Nacht zum restlichen Abbinden im Exsiccator stehen, rührt morgens nochmals mit dem Pistill durch und bringt alles ohne Verlust in eine Extraktionshülse und extrahiert im SOXLETH-Apparat. Man verschließt die Extraktionshülse mit einem Wattebausch und extrahiert 6 Stunden mit Äther, wobei Äpfelsäure und Bernsteinsäure in die Ätherlösung übergehen. Man destilliert die Hälfte des Äthers ab, gibt 20 cm³ Wasser zu und destilliert den Rest des Äthers ab. Den Rückstand erwärmt man auf dem Wasserbade und gibt Barytlauge bis zur Rotfärbung durch zugesetztes Phenolphthalein zu, die bei neuem Erwärmen auf dem Wasserbade bestehen bleiben soll. Dann wird kalt der Barytüberschuß mit Kohlensäure entfernt, nochmals auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen in eine 150-cm³-Platinschale filtriert. Die Flüssigkeit soll mindestens 100 cm³ betragen. Man dampft zur Trockne und verascht sehr vorsichtig, da die Masse leicht spritzt. Ein Weißbrennen der Asche ist nicht unbedingt erforderlich. Nach dem Erkalten versetzt man überschüssige, eingestellte Salzsäure, bedeckt

dies mit einem Uhrglas, erwärmt kurz auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Bariumcarbonats, spült das Uhrglas ab und titriert mit n/10-Lauge gegen Phenolphthalein zurück.

Zur Berechnung der *Äpfelsäure* zieht man, entsprechend der Sonderbestimmung der *Bernsteinsäure* (s. S. 420), für jeden dort verbrauchten Kubikzentimeter n/10-Lauge hier 0,5 cm³ ab, da hier nur 50 cm³ für die Analyse verwandt wurden. Von den restlichen Kubikzentimetern entspricht 1 cm³ 6,7 mg Äpfelsäure.

Trennung der Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure nach R. NUCCORINI und A. ZACCAGNINI (138). R. NUCCORINI und A. ZACCAGNINI haben zur Trennung der genannten Säuren die Erfahrungen von JÖRGENSEN (92) einerseits und C. VON DER HEIDE und H. STEINER (83) andererseits zu einer einheitlichen Trennungsmethode zusammen verarbeitet. Da sie in ihrer zweiten Arbeit (139) ihre Arbeitsweise an einer großen Reihe von Analysen als brauchbar erprobten, sei ihre Arbeitsvorschrift hier wiedergegeben.

Das zerkleinerte und getrocknete Pflanzenmaterial wird mit Alkohol unter Zugabe von ca. 1% Salzsäure extrahiert, filtriert und das Filtrat wieder vom Alkohol befreit und konzentriert.

Dann wird die Lösung mit Bleiacetat in geringem Überschuß versetzt, so viel Alkohol zugegeben, daß die Lösung ungefähr 80proz. ist, 1 Tag stehengelassen und filtriert. Das Filtrat kann evtl. unter anderem Propionsäure und Buttersäure enthalten, wird aber nicht weiter berücksichtigt. Der Niederschlag wird mit 80proz. Alkohol gewaschen, bis der Waschalkohol fast farblos abläuft. Man suspendiert den Niederschlag in hinreichend viel Wasser, zersetzt in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff, filtriert vom Bleisulfid ab und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nach, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Filtrat und Waschwasser werden auf ca. 30 cm³ eingedampft.

Dann neutralisiert man die Lösung mit Kalilauge, dampft auf 15 cm³ ein und fügt das doppelte Volumen Alkohol zu, läßt 12 Stunden stehen. Ein etwaiger Niederschlag besteht aus Pektin, Proteinen u. dgl. Die Fruchtsäuren bleiben alle in Lösung. Den Niederschlag wäscht man mit 50 cm³ verdünntem Alkohol. Da noch Säuren im Niederschlag enthalten sein könnten, löst man ihn in kochendem Wasser, behandelt ihn erneut mit dem doppelten Volumen Alkohol und filtriert wieder nach 12 Stunden Stehen. Beide Filtrate werden vereinigt.

Darauf fügt man 3 cm³ Eisessig zu und so viel Alkohol, daß die Lösung 80% enthält. Man rührt von Zeit zu Zeit um und filtriert nach 2 Tagen das ausgeschiedene *Kaliumbitartrat* ab, das mit kaltem Alkohol nachgewaschen wird. Den Niederschlag löst man in heißem Wasser und titriert mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein. 1 cm³ 0,1 n-Lauge entspricht 15 mg Weinsäure.

Das Filtrat der Weinsäurebestimmung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich die Hauptmenge der zugegebenen Essigsäure verflüchtigt hat, dann neutralisiert man mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, überführt in einen 250-cm³-Meßkolben, gibt Bariumchlorid zu und füllt bis zur Marke auf. Es wird gut umgeschüttelt und eine Zeitlang stehen gelassen. Ein eventueller Niederschlag besteht neben Tanninstoffen aus Salzen der Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, die durch Filtration entfernt werden.

In der Lösung bestimmt man in einem aliquoten Teil die Bernsteinsäure und in einem anderen Teil Citronensäure und Äpfelsäure.

Zur *Bestimmung der Bernsteinsäure* wird die abgemessene Probe auf dem Wasserbade auf ca. 20 cm³ konzentriert und wieder erkalten gelassen. Dann gibt man so viel Alkohol zu, daß die Lösung 80% davon enthält und läßt 12 Stunden stehen. Man sammelt den Niederschlag, der aus den Bariumsalzen

der Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure besteht, wäscht ihn mit 80proz. Alkohol, spült ihn mit warmem Wasser vom Filter, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade völlig, fügt in der Wärme in kleinen Portionen 3,5 cm³ 5proz. Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Lösung die rötliche Farbe 5 Minuten hält. Dann gibt man nochmals 5 cm³ der Permanganatlösung zu, läßt wieder 15 Minuten stehen; ist die Lösung dann noch rosa, so ist die Oxydation der Äpfelsäure und Citronensäure beendet. Man entfernt den Überschuß an Permanganat mit etwas schwefliger Säure und Schwefelsäure, darauf wird die Lösung auf ca. 30 cm³ konzentriert. Jetzt wird so viel 40proz. Schwefelsäure zugegeben, daß die Lösung 10% Schwefelsäure enthält. Dann wird die Bernsteinsäure mit Äther extrahiert, mit 0,1 n-Lauge titriert und in das Silbersalz übergeführt gemäß der auf S. 420 von C. VON DER HEIDE und H. STEINER (67) gegebenen Vorschrift. Aus dem Silbergehalt wird auf Bernsteinsäure umgerechnet.

Zur *Bestimmung* der *Äpfelsäure* und der *Citronensäure* wird von der Lösung der Bariumsalze ein aliquoter Teil auf 70 cm³ konzentriert und im Meßzylinder auf 100 cm³ mit 94proz. Alkohol aufgefüllt, so daß die Lösung 28% Alkohol enthält. Hierbei werden die Bariumsalze der Bernsteinsäure und der Citronensäure gefällt, während Bariummalat in Lösung bleibt. Da nun der Niederschlag, zumal bei größeren Mengen Äpfelsäure, stets etwas Bariummalat enthält, wird er mit Wasser vom Filter gespült und wieder auf 70 cm³ gebracht und nochmals mit 94proz. Alkohol auf 100 cm³ aufgefüllt. Nach einigem Stehen filtriert man ab, wäscht mit 28proz. Alkohol nach. Das Filtrat prüft man auf Barium. Enthält es kein Barium, so besteht der Niederschlag nunmehr nur aus Citrat und Succinat. War jedoch noch Barium im Filtrat zu finden, so muß die Fällung mit 28proz. Alkohol wiederholt werden, bis das Filtrat nur noch spurenweise Barium anzeigt.

Dann werden zur Bestimmung der *Äpfelsäure* alle Filtrate und Waschwässer vereinigt, auf 10 cm³ eingedampft und auf einen Alkoholgehalt von 80% gebracht. Man läßt über Nacht stehen und filtriert das Bariummalat ab, das mit 80proz. Alkohol gewaschen wird. Den Niederschlag löst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt das Barium mit Schwefelsäure. Aus der ausgewogenen Menge Bariumsulfat errechnet sich dann der Gehalt an Äpfelsäure. 233,5 g Bariumsulfat entsprechen 134,05 g Äpfelsäure; es ist also die Auswaage mit 0,575 zu multiplizieren. Außerdem ist natürlich zu beachten, daß nur ein aliquoter Teil der Ausgangsmenge zur Bestimmung der Äpfelsäure benutzt wurde.

Zur *Bestimmung der Citronensäure* in dem Niederschlag der Bariumsalze der Bernsteinsäure und der Citronensäure wird dieser in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und das Barium mit Schwefelsäure gefällt. Von der Auswaage an Bariumsulfat muß für jedes Milligramm Bernsteinsäure, das in der gesonderten Bestimmung gefunden wurde, ein Abzug von 1,975 mg angebracht werden. Vom Rest entspricht jedes Milligramm Bariumsulfat 0,6 mg Citronensäure. Die Auswaage an Bariumsulfat ist vorher auf die Gesamtlösung umzurechnen und die in der Gesamtlösung vorhandene Bernsteinsäure abzuziehen.

Trennung der Äpfelsäure von der Citronensäure nach F. MUTTELET (133). Dies Verfahren beruht auf der Fällbarkeit von Bariummalat erst mit 70proz. Alkohol, während Bariumcitrat schon in 50proz. Alkohol unlöslich ist. Zur Ausführung werden 100 g Obst mit 50 cm³ Wasser erwärmt, bis alles Lösliche in Lösung gegangen ist. Dann fällt man mit 150 cm³ 95proz. Alkohol die Pektinstoffe, füllt mit Wasser auf 300 cm³ auf und filtriert. Falls erforderlich, wird das Filtrat mit 3—4 g reiner gewaschener Kohle entfärbt. Darauf wird in einer Probe die gesamte freie Säure durch Titration mit n/10-Lauge ermittelt. Dann wird die

Lösung zu 100 cm³ aufgefüllt, mit 200 cm³ 95proz. Alkohol versetzt, mit der erforderlichen Menge Kalilauge neutralisiert und mit 25—30 cm³ Bariumbromidlösung gefällt. Die Bariumbromidlösung enthält 5% Bariumbromid und 85% Alkohol. Den Niederschlag wäscht man mit 80proz. Alkohol frei von Bariumbromid.

Die eigentliche Trennung der Bariumsalze müßte jetzt durch Lösung des Niederschlages in Wasser und Fällung der wäßrigen Lösung erst mit 50proz. Alkohol, wobei Bariumcitrat ausfiele, erfolgen und durch Erhöhung der Alkoholkonzentration auf 65—70% wäre die Äpfelsäure zur Ausfällung zu bringen. Da aber Bariumcitrat nur sehr wenig in Wasser löslich ist, wäre zu dessen Lösung sehr viel Wasser erforderlich und dementsprechend viel Alkohol zur Fällung. MUTTELET umgeht diese großen Lösungsmengen dadurch, daß er den Niederschlag auf dem Wasserbade mit 100 cm³ Wasser 1 Stunde lang behandelt. Nach dem Erkalten filtriert man von nicht gelöstem Bariumcitrat ab, das man trocknet und wägt. Das leicht lösliche Bariummalat ist völlig in Lösung gegangen, diese wird auf 100 cm³ aufgefüllt und allmählich mit 95proz. Alkohol bis zu einer Alkoholkonzentration von 50% versetzt. Ausgefallenes Bariumcitrat wird abfiltriert, das Filtrat wird auf 50 cm³ eingeengt und wieder mit 25 cm³ 95proz. Alkohol versetzt und etwa noch ausfallendes Bariumcitrat abfiltriert. Das Filtrat wird auf 25 cm³ eingeengt und mit 50 cm³ 95proz. Alkohol das Bariummalat gefällt, getrocknet und gewogen. Zur Ermittelung des Citratgehaltes werden die einzelnen Auswaagen an Citrat addiert. Alle Fällungen werden bei genau 15° ausgeführt. Statt die Niederschläge zu trocknen und zu wägen, kann man auch in den Fällungen das Barium als Sulfat bestimmen. EPESCO (36) hat die Trennung nach MUTTELET einer Kritik unterworfen. Er empfiehlt die Pektinfällung mit dem doppelten Volumen Alkohol vorzunehmen. Ferner sind die Bariumcitratfällungen stets auf einen eventuellen Gehalt an Äpfelsäure zu prüfen. Hierzu sei im Gegensatz zu EPESCO der mikrochemische Nachweis der Äpfelsäure als Acetaldehyd nach C. GRIEBEL (65) empfohlen. EPESCO löst aus der gemeinsamen Fällung nicht das Bariummalat durch Kochen mit 100 cm³ Wasser auf dem Wasserbade, sondern löst den gesamten Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure, dampft die Lösung auf 100 cm³ ein, neutralisiert mit Natronlauge und füllt auf 125 cm³ auf. Dann fällt man mit dem gleichen Volumen Alkohol die Citronensäure und filtriert den Niederschlag nach einigem Stehen, wäscht mit 80proz. Alkohol und löst ihn von neuem und wiederholt die Fällung. Die Filtrate werden vereinigt und auf 25 cm³ eingedampft und mit dem doppelten Volumen Alkohol das Bariummalat gefällt und mit 80proz. Alkohol gewaschen.

Weiter muß man beachten, daß auch Bariumcitrat nicht gänzlich unlöslich ist. C. EPESCO (45) gibt leider keine exakten Löslichkeiten an. Er gibt lediglich an, daß seine Versuchsergebnisse zwischen —7 mg und +20 mg vom tatsächlichen Wert abweichen.

Trennung der Oxalsäure von der Weinsäure nach A. BAU (10). BAU bestimmt die Oxalsäure neben Weinsäure durch Fällung als Calciumoxalat in Gegenwart von Borsäure. Diese Trennung ist nur möglich in Gegenwart der optischen Komponenten der Weinsäure. BAU nimmt die Fällung mit einer „Kalkessigmischung" vor.

Diese stellt er folgendermaßen dar.

a) 330 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 300 cm³ Wasser in der Wärme gelöst und evtl. nach dem Erkalten filtriert,

b) 25 g krystallisiertes Calciumchlorid werden in 50proz. Essigsäure gelöst und die Lösung mit 50proz. Essigsäure auf 500 cm³ aufgefüllt.

500 cm³ von jeder Lösung werden vereinigt, 24 Stunden in der Kälte bei weniger als 7° stehen gelassen und durch ein hartes Filter filtriert. 1 l enthält dann 4,56 g Calcium und

kann rund 10 g Oxalsäure fällen. Bereits äußerst geringe Mengen Oxalsäure werden gefällt, da oxalsaures Calcium in verdünntem „Kalkessig" ganz unlöslich ist.

Zur Ausführung der Oxalsäurebestimmung muß die Lösung so weit verdünnt werden, daß der Oxalsäuregehalt nicht größer als 0,2% beträgt. Man versetzt mit Borsäure[1] (ungefähr 0,25 Mol. auf Weinsäure bezogen, ein Überschuß schadet nicht) und dem fünften Teil ihres Volumens an Kalkessig und läßt 38—44 Stunden im Eisschrank stehen. Dieses lange Stehen ist notwendig, da die Lösung sehr zu Übersättigungserscheinungen neigt. Darauf filtriert man und wäscht den Niederschlag mit Wasser, bis das Waschwasser chlorfrei abläuft. Das Calciumoxalat wird verascht und mit n/10-Salzsäure titriert. 1 cm³ n/10-Salzsäure entspricht 4,5 mg Oxalsäure. Das Calciumoxyd darf nicht gewogen werden, da der Niederschlag unter Umständen noch geringe Mengen feuerbeständiger Anionen enthalten kann. Das Filtrat der Kalkessigfällung enthält je Liter 3,42 mg Oxalsäure, das Waschwasser je Liter 4,64 mg Oxalsäure. Beide Mengen lassen sich leicht durch Abmessen der betreffenden Lösungen berechnen und als Korrekturen des Titrationswertes berücksichtigen.

Die Bestimmung der Weinsäure erfolgt zweckmäßig in einer weiteren Substanzprobe nach einer der bekannten Methoden.

Bestimmung der Oxalsäure und der Citronensäure nebeneinander nach Wl. Butkewitsch (29). Das Verfahren nach Butkewitsch beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Calciumsalze und wurde für die Kontrolle von biochemischen Reaktionen in Pilzkulturen ausgearbeitet.

Beide Säuren werden als Calciumsalze mit Calciumcarbonat aus den Kulturlösungen abgeschieden und abfiltriert. Der Niederschlag wird in der eben ausreichenden Menge Salzsäure gelöst und die Lösung mit einer der zugegebenen Menge Salzsäure äquivalenten Menge Natriumacetatlösung versetzt. Das Calciumoxalat fällt aus, während das Calciumcitrat in Lösung bleibt. Das Calciumoxalat wird dann auf gewöhnliche Art und Weise quantitativ erfaßt. In der Lösung kann die Citronensäure ebenfalls auf bekannte Weise bestimmt werden.

Für Oxalsäure werden gute Werte erhalten, während die Erfassung der Citronensäure nicht restlos gelingt.

Trennung der Bernsteinsäure und Fumarsäure nach Wl. Butkewitsch und M. W. Fedorow (30). Die Verfasser trennen beide Säuren, die sie nebeneinander bei Versuchen mit Pilzkulturen erhalten, entweder durch Sublimation oder besser durch Titration mit heißer Kaliumpermanganatlösung. Sie geben folgende Vorschrift: Man bestimmt die Gesamtsäure, säuert dann mit Schwefelsäure an und titriert heiß mit Permanganat. Hierbei wird die Fumarsäure nach der Gleichung

$$C_4H_4O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 3CO_2 + HCOOH + 4H_2O + K_2SO_4 + 2MnSO_4$$

zersetzt. Die Titration ist beendet, sobald die Rotfärbung $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. Da die entstehende Ameisensäure erst in 2—3 Minuten von der Permanganatlösung oxydiert wird, verursacht sie keine Störung. Man titriere mit n/30-Permanganatlösung. 1 cm³ dieser Lösung entspricht 0,348 mg Fumarsäure.

Aus der Differenz gegen die Gesamtsäure errechnet sich der Bernsteinsäuregehalt.

Potentiometrische Bestimmung von Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure nach P. Dutoit und M. Duboux (44). Dutoit und Duboux trennen die obengenannten Säuren auf potentiometrischem Wege, indem sie einmal alle

[1] Ohne Borsäure würde Weinsäure mit ausfallen.

drei Säuren gemeinsam mit Lathannitrat, dann Bernsteinsäure und Äpfelsäure aus essigsaurer Lösung ebenfalls mittels Lanthannitrat titrieren und schließlich die Weinsäure allein mit Bariumacetat erfassen. Jedoch macht die Ausführung dieser Methode allerlei Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Die Fällung mit Lanthannitrat ist abhängig von der Alkoholstärke, die also innegehalten werden muß. Der Knickpunkt in der Leitfähigkeit wird nicht an der theoretischen Stelle gefunden, sondern bereits etwas vorher. Man stellt daher die benutzte Lanthannitratlösung vorher gegen eine Tartrat- oder Malatlösung potentiometrisch ein. Für die Weinanalyse und in gleicher Weise für andere Pflanzensäfte entsteht weiter die Schwierigkeit, daß bei Zusatz von Lanthannitrat auch noch andere Stoffe als die erwähnten Säuren gefällt werden können. Man kann daher die Titration nicht direkt vom Wein aus durchführen, sondern muß erst die drei Säuren gemeinsam aus der Lösung isolieren. Dies geschieht durch Fällung der genau neutralisierten Lösung mit Silbernitrat und Umsetzung der Silbersalze mit Natriumbromid. Gleichzeitig werden dem Wein dabei noch Gerbstoff, Sulfate, Phosphate und Carbonate entzogen. Die Fällung von Gerbstoff und Farbstoff läßt sich durch sehr genaue Neutralisation sehr einschränken. Carbonate werden aus der Lösung vor der Aufbereitung durch Kochen entfernt. Sulfate und Phosphate werden vor der Silberfällung mit Bariumsalzlösung und Uranylnitratlösung gefällt. Damit man aus der alkoholischen Lösung kein Bariumtartrat mit ausfällt, muß man den Sulfatgehalt der Lösung vorher ermitteln.

Zur Ausführung der Analyse sind folgende Lösungen erforderlich:

1. n-Uranylnitratlösung, hergestellt durch Lösen von 25,2 g krystallisiertem Salz in 100 cm^3 Lösung.
2. n-Silbernitratlösung, hergestellt durch Lösen von 169,89 g zu 1 l Lösung.
3. n-Natriumbromidlösung in 50proz. Alkohol, hergestellt durch Lösen von 138,95 g krystallisiertem Salz (2 Mol. Wasser) in 50proz. Alkohol zu 1 l.
4. n/10-Essigsäure, enthaltend 6 g in 1 l Lösung.
5. 50proz. Alkohol.
6. 80proz. Alkohol.
7. n/2-Neutrale Natriumtartratlösung, hergestellt durch Lösen von 50 g Weinsäure in 50 cm^3 Wasser und Neutralisation der siedend heißen Lösung genau mit Natronlauge. Nach dem Erkalten füllt man auf 100 cm^3 auf.
8. Etwa n/2-Lanthannitratlösung, hergestellt durch Lösen von 7,2 g krystallisiertem Lanthannitrat mit 6 Mol. Krystallwasser in wenig destilliertem Wasser und Auffüllen auf 100 cm^3. Man stellt die Lanthannitratlösung gegen die n/2-Natriumtartratlösung ein. Hierzu verdünnt man 1 cm^3 der Tartratlösung mit einem Gemisch gleicher Teile Wasser und Alkohol und titriert nach der Leitfähigkeitsmethode. Bei reinem Lanthannitrat erhält man eine Normalität von ca. 0,54.
9. Bariumacetatlösung, hergestellt durch Lösen von 60 g krystallisiertem Baryt durch allmähliche Zufügung von verdünnter Essigsäure bis zur vollständigen Lösung. Eingestellt wird die Lösung entweder gravimetrisch oder durch Leitfähigkeitstitration mit Schwefelsäure. Der Normalitätsfaktor soll zwischen 0,7 und 1 liegen.

Vorbereitung der Lösung für die Analyse. Unbedingt erforderlich ist die Kenntnis der Gesamtacidität und des Sulfatgehaltes der Lösung. Beide Werte werden schnell durch eine Leitfähigkeitstitrion mit Baryt ermittelt (vgl. S. 371). Die Sulfatmenge werde mit s, die der Gesamtacidität mit a cm^3 Normallösung für 1 l Wein bezeichnet. 100 cm^3 Wein werden in einem 500-cm^3-Stehkolben zum Kochen erhitzt und genau die zur Fällung der Sulfate erforderliche Menge Bariumacetatlösung zugesetzt. Außerdem gibt man 1 cm^3 der Uranylnitratlösung zu, schwenkt um, neutralisiert nach einigen Minuten gegen Lackmus genau mit einer konzentrierten Natronlauge, fügt ungefähr $0{,}18 \cdot a$ cm^3 n-Silbernitratlösung und 250 cm^3 95proz. Alkohol zu, mischt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Das Filter wird nicht ausgewaschen, sondern nach der

Filtration wieder in den Kolben zurückgebracht und allmählich mit $0{,}12 \cdot a$ cm³ der alkoholischen Natriumbromidlösung versetzt, 100 cm³ 50proz. Alkohol zugegeben und das Filter mit einem Glasstab zerkleinert. Nach 5—10 Minuten ist die Umsetzung der organischen Silbersalze beendet; man überführt samt Filter in einen 200-cm³-Meßkolben, wäscht mit 50proz. Alkohol nach und füllt bis zur Marke auf. Schließlich fügt man noch 2 cm³ 50proz. Alkohol zu, als Korrektur für das Filter. Darauf filtriert man und benutzt die Lösung zu den folgenden Leitfähigkeitsmessungen.

Bestimmung der Summe von Weinsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure. Mittels einer Pipette füllt man in das Leitfähigkeitsgefäß eine Menge der vorbereiteten Lösung ein, die sich nach der Acidität des Weines oder Pflanzensaftes richtet. Die Zahlentafel gibt die anzuwendenden Verhältnisse an. Gleichfalls richtet sich hiernach die anzuwendende Menge 50proz. Alkohols.

Nachdem diese beiden Lösungen genau in das Leitfähigkeitsgefäß eingemessen wurden, säuert man schwach mit 0,5 cm³ n/10-Essigsäure an und gibt Lanthannitratlösung in Anteilen von 0,1—0,2 cm³ zu, wobei nach jeder Zugabe die Leitfähigkeit bestimmt wird. Das Ende ist erreicht, wenn die Leitfähigkeit anfängt, stark zu steigen.

Acidität des Weines a	Lösung cm³	50proz. Alkohol cm³
unter 90	25	25
90—115	20	30
115—140	15	35
über 140	10	40

Bestimmung der Summe von Weinsäure und Äpfelsäure. Hier enthält das Leitfähigkeitsgefäß außer der Lösung und 50proz. Alkohol noch 80proz. Alkohol. Die je nach der Acidität der Lösung zuzusetzenden Mengen sind aus der folgenden Zahlentafel zu ersehen.

Weiter gibt man in das Leitfähigkeitsgefäß 1 cm³ Eisessig, mischt gut durch und titriert mit der Lanthanlösung wie oben, jedoch sollen nicht mehr als 0,15 cm³ auf einmal zugegeben werden. Die Messung muß sehr sorgfältig ausgeführt werden und wird zweckmäßig wiederholt.

Acidität des Weins a	Lösung cm³	50proz. Alkohol cm³	80proz. Alkohol cm³
unter 90	25	0	25
90—115	20	5	25
115—140	15	10	25
über 140	10	15	25

Bestimmung der Weinsäure allein. Die Bestimmung der Weinsäure braucht bei wenig Äpfelsäure nur einmal ausgeführt zu werden. Bei viel Äpfelsäure ist sie dagegen stets mit einer zweiten, etwas anders zusammengesetzten Lösung zu wiederholen, um den Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve richtig zu erfassen. Die jeweils nach der Summe Äpfelsäure + Bernsteinsäure + Weinsäure entsprechend zu wählenden Mengen der Lösung und des Alkohols sind in der folgenden Zahlentafel wiedergegeben.

Summe der Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure milliäquiv/L	erste Titration		zweite Titration	
	Lösung cm³	50proz. Alkohol cm³	Lösung cm³	50proz. Alkohol cm³
unter 70	25	0	20	5
70— 90	20	5	15	10
90—110	15	10	10	15
110—130	10	15	5	20

Zum ersten Ansatz gibt man 5 cm³ Eisessig und 75 cm³ 95proz. Alkohol, mischt gut durch und titriert mit Bariumacetatlösung. Man bezeichne die verbrauchten Kubikzentimeter Bariumacetat mit t und die Differenz gegen die Summenbestimmung von Äpfelsäure und Weinsäure mit m, beide als Kubikzentimeter Normallösung je Liter, so ist eine zweite Titration nur erforderlich, falls

der Quotient t/m kleiner als 3,7 ist. Im anderen Falle war der Titrationswert sicher richtig. Wurde t/m kleiner als 3,7 gefunden, so ist die Titration infolge eines großen Gehaltes an Äpfelsäure unsicher und muß daher unter Zusatz einer bekannten Menge n/2-Natriumtartratlösung wiederholt werden. Und zwar werden für je 1 cm³ der nach obiger Zahlentafel anzuwendenden Lösung $\frac{3{,}7\ m - t}{1000}$ cm³ n/2-Natriumtartratlösung zugegeben. Weiter versetzt man mit 5 cm³ Eisessig und 75 cm³ 95proz. Alkohol und titriert nach gutem Durchmischen mit Bariumacetat wie oben. Man erhält dann den richtigen Verbrauch an Bariumtartrat, muß natürlich aber die zugesetzten Kubikzentimeter n/2-Natriumacetatlösung in Rechnung setzen.

Die vorhandenen Mengen der einzelnen Säuren ergeben sich einfach aus den Differenzen der einzelnen Messungen. D. DUTOIT und M. DUBOUX geben als Zeitbedarf für die gesamte Titration 2 Stunden an. Die Genauigkeit der Analyse wird sehr vom Äpfelsäuregehalt der Lösung beeinflußt. Bis zu 8 g Äpfelsäure je Liter werden gute Ergebnisse erhalten, und man kann jede Einzelsäure mit 0,1 g je Liter Genauigkeit bestimmen. Ist mehr Äpfelsäure vorhanden, so ist die Bestimmung der Weinsäure allein nach einem der anderen bekannten Verfahren auszuführen. Die Bestimmung der Bernsteinsäure ist bei viel Äpfelsäure ebenfalls ungenauer.

d) Aldehydsäuren und Ketosäuren.

Allgemeines. Aldehyd- und Ketosäuren spielen in der Pflanzenanalyse nur eine untergeordnete Rolle, jedenfalls solange man das natürliche Vorkommen betrachtet. Wichtiger sind sie als Zersetzungsprodukte. Ihre Eigenschaften sind durch das Vorhandensein von Aldehyd- oder Ketogruppen bedingt. Diese Gruppen reagieren völlig als Aldehyde oder Ketone und zeigen deren Additions- und Kondensationsreaktionen. Im Pflanzenreiche kommen nur Glyoxylsäure und Mesoxalsäure vor. Im folgenden sind aber auch Brenztraubensäure, Lävulinsäure und Glykuronsäure erwähnt, da sie bei der Aufarbeitung der Pflanze oft als Spaltprodukte auftreten und man bei der Analyse auf Säuren auf sie Rücksicht zu nehmen hat.

Glyoxylsäure. CHO—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Glyoxylsäure bildet schiefe Prismen, ist jedoch schwer zur Krystallisation zu bringen, so daß oft ein zäher Sirup erhalten wird. Ihr Geruch ist erstickend. Mit Wasserdampf ist sie aus konzentrierten Lösungen etwas flüchtig. Leicht löslich in Wasser. Mol.-Gew. 92,03.

Chemische Reaktionen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich zu Oxalsäure und Wasser. Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure, ebenso Brom in wäßriger Lösung, dieses jedoch langsamer. Lösungen der Barium- oder Calciumsalze zerfallen bei längerem Kochen in Glykolsäure und Oxalsäure. Auch Kochen mit Kalilauge zersetzt in gleicher Weise. Das *Barytsalz* zersetzt sich daneben noch nach der Gleichung: $CHO—COOH + H_2O = HOOC—COOH + H_2$, so daß man aus 2 Mol. Glyoxylsäure mehr als 1 Mol. Oxalsäure erhält.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Der Nachweis der Glyoxylsäure mittels verdünnter Indollösung ist nicht eindeutig, da auch andere Aldehyde in gleicher Weise reagieren. Viel sicherer ist der Nachweis als Aminoguanidinsalz. Zur Ausführung erhitzt man die wäßrige Lösung mit Aminoguanidinacetat und läßt erkalten. Nach 24 Stunden hat sich ein weißer Niederschlag von Aminoguanidinglyoxylsäure gebildet, $H_2N—C(NH)—NH—N=CH—COOH$. F. 161°. Aus Wasser ist sie umkrystallisierbar und krystallisiert dann in büschelförmigen Krystallen. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Alkohol und Benzol. Stickstoffgehalt 37,83%.

Mikrochemischer Nachweis nach BEHRENS. Durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge überführt man die Glyoxylatlösung in Glykolat und Oxalat und zieht das Kaliumbioxalat mit etwas Essigsäure aus. Aus der Lösung vertreibt man die Essigsäure, fällt alle Oxalsäure durch Eindampfen mit Kalkmilch und entzieht dem Rückstand mit heißem Wasser Calciumglykolat und Calciumhydroxyd. In der Lösung fällt man dann das Calcium mit Ammoncarbonat durch Eindampfen der Lösung. Dann wird mit Wasser aufgenommen und die gebildete Glykolsäure mit Cupriacetat nachgewiesen (s. S. 426).

Auch das *Phenylhydrazon* kann zur Identifizierung dienen. Anfangs fallen gelbliche Tröpfchen, die sich aber in einigen Minuten in kleine Linsen und Kreuze umwandeln. Im Laufe einiger Stunden sieht man rechteckige, schwefelgelbe Prismen (200 μ). Schneller geht die Reaktion mit Diphenylhydrazin, das anfangs eine weißliche Trübung gibt, die sich aber bald in Kreuze und sternförmig angeordnete Nadeln umwandelt. Erwärmen mit *Naphtholschwefelsäure* erzeugt Violettfärbung, die aber auch mit anderen Aldehyden erscheint.

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung der Glyoxylsäure oxydiert man die wäßrige Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Bromwasser zu Oxalsäure und bestimmt diese auf bekannte Weise.

Brenztraubensäure. CH_3—CO—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Brenztraubensäure ist eine nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. F. ca. 13°. Kp.$_{10}$ 65°. Mit Wasser, Alkohol und Äther ist sie in jedem Verhältnis mischbar. Mit Wasserdampf ist sie etwas flüchtig. Mol.-Gew. 88,03.

Chemische Reaktionen. Brenztraubensäure ist eine starke Säure. Mit Calciumcarbonat setzt sie sich zu Kohlensäure und Calciumsalz um. Ammoniakalische Silberlösung gibt mit Brenztraubensäure einen Silberspiegel. *Ca-Salz*, monokline Krystalle, in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. *Phenylhydrazon*, F. 192°. *Methylester*, Kp.$_{760}$ 134—137°. *Äthylester*, Kp.$_{760}$ 155°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Abscheidung der Brenztraubensäure digeriert man die Säurelösung mit Calciumcarbonat, trennt vom überschüssigen Carbonat und fällt die Lösung mit Alkohol. Zur Identifizierung dient das Phenylhydrazon F. 192°.

Sehr charakteristisch ist die Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium. Versetzt man Brenztraubensäurelösung mit einer konzentrierten Lösung von Nitroprussidnatrium und Ammoniak, so erscheint eine violettblaue Farbe, die mit Kalilauge in Dunkelrot, mit Essigsäure in Blau übergeht.

S. KOSTYTSCHEW und S. SOLDATENKOW (109) isolierten die Brenztraubensäure aus Gärungsprodukten durch Zusatz von Semicarbacid. Das gebildete Semicarbazon wird durch Konzentration der Lösung als Ca-Salz krystallin erhalten. Bei Gärungsprozessen, in denen Bakterien mitwirken, die gegen Semicarbacid empfindlich sind, gelingt die Krystallisation des Calciumsalzes nicht, da infolge unvollständiger Vergärung die Krystallisation der Lösung durch den noch unvergorenen Zucker gehemmt wird. In diesen Fällen haben S. KOSTYTSCHEW, W. GWALADSE und P. ELIASBERG (110) die Gärlösung filtriert, zu Sirup eingedickt und mit Phenylhydrazin und überschüssiger HCl versetzt. Hierbei geht das Semicarbazon der Brenztraubensäure in das Phenylhydrazon über, das mit Äther ausgezogen wird. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung wird das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure durch Eintragen in Benzin krystallin abgeschieden.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis der Brenztraubensäure eignen sich *Phenylhydrazin* und *Diphenylhydrazin*. Das erstere gibt, als salzsaures Salz zugegeben, eine pulvrige Fällung, die sich nach einiger Zeit in rechtwinklige Stäbchen umwandelt (500 μ). Auch das Diphenylhydrazon

fällt in ähnlicher Form doch schneller, bildet aber kleinere Krystalle (100 μ). Beide Verbindungen sind gelblich. Salzsaures o-Phenyldiamin gibt eine allmählich erscheinende Fällung von bräunlichen Stäbchen (700 μ) mit einem spitzen Winkel von 32°.

Quantitative Bestimmung. Nach I. SM. MAC LEAN (117) fällt man die Brenztraubensäure aus essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazinhydrat, filtriert ab, oxydiert das Filtrat in der Kälte mit FEHLINGscher Lösung und filtriert das ausgeschiedene Cuprooxyd ab. Dieses wird in Ferrisulfat gelöst und das gebildete Ferrosulfat mit Permanganat titriert. Anwesenheit von Glykose stört nicht.

Lävulinsäure. $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Lävulinsäure krystallisiert in Blättchen oder Tafeln, ist aber häufig bei Zimmertemperatur noch flüssig. F. 33,5°. Kp.$_{760}$ 245—246° (bei raschem Erhitzen ohne wesentliche Zersetzung). Kp.$_{15}$ 148—149°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 116,06.

Chemische Reaktionen. Ag-Salz, Blättchen oder Tafeln aus Wasser. Silbergehalt 46,52%. *Methylester,* Kp.$_{743}$ 191—191,5°. *Äthylester,* Kp.$_{22}$ 103—104°. Phenylhydrazon, F. 108°. p-Bromphenacylester, F. 84°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Lävulinsäure wird die wäßrige Lösung ausgeäthert, eingedampft, mit etwas Äther aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat verjagt man den Äther, nimmt mit etwas Wasser auf, neutralisiert und fällt mit konzentrierter Silbernitratlösung. Das *Silberlävulat* krystallisiert man aus wenig Wasser um und identifiziert es durch Verglühen und Wägen des zurückgebliebenen Silbers.

Mikrochemischer Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweis eignet sich bei weitem am besten das *Phenylhydrazon.* Zuerst entsteht eine milchige Trübung, aus der sich aber schnell rhombische und symmetrische, sechsseitige Tafeln mit spitzem Winkel von 60° ausscheiden. Die Krystalle erreichen eine stattliche Breite und werden bis zu 500 μ lang. Daneben erscheinen auch Stäbchen, die oft gekrümmt und vielfach miteinander verwachsen sind. Jedoch ist die Tafelform für die Lävulinsäure charakteristisch. Nach BEHRENS (14) führt man die Reaktion mit Phenylhydrazinacetat aus.

Quantitative Bestimmung. Man bestimmt die Lävulinsäure nach L. GRÜNHUT (57) durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure. Hierzu perforiert man die zu untersuchende Lösung nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure mit Äther und gibt in das Siedekölbchen gleichzeitig etwas Lauge. Dann wird die Lauge eingedampft und aller Äther aus dem Rückstand vertrieben. Man nimmt mit Wasser auf und kocht einige Zeit mit Bichromat und konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler. Hierbei wird die Lävulinsäure nach der Gleichung

$$C_5H_8O_3 + 7\,O = C_2H_4O_2 + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$$

zersetzt. Will man die vorhandene Menge Lävulinsäure aus dem Verbrauch an Bichromat bestimmen, so darf der Überschuß nicht zu groß gewählt werden. Auch ist hinreichend Schwefelsäure zuzusetzen. Da bei der Oxydation auch 1 Mol. Essigsäure gebildet wird, soll der Verbrauch an Kubikzentimeter Chromat zum Laugeverbrauch bei der Essigsäuretitration sich wie 14 : 1 verhalten. Enthielt die Lösung gleichzeitig Ameisensäure, so bestimmt man diese getrennt mit Sublimat und zieht für jedes Millimol Ameisensäure 2 cm^3 Chromat ab. Die Essigsäure destilliert man heraus und titriert das Destillat. Da aber merkliche Mengen Kohlensäure mit übergehen, läßt man zweckmäßig, statt Wasserdampf zuzugeben, Wasser in die siedende Lösung tropfen.

Mesoxalsäure. HOOC—CO—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Zerfließliche Krystalle. F. 119—120°. Schon bei 110° beginnt sie zu erweichen. Löslich in Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 136,03.

Chemische Reaktionen. Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung führt zu Oxalsäure und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge wird Mesoxalsäure zu Ameisensäure und Oxalsäure zersetzt. *Ag-Salz*, gelbliche Nadeln mit 65,03% Ag. *Ba-Salz*, mit 0,5 Mol. Krystallwasser, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem Wasser. *Basisches Bleisalz*, fast unlöslich in Wasser.

Glykuronsäure. OHC—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Monokline Tafeln. F. 175—178°. $(\alpha)_D^{18}$ +19,2°. In Alkohol leicht löslich. Mol.-Gew. 194,08.

Chemische Reaktionen. Durch Kochen geht sie in das gut krystallisierende Lacton über. Ammoniakalische Silberlösung wird von Glykuronsäure reduziert. Durch Barium- oder Bleiacetat wird sie als Bleisalz oder Bariumsalz gefällt.

Nachweis und Isolicrung. Zur Prüfung auf Glykuronsäure löst man den Ätherextrakt nach dem Abdunsten des Äthers in verdünnter Salzsäure und kocht mit Naphthoresorcin. Anschließend äthert man wieder aus und erhält eine blau bis violette Lösung. Im Spektroskop zeigt sich bei der D-Linie eine dunkle Bande. Kennzeichnend ist ihr Osazon, F. 122°, unter teilweiser Zersetzung, wie besonders *p-Bromphenolhydrazon*, das eine extrem hohe optische Aktivität aufweist. $(\alpha)_D$ —369° in Pyridinalkohol.

Quantitative Bestimmung. 1. polarimetrisch. 2. durch ihr Reduktionsvermögen für FEHLINGsche Lösung. 1 Mol. Glykuronsäure entspricht 1 Mol. Traubenzucker. Bezüglich der Arbeitsweise wird auf die Bestimmung des Traubenzuckers verwiesen. 1 mg Kupferoxydul entspricht 0,678 mg Glykuronsäure.

B. Aromatische Säuren.

a) Allgemeines.

Die aromatischen Säuren zeigen neben den typischen Eigenschaften der Säuren auch alle Reaktionen der aromatischen Körper. Für analytische Zwecke kommt dies bei der Benzoesäure dadurch zum Ausdruck, daß man die leichte Überführung in eine Nitrosäure zu ihrem Nachweis benutzt. Auch durch ihr Vorkommen unterscheiden sich die aromatischen Säuren von den aliphatischen. Wohl kommen sie auch vereinzelt mit den Fruchtsäuren vergesellschaftet vor, doch sind sie meist in den Harzen und ätherischen Ölen zu suchen. Daneben werden sie pflanzlichen Produkten häufig als Konservierungsmittel zugesetzt und daher ist eine große Anzahl von Nachweisen und Bestimmungsverfahren für Benzoesäure und Salicylsäure bekannt geworden, die der Nahrungsmittelchemie entstammen.

b) Aromatische Carbonsäuren.

Benzoesäure. C_6H_5—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Benzoesäure krystallisiert in langen, biegsamen, rechteckigen Tafeln. Durch Fällen der Salzlösungen mit Säuren werden nur schlecht ausgebildete Krystalle erhalten. Doch entstehen beim Sublimieren leicht die typischen Formen. Benzoesäure sublimiert ab 100°, lebhaft ab 125°. F. 122,45°. Kp.$_{760}$ 250,05°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester und heißem Wasser, weniger in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser. Mol.-Gew. 122,05°.

Chemische Reaktionen. Benzoesäure ist mit Wasserdampf flüchtig. Benzoesäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd zu Salicylsäure oxydiert, während sie durch Permanganat nicht angegriffen wird. Von den Salzen sind die Alkali- und Erdalkalisalze wasserlöslich, während die Schwermetallsalze sich wenig oder gar nicht in Wasser lösen. *Methylester*, Kp.$_{746,4}$ 199,2°. *Äthylester*, Kp.$_{744,5}$ 212,9°. *p-Bromphenacylester*, F. 119°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zum exakten Nachweis insbesondere von geringen Mengen Benzoesäure muß man die Benzoesäure erst durch eine Extraktion mit Äther anreichern.

Zur Anreicherung empfiehlt K. B. LEHMANN (118) folgende Arbeitsweise. 100 g Substanz werden mit 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure gut verrieben und in einem 500-cm³-Destillationskolben mit Wasserdampf zweimal destilliert, bis jedesmal ca. 100 cm³ Destillat erhalten sind. Dann ist alle Benzoesäure ins Destillat übergegangen. Am Ende der Destillation soll der Kolbeninhalt höchstens 50 cm³ betragen. Die vereinigten Destillate werden viermal mit einer Mischung Äther-Petroläther (1 : 1) extrahiert, der Extrakt auf dem Wasserbade wieder vom Extraktionsmittel befreit und der letzte Rest durch einen Luftstrom abgeblasen. Den meist etwas gelblichen Rückstand kann man für die Reaktionen auf Benzoesäure verwenden. Besser jedoch löst man in etwas Wasser, fügt Phosphorsäure hinzu und destilliert erneut im Wasserdampfstrome, extrahiert nochmals mit Äther-Petroläther und dunstet wieder auf dem Wasserbade ein. Dann erhält man stets einen reinweißen Rückstand.

VON DER HEIDE (81) reichert die Benzoesäure aus dem Wein ebenfalls durch Ätherextraktion an und verfährt dann folgendermaßen. 50 cm³ Wein werden schwach alkalisch gemacht und auf 10 cm³ eingedampft. Den Rückstand säuert man mit 5, höchstens 10 cm³ Schwefelsäure an und extrahiert im Scheidetrichter mit Äther. Dem Äther entzieht man die Benzoesäure mit 1—4 cm³ n/10-Kalilauge. Man tüpfele stets hinterher die Lauge auf rotem Lackmuspapier; sie muß noch alkalisch reagieren, sonst nehme man mehr Lauge. Die Benzoatlösung erwärmt man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und gibt portionsweise 5proz. Permanganatlösung bis zur Rotfärbung zu. Hierdurch werden störende Stoffe wie Salicylsäure und Zimtsäure zerstört. Essigsäure und Bernsteinsäure werden nicht angegriffen. Zimtsäure gibt hierbei Benzoesäure, kann daher unter Umständen Benzoesäuregehalt vortäuschen. Man muß daher in zweifelhaften Fällen gesondert auf Zimtsäure prüfen, die man am sichersten als Benzaldehyd identifiziert (s. S. 484). Nach der Oxydation mit Permanganat entfernt man den Überschuß nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Zugabe von Bisulfit bis zur Entfärbung und völligen Lösung des ausgeschiedenen Braunsteins. Der klaren Flüssigkeit entzieht man die Benzoesäure wieder mit Äther, wäscht die ätherische Lösung dreimal mit 3 cm³ Wasser, verdampft den Äther in der Wärme und benutzt die zurückbleibende Benzoesäure für die Identitätsreaktionen.

Zur Identifizierung der Benzoesäure kann sehr gut ihr Sublimat dienen, doch empfiehlt sich dann eine mikrochemische Ausführung. Man sehe also unter den mikrochemischen Nachweisen nach.

Daneben sind eine Reihe von Farbreaktionen empfohlen.

Reaktion von JONESCU. Die oben isolierte Benzoesäure löst man in Wasser (1%) und versetzt 1 cm³ Lösung mit je einem Tropfen 0,3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und verdünnter Ferrichloridlösung und erhitzt im Wasserbade, wobei sich die Lösung violett färbt. Es stören Salicylsäure, flüchtige Phenolderivate und Saccharin, die aber bei der Aufarbeitung nach C. VON DER HEIDE vorher zerstört werden.

Reaktion nach DENIGÈS. Man überschichtet 0,5 cm³ der Benzoesäurelösung mit einem Tropfen einer auf das 20fache verdünnten offizinellen Ferrichloridlösung. An der Berührungsfläche trübt sich die Probe durch ausfallendes basisches Ferribenzoat.

Reaktion nach MOHLER, *modifiziert nach* VON DER HEIDE *und* JAKOB (81). Aus der ätherischen Lösung entzieht man die Benzoesäure mit 1—3 cm³ n/10-

Lauge und dampft in einem Temperaturbad von 110—115° zur Trockne. Zum Rückstand werden 5, höchstens 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und eine Messerspitze Kaliumnitrat gegeben, im Glycerinbad 10 Minuten auf 120° oder im siedenden Wasserbad 20 Minuten erwärmt und nach dem Erkalten schwach mit Ammoniak alkalisch gemacht. Viel Benzoesäure gibt sich bereits durch Gelbfärbung der Lösung durch die gebildete Dinitrobenzoesäure zu erkennen. Zum exakten Nachweis wird aber aufgekocht, um etwa gebildetes Ammoniumnitrit zu zerstören, und nach dem Abkühlen 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, wobei dann durch Bildung von Amidobenzoesäure ein rotbrauner Ring erscheint, der sich beim Umschütteln in eine gleichmäßig braune Farbe verwandelt. Die Intensität hängt sehr von der Menge der vorhandenen Benzoesäure ab. Es wird jedoch noch bei weniger als 1 mg eine deutlich erkennbare gelblichbraune Farbe erhalten. Doch wiederhole man dann den Nachweis mit einer etwas größeren Probe. J. GROSSFELD (66) führt die Reduktion der Dinitrobenzoesäure mit salzsaurem Hydroxylamin durch und versetzt hierzu 2 cm³ der Dinitrobenzoesäurelösung mit 2 cm³ einer 2proz. Lösung von Hydroxylaminchlorid. Die Braunfärbung erscheint dann bereits in der Kälte, läßt sich aber durch Erwärmen noch verstärken.

Mikrochemischer Nachweis. Als häufigst benutzter mikrochemischer Nachweis ist die *Mikrosublimation* zu nennen. Benzoesäure sublimiert äußerst leicht, doch hat man den Objektträger, der das Sublimat auffangen soll, gut zu kühlen. Hierzu ist eine Sublimationsanordnung von R. KEMPF (96) als geeignet zu empfehlen. Auf einer geheizten Messingplatte liegt eine stark vernickelte, 1 mm dicke Messingplatte 25 × 75 mm, auf die man die zu sublimierende Substanz bringt, dann einen 3 mm starken Asbestrahmen herumlegt und auf diesen dann den Auffangeobjektträger. Über den Objektträger kommt noch eine 3 mm starke Asbestplatte zur Wärmeisolierung. Für Benzoesäure empfiehlt es sich aber, statt dessen einen kleinen Messingkühler direkt auf den Objektträger zu setzen. Man heizt die Heizplatte auf ca. 60° und hält den Objektträger auf ca. 25°. Die Sublimation geht so nicht sehr schnell, es werden aber sehr geringe Mengen Benzoesäure sicher gefunden. Hat man eine Sublimationsvorrichtung nach KEMPF nicht zur Hand, so kühlt man den Objektträger mit einigen Wassertropfen. Das Sublimat bildet gefiederte Krystallrosetten und monokline Prismen, die das Aussehen von Platten haben (vgl. Abb. 129). Hat man etwas mehr Substanz genommen, so kann man das Sublimat auch aus Wasser umkrystallisieren und erhält dann quadratische Täfelchen, die oft treppenweise angeordnet sind. Beim Fällen von Benzoatlösungen mit verdünnter Essigsäure erhält man meist auch Rosetten und Plättchen. Zur Identifizierung des Sublimats löst man es in wenig Ammoniak und versetzt mit einem Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung (1 : 1000). Es fällt ein gelblich-fleischroter Niederschlag von *Ferribenzoat.*

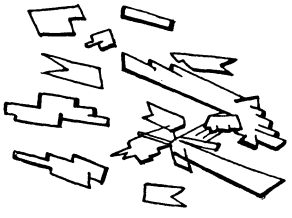


Abb. 129. Benzoesäuresublimat. Vergr. 129.

Zur Darstellung des *Silberbenzoats* kann man Benzoesäure nicht mit Silbernitrat versetzen, da dann kein Niederschlag erscheint. Man muß vorher einige Tropfen Natriumacetat zusetzen. Benzoate geben dagegen mit Silbernitrat sofort weiße Fällungen. Unter dem Mikroskop erkennt man kurze Nadeln und scharfkantige Prismen, die öfter als feine Krystallfäden zu Haufen vereinigt sind. Ammoniak löst den Niederschlag, und nach Vertreiben des Ammoniaks erscheinen dann die Krystalle in langen dünnen, vielfach gekrümmten, grasähnlichen Krystallbüscheln.

Bleibenzoat wird aus verdünnten Benzoatlösungen durch Bleiacetat gefällt, wird aber durch einen Überschuß von Bleiacetat wieder gelöst und krystallisiert dann beim Kochen in kleinen Stäbchen und schiefwinkligen Kreuzen aus. Um die Fällung zu erzeugen, muß man die Lösung des Bleibenzoats nach Zusatz von Soda bis zur Trübung anhaltend kochen und dann den Probetropfen *verdünnen*. Man erhält dann sehr gute Krystallformen, die auch eine sichere Unterscheidung von der Bernsteinsäure gestatten.

Quantitative Bestimmung. 1. Bestimmung als Calciumbenzoat nach REED (151). REED gründet sein Verfahren auf die größere Löslichkeit des Calciumbenzoats gegenüber den Calciumsalzen der Fruchtsäuren. Zur voraufgehenden Isolierung werden 100 g des Untersuchungsmaterials mit Schwefelsäure angesäuert und dann erschöpfend mit Chloroform im Scheidetrichter extrahiert. Den sorgfältig gesammelten Extrakt bringt man in ein Rohr der nebenstehenden Form (Abb. 130) von ca. 50 cm³ Inhalt. Man verdunstet das Chloroform durch Saugen mit der Wasserstrahlpumpe, packt das Gefäß *A* nach dem Trocknen im Exsiccator bis zum Hals *o* in ein Sandbad, verbindet die andere Seite mit der mit Natronlauge beschickten Vorlage *B*, saugt bei *b* mit der Wasserstrahlpumpe und heizt das Sandbad erst auf 145° und schließlich bis 260°.

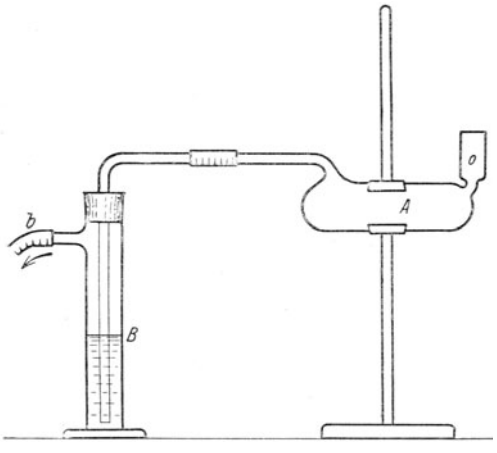


Abb. 130. Apparatur zur Benzoesäuresublimation nach REED.

Alle Benzoesäure sublimiert und wird von der vorgelegten Natronlauge gebunden. Die Benzoatlösung wird dann wieder angesäuert und erneut im Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt. Den Extrakt dunstet man in einem Becherglas ein und nimmt den Rückstand mit 25 cm³ Kalkmilch auf, die 0,0145 g Calcium auf 1 cm³ enthalten soll und aus metallischem Calcium und Wasser bereitet wird. Man dampft zur Trockne, zieht die gebildeten Calciumsalze mit 25 cm³ Wasser aus, wäscht den Rückstand noch mit 15 cm³ Wasser nach. Die Filtrate werden vereinigt und in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand enthält Calciumbenzoat und Calciumcarbonat. Man glüht zu Calciumoxyd und löst mit 2 cm³ 2 n-Salzsäure und titriert den Überschuß mit n/10-Lauge gegen Phenolphthalein zurück. Da neben dem Calciumbenzoat stets etwa die gleiche Menge Calciumcarbonat aus den Calciumsalzen ausgezogen wird, muß man eine Blindprobe mit gleichen Mengen Kalkmilch in gleicher Weise behandeln und deren Salzsäureverbrauch von der eigentlichen Probe abziehen. 1 cm³ n/10-Salzsäure entspricht 12,205 mg Benzoesäure.

2. Bestimmung nach J. GROSSFELD *und* A. BAUMANN (67). GROSSFELD und BAUMANN scheiden evtl. vorhandene Proteine mit Phosphorwolframsäure ab (200 g Natriumwolframat und 200 g Dinatriumphosphat in 1 l) und extrahieren das Filtrat mit Tetrachlorkohlenstoff im Perforator nach VON DER HEIDE. Der Tetrachlorkohlenstoff muß absolut säurefrei sein, sonst muß man ihn vorher über Natronkalk destillieren. Das Perforat wird direkt mit n/10-alkoholischer Lauge titriert. Man kann auch nach Zusatz von etwas Alkohol mit wäßriger Lauge titrieren.

3. Bestimmung nach TH. v. FELLENBERG (47). v. FELLENBERG hat zur Bestimmung von Benzoesäure in Konfitüren eine Methode ausgearbeitet, mit der man recht geringe Mengen Benzoesäure erfassen kann, und die auch für pflanzliche Stoffe angewendet werden kann. 20 g Substanz werden in 10—20 cm^3 Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte sechsmal mit je 30—40 cm^3 Äther extrahiert. Die Extrakte werden mit 10 cm^3 n/1-Lauge ausgeschüttelt, und zwar wird die gleiche Lauge für alle Extrakte verwendet. Die Lauge wird wieder angesäuert und erneut dreimal mit je 10 cm^3 Äther ausgeschüttelt, aus dem Äther die Benzoesäure wieder mit 5 cm^3 n-Lauge ausgezogen und noch einmal mit 1 cm^3 frischer Lauge nachgewaschen. Die vereinigten Laugen werden auf dem Wasserbade mit Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung zur Zerstörung von Salicylsäure versetzt. Nach dem Abkühlen löst man den abgeschiedenen Braunstein mit Schwefelsäure und Bisulfit, schüttelt die entfärbte Lösung dreimal mit dem gleichen Volumen Äther aus, dunstet diesen im ERLENMEYER-Kolben fast weg und gibt den Rest in ein Reagensglas. Dann wird der Rest verdampft, das Kölbchen zweimal mit etwas Äther nachgespült, der Spüläther ebenfalls im Reagensglas verdampft und dann die Benzoesäure sublimiert. Als Heizbad für das Reagensglas, das man nicht zu dünnwandig nehme, dient ein ca. 7 cm^3 hohes Wägeglas, das man zur Hälfte mit flüssigem Paraffin füllt und oben mit einer Pappe verschließt. Man heizt im Paraffinbad 1 Stunde lang auf 180—190°. Dann reinigt man das Reagensglas von anhaftendem Paraffin, schneidet 1 cm^3 unter dem Sublimat ab, trocknet im Exsiccator, wägt, löst die Benzoesäure mit etwas Äther herunter und wägt wieder. Die Wägedifferenz ist dann die vorhandene Benzoesäure. Statt der Wägung kann man auch direkt die ätherische Lösung titrieren. Hierzu versetzt man sie mit 2 cm^3 gegen Benzoesäure eingestellter Lauge, destilliert den Äther ab und titriert heiß mit n/10-Schwefelsäure aus einer in 0,01 cm^3 geteilten Bürette gegen Phenolphthalein zurück. 1 cm^3 n/10-Lauge entspricht 12,205 mg Benzoesäure.

4. Colorimetrische Bestimmung nach J. GROSSFELD (66). GROSSFELD reichert die Benzoesäure wie für die qualitative Probe nach MOHLER an, nitriert und reduziert die Dinitrobenzoesäure mit Hydroxylamin. Die erhaltene Färbung wird mit salzsaurer Ferrirhodanidlösung colorimetrisch verglichen.

Hat man die Benzoesäure mit Äther extrahiert und den Extrakt mit Natronlauge, die man durch etwas Phenolphthalein rosa färbte, von Benzoesäure befreit und die Benzoatlösung eingedampft, so gibt man zum Trockenrückstande 1 cm^3 einer Lösung von 10 g Kaliumnitrat in 100 g konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt 20 Minuten im siedenden Wasserbade, kühlt ab und verdünnt mit 2 cm^3 Wasser. Nach erneutem Abkühlen versetzt man 2 cm^3 2 proz. salzsaurer Hydroxylaminlösung und macht durch Zusatz von 10 cm^3 15proz. Ammoniaklösung akalisch. Man schüttelt um, stellt für 5 Minuten in ein Wasserbad von 60° und läßt in kaltem Wasser erkalten.

In einem zweiten Reagensglas von gleicher Form und gleicher Größe gibt man 1 cm^3 25proz. Salzsäure und 13 cm^3 2proz. Ammoniumrhodanidlösung. Dazu läßt man aus einer Bürette unter jedesmaligem Umschütteln tropfenweise so viel einer Lösung von 0,864 g Ammoniumeisenalaun (1 mg Fe im Kubikzentimeter) zufließen, bis beide Reagensgläser von oben gesehen die gleiche Farbtiefe zeigen. Nach dem Verbrauch an Eisenlösung ergibt sich der ungefähre Gehalt an Benzoesäure nach der folgenden Zahlentafel.

GROSSFELD reicherte die Benzoesäure durch Extraktion mit Benzol an. Es ist dann zu bedenken, daß die Benzollösung nur 80% der vorhandenen Benzoesäure enthält. Die aus der obigen Tafel erhaltenen Werte sind nur angenähert.

Eisenlösung cm³	Benzoesäure mg	Eisenlösung cm³	Benzoesäure mg	Eisenlösung cm³	Benzoesäure mg
0,0	0,0	1,0	4,3	2,0	8,0
0,1	0,3	1,1	4,8	2,1	8,3
0,2	0,7	1,2	5,3	2,2	8,5
0,3	0,9	1,3	5,9	2,3	8,8
0,4	1,2	1,4	6,4	2,4	9,0
0,5	1,6	1,5	6,7	2,5	9,3
0,6	2,1	1,6	6,9	2,6	9,5
0,7	2,7	1,7	7,2	2,7	9,8
0,8	3,2	1,8	7,5	2,8	10,0
0,9	3,7	1,9	7,8	2,9	10,3

Zur möglichst genauen Ermittelung des Benzoesäuregehaltes setzt man eine neue Probe an und nimmt von der Benzoesäurelösung so viel, wie nach der orientierenden Probe 1 mg entspricht. Sind danach mehr als 20 cm³ erforderlich, so macht man sie alkalisch und dampft auf 5 cm³ ein. Die Lösung gibt man in einen Scheidetrichter, säuert mit 0,5 cm³ Schwefelsäure an, fügt so viel Äther zu, wie dem 4—5fachen Volumen der wäßrigen Phase entspricht und schüttelt $^1/_2$ Minute kräftig durch. Man läßt die wäßrige Schicht ab, wäscht 2—4mal mit je 1 cm³ Wasser und zieht die ätherische Schicht mit 0,5—1 cm³ n/10-Lauge aus. Hierbei soll sich die wäßrige Schicht durch Spuren von Phenolphthalein rosa färben. Die Benzoatlösung läßt man in ein Reagensglas fließen und wäscht die Ätherschicht mit 1 cm³ Wasser nach. Die vereinigten Auszüge werden durch Eintauchen des Reagensglases in siedendes Wasser und gleichzeitiges Einblasen von Luft eingedampft. In einem weiteren Reagensglas von gleicher Form bringt man 1 mg Benzoesäure in Form von 1,0 cm³ einer Benzoatlösung (100 mg Benzoesäure in 10 cm³ n/10-Natronlauge gelöst und auf 100 cm³ aufgefüllt). Beide Reagensgläser werden gleichzeitig mit den gleichen Mengen Zusätzen wie oben nitriert und mit Hydroxylamin reduziert. Die erhaltenen Färbungen werden dann im Kolorimeter verglichen.

Zimtsäure. C_6H_5—CH=CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Zimtsäure krystallisiert in monoklinen Säulen. F. 133°. Kp.$_{760}$ 300°. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser etwas, leichter in Alkohol und Äther löslich. Mol.-Gew. 148,06.

Chemische Reaktionen. Gekennzeichnet ist die Zimtsäure durch ihren Charakter als ungesättigte Verbindung. Es wird leicht ein Mol Halogen addiert. Permanganat oxydiert leicht zu Benzaldehyd und weiter zu Benzoesäure. *Methylester*, F. 33,4°, Kp.$_{760}$ 259,6°. *Äthylester*, F. 12°, Kp.$_{760}$ 271°. *p-Bromphenacylester*, F. 104°. *Amid*, F. 145—147°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zum Nachweis der Zimtsäure dient die Oxydation zu Benzaldehyd. JORISSEN versetzt hierzu die Substanz mit einer 5proz. Uranylnitratlösung und setzt die Lösung eine Zeitlang in die Sonne. Es tritt dann bald der charakteristische Geruch nach Benzaldehyd auf. Ist nur wenig Zimtsäure vorhanden, so zieht man die Substanz mit 10 cm³ Wasser aus, filtriert und behandelt das Filtrat wie oben.

Zum Nachweis der Zimtsäure neben Benzoesäure und Ferulasäure wird das zu untersuchende Material direkt der Sublimation unterworfen. TUNMANN (172) gibt zum Sublimat einen Tropfen Permanganatlösung, worauf ein Geruch von Benzaldehyd Zimtsäure anzeigt. Von der Benzoesäure unterscheiden sich die Krystalle der Zimtsäure schon durch ihre prächtige Polarisation. Bei Zusatz von Silbernitrat löst sich Zimtsäure auf, während Benzoesäure schön polarisierendes Silberbenzoat gibt. Mit Brom entsteht aus Zimtsäure nach kurzer Zeit ein gelber Tropfen, aus dem sich durch Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff krystallisierte Dibromzimtsäure in Nadelbüscheln abscheidet.

Mikrochemischer Nachweis. Bei der *Sublimation* von Zimtsäure werden meist pulvrige Sublimate erhalten, erwärmt man jedoch das Sublimat mit der zur Lösung nicht voll ausreichenden Menge Wasser, so scheidet sich die Zimtsäure beim Erkalten in sehr charakteristischen gegabelten Blättchen aus, die bei weiterem Wachstum in gebogene Spitzen auslaufen. Die Krystalle polarisieren sehr stark, auch wenn sie in dünnen Blättchen erscheinen (vgl. Abb. 131).

Die Salze der Zimtsäure geben keine charakteristischen Krystallformen.

Abb. 131. Zimtsäure. Vergr. 180. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Dibromzimtsäure kann am besten wie oben erwähnt dargestellt werden. Man legt einfach das Objektgläschen auf die Öffnung einer Flasche mit Bromwasser und bringt die gelben Tröpfchen der Dibromzimtsäure durch einen Tropfen Schwefelkohlenstoff zur Krystallisation. Es erscheinen nach einiger Zeit büschelförmig angeordnete Krystalle. Jedoch wird die Reaktion durch viel Benzoesäure ungünstig beeinflußt, so daß in diesem Falle wenig Zimtsäure nicht erkennbar ist.

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung der Zimtsäure oxydiert man sie mit Permanganat zu Benzoesäure und bestimmt diese nach einem der bekannten Verfahren oder man oxydiert nach I. M. KOLTHOFF (106) quantitativ zu Kohlensäure und Wasser.

Hierzu wird die auf etwa 0,1 n verdünnte Säurelösung (10 cm^3) mit 25 cm^0 n/10-Permanganatlösung und 10 cm^3 4-n-Natronlauge versetzt und 24 Stunden stehengelassen. Dann säuert man 25 cm^3 4-n-Schwefelsäure an und titriert nach etwa 2—3 Stunden den Permanganatüberschuß zurück. 1 cm^3 n/10-Permanganatlösung entspricht 1,4808 mg Zimtsäure.

Sehr gut läßt Zimtsäure sich nach H. P. KAUFMANN und E. HANSEN-SCHMIDT (95) titrimetrisch mit Brom bestimmen. Man versetzt hierzu die Zimtsäurelösung mit überschüssiger eingestellter Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff und läßt 2 Stunden stehen. Dann wird der Überschuß in bekannter Weise mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Wartezeit kann durch Belichten mit ultraviolettem Licht auf 6—10 Minuten herabgesetzt werden. Der Titer der Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff ist recht beständig. KAUFMANN fand nach 56 Tagen eine Titeränderung von nur 1 %. Bei Belichtung mit ultraviolettem Licht ist die Bromanlagerung in 6 Minuten quantitativ. 1 cm^3 n/10-Bromlösung entspricht 7,404 mg Zimtsäure.

c) Aromatische Oxysäuren.

Salicylsäure. $C_6H_5(OH)$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Salicylsäure krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in monoklinen Säulen. F. 155°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Säure unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem stärker löslich. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Mol.-Gew. 138,05.

Chemische Reaktionen. Permanganat oxydiert in alkalischer und neutraler Lösung zu Benzoesäure. *Methylester*, F. —9°, $Kp._{760}$ 223°. *Äthylester*, flüssig, $Kp._{760}$ 232°. *p-Bromphenacylester*, F. 140°.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Die Isolierung der Salicylsäure geschieht durch Ätherextraktion. W. FRESENIUS und L. GRÜNHUT (57) wenden auf Weine folgendes Verfahren an, das aber auch für Pflanzensäfte brauchbar ist. 50 cm^3 Wein werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (D = 1,18) und mit 50 cm^3 Äther-Petroläther (1 : 1) ausgeschüttelt, die Petrolätherschicht mit 25 cm^3 Wasser gewaschen, durch ein trocknes Filter filtriert und in einer rein weißen Porzellanschale nach Zusatz von 10 cm^3 Wasser unter zeitweiligem

Umschwenken eingedunstet. Den erkalteten Rückstand versetzt man vorsichtig mit einer Ferrichloridlösung, die man frisch durch Verdünnen einer vorrätigen klaren Lösung von der Dichte 1,28 im Verhältnis 1 : 600 herstellt. Auftretende Violettfärbung zeigt Salicylsäure an. Die Färbung wird durch ein basisches Ferrisalz hervorgerufen. Ungünstig beeinflußt Alkohol die Farbe, störend wirken alle Oxysäuren, Oxalsäure, Essigsäure, Buttersäure, Phosphate, Traubenzucker und Borsäure. Die Empfindlichkeit beträgt 1 : 100000.

Bei dem Nachweis, wie ihn JORISSEN vorschlägt, vermeidet man den ungünstigen Einfluß der oben erwähnten Substanzen. Man versetzt dann die Salicylsäurelösung mit 4—5 Tropfen 5proz. Kaliumnitrat und 4—5 Tropfen 5proz. Essigsäure und einem Tropfen 1proz. Kupfersulfatlösung. Nachdem man 45 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt hat, läßt man erkalten und erhält eine rötlichbraune Farbe. Die Empfindlichkeit beträgt 1 : 350000. Benzoesäure, Zimtsäure und Weinsäure stören nicht, dagegen gibt Phenol die gleiche Farbe.

Für den Nachweis kleiner Mengen von Salicylsäure sei auch die Fällung als *Trijodphenol* (F. 156°) hingewiesen, das völlig unlöslich ist und noch Salicylsäure in einer Verdünnung von 1 : 870000 erkennen läßt. Man fällt die Salicylsäure mit n/10-Jodlösung unter Zusatz von etwas n/10-Bicarbonat, filtriert den Niederschlag ab und bestimmt den Schmelzpunkt.

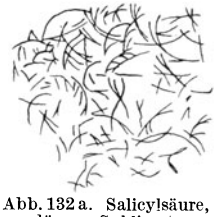


Abb. 132a. Salicylsäure, dünnes Sublimat.

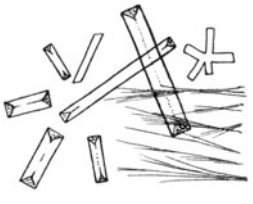


Abb. 132b. Salicylsäure aus alkalischer Lösung mittels Salzsäure abgeschieden.

(Nach BEHRENS-KLEY.)

Mikrochemischer Nachweis. Bei der *Sublimation* der Salicylsäure wird meist ein feinfaseriges Krystallaggregat erhalten, jedoch löst sich dieses leicht in etwas Ammoniak und man erhält dann durch Fällung mit Essigsäure oder Salzsäure recht charakteristische lange dicke Prismen (vgl. Abb. 132). Die Krystalle zeigen schiefe Auslöschung bei starker Polarisation. Anfänglich erscheinen dünne Nadeln, verschwinden meist später wieder.

Bleisalicylat ähnelt in seinem Verhalten ganz dem Bleibenzoat. Es ist ebenfalls im Überschuß des Fällungsmittels löslich und wird aus dieser Lösung nur durch andauerndes Kochen wieder gefällt. Die Krystalle bilden rautenähnliche Tafeln, die sehr an das Bleisuccinat erinnern. Es sind kurze, schiefwinklige Prismen mit einem spitzen Winkel von 70°, die starke Polarisation und schiefe Auslöschung zeigen.

Silbersalz bildet gute schiefwinklige Prismen, besonders, wenn man den meist pulverigen Niederschlag in Ammoniak löst und durch Eindunsten wieder zur Krystallisation bringt.

Ferrichlorid bringt auch bei mikrochemischer Ausführung einen charakteristischen Farbnachweis. Da die Reaktion nur bei wirklich neutralen Lösungen gut ausfällt, versetzt man die Probe mit etwas Ammoniak und dunstet das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen wieder ab. Dann wird ein Tröpfchen einer ziemlich konzentrierten möglichst neutralen Lösung von Ferrichlorid zugesetzt, und es erscheint dann in geringer Entfernung von diesem Tröpfchen ein violetter Ring. Phenol gibt eine ganz ähnliche Färbung.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Salicylsäure erfolgt entweder colorimetrisch mit Ferrichlorid oder bromometrisch nach I. M. KOLTHOFF (106). Beide Wege erfordern jedoch eine vorausgehende Isolierung der Salicylsäure. Hierzu dient die Extraktion mittels Äther-Petroläther, Chloroform oder Benzol. Ganz allgemein verfährt man folgendermaßen: Das Pflanzen-

material wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit dem Extraktionsmittel entweder im Scheidetrichter mehrmals ausgeschüttelt oder besser in einem Extraktionsapparat extrahiert.

a) Colorimetrische Bestimmung mit Ferrichlorid. HEINTZ und LIMPRICH haben eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, die später von H. SERGER (162) etwas abgeändert wurde. 25 g Saft werden in einem Scheidetrichter von 250 cm³ Inhalt mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt, mit einigen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure angesäuert, mit 100 cm³ Äther-Petroläther (1 : 1) gut durchgeschüttelt, 50 cm³ Alkohol zugegeben, nochmals gut geschüttelt und absitzen gelassen. 30 cm³ der klaren Petrolätherschicht werden in einem EGGERT-Röhrchen mit 10 cm³ 0,14proz. frischer Ferrichloridlösung geschüttelt und die Färbung mit einer Standardlösung verglichen. Die Farbe der Versuchsprobe soll nicht tiefer sein als die einer n/500-Permanganatlösung. Evtl. muß man ein geringeres Volumen der Petrolätherschicht verwenden und entsprechend verdünnen. Eine Standardlösung bereitet man durch analoge Behandlung einer Lösung von 50 cm³ 0,1proz. Salicylsäurelösung. Von der Petrolätherlösung schüttelt man dann 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 usw. cm³ mit je 10 cm³ der Ferrichloridlösung aus. Es geht dabei die Salicylsäure quantitativ in die Ferrichloridlösung über. Die Färbungen halten sich ca. 24 Stunden.

Der Salicylsäuregehalt errechnet sich nach der Formel: $x = \frac{5 \cdot c}{a \cdot b}$, wo bedeuten:

a = Kubikzentimeter angewandter Saft.
b = Kubikzentimeter Petroläther, die mit Ferrichlorid ausgeschüttelt wurden.
c = Kubikzentimeter Petroläther in der Standardlösung.
x = Gramm Salicylsäure in 100 cm³ Säurelösung.

b) Bromometrische Titration nach I. M. KOLTHOFF (106). Zu 25 cm³ ca. 0,01 molarer Salicylsäurelösung fügt man in einem ERLENMEYER-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen 25 cm³ n/10-Kaliumbromat, 0,5—1 g Kaliumbromid und höchstens 5 cm³ 4/n-Salzsäure. Nach 5—10 Minuten versetzt man mit 5 cm³ n-Kaliumjodid und titriert mit n/10-Thiosulfat zurück. Erst gegen Ende gibt man etwas Stärkelösung zu und trägt Sorge, daß durch kräftiges Schütteln auch alles adsorbierte Jod in Lösung geht. Wesentlich für die Erlangung richtiger Resultate ist die Innehaltung des Säuregrades 5 cm³ 4/n-Salzsäure auf 50 cm³. Bei größeren Säuremengen werden gänzlich unbrauchbare Werte erhalten. Wird jedoch die Säurekonzentration richtig gewählt, so werden noch wenige Milligramm mit einer Genauigkeit von 1 % erfaßt. 1 cm³ n-Bromatlösung entspricht 2,3 mg Salicylsäure.

c) Oxydimetrische Bestimmung mit Permanganat nach I. M. KOLTHOFF (106). Die Oxydation wird analog der der Zimtsäure durchgeführt. 1 cm³ verbrauchter Permanganatlösung entspricht 0,494 mg Salicylsäure.

p-Cumarsäure. HOC_6H_4—CH=CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* p-Cumarsäure krystallisiert aus heißem Wasser wasserfrei in körnigen Krystallen, während in der Kälte ein Monohydrat in dünnen, seidig glänzenden Nadeln auskrystallisiert. F. 206—210° (wasserfrei). Mol.-Gew. 164,06.

Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der p-Cumarsäure aus Aloe kocht man 1 kg Aloe mit dem doppelten Gewicht Wasser und einem Fünftel konzentrierter Schwefelsäure in einer Schale 2 Stunden, während der man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt. Den Rückstand kocht man nochmals mit der gelblichen Lösung aus, vereinigt beide Auszüge, dampft sie auf ca. 2 l ein, schüttelt mit Äther aus, verdampft den Äther und krystallisiert den Rückstand der ätherischen Lösung aus Wasser um.

Mit Ferrichlorid gibt die p-Cumarsäure eine braungoldene Färbung. Ammoniakalische Silberlösung sowie FEHLINGsche Lösung werden nicht reduziert.

Der Rückstand der obigen Extraktion kann neben p-Cumarsäure noch Benzoesäure und Trimethylgallussäure enthalten. Die Benzoesäure entfernt man durch Wasserdampfdestillation. Die zurückbleibende Lösung schüttelt man mit einer ätherischen Lösung von Ammoniumcarbonat aus, wobei Trimethylgallussäure zuerst in Lösung geht. In den späteren Extraktionen findet man p-Cumarsäure nach der Fällung durch Ansäuern als farblose Nadeln. Man identifiziert sie als Benzoylderivat des p-Cumarsäuremethylesters (C_6H_5—CO—C_6H_4—CH=CH—COO—CH_3). Nadeln aus Alkohol, F. 129°.

o-Hydrocumarsäure. Melilotsäure. HOC_6H_4—CH_2—CH_2—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Die Säure krystallisiert in langen, spießigen Nadeln. F. 82—83°. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Mol.-Gew. 166,08.

Chemische Reaktionen. Silber- und Bleisalze sind schwer löslich. Mit Ferrichloridlösung wird vorübergehend eine blaue Farbe erhalten.

Protocatechusäure. 3, 4-Dioxybenzoesäure. $(OH)_2C_6H_3$—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Protocatechusäure krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° abgegeben wird. F. 194,0°. In heißem Benzol ist sie fast unlöslich, was man zur Abtrennung von anderen Säuren benutzen kann. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Mol.-Gew. 154,05.

Chemische Reaktionen. Die Säure sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Bei höheren Temperaturen erhält man Brenzcatechin und Kohlensäure. Mit Ferrichlorid gibt Protocatechusäure eine intensive blaugrüne Färbung, die mit Alkali in Dunkelrot oder Blau umschlägt. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, nicht aber FEHLINGsche Lösung. *Methylester*, F. 134,5°. *Äthylester*, F. 134°.

Abb. 133. Protocatechusäure. Vergr. 180. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung aus Zwiebeln verfahren K. P. LINK, H. R. ANGELL und J. C. WALKER (120) folgendermaßen: Man behandelt die getrockneten Zwiebeln 2 Stunden mit der 20fachen Menge Wasser von 30°, preßt mit der Handpresse ab und wiederholt die Extraktion mit neuem Wasser. Die vereinigten Extrakte werden mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid dampft man im Vakuum bei 40—50° auf Sirupkonsistenz ein und läßt 12 Stunden in der Kälte stehen, wobei sich ein dunkelbrauner Gummi von einem wäßrigen Sirup trennt. Diesen Sirup extrahiert man wiederholt mit kleinen Portionen 95proz. Alkohol in der Kälte, wobei man darauf achtet, daß der Gummi nicht mit in Lösung geht. Man darf daher den Alkohol nur kurze Zeit mit dem Sirup in Berührung lassen. Die dunkel gefärbten Extrakte werden durch mehrstündiges Kochen mit aktiver Kohle am Rückflußkühler entfärbt. Diese Entfärbung ist mehrmals zu wiederholen. Man läßt über Calciumchlorid abkühlen, konzentriert im Vakuum bei 35°, nimmt in warmem Gemisch von 20proz. Alkohol und Petroläther (1 : 5) auf und läßt im Exsiccator über Calciumchlorid stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle sammelt man und trocknet sie über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 90°. Schließlich wird noch aus Wasser umkrystallisiert.

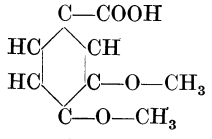
Mikrochemischer Nachweis. Bei der *Sublimation* der Protocatechusäure erhält man kurze Stäbchen auf pulvrigem Grunde. Man löst das Sublimat in Ammoniak und fällt die nicht zu verdünnte Lösung mit Salzsäure. Zuerst scheiden sich feine Nadeln ab, dann jedoch breite schiefwinklige Prismen und rhomboidale Tafeln (100—200 μ) mit einem spitzen Winkel von 70°, starker Doppelbrechung und einem Auslöschungswinkel von 37°. Die Krystalle sind sehr charakteristisch (vgl. Abb. 133).

Auch die *Reaktion* mit *Ferrichlorid* ist gut kennzeichnend, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird. Man versetzt den Probetropfen mit einem Tropfen sehr

verdünnter Ferrichloridlösung und setzt zu der schwachgrünen Lösung einige Stäubchen Ätzkalk. Hierzu taucht man einen trockenen Platindraht in pulveriges Calciumcarbonat, glüht die daranhaftenden Stäubchen und berührt dann den Probetropfen. Es entsteht um jedes Körnchen ein gut erkennbarer roter Fleck und weiterhin ein blauer Ring. Auch die grüne Farbe der Lösung wird dann besser sichtbar.

Zur *Überführung in Brenzcatechin* dampft man die Lösung der Protocatechusäure mit etwas verdünnter Natronlauge ein und sublimiert bei nicht zu tiefer Temperatur. Im Sublimat identifiziert man das Brenzcatechin mit Ferrichlorid (Grünfärbung) und Benzochinon (bräunliche, stark dichroitische Prismen).

Veratrumsäure. 3, 4-Dimethoxybenzolcarbonsäure.



Physikalische Eigenschaften. Krystalle, oberhalb 50° mit 1 Mol Wasser, unterhalb 50° wasserfrei. Das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben. F. 180°. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Gallussäure. 3, 4, 5-Oxybenzoesäure. $(OH)_3C_6H_2—COOH$. *Physikalische Eigenschaften.* Gallussäure krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° abgegeben wird. F. 225—240°. Gallussäure ist in Wasser und Äther löslich, etwas leichter in Alkohol. Mol.-Gew. 188,06.

Chemische Reaktionen. Bereits unterhalb des Schmelzpunktes beginnt Gallussäure zu sublimieren und sich in Pyrogallol und Kohlensäure zu spalten. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Metagallussäure. Ferrichlorid färbt Lösungen schwarzblau. Das *Bleisalz* ist schwer löslich.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Gallussäure extrahiert man das Pflanzenmaterial mit Äther, digeriert die ätherische Lösung 2—3mal mit 10proz. Sodalösung, wäscht diese mit Äther, säuert mit Schwefelsäure an, schüttelt dreimal mit je 10 cm^3 Äther aus und vertreibt den Äther aus der ätherischen Lösung. Enthält der Rückstand kein Fett, so löst man ihn in 20 cm^3 Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol und fällt tropfenweise mit 10proz. Bleiacetatlösung. War Fett zugegen, so zieht man den Ätherrückstand mit je 15 cm^3 40proz. Alkohol aus, engt auf 10 cm^3 ein, verdünnt mit 10 cm^3 Wasser und verfährt wie oben. Der Niederschlag kann Gallussäure, Gerbsäure und Pyrogallol enthalten, er wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Suspension zweimal mit je 10 cm^3 Äther extrahiert. Nach Abdunsten des Äthers löst man den Rückstand 20 cm^3 Wasser unter Zugabe von etwas Alkohol und prüft auf Gerbsäure, die mit Eiweißlösung eine Fällung gibt. Bei positiver Probe schüttelt man 1 Stunde lang mit Hautpulver, saugt ab, wäscht mit Wasser, extrahiert dreimal mit je 10 cm^3 Äther, dunstet diesen ab und zieht den Rückstand mit 3—5 cm^3 Wasser aus, wobei Pyrogallol in Lösung geht. Den Rückstand versetzt man mit 2—3 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 Wasser. Die erhaltene Lösung wird auf Gallussäure geprüft, am besten mit:

1. Millons Reagens (gleiche Teile Quecksilber und rauchende Salpetersäure, die nach Lösung des Quecksilbers mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden) fällt in der Kälte einen roten Niederschlag, der beim Erwärmen schmutzigbraun wird (Unterschied vom Pyrogallol).

2. *Konzentrierte Schwefelsäure* färbt die Lösung beim Erwärmen ohne Niederschlag rubinrot (Unterschied von Gerbsäure).

3. Ein Tropfen *Ferrichloridlösung* färbt die Lösung blauschwarz. Ein Überschuß von Eisensalz läßt die Farbe in Grün umschlagen.

4. *Formaldehydsalzsäure* gibt zum Unterschied von Pyrogallol keine Rotfärbung. Nach S. A. CELSI (31, 32) kann aber diese Reaktion durch Versetzen der trocknen Substanz mit 1 cm³ konzentrierter Essigsäure, einiger Tropfen Formol und etwas Salzsäure in der Wärme erreicht werden. Die Farbe nennt S. A. CELSI kirschrot. Auf Zusatz von Essigsäure bleibt die Farbe bestehen. Es ist so Gallussäure noch in einer Verdünnung 1 : 100000 nachweisbar.

Mikrochemischer Nachweis. Für den mikrochemischen Nachweis der Gallussäure ist nur die Krystallabscheidung der Gallussäure selbst charakteristisch. Man versetzt Gallatlösungen mit etwas Essigsäure. Oft scheidet sich aber die Gallussäure nicht gleich aus, man muß dann den Probetropfen durch Reiben mit einem Platindraht zur Krystallisation bringen. Es scheiden sich dann schnell Nadeln aus, die bis 500 μ lang werden können und sich häufig zu unregelmäßigen Sternen zusammenlagern (vgl. Abb. 134). Die Krystalle polarisieren sehr stark bei gerader Auslöschung.

Abb. 134. Gallussäure durch Essigsäure gefällt. (Nach BEHRENS-KLEY.)

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Erfassung der Gallussäure können zwei colorimetrische Methoden dienen, die beide von C. A. MITCHELL (129, 130) stammen.

1. Man versetzt die Gallussäurelösung mit 1 cm³ einer Lösung von 0,1 g Ferrosulfat und 0,5 g Kaliumnatriumtartrat in 100 cm³ Wasser. Die auftretende violette Farbe wird colorimetrisch mit einer Lösung von bekanntem Gallussäuregehalt verglichen. Monophenole stören die Färbung nicht. Es lassen sich 0,1 mg Gallussäure in 100 cm³ noch gut bestimmen.

2. Im zweiten Verfahren verwendet C. A. MITCHELL zur Färbung eine 1proz. Osmiumtetroxydlösung. Man versetzt die Gallussäurelösung mit 1 cm³ der 1 : 10 verdünnten Osmiumlösung und vergleicht die erscheinende Färbung nach 5 Minuten mit einer Lösung von bekanntem Gallussäuregehalt. Hierzu werden 0,1 g Gallussäure in 100 cm³ Wasser gelöst und davon 1 cm³ auf 100 cm³ verdünnt und mit 1 cm³ der verdünnten Osmiumlösung versetzt.

Kaffeesäure. 3, 4-Dioxyzimtsäure. $(OH)_2C_6H_3$—CH=CH—COOH. *Physikalische Eigenschaften.* Kaffeesäure krystallisiert in gelben monoklinen Prismen aus verdünnten Lösungen mit 1 Mol. Wasser, aus konzentrierteren wasserfrei. F. 198°, unter teilweiser Zersetzung. In Alkohol und heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Äther wenig löslich. Mol.-Gew. 180,06.

Qualitativer Nachweis und Isolierung. Zur Isolierung der Kaffeesäure extrahiert man die pulverisierten Pflanzenteile mit der zehnfachen Menge 80proz. Alkohol, filtriert heiß, destilliert den Alkohol ab, nimmt mit so viel siedendem Wasser auf, wie der Einwaage entspricht, und schüttelt die wäßrige Lösung mit Äther aus. Die wäßrige Schicht verdünnt man dann aufs Zehnfache, filtriert und fällt mit Bleiacetat, filtriert wieder, wäscht mit Wasser nach und zersetzt den Niederschlag mit kalter 10proz. Schwefelsäure. Dann wird vom abgeschiedenen Bleisulfat abfiltriert, das Filtrat so lange portionsweise mit 50proz. Kalilauge versetzt, bis es 10% Alkali enthält, $^1/_2$ Stunde gekocht und heiß, aber vorsichtig mit 30proz. Schwefelsäure übersättigt. Nach dem Erkalten schüttelt man zweimal mit Alkohol aus. Diese alkoholische Lösung wird wieder entgeistet, der Rückstand mit etwas Tierkohle versetzt, mit der 30fachen Menge Wasser aufgenommen und filtriert. Das Ungelöste wird als Kaffeesäure ausgewogen und evtl. nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Grüne Pflanzen können auch ohne vorherige Zerkleinerung direkt mit Alkohol extrahiert werden. Zur Identifizierung versetzt man die Kaffeesäurelösung in der Verdünnung

1 : 50000 mit 2 Tropfen einer 1proz. Ferrichloridlösung, wodurch die Lösung grün gefärbt wird. Auf Zusatz von 2—3 Tropfen 1proz. Sodalösung schlägt die Farbe in Blauviolett um. Versetzt man Kaffeesäurelösung mit einigen Tropfen 10proz. Natronlauge, so wird die Lösung rosa. Auf Zusatz von Säure wird sie gelb. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert, wohl aber ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Ferulasäure. 3-Methyläther-4-Oxyzimtsäure. $CH_3O—C_6H_3(OH)—CH=CH—COOH$.

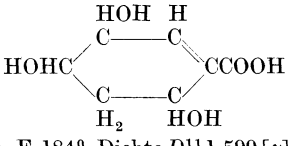
Physikalische Eigenschaften. Ferulasäure krystallisiert in vierseitigen rhombischen Nadeln. F. 168°. Löslich in Wasser, weniger in Äther, schwer in Alkohol. Mol.-Gew. 194,08.

Chemische Reaktionen. Ferrichlorid erzeugt einen kaffeebraunen Niederschlag. FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden erst in der Hitze reduziert. Zur Isolierung fällt man den Alkoholextrakt mit alkoholischer Bleiacetatlösung und zersetzt das Bleisalz wieder mit verdünnter Schwefelsäure. Die Säure wird dann noch aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Abb. 135. Ferulasäure. Vergr. 250.

Mikrochemischer Nachweis. Man sublimiert die Ferulasäure bei nicht zu hoher Temperatur und erhält weiße Beschläge aus Prismen und Rosetten und Stäbchen, die oft strauchartig angesetzte Krystallfäden tragen (Abb. 135). Erwärmt man das Sublimat mit Permanganat, so tritt Geruch nach Vanillin auf, das durch seine Rotfärbung auf Zusatz von Phloroglycin und Salzsäure weiter identifiziert wird.

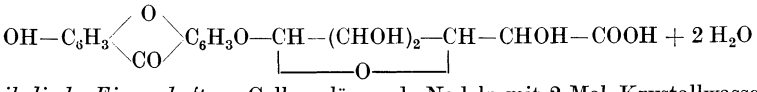
Shikimisäure, Cyclohexen-1-triol-3, 4, 6-carbonsäure-1.



Physikalische Eigenschaften. F. 184°. Dichte D^{11} 1,599 $[\alpha]_D^{18}$ —204,4 (in Wasser, $c = 36{,}26$). In Wasser löslich (18%), weniger in Alkohol (2%), schwer löslich in Äther (0,015%). Mol.-Gew. 206,08. Jodzahl 123,2.

Chemische Reaktionen. *Dibromshikimisäure*, trübe lange Nadeln, F. 188°. Reduzierbar zu *Dihydroshikimisäure*, dicke Tafeln. F. 180° $[\alpha]_D$ —12,8° (S. Y. CHEN [33]).

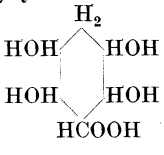
Euxanthinsäure.



Physikalische Eigenschaften. Gelbe, glänzende Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Aus Alkohol krystallisiert die Säure wasserfrei. F. 156—158°, unter teilweiser Zersetzung. Mol.-Gew. 404,13.

Isolierung. Zur Darstellung kocht man Piuri mit Wasser aus, den Rückstand nochmals mit verdünnter Salzsäure und dampft die Extrakte ein, nimmt die Euxanthinsäure mit Ammoniak auf, läßt krystallisieren und zerlegt das Ammoniumsalz mit verdünnter Salzsäure. Die freie Säure wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Chinasäure. 1, 2, 4, 5-Tetraoxycyclohexancarbonsäure.

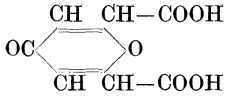


Physikalische Eigenschaften. Farblose, rhombische Prismen mit stark saurem Geschmack, in kaltem Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, nicht löslich in Äther. Die wäßrige Lösung zeigt eine optische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -42$ bis -44^0. Schmelzpunkt 160—162°. Mol.-Gew. 192,10.

Chemische Reaktionen. Das *Calciumsalz* krystallisiert mit 10 Mol. H_2O in rhombenartigen Blättchen, die bei 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen, unlöslich in Alkohol. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 120°.

Isolierung. Das Pflanzenmaterial wird 30 Minuten mit Kalkwasser erwärmt oder 3—4 Tage damit digeriert. Das Filtrat wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und mit Alkohol gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, säuert mit Essigsäure an, fällt Verunreinigungen mit Bleiacetat, filtriert, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, bis das Calciumsalz auskrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wiederholt man den Fällprozeß.

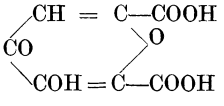
Chelidonsäure. γ-Pyron-α, α-dicarbonsäure.



Physikalische Eigenschaften. Die Säure krystallisiert in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln. Schmelzpunkt 262°, unter Zersetzung. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. Mol.-Gew. 186,05.

Chemische Reaktionen. Mit Ätzalkali wird die Chelidonsäure zu Aceton und Oxalsäure aufgespalten. Sie ist eine der stärksten organischen Säuren und kann übersaure Salze bilden wie die Oxalsäure. *Monoäthylester*, F. 223 bis 224°. *Diäthylester*, F. 62°.

Mekonsäure, β-oxypyron-α, α-dicarbonsäure.



Physikalische Eigenschaften. Farblose, durchsichtige Blättchen mit 3 Mol Wasser, das bei 100° abgegeben wird. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser oder heißem Alkohol. Mol.-Gew. 263,03.

Chemische Reaktionen. *Alkalisalze*, in Wasser löslich, *Ca-Salz*, in Wasser schwer löslich. *Monomethylester*, F. 161,5°. *Dimethylester*, F. 117°. *Monoäthylester*, F. 179°. *Diäthylester*, F. 111,5°.

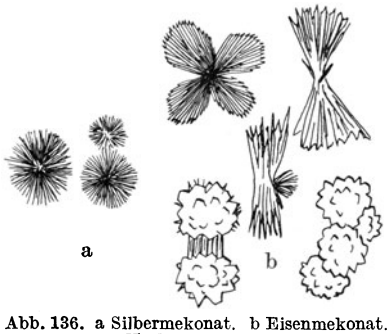


Abb. 136. a Silbermekonat. b Eisenmekonat. (Nach TUNMANN.)

Isolierung und Nachweis. Zur Isolierung aus dem wäßrigen Extrakt des Opiums wird dieser mit Chlorcalcium versetzt. Nach einigen Stunden filtriert man vom ausgeschiedenen Calciumsalz ab, zersetzt dieses mit Salzsäure und krystallisiert die Mekonsäure aus Wasser um.

Mekonsäure gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die gegen Salzsäure beständig ist, aber durch Zinnchlorür zerstört wird. Besser sind mikrochemische Nachweise.

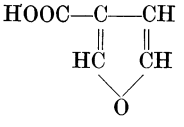
Mikrochemische Nachweise nach O. TUNMANN (173). *Kupfersalz*, 3—10 μ lange blaßgelbe Nadeln, die meist wirr durcheinandergelagert sind. Bei gekreuzten Nikols leuchten die Krystalle trotz ihrer Kleinheit sehr lebhaft auf. Empfindlichkeit 0,03—0,04 mg. *Silbersalz* 15—20 μ lange gelbe Nadeln, die oft fast tiefschwarz aussehen. Empfindlichkeit: 0,005 mg (Abb. 136). *Eisensalz*, 1 Tropfen Mekonsäurelösung wird mit einem Körnchen

Ferrosulfat über der Flamme erhitzt, bis dieses sich gelöst hat. Man trockne noch etwas weiter ein. Jedoch darf kein starker roter Rand auftreten, da dann keine charakteristischen Krystallformen erhalten werden. Es scheiden sich dann beim Erkalten in 5 bis 10 Minuten braunrote Garben und Drusen ab. Empfindlichkeit 0,015—0,025 mg (Abb. 136).

Quantitative Bestimmung. Nach H. E. ANNETT und M. N. BOSE (3) bestimmt man die Mekonsäure als solche nach folgender Arbeitsvorschrift. 5 g Opium werden im Mörser mit maximal 50 cm³ Wasser verrieben und über Nacht stehengelassen. Man filtriert vom Ungelösten ab und verwendet 45 cm³ des Filtrates zur Analyse. Diese versetzt man mit 6 cm³ 50proz. Calciumchloridlösung, schüttelt gut um, läßt 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit Wasser nach bis dieses gerade farblos abläuft und spült den Niederschlag mit 15 cm³ Salzsäure in ein Becherglas. Man läßt 24 Stunden stehen, filtriert die Makonsäure ab, wäscht sie mit der Mutterlauge und zweimal mit je 0,5 cm³ Wasser, trocknet sie im Schwefelsäureexsiccator und wägt aus. Die Auswaage, Mekonsäuretrihydrat, wird um 0,0213 g für in der Mutterlauge verbliebene Mekonsäure vermehrt und diese Summe mit 1,11 multipliziert, um die unvollständige Extraktion des Opiums zu kompensieren. Schließlich wird das Resultat noch von 45 cm³ Analysenlösung auf 50 cm³ Extrakt umgerechnet.

A. HEIDUSCHKA und M. FAUL (84) verreiben 15 g Opium mit 135 cm³ Wasser, filtrieren nach 1 Stunde, versetzen 90 cm³ des Filtrates mit 4,3 cm³ 25proz. Ammoniak, filtrieren sofort und fällen diese Lösung mit 10proz. Calciumchloridlösung. Die Lösung soll 0,1 n an Ammoniak sein, dann bleiben je Liter Lösung 0,0973 g Calciummekonat in Lösung. Der Niederschlag wird zu Calciumoxyd verglüht und korrigiert. 1 mg Calciumoxyd entspricht 4,655 mg Mekonsäure (Wasser frei).

β-Furanmonocarbonsäure.



Physikalische Eigenschaften. Blättchen. F. 121°. In Wasser wenig löslich, in Essigester leicht löslich. Sublimiert bei 110°. Mol.-Gew. 124,03.

Chemische Reaktionen. Methylester, farblose Flüssigkeit, $Kp._{760}$ 160°. *Isolierung.* ROGERSON (156) isolierte die Furanmonocarbonsäure aus Euonymus atropureus-Rinde durch Extraktion mit Alkohol. Der Extrakt wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert, die Säure dem Äther mittels Ammoniumcarbonat entzogen und aus Wasser umkrystallisiert.

Literatur.

Im folgenden Verzeichnis sind Zeitschriftenzitate im allgemeinen nur ab 1914 angegeben. Ältere Arbeiten sind entweder ohne gesonderte Zitate oder an Hand von Handbüchern oder Monographien erwähnt. Die Nummern beziehen sich auf die in den Klammern hinter dem Autoren angegebenen Nummern.

(*1*) ALLGEIER, R. J., W. H. PETERSON u. E. B. FRED: Journ. Bacteriol. **17**, 79 (1929). — (*2*) ANDRÉ, E., u. D. JOUATTE: Bull. Soc. Chim. France (4) **43**, 347 (1928). — (*3*) ANNETT, H. E., u. M. N. BOSE: Analyst **47**, 387 (1922). — (*4*) AUERBACH, F., u. W. BECK: Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **57**, 24 (1926). — (*5*) AUERBACH, F., u. D. KRÜGER: Ztschr. f. Unters.-Nahrgs.- u. Genußmittel **46**, 97 (1923). — (*6*) Ebenda **46**, 179 (1923). — (*7*) AUERBACH, F., u. W. PLÜDDEMANN: Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **30**, 205 (1909).

(*8*) BAIER, E., u. P. W. NEUMANN: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**, 410 (1915). — (*9*) BARAGIOLA, W., u. W. KREIS: Schweiz. Apoth.-Ztg. **53**, 397 (1915). —

(*10*) BAU, A.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **40**, 50 (1918). — (*11*) BAUER, K. H., u. W. PINERS: Pharm. Zentralhalle **71**, 33 (1930). — (*12*) BEATH, O. A.: Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2115 (1926). — (*13*) BEHRENS, W. U.: Ztschr. f. anal. Ch. **69**, 97 (1926). — (*14*) BEHRENS u. KLEY: Organische mikrochemische Analyse, 2. Aufl. Leipzig 1922. — (*15*) BENEDIKT, ST. R.: Amer. Chem. Journ. **32**, 480 (1904). — (*16*) BESSON, H.: Journ. Pharm. et Chim. (8) **5**, 539 (1927). — (*17*) Ebenda (8) **10**, 536 (1929). — (*18*) BILTZ, W.: Liebigs Ann. **453**, 259 (1927). — (*19*) BILTZ, W., u. G. BALZ: Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **170**, 327 (1927). — (*20*) BILTZ, W., W. FISCHER u. E. WÜNNENBERG: Ztschr. f. phys. Chem. A **151**, 13 (1930). — (*21*) BLEYER, B., u. J. SCHWAIBOLD: Milchwirtschaftl. Forsch. **2**, 260 (1925). — (*22*) BÖESEKEN, J., u. E. CH. GELBER: Rec. trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 (1927). — (*23*) BÖESEKEN, J., u. H. J. RAVENSWAAY: Ebenda **44**, 241 (1925). — (*24*) BORNTRÄGER, A.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **50**, 273 (1925). — (*25*) BOUGEAULT, J.: Journ. Pharm. et Chim. (7) **8**, 289 (1913). — (*26*) BRAUER, H.: Chem.-Ztg. **44**, 494 (1920). — (*27*) BRUHNS, G.: Ztschr. f. anal. Ch. **45**, 575 (1906); **55**, 321 (1915). — (*28*) BUSTON, H. W.: Biochem. Journ. **22**, 1523 (1928). — (*29*) BUTKEWITSCH, WL.: Biochem. Ztschr. **131**, 237 (1922). — (*30*) BUTKEWITSCH, WL., u. M. W. FEDOROW: Ebenda **207**, 302 (1929).

(*31*) CELSI, S. A.: Revista centro estudientes farmacia bioquimica **16**, 642 (1928); C. **1928 I**, 2850. — (*32*) Ebenda **17**, 12 (1928); C. **1929 I**, 680. — (*33*) CHEN, S. Y.: Amer. Journ. Pharm. **101**, 550, 622, 687 (1929). — (*34*) CHERNOFF, H.: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1784 (1920). — (*35*) CLAUSEN, S. W.: Journ. Biol. Chem. **52**, 263 (1922). — (*36*) COUTELLE, C.: Journ. f. prakt. Ch. (2) **73**, 49 (1906).

(*37*) DENIGÈS, G.: Ann. de Chimie (8) **12**, 394 (1908). — (*38*) Ann. Chim. analyt. appl. **23**, 27 (1918). — (*39*) DENNIS, L. M., u. R. S. SHELTON: Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 3128 (1930). — (*40*) DICK, J.: Ztschr. f. anal. Ch. **77**, 352 (1929). — (*41*) DUBOUX, M.: Ann. Chim. analyt. appl. **19**, 89 (1914). — (*42*) DUTOIT, P., u. M. DUBOUX: Ebenda **13**, 461 (1909). — (*43*) L'analyse des vins par volumétrie physicochimique. Lausanne: F. Rouge & Co. 1912. — (*44*) Bull. Soc. Chim. France (4) **13**, 832 (1913).

(*45*) EPESCO, C.: Ann. des Falsifications **21**, 20 (1928). — (*46*) ESCHER, H. H.: Helv. chim. Acta **12**, 103 (1929).

(*47*) FELLENBERG, TH. v.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **20**, 65 (1910). — (*48*) FEULGEN, R., u. H. SPINNER: Die biologisch wichtigen Säuren. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, T. 6, 569ff. — (*49*) FINKE, H.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**, 386 (1913). — (*50*) FINCKE, H.: Biochem. Ztschr. **51**, 253 (1913). — (*51*) FLASCHENTRÄGER, D., u. F. HALLE: Ztschr. f. physiol. Ch. **190**, 120 (1930). — (*52*) FRANZEN, H., u. F. HELWERT: Ebenda **122**, 46 (1922). — (*53*) FRANZEN, H., u. R. OSTERTAG: Ebenda **122**, 263 (1922); vgl. auch Ber. **55**, 2995 (1922). — (*54*) FRANZEN, H., u. E. STERN: Ztschr. f. physiol. Ch. **115**, 270 (1921). — (*55*) FRANZEN, H., u. E. SCHUMACHER: Ebenda **115**, 9 (1921). — (*56*) FRESENIUS, W., u. L. GRÜNHUT: Ztschr. f. anal. Ch. **209**, 59 (1920). — (*57*) Ebenda **60**, 257 (1921). — (*58*) FUCHS, F.: Monatshefte f. Chemie **9**, 1132, 1143 (1888). — (*59*) Ebenda **11**, 363 (1890). — (*60*) FUCHS, H. J.: Biochem. Ztschr. **217**, 405 (1930). — (*61*) Mikrochemie 8, 159 (1930). — (*62*) FÜRTH, O.: Nachweis und Bestimmung der Milchsäure aus Körperflüssigkeiten und Geweben. Ihre Isolierung aus diesen Materialien. E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, T. 6, 745ff.

(*63*) GORE, H. C.: Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **1**, 480 (1915). — (*64*) GOWING-SCOPES, L.: Analyst **36**, 12 (1913). — (*65*) GRIEBEL, C., u. F. WEISS: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **56**, 158 (1928). — (*66*) GROSSFELD, J.: Ebenda **30**, 271 (1915). — (*67*) GROSSFELD, J., u. M. BAUMANN: Ebenda **29**, 397, 465 (1915). — (*68*) GROSSFELD, J., u. A. MIERENMEISTER: Ebenda **56**, 167 (1928). — (*69*) Ebenda **56**, 423 (1928). — (*70*) GRÜN, A.: Die Analyse der Fette und Wachse. Berlin: Julius Springer 1925. — (*71*) GRÜNHUT, L.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **41**, 261 (1921).

(*72*) HAAR, A. W. VAN DER: Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 1170 (1929). — (*73*) HABERLAND, K. R.: Ztschr. f. anal. Ch. **38**, 217 (1899). — (*74*) HANAK, A., u. H. KÜRSCHNER: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **60**, 278 (1930). — (*75*) HANN, R. M., E. E. REID u. G. S. JAMIESON: Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 818 (1930). — (*76*) HARROP, C. A. jun.: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **17**, 162 (1920). — (*77*) HARTMANN, B. G., u. F. HILLIG: Journ. Assoc. Agricult. Chemists **13**, 103 (1930). — (*78*) Ebenda **13**, 99 (1930). — (*79*) HÄUSSLER, E. P.: Chem.-Ztg. **38**, 937 (1914). — (*80*) HEIDE, C. V. D., u. W. BARAGIOLA: Ztschr. f. anal. Ch. **62**, 34 (1923). — (*81*) HEIDE, C. V. D., u. F. JACOB: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**, 140 (1910). — (*82*) HEIDE, C. V. D., u. E. SCHWENCK: Ztschr. f. anal. Ch. **51**, 628 (1912). — (*83*) HEIDE, C. V. D., u. H. STEINER: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**, 291 (1909). — (*84*) HEIDUSCHKA, A., u. M. FAUL: Arch. **255**, 482 (1917). — (*85*) HILDITCH, T. P., u. E. E. JONES: Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, 174 (1927). — (*86*) HILGER, A.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**, 48 (1899). — (*87*) HIRSCH-KAUFMANN, H.: Biochem. Ztschr. **140**, 37 (1927). — (*88*) HOLDE, D., W. BLEYBERG u. J. RABINOWITSCH: Ber. **62**, 177 (1929). — (*89*) HOLDE, D., u. N. N. GOLDBOLE: Ber. **59**, 36 (1926).

— (*90*) HOLDE, D., u. A. GORGAS: Ztschr. f. angew. Ch. **39**, 1443 (1926). — (*91*) HUNTER, W. H., u. J. D. EDWARDS: Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 452 (1913).

(*92*) JÖRGENSEN, G.: Ann. des Falsifications **16**, 153 (1923). — (*93*) JUDEFIND, W. L., u. E. E. REID: Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1043 (1920).

(*94*) KAUFMANN, H. P.: Ber. **59**, 1390 (1926). — (*95*) KAUFMANN, H. P., u. E. HANSEN-SCHMIDT: Arch. der Pharm. **263**, 32 (1925). — (*96*) KEMPF, R.: Ztschr. f. anal. Ch. **62**, 284 (1923). — (*97*) KERSCHBAUM, M.: Ber. **60**, 902 (1927). — (*98*) KLEEMANN, S.: Ber. **19**, 2030 (1886). — (*99*) KLEIN, G.: Praktikum der Histochemie. Berlin: Julius Springer 1929. — (*100*) KLEIN, G., u. O. WERNER: Ztschr. f. physiol. Ch. **143**, 141 (1925). — (*101*) KLING, A.: Ann. de Chimie (9) **18**, 189 (1922). — (*102*) KNETEMANN, A.: Rec. trav. chim. Pays-Bas **47**, 950 (1928). — (*103*) KOGAN, A. I.: Ztschr. f. anal. Ch. **80**, 112 (1930). — (*104*) KOLTHOFF, I. M.: Pharm. Weekblad **58**, 699 (1921). — (*105*) Ebenda **63**, 1322, 1453 (1926). — (*106*) Die Maßanalyse. Berlin: Julius Springer 1928. — (*107*) KOOLHAAS, D. R.: Rec. trav. chim. Pays-Bas **49**, 109 (1930). — (*108*) KOSTYTSCHEW, S.: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie **1**. Berlin: Julius Springer 1926. — (*109*) KOSTYTSCHEW, S., u. S. SOLDATENKOW: Ztschr. f. physiol. Ch. **168**, 124 (1927). — (*110*) KOSTYTSCHEW, S., W. GWALADSE u. P. ELIASBERG: Ebenda **188**, 127 (1930). — (*111*) KRAUSS, F., u. H. TAMPKE: Chem.-Ztg. **45**, 521 (1921). — (*112*) KREIS, H.: Ebenda **44**, 615 (1920). — (*113*) KRÜGER, D., u. E. TSCHIRCH: Pharm. Ztg. **74**, 1096 (1929). — (*114*) Mikrochemie **7**, 138 (1929). — (*115*) KRUG, O., u. J. RETTINGEN: Arbb. Kais. Gesundh. Amt **49**, 28 (1914).

(*116*) LANGELD, K., u. A. ZEILEIS: Ber. **46**, 1171 (1913). — (*117*) MACLEAN, I. SM.: Biochem. Journ. **7**, 611 (1914). — (*118*) LEHMANN, K. B.: Chem.-Ztg. **32**, 949 (1908). — (*119*) LEHNARTZ, E.: Ztschr. f. physiol. Ch. **179**, 1 (1928). — (*120*) LINK, K. P., H. R. ANGELL u. J. C. WALKER: Journ. Biol. Chem. **81**, 369 (1929). — (*121*) LOON, J. VAN: Rec. trav. chim. Pays-Bas **50**, 32 (1931); s. auch Dissert. v. LOON. Delft 1929.

(*122*) MATTHES, H., u. P. SCHÜTZ: Arch. **265**, 541 (1927). — (*123*) MATTHES, H., u. O. H. KÜRSCHNER: Ebenda **269**, 88 (1931). — (*124*) MAYRHOFER, A.: Qualitative mikrochemische Methoden zur Untersuchung der Arzneimittel. E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, T. 7C, 1145ff. — (*125*) MEISSNER, R.: Biochem. Ztschr. **68**, 175 (1914). — (*126*) MENDEL, BR., u. I. GOLDSCHEIDER: Ebenda **164**, 163 (1925). — (*127*) MENDEL, BR.: Ebenda **202**, 390 (1928). — (*128*) MEYER, H.: Monatshefte f. Chemie **22**, 109, 415, 777 (1901). — (*129*) MITCHELL, C. A.: Analyst **48**, 2 (1923). — (*130*) Ebenda **49**, 162 (1924). — (*131*) MOTTERN, H. H., u. G. L. KEENAN: Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2347 (1931). — (*132*) MOUFANG, E.: Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**, 24 (1913). — (*133*) MUTTELET, F.: Ann. des Falsifications **15**, 196 (1922).

(*134*) NELSON, E. K.: Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1300 (1927). — (*135*) Ebenda **50**, 2012 (1928). — (*136*) Ebenda **52**, 2928 (1930). — (*137*) NEUBERG, C.: Ztschr. f. physiol. Ch. **31**, 574 (1900). — (*138*) NUCCORINI, R., u. A. ZACCAGNINI: Boll. real. Ist. superiore agr. Pisa **4**, 335 (1928). — (*139*) Ebenda **4**, 353 (1928).

(*140*) OBERHAUSER, F., u. W. HENSINGER: Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **160**, 366 (1927). — (*141*) OHLSSON, E.: Skand. Ark. for Fysiol. **33**, 231 (1916).

(*142*) PERKINS, G. A., A. O. CRUZ u. M. O. REYES: Journ. Ind. and Engin. Chem. **19**, 939 (1927). — (*143*) PHILIPPI, E.: Monatshefte f. Chemie **51**, 277 (1929). — (*144*) PHELPS, I. K., u. H. E. PALMER: Journ. Biol. Chem. **29**, 199 (1917), vgl. auch Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 136 (1917). — (*145*) PLAHL, W.: Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **37**, 130 (1920). — (*146*) POZZI-ESCOT: Comptes rendues **146**, 1031 (1908).

(*147*) QUARTAROLI, A.: Staz. sperim. agrar. ital. **40**, 321 (1907). — (*148*) Ebenda **45**, 89 (1912).

(*149*) RATHER, J. B., u. E. E. REID: Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 79 (1919). — (*150*) Ebenda **43**, 629 (1921). — (*151*) REED, H. S.: Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1626 (1907). — (*152*) RICHMOND, D.: Analyst **42**, 125, 133 (1917). — (*153*) Ebenda **44**, 255 (1919). — (*154*) RIJBER, C. N.: Ber. **37**, 3120 (1904). — (*155*) RIPPER, M., u. F. WOHACK: Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **22**, 15 (1919). — (*156*) ROGERSON, H.: Journ. Chem. Soc. London **101**, 1040 (1912). — (*157*) ROSENTHALER, L.: Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1923. — (*158*) Chem.-Ztg. **36**, 830 (1912).

(*159*) SCHMALFUSS, H.: Ztschr. f. physiol. Ch. **131**, 166 (1923). — (*160*) SCHMALFUSS, H., u. R. KEITEL: Ebenda **138**, 156 (1924). — (*161*) SCHNEYER, J.: Biochem. Ztschr. **70**, 294 (1915). — (*162*) SERGER, H.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**, 319 (1914). — (*163*) SHRINER, R. L., u. R. ADAMS: Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2727 (1925). — (*164*) SLUITER, E.: Klin. Wchschr. **4**, 1502 (1925). — (*165*) STEGER, A., u. J. VAN LOON: Journ. Soc. Chem. Ind. **47**, 361 (1928). — (*166*) SY, A. P.: Journ. Franklin Inst. **162**, 71 (1906). — (*167*) SZEBERÉNYI, P.: Ztschr. f. anal. Ch. **56**, 505 (1917).

(*168*) THOMS, H., u. F. MÜLLER: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **22**, 226 (1911). — (*169*) TRADWELL, F. P., u. C. MAYR: Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **92**, 127 (1915). — (*170*) TSUJIMOTO, M.: Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse u. Harze **35**, 225 (1928).

— (*171*) Tsurumi, S., u. Sasaki Y.: Science Rep. Tohoku imp. University (1) **19**, 681 (1930). — (*172*) Tunmann, O.: Apoth.-Ztg. **32**, 289, 298 (1917). — (*173*) Ebenda **31**, 499, 503 (1916). (*174*) Virtanen, L., u. L. Pulkki: Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 3138 (1928).

(*175*) Wagenaar, C.: Pharm. Weekblad **64**, 6 (1927). — (*176*) Waterman, H. I., u. J. A. van Dijk: Verfkroniek **4**, 15 (H. 2) (1931). — (*177*) Wegner, M.: Ztschr. f. anal. Ch. **42**, 427 (1903). — (*178*) Werkman, C. H.: Journ. Ind. and Engin. Chem. anal. edition **2**, 304 (1930). — (*179*) Wiegner, G., u. J. Magasanik: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **10**, 154 (1919). — (*180*) Willaman, J. J.: Journ. Amer. Soc. Chem. **40**, 1 (1918). — (*181*) Willard, H. H., u. Ph. Young: Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 134 (1930). — (*182*) Windisch, K.: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **8**, 470 (1904).

(*183*) Zetschke, F., u. M. Bähler: Helv. chim. Acta **14**, 642 (1931). — (*184*) Ebenda **14**, 846 (1931). — (*185*) Ebenda **14**, 849 (1931). — (*186*) Zweifel, E.: Münch. med. Wchschr. **53**, 297 (1906).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der organischen Säuren.

Von **C. Wehmer, W. Thies** und **M. Hadders**, Hannover.

A. Aliphatische Carbonsäuren.

a) Monocarbonsäuren.

I. Gesättigte Monocarbonsäuren.

1. Ameisensäure.

Vorkommen: Angegeben für viele Familien (Gymnospermen und Angiospermen), in Blättern, Blüten, Früchten, Samen, Holz, Harzen u. a., in deren *äther. Öl* (und Destillationswässern), besonders als *Ester*, auch *Glykosid*. Manche Angaben sind zweifelhaft[1].

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L., Ginkgobaum (Samen, alte Angabe!).

Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Agathis Dammara* Rich., Dammarfichte (aus Harz bei trockener Destill., sekund.). — (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Nadeln, Rinde, Holz und Terpentinöl?). — *P. Pinaster* Sol. (*P. maritima* Poir.), Seestrandskiefer (Französisches Terpentinöl). — *P. ponderosa* Laws., Gelbkiefer (äther. Öl der Triebe und Nadeln); frei und Ester. — *P. edulis* Engelm. (äther. Öl der Nadeltriebe); zweifelhaft! — *P. Sabiniana* Dougl., Nußkiefer (Terpentinöl). — *Picea excelsa* Lk., Fichte (Nadeln, Triebe, Rinde und Samen?). — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (Blätter?; Holz, sekundär). — *Larix europaea* DC., *Lärche* (Venezianischer Terpentin). — (*Cupressineae*): *Juniperus communis* L., Wacholder (Beeren). — *J. chinensis* L. (Blätter); Ester. — *J. Sabina* L., Sadebaum (Sadebaumöl). — *J.-Species* (unbekannt) (äther. Öl des „Aloeholz"). — *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Thujaöl). — *Chamaecyparis Lawsoniana* Parl. (äther. Öl des Holzes); frei und verestert. — *Ch. pisifera* Endl. (äther. Blätteröl); *Borneolester*.

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Maisöl). — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Sirup, Melasse, Wachs)(?). — *Sorghum vulgare* Pers., Mohrenhirse (fettes Öl des Kornes). — *S. cernuum* Host. (Korn); wie vorige. — *S. saccharatum* Pers., Zuckerhirse (Saft). — *Panicum miliaceum* L., Gemeine Hirse (Hirseöl). — *Avena sativa* L., Hafer (Haferöl). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (im lagernden Getreide). — *Cymbopogon* „Nr. 2" (äther. Öl). — *C. procerus* A. Cam. (äther. Öl). — *C. javanensis* Hoffm. (äther. Öl).

Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L., Meerzwiebel (im fetten Öl der Zwiebel); unsicher!

Fam. **Zingiberaceae:** *Elettaria Cardamomum* var. *major* Smith., Ceylon-Cardamome (äther. Öl).

Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Blätter und Holz).

Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Birkenknospenöl); unsicher! — *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (Blätter).

[1] Ausdrücklich muß hier betont werden, daß eine nähere Prüfung der vielen Angaben unmöglich ist; *dies gilt auch für alle übrigen!* Es kann sich hier im wesentlichen nur um eine bloße Registrierung der Angaben, bei vorsichtigster Kritik, handeln; Interessenten mögen die in den „Pflanzenstoffen" gegebene Literatur nachsehen. Die Stoffe sind also für die aufgezählten Pflanzen in der Literatur „angegeben", daß sie da auch wirklich *vorkommen*, ist damit nicht gesagt.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstände = Hopfen, und äther. *Hopfenöl*).
Fam. **Urticaceae:** *Urtica dioica* L., Große Brennessel (Brennhaare). — *U. urens* L., Kleine Brennessel (Blätter, Brennhaare). — *Girardinia palmata* Wedd. (desgl.).
Fam. **Proteaceae:** *Protea mellifera* THBG. (Blüten).
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Hydropiper* L., Wasserpfeffer (Saft).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Saft der Wurzel); als Ammonsalz.
Fam. **Phytolaccaceae:** *Phytolacca americana* L. (äther. Öl der Wurzel).
Fam. **Menispermaceae:** *Anamirta paniculata* COLEBR. (Kokkelskörner), im fett. Öl.
Fam. **Calycanthaceae:** *Calycanthus floridus* L., Gewürznelkenstrauch (äther. Öl der Rinde).
Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* HOOK., Ylang-Ylang (Blüten), im Ylang-Ylangöl.
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Frucht), im äther. Muskatnußöl.
Fam. **Lauraceae:** *Nectandra Coto* RUSB. (Echte Cotorinde). — *Umbellularia californica* MEISSN., Californischer Lorbeerbaum (Californ. Lorbeerblätteröl).
Fam. **Papaveraceae:** *Chelidonium majus* L., Schöllkraut (Wurzel); im Milchsaft (zweifelhafte alte Angabe!). — *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Mohnsaft); frisch, im Destillat.
Fam. **Nepenthaceae:** *Nepenthes hybrida* VEITCH., Kannenstrauch (in älteren *Kannenblättern*) (?).
Fam. **Droseraceae:** *Drosera rotundifolia* L., Sonnentau (Blätter und Drüsen). — *Dionaea muscipula* L., Venus-Fliegenfalle (im Drüsensekret der Blätter).
Fam. **Crassulaceae:** *Sempervivum tectorum* L., Hauslauch (Blätter); im Saft; alte Angabe!
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht); im wäßrigen Destillat des äther. *Apfelöls*, im Öl selbst als *Amylester*. — (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (Früchte). — *Rosa gallica* L., Französiche Rose (Blüten). — (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* STOK., Mandelbaum (Samen); *Bittermandelöl* und Bittermandelwasser, im letzteren als Ammonsalz; sekundär. — *P. Cerasus* L., Sauerkirsche (Früchte); Spur. — *P. Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsichbaum (Früchte); im *Pfirsichöl* als *Linalylester*.
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum (Fruchtschale); alte Angabe! — *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht); auch bezweifelt, wohl sekund. Zersetzungsprodukt ? — (*Papilionatae*): *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (?), „Dadab" (Samen); als Glycerid. — *Ononis spinosa* L., Dornige Hauhechel (Wurzel); aus Glykosid *Ononin*; sekundär. — *Glycine Soja* SIEB. (*Soja hispida* MNCH.), Sojabohne (Samen); aus Glykosid *Genistein*, sekundär neben *Phloroglucin* und *p-Oxyphenylessigsäure*, und aus Glykosid *Daidzin*, sekundär.
Fam. **Geraniaceae:** *Geranium*-Arten (Blätter); *Geraniumöl*, als *Geranylformiat*.
Fam. **Rutaceae:** Im *äther. Öl* folgender Species: (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Gartenraute (Kraut); im *Rautenöl*, frei (neben *Buttersäure*). — *Boronia megastigma* NEES (Kraut); im äther. Öl, frei und als Ester. — *B. anemonifolia* CUNN. (Blätter und Zweigenden); im äther. Öl als Ester. — *Zieria macrophylla* BONPL. (= *Z. Smithii* ANDR.), „Stinkholz" (Blätter und kleine Zweige). — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (Saft des Fruchtfleisches); frei und Ester. — *C. Limonum* RISSO, Citronenbaum (Fruchtfleisch); alte Angabe!
Fam. **Simarubaceae:** *Brucea sumatrana* ROXB. (Samen = *Macassarkerne* und Rinde). — *B. antidysenterica* LAM. (Frucht und Rinde).
Fam. **Burseraceae:** *Boswellia Carterii* BIRDW. (Rinde); im *Weihrauchöl* aus *Weihrauch* oder *Olibanum* als Ester. — *Commiphora Myrrha* HOLM., *C. abyssinica* ENGL. und *C. Schimperi* ENGL., Myrrhe (Stamm); *Myrrhenöl* aus *Myrrha*. — *Canarium villosum* VILL., Pagsainguin (Harz); Destillationswasser des äther. Öls.
Fam. **Polygalaceae:** *Polygala butyracea* HECK. (Samen); in *Maloukangbutter*.
Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im *Crotonöl* als Glycerid; aus *Crotonharz* bei Hydrolyse. — *C. Gubouga* (?) (Rinde).
Fam. **Celastraceae:** *Goupia tomentosa* AUBL. (Holz); frei!
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Stamm); im *Ahornsirup*.
Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus Saponaria* L., Seifenbaum (Frucht), alte Angabe!
Fam. **Rhamnaceae:** *Chailletia toxicaria* DON. (Frucht); im fetten Öl.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Trauben, unreife).
Fam. **Malvaceae:** *Gossypium*-Arten, Baumwollstrauch (Zweige, Blätter und Blüten); frei und verestert.
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im *Kakaofett*.

Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus Kurzii* Wrbg. (= *Taraktogenos K.* King.) (Samen); im Preßkuchen wohl sekundär?

Fam. **Myrtaceae:** Im *äther. Öl* der Blätter als Ester bei folgenden: *Eucalyptus Bakeri* Maid., „Mallee box". — *E. Globulus* Lab., Fieberbaum (*Globulusöl*). — *Leptospermum lanigerum* Sm. (silberblätterige Form); als *Geranylester.*

Fam. **Araliaceae:** *Hedera Helix* L., Efeu (Blätter).

Fam. **Umbelliferae:** Im *äther. Öl* folgender Species: *Carum Carvi* L., Kümmel (Früchte); alte Angabe! — *Seseli Bocconi* Guss. (Kraut). — *Aethusa Cynapium* L., Hundspetersilie (Kraut und Frucht); im Destillationswasser und verseiften Rückstand. — *Peucedanum Ostruthium* Koch. (*Imperatoria O.* L.), Meisterwurz (Rhizom); *Meisterwurzöl*, als *Ester.* — *Daucus Carota* L., Möhre (Früchte); im *Möhrensamenöl*, als *Ester.*

Fam. **Ericaceae:** Im Destillat der Blätter folgender Species: *Ledum palustre* L., Sumpfporst; alte Angabe! — *Rhododendron ferrugineum* L., Rostblättrige Alpenrose. — *Epigaea repens* L. — *Arctostaphylos Uva-ursi* Spr. (*Arbutus U.-u.* L.), Bärentraube (Spur).

Fam. **Sapotaceae:** *Bassia latifolia* Roxb. (*Illipe l.* Engl.) (Milchsaft).

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Ölbaum (Früchte); im ranzigen *Olivenöl* (sekundär).

Fam. **Gentianaceae:** *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (Kraut); im fetten Öl, als *Ester.*

Fam. **Apocynaceae:** *Hancornia-Species* unbekannt (*Amapa-Milch*); frei und gebunden; sekundär?

Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* Roxb.) (Blätter).

Fam. **Convolvulaceae:** Als hydrolytisches Spaltprodukt bei folgenden: *Ipomoea Purga* Hayne (*Convolvulus P.* Wend., *Ipomoea Jalapa* Nutt.) (Wurzelknollen); aus *Jalapenharz.* — *I. purpurea* L. (*Convolvulus p.* L.) (Stengel); aus Harz.

Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* Benth. (Kraut); im fetten Öl und im Harz.

Fam. **Verbenaceae:** *Lippia scaberrima* Sond. (Kraut); im Destillationswasser und im fetten Öl.

Fam. **Labiatae:** Als *Ester* im *äther. Öl* des Krautes folgender Species: *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (hier Blüten); im *Lavendelöl.* — *Monarda punctata* L., „Horse Mint". — *M. fistulosa* L., „Wild Bergamot"; im Destillationswasser. — *Hedeoma pulegioides* Pers., „Penny Royal"; im *Amerikanischen Poleiöl.* — *Micromeria Chamissonis* Greene, „Yerba Buena"; Destillationswasser. — *Ramona stachyoides* Briq. (*Salvia mellifera* Gr.), „Black sage"; frei! — *Mentha-Species* ungenannt, „Wilde Pfefferminze" (vielleicht zu *M. arvensis* var. *piperascens* Holm., Japanische Minze, gehörend). — *M. aquatica* L., Wasserminze; Destillationswasser. — *Pycnanthemum muticum* Pers.

Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Stengel, Blätter und Blüten); im Destillationswasser, als Ester. — *Fabiana imbricata* R. et Pav., „Pichi-Pichi" (Blätter); unsicher!

Fam. **Scrophulariaceae:** Im Kraut folgender: *Linaria vulgaris* Mill., Gemeines Leinkraut. — *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut. — *D. ambigua* Murr. (*D. grandiflora* Lam.), Großblütiger Fingerhut.

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda longiflora* G. Don. (Wurzel).

Fam. **Myoporaceae:** *Myoporum laetum* Forst., Ngaio-Baum (Holz und Beeren).

Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Rinde); im Harz. — *V. prunifolium* L. (Rinde); im fetten Öl.

Fam. **Valerianaceae:** Als Ester im *äther. Öl* des Wurzelstocks folgender: *Valeriana officinalis* L., Arzneilicher Baldrian; *Baldrianöl*; im Destillationswasser der frischen Wurzel auch frei! — *V. Wallichii* DC.

Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia alba* L., Schwarzbeerige Weiße Zaunrübe (Rhizom); sekundär aus Glykosid *Bryonin.*

Fam. **Compositae:** Im *äther. Öl*, meist als *Ester*, bei folgenden: *Euthamia caroliniana* Gr. (*Solidago c.* L.) (Kraut). — *Grindelia robusta* Nutt. (Blätter und Blütenköpfe). — *Aster indicus* L., „Yomena" (Kraut); als *Bornylester.* — *Ambrosia artemisiifolia* L., „Bitterweed" (Pollen); im Fett. — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut); im *Schafgarbenöl.* — *A. nobilis* L., Edelschafgarbe (Kraut und Blüten); im *Edelschafgarbenöl.* — *Chrysanthemum roseum* Web. et Mohr. (*Pyrethrum carneum* M. B.) und *Ch. Marschallii* Aschers. (*Pyrethrum roseum* M. B.) (Blütenköpfe); im Destillat des *„Persischen Insektenpulvers".* — *Artemisia arborescens* L. (Triebspitzen). — *A. Absinthium* L. (*Absinthium vulgare* Lam.), Wermut (Kraut); *Wermutöl.* — *A. frigida* Willd., „Wild sage" (Kraut). — *Arnica montana* L., Arnica (Wurzelstock); im Destillationswasser.

Pilze: *Lactarius vellereus* Fr. (Hut). — *Polysaccum pisocarpium* Fr. (Fruchtkörper). — *Claviceps purpurea* (Sclerotium = *Mutterkorn*). — Die Säure soll bei diesen Pilzen im *Fett* als Glycerid vorkommen, scheint aber unsicher!

2. *Essigsäure.*

Vorkommen: Als *Ester* im äther. Öl vieler Familien sehr verbreitet (s. Kap. *Äther. Öle* in Bd. 3), hier seien nur die angeblichen Vorkommen als *freie Säure* angeführt, von denen aber wohl nur ein Teil (*) als *sicher* gelten darf.

Fam. ***Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus ponderosa* Laws., Gelbkiefer (Nadeltriebe); im äther. Öl.

Fam. ***Gramineae:** *Cymbopogon sennaarensis* Chiov. (Blätter); im äther. Öl, wahrscheinlich!

Fam. **Palmae:** *Astrocaryum Ayri* Mart. (Frucht); in der „Milch", ob primär?

Fam. **Zingiberaceae:** *Kaempheria Ethelae* Wood. (Knolle); im äther. Öl, Spur; unsicher!

Fam. ***Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (Holz); im Auszug, Spaltprodukt?

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum tinctorium* Ait., Färberknöterich (Kraut); angeblich; alte Angabe!

Fam. **Berberidaceae:** *Berberis vulgaris* L., Berberitze (Frucht); zweifelhafte alte Angabe!

Fam. ***Lauraceae:** *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Blätter und Frucht); im *Lorbeerblätteröl* und *Lorbeerfett*, frei neben Ester bzw. Glycerid.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Frucht); zweifelhaft!

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* Ehrh., Gartenerdbeere (Frucht); unwahrscheinlich, alte Angabe!

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Stengel); im Sekret der Haare; zweifelhafte alte Angabe!

Fam. ***Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Phebalium nudum* Hook. (Blätter); im äther. Öl, neben Ester etwas freie Essigsäure.

Fam. ***Burseraceae:** *Commiphora Myrrha* Holm., *C. abyssinica* Engl. und *C. Schimperi* Engl., *Myrrhe* (Harz der Rinde); frei in altem *Myrrhenöl*, in frischem als Ester.

Fam. ***Myrtaceae:** *Leptospermum scoparium* Forst., Manuka (Blätter); im äther. *Manukaöl*, frei und gebunden.

Fam. **Oenotheraceae:** *Circaea lutetiana* L., Hexenkraut; als Blattausscheidung, angeblich neben Äpfelsäure Spur Essigsäure. — *Epilobium hirsutum* L., Weidenröschen; wie bei voriger.

Fam. **Umbelliferae:** *Dorema Ammoniacum* Don.; im erhärteten Milchsaft = *Ammoniakgummi*; zweifelhaft! — **Coriandrum sativum* L., Coriander (Frucht); im *Corianderöl*, frei und gebunden.

Fam. ***Labiatae:** *Hedeoma pulegioides* L., „Penny Royal" (Kraut); im äther. Öl, frei und gebunden. — *Thymus Mastichina* L., Waldmajoran (Kraut); im äther. Öl, als Ester und frei.

Fam. **Compositae:** *Inula Helenium* L., Alant (Wurzel); im *Alantöl*; zweifelhafte alte Angabe!

Pilze: *Lactarius vellereus* Fr. (Hut); angeblich als Glycerid. — *Boletus edulis* Bull., Steinpilz (Hut); wie vorige. — *Cantharellus cibarius* Fr., Pfifferling (Hut, wie vorige, oder Kaliumsalz). — *Polysaccum pisocarpium* Fr. (Fruchtkörper); wie vorige. — *Claviceps purpurea* (Mutterkorn). — *Phallus impudicus* L., Stinkmorchel (Fruchtkörper). — *Hydnum repandum* L., Stoppelschwamm und *H. hybridum* L. (Hut). — *Boletus viscidus* (?) (Hut). — Alle diese älteren Angaben sind nicht näher belegt.

Bakterien: Freie Essigsäure als Gärprodukt bei vielen Arten, aerob (bei „Essigbakterien") und anaerob.

3. *Propionsäure.*

Vorkommen: Bei Gymnospermen und Angiospermen, mehrfach im *äther. Öl* besonders von Blättern, hauptsächlich als Ester, angeblich auch bei einzelnen Kryptogamen; manche Angaben sind unsicher.

Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* Sw., Wurmfarn (Rhizom); im *Wurmfarnöl*; unsicher!

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L., Ginkgo (Samen); unsicher, alte Angabe!

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Pinaster* Sol., Seestrandskiefer (Knospen); als Ester; unsicher! — *P. Pumilio* Hncke., Krummholzkiefer (Nadeln, Zweigspitzen und jüngere Zweige); *Latschenkiefernöl*, als Ester. — (*Cupressineae*): *Cupressus torulosa* Don., Himalaya-Cypresse (Blätter); im äther. Öl, frei oder gebunden.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Korn); im lagernden Getreide. — *Cymbopogon procerus* A. Cam. (*Andropogon p.* R. Br.) (Kraut); im äther. Öl, als Ester. — *C. coloratus* Stpf. (*Andropogon c.* Nees) (Blütenköpfe); im äther. Öl.

Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L. (*Urginea m.* Bak.), Meerzwiebel (Zwiebel); im fetten Öl.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (Blüten); im *Tuberosenöl*, als Ester; unsicher!

Fam. **Droseraceae:** *Drosera rotundifolia* L., Sonnentau (Blätter und Drüsen); unsicher!

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im äther. *Kakaoöl*, als *Ester*.

Fam. **Myrtaceae:** *Melaleuca Leucadendron* L. (*M. Cajuputi* Roxb.) (Blätter); im *Cajeputöl*.

Fam. **Umbelliferae:** *Pastinaca sativa* L., Pastinak (Früchte); im äther. *Pastinaköl*, als Ester; unsicher!

Fam. **Apocynaceae:** *Hancornia-Species* unbekannt (Milchsaft = *Amapa-Milch*), frei und gebunden; wohl sekundär?

Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (Blüten); im *Lavendelöl*, als Ester.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter).

Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut); alte Angabe! — *Chrysanthemum roseum* Web. et Mohr. (*Pyrethrum carneum* M. B.) und *Ch. Marschallii* Aschers. (*Pyrethrum roseum* M. B.) (Blütenköpfe); im Destillat vom „*Persischen Insektenpulver*".

Pilze: *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz (Hut); als Salz. — *Fuligo varians* Sommf. (*Aethalium septicum* L.), Lohblüte (Plasmodium); angeblich als Salz (?).

Bakterien: Gärprodukt mehrerer Arten (*Bacterium propionicum* u. a.).

4. n-Buttersäure.

Vorkommen: Weit verbreitet im System (Kryptogamen, Gymnospermen, Mono- und Dicotyle), vorwiegend als *Ester* in äther. Ölen, besonders von *Blättern*, auch im Fett von Samen als *Glycerid* und bisweilen selbst als *freie* Buttersäure angegeben, doch sind nicht wenige Angaben unsicher[1].

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L., Ginkgo (Samen); alte Angabe!

Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Araucaria Cunninghamii* Ait., „Moreton Bay Pine" (Gummiharz der Rinde); im Destillationswasser des äther. Öls. — (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Kiefer (Samen und Pollen); Spur, im fetten Öl als Glycerid. — *P. excelsa* Wall., „Indian blue pine" (Nadeln und junge Triebe); im äther. Öl als *Ester*. — *P. monticola* Dougl., Westamerikanische Weymouthkiefer (Nadeln); im äther. Öl als Ester. — *Cedrus Deodara* Loud. (*C. Libani* var. *Deodara*), „Deodar tree" (Holz); als *Ester*. — (*Cupressineae*): *Juniperus communis* L., Wacholder (Früchte); im *Wacholderbeerenöl*; angeblich! — *J. Scopulorum* (Nadeln); im äther. Öl als Ester. — *Callitris glauca* R. Br., „Cypress- oder Murray river pine" (Blätter); im äther. Öl, als *Ester*. — *C. calcarata* R. Br., „Black- oder Mountain pine", wie vorige; unsicher!

Fam. **Gramineae:** *Sorghum vulgare* Pers. (*Andropogon Sorghum* Roth.), Mohrenhirse (Körnerhirse); im Fett. — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Korn); in lagerndem Getreide. — Im äther. Öl als Ester, selten frei, der Blätter folgender: *Cymbopogon Nardus* Rendl., Citronellgras; im *Ceylon-Citronellöl*, als Ester. — *C. caesius* Stpf., Inchigras; im *Inchigrasöl*. — *C. javanensis* Hoffm. (= *C. rectus* A. Cam.). — *C. „Nr. 2"*; *freie B!* — *C. procerus* A. Cam. — *Andropogon odoratus* Lisb. (*Amphilophis o.* Cam.); als *Ester*. — *A. intermedius* R. Br. (*Amphilophis i.* Stpf.); wie vorige.

Fam. **Palmae:** *Attalea excelsa* Mart. (Frucht = *Urukurinuß*); im Samenfett, als Glycerid.

Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus (Blätter und Stengel); im äther. Öl, als *Ester*.

Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blüten); im *Hyacinthenöl*, als *Ester*.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (Blüten); im *Tuberosenöl*, als Ester; zweifelhaft!

Fam. **Orchidaceae:** *Orchis hircina* L. (Blüten und Knolle); frei; alte Angabe!

Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus campestris* L., Feldulme (Samen); im Fett als Glycerid.

[1] Siehe Fußnote 1 auf S. 496.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Brosimum Galactodendron* DON. (*Galactodendron utile* KTH.), Amerikanischer Kuhbaum (Rinde); im Milchsaft (alte Angabe, wohl sekundäres Zersetzungsprodukt). — *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Rinde); im Fett. — (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstände = *Hopfen*); wie vorige!

Fam. **Urticaceae:** *Urtica dioica* L., Große Brennessel (Blätter); in Brennhaaren.

Fam. **Proteaceae:** *Orites excelsa* R. BR. (Holz); frei!

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Persicaria* L., Gemeiner Knöterich (Kraut); im äther. Öl.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Chenopodium anthelminthicum* L., „Wormseed" (reifes Kraut mit Fruchtständen); im *Wurmsamenöl*. — *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); als Ca- und NH_3-Salz (?). — *B. v.* var. *crassa*, Futterrübe (Wurzel); alte Angabe!

Fam. **Menispermaceae:** *Anamirta paniculata* COLEBR. (*Menispermum Cocculus* L.) (Früchte); in *Coccelskörnern*.

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Samen); im *äther. Muskatnußöl*.

Fam. **Lauraceae:** *Persea pubescens* SARG., „Swamp bay" (Blätter); im äther. Öl, frei und als Ester. — *Nectandra Coto* RUSB. (Rinde = *Echte Cotorinde*).

Fam. **Papaveraceae:** *Argemone mexicana* L., Stachelmohn (Samen); im *Argemoneöl*; alte Angabe!

Fam. **Droseraceae:** *Drosera rotundifolia* L., Sonnentau (Blätter und Drüsen); zweifelhaft, alte Angabe!

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Hagenia abyssinica* GM. (*Brayera anthelminthica* KTH.), Koso (Blüten); in *Kosoblüten*, sekundäres Spaltprodukt aus *Kosotoxin*.

Fam. **Leguminosae:** *Pueraria hirsuta* MATS. (Blätter). — (*Caesalpinioideae*): *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht); alte Angabe!, wohl sekundäres Zersetzungsprodukt. — *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum (Fruchtschale); alte Angabe! — *Eperua falcata* AUBL., Wopaholzbaum (Holz); im Extrakt. — *Gymnocladus canadensis* LAM., Kentucky-Kaffeebaum (Früchte); im fetten Öl, unsicher! — (*Papilionatae*): *Pongamia glabra* VENT. (*Dahlbergia arborea* WILLD.), Pongam (Samen); im *Pongamöl*, unsicher!

Fam. **Geraniaceae:** *Geranium roseum* (?) und verschiedene *Pelargonium*-Arten (Blätter); im *Geraniumöl*, als Ester.

Fam. **Rutaceae:** Im äther. Öl, meist als Ester, von: (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter); im *Rautenöl*, frei! — *Boronia pinnata* SM. (Zweige). — *Xanthoxylum ovalifolium* WIGHT. (Samen). — (*Aurantioideae*): *Phebalium dentatum* SM. — *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (Fruchtschale). — *C. Bigaradia* RISSO., Bitterer Orangenbaum (Blätter, Zweige und junge Früchte); im *Petitgrainöl*. — *C. nobilis* LOUR. (Fruchtschale); unsicher! — *C. reticulata* BL., wie vorige.

Fam. **Simarubaceae:** *Brucea sumatrana* ROXB. (Rinde und Samen = *Macassarkerne*); in letzteren als Ester, wahrscheinlich! — *B. antidysenterica* LAM. (Frucht und Rinde).

Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Samen); im fetten *Zedrachöl*.

Fam. **Euphorbiaceae:** Im *fetten Öl* der Samen folgender Species: *Croton Tiglium* L., Purgierbaum, *Crotonöl*; alte Angabe! — *Euphorbia Paralias* L. — *E. amygdaloides* L., Mandelblättrige Wolfsmilch. — *E. helioscopia* L., Sonnenwendige Wolfsmilch.

Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus Saponaria* L., Seifenbaum (Früchte = *Seifennüsse*). — *Schleichera trijuga* WILLD. (*Cussambium spinosum* BUCH.) (Samen); im fetten *Macassaröl*; alte Angabe!

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Samen); im fetten Öl, als *Glycerid*. — *Chailletia toxicaria* DON., „Manak" (Früchte); wie vorige.

Fam. **Malvaceae:** *Althaea officinalis* J., Gemeiner Eibisch (Wurzel); im fetten Öl, als Glycerid. — *Gossypium*-Arten, Baumwollstrauch (Zweige, Blätter und Blüten ohne Samen); im ölig harzigen Rückstand.

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im *äther. Kakaoöl* als *Amyl-* und *Hexylester* und angeblich in fettem Öl = *Kakaobutter* (?).

Fam. **Guttiferae:** *Garcinia Morella* DESR. (*Mangostana M.* GAERTN.) (Rinde); aus Harz bei Zersetzung.

Fam. **Myrtaceae:** Im *äther. Öl* der Blätter (als Ester) folgender Species: *Homoranthus flavescens* CUNN. — *Kunzea corifolia* REHB. — *Melaleuca Leucadendron* L. (*M. Cajuputi* ROXB.); im *Cajeputöl*. — *M. viridiflora* BROGN. et GRIS., „Niaouli". — *Leptospermum odoratum* CHEEL. — *L. scoparium* FORST., „Manuka". — *Darwinia grandi-*

flora (*D. taxifolia* var. *grandiflora* Benth.); unsicher! — *Eucalyptus Macarthuri* D. et Maid., „Paddys river box". — *E. Perriniana* B. et Sm.

Fam. **Umbelliferae:** Meist im *äther. Öl* der Früchte (als Ester) von folgenden Species: *Aethusa Cynapium* L., Hundspetersilie; im verseiften Rückstand. — *Ferula Sumbul* Hook. (*Euriangium S.* Kaufm.) (*Sumbulwurzel*); im Fett. — *F. galbaniflua* Boiss. et Buhse (*Peucedanum g.* Baill.). — *Pastinaca sativa* L., Pastinak, im *Pastinaköl*. — *Dorema Ammoniacum* Don. (*Peucedanum A.* Nees) (Rinde); im *Ammoniakgummi*. — *Heracleum giganteum* hort. (*H. villosum* Fisch.). — *H. Spondylium* L., Gemeine Bärenklau.

Fam. **Ericaceae:** *Rhododendron ferrugineum* L., Rostblättrige Alpenrose (Blätter); im Destillat.

Fam. **Sapotaceae:** *Butyrospermum Parkii* Ktschk. (*Bassia P.* Don.), Sheabaum (Samen); in *Sheabutter: Tributyrin, Dibutyrostearin* und *Dibutyroolein*.

Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen); im fetten *Strychnosöl*, als Gycerid.

Fam. **Gentianaceae:** *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (Kraut); im äther. Öl, als Ester.

Fam. **Apocynaceae:** *Hancornia-Species* unbekannt (Rinde); Milchsaft = *Amapa-Milch*, frei und gebunden, wohl sekundär?

Fam. **Asclepiadaceae:** *Asclepias syriaca* L. (*A. cornuti* Dec.), Syrische Seidenpflanze (Rinde); im Milchsaft, als Ester. — *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* Roxb.) (Blätter).

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); im Harz = *Scammonium*, als Ester. — *Ipomoea Purga* Hayne (*Convolvulus P.* Wend., *Ipomoea Jalapa* Nutt.) (Wurzelknollen); im *Jalapenharz*, als hydrolytisches Spaltprodukt. — *I. purpurea* L. (*Convolvulus p.* L.) (Stengel); im Harz, wie vorige.

Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* Benth. (Kraut = „*Yerba Santa*"); im Harz.

Fam. **Verbenaceae:** *Lippia scaberrima* Sond., „Beukess Boss" (Kraut); im fetten Öl und im Destillationswasser des äther. Öls.

Fam. **Labiatae:** Meist im ätherischen Öl von Blättern und Blüten, als Ester: *Nepeta Cataria* L. var. *citriodora* Beck. — *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel; im *Lavendelöl*. — *Monarda punctata* L., „Horse Mint"; unsicher! — *M. fistulosa* L., „Wild Bergamot". — *Micromeria Chamissonis* Greene, „Yerba Buena". — *Mentha spicata* Huds., Grünminze, *Grünminzöl*, wahrscheinlich! — *M. aquatica* L., Wasserminze, (Harzrückstand), unsicher!

Fam. **Solanaceae:** *Hyoscyamus niger* L., Schwarzes Bilsenkraut (Blätter); im fetten Öl, als *Ester*. — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter); im Harz, bei Fermentation sekundär entstehend.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Scrophularia nodosa* L., Knotige Braunwurz (Kraut); frei! — *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter).

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda longiflora* G. Don. (Wurzel).

Fam. **Valerianaceae:** *Valeriana officinalis* L., Arzneilicher Baldrian (Wurzel), im *Baldrianöl*; im Destillationswasser frischer Wurzeln, frei!

Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia alba* L., Schwarzbeerige Weiße Zaunrübe (Rhizom); aus Glykosid *Bryonin* abspaltend.

Fam. **Compositae:** Meist im *äther. Öl* des Krautes folgender: *Grindelia robusta* Nutt. (Blätter und Blütenköpfe). — *Blumea Malcolmii* Hook., „Panjrut". — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe; im *Schafgarbenöl*, zweifelhaft! — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); im Destillationswasser des *Römisch Kamillenöls*. — *Chrysanthemum cinerariaefolium* Bocc. (*Pyrethrum c.* Trev.) (Blütenköpfe = *Dalmatinisches Insektenpulver*), *Geruch* nach Buttersäure! — *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn; im *Rainfarnöl*. — *Artemisia annua* L.

Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* Sw., Wurmfarn (Rhizom); im *Wurmfarnöl*. — *A. rigidum* Sw. (ebenso). — *A. marginale* Sw. (ebenso). — *A. Athyrium Filix femina* Roth. (ebenso); aus *Filixsäure*; sekundär.

Pilze: Meist im Fruchtkörper („Hut") folgender Familien:

Fam. **Agaricaceae:** *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *Lactarius vellereus* Fr., Wolliger Milchschwamm. — *L. piperatus* Scop., Pfefferschwamm. — *Cantharellus cibarius* Fr., Echter Pfifferling.

Fam. **Polyporaceae:** *Boletus edulis* Bull., Steinpilz. — *Polyporus pinicola* Fr.

Fam. **Nidulariaceae:** *Polysaccum pisocarpium* Fr., Erbsenschwamm.

Fam. **Sphaeriaceae:** *Claviceps purpurea* Kühn., Mutterkorn (Sklerotien).

Schleimpilze (*Myxomycetes*): *Fuligo varians* Somm. (*Aethalium septicum* L.), Lohblüte; Plasmodium (?).

Bakterien (*Bacteriaceae*): Als Gärprodukt einer Mehrzahl von Arten (*Buttersäurebakterien*); auch bei Fäulnis nachgewiesen.

5. *Isobuttersäure.*

Vorkommen: Sicheres Vorkommen bei mehreren Familien als Ester oder Glycerid in äther. und fetten Ölen, selten frei; in Blättern, Blüten, Frucht, Samen oder Rhizom.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus excelsa* WALL., „Indian blue pine" (Nadeln und junge Triebe); im äther. Öl, als *Ester*. — (*Cupressineae*): *Juniperus chinensis* L. (Blätter).

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „*Hopfen*").

Fam. **Lauraceae:** *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Blätter); im *Lorbeerblätteröl*, frei! — *Cinnamomum ceylanicum* NEES, Ceylon-Zimtstrauch (Rinde); im *Ceylon-Zimtöl*, unsicher!

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum (Fruchtschale).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum ovalifolium* WIGHT. (Samen); im äther. Öl, als *Ester*.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im *Crotonöl* und *Crotonharz*, als *Ester*.

Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Früchte); im *Japantalg*, als *Glycerid*.

Fam. **Myrtaceae:** Im *äther. Öl* der Blätter als Ester bei folgenden Species: *Leptospermum scoparium* FORST., „Manuka". — *Baeckea liniifolia* var. *brevifolia* F. v. M. (*B. leptocaulis* [?]). — *Eucalyptus Bakeri* MAID., „Mallee Box".

Fam. **Umbelliferae:** *Peucedanum Ostruthium* KOCH., Meisterwurz (Rhizom); im *Meisterwurzöl*, als Ester. — *Daucus Carota* L., Möhre (Früchte); äther. *Möhrensamenöl*, frei!

Fam. **Labiatae:** *Origanum-Species* unbestimmt, (Kraut) im *Cyprischen Origanumöl* (wahrscheinlich von *O. Maru* L.); Spur, zweifelhaft!

Fam. **Compositae:** Im *äther. Öl* folgender: *Blumea Malcolmii* HOOK., „Panjrut" (Kraut). — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); im *Römisch Kamillenöl*, als Ester. — *Arnica montana* L., Arnica (Wurzelstock); im Destillationswasser des *Arnicawurzelöls*.

6. *n-Valeriansäure.*

Vorkommen: Bei Gymno- und Angiospermen, Mono- wie Dicotylen; meist als *Ester* im äther. Öl der Blätter, seltener der Blüten und Frucht bzw. Samen, Rhizom u. a.; in einigen fetten Ölen als *Glycerid*; bisweilen glykosidisches Spaltprodukt, vereinzelt auch *frei* angegeben.

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Juniperus communis* L., Wacholder (Beeren); unsicher! — Ferner im *äther. Öl* der Blätter als *Ester* bei folgenden: *J. virginiana* L., Virginischer Wacholder oder Virginische Ceder; („*Cedernblätteröl*"). — *J. chinensis* L. — *Cupressus sempervirens* L., Echte Cypresse.

Fam. **Gramineae:** *Sorghum cernuum* HOST. (Korn); im fetten Öl. — *Panicum miliaceum* L., Gemeine Hirse; wie vorige. — *Triticum sativum* LMK., Weizen (Korn); in lagerndem Getreide angegeben. — *Cymbopogon Nardus* RENDL., Citronellgras (Blätter); im *Ceylon-Citronellöl*, unsicher! — *C. javanensis* HOFFM. (Blätter); im äther. Öl, als Ester.

Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* L. und *M. sapientium* L., Banane (Frucht, beim Reifen, meist in Schale).

Fam. **Orchidaceae:** *Orchis hircina* L. (Blüten und Knolle); frei; alte Angabe!

Fam. **Salicaceae:** *Populus mandschurica* (?) (Knospen); im *Mandschur. Pappelknospenöl*, als Ester.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen"); im *Hopfenöl*, frei!

Fam. **Aristolochiaceae:** *Asarum canadense* L., „Wild Ginger" (Wurzelstock); im *Canadischen Schlangenwurzelöl*, als Ester.

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Hydropiper* L., Wasserpfeffer (Kraut).

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* HOOK. (*Anona o.* HOOK. et TH.), Ylang-Ylang (Blüten); im *Ylang-Ylangöl*, unsicher!

Fam. **Lauraceae:** Im *äther. Öl* der Blätter, als *Ester*, folgender: *Persea pubescens* SARG., „Swamp bay". — *Sassafras officinalis* NEES, Sassafrasbaum. — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum; im *Lorbeerblätteröl*, frei und Ester!

Fam. **Papaveraceae:** *Argemone mexicana* L., Stachelmohn (Samen); im *Argemoneöl*; alte Angabe!

Fam. **Pittosporaceae:** *Pittosporum undulatum* Vent. (Frucht); im äther. Öl, als *Ester*.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht); im äther. *Apfelöl*, als *Amylester*. — (*Rosoideae*): *Hagenia abyssinica* Gm., Koso (Blüten). — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* Sieb. et Zucc., Pfirsichbaum (Frucht); im äther. *Pfirsichöl*, als *Linalylester*.

Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Blätter); im *Geraniumöl* (*Pelargoniumöl*).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): Im *äther. Öl*, als Ester, folgender: *Ruta graveolens* L., Raute (Kraut); *Rautenöl*. — *Boronia anemonifolia* Cunn. (Blätter und Zweigenden). — *Xanthoxylum ovalifolium* Wight. (Samen). — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* L. subsp. *amara* Engl., „Dai-Dai" (Blätter und Stengel); frei!

Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Samen); im fetten *Zedrachöl*.

Fam. **Polygalaceae:** *Polygala Senega* L., Senega-Kreuzblume (Rhizom); im fetten und äther. Öl.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im *Crotonöl*, als Glycerid. — *C. Gubouga* (?) (Rinde). — *Hevea brasiliensis* Müll. (Stamm); im Destillat von gereiftem *Kautschuk*, als NH_3-Salz.

Fam. **Malvaceae:** *Althaea officinalis* J., Gemeiner Eibisch (Blätter); im äther. Öl, Valeriansäure-*Geruch*! — Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (Zweige, Blätter und Blüten ohne Samen); im ölig harzigen Rückstand.

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im *äther. Kakaoöl*, frei!

Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Kraut); im *Johanniskrautöl*. — *Garcinia Morella* Desr. (*Mangostana M.* Gaertn.) (Rinde); im *Gummigutt*, aus Harz bei Zersetzung.

Fam. **Myrtaceae:** Im *äther. Öl* der Blätter, als Ester, folgender: *Melaleuca Leucadendron* L.; im *Cajeputöl*. — *M. viridiflora* Brogn. et Gris.; im *Niaouliöl*. — *Baeckea Gunniana* var. *latifolia* F. v. M. — *Angophora Bakeri* (?). — *Eucalyptus goniocalyx* F. v. M., „Mountain gum". — *E. paludosa* Bak., „Yellow gum", „Swamp gum". — *E. saligna* Sm. var. *pallidivalvis* Bk. et Sm., „Flooded gum". — *E. umbra* Bak., „Stringybark", „Bastard White Mahagony".

Fam. **Umbelliferae:** *Archangelica officinalis* Hoffm., Engelwurz (Wurzelstock). — *Ferula Sumbul* Hook. (Wurzel); im fetten und äther. Öl. — *F. Szowitziana* DC. (Rinde, Milchsaft); im äther. Öl des *Sagapenharzes*, *Geruch* nach Valeriansäure! — *Peucedanum Oreoselinum* Mönch., Bergpetersilie (Wurzel und Frucht); sekundär aus *Athamantin*; alte Angabe! — *Dorema Ammoniacum* Don. (Rinde mit Milchsaft); im *Ammoniakgummi*. — *Leptotaenia dissecta* (?) (Wurzel); als Ester.

Fam. **Ericaceae:** *Ledum palustre* L., Sumpfporst (Blätter); im Destillat.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); im *Scammonium*. — *Ipomoea Turpethum* R. Br. (Wurzel); im *Turpethharz*, sekundär aus *α-Turpethein*? Valeriansäure unsicher! — *I. hederacea* Jacq. (*Pharbitis Nil* Chois.), Japanische Winde (Samen); Spaltprodukt des Glykosids *Pharbitin*.

Fam. **Verbenaceae:** *Lippia scaberrima* Sond. (Kraut); im fetten Öl.

Fam. **Labiatae:** Im *äther. Öl* der Blätter folgender: *Nepeta Cataria* L. var. *citriodora* Beck. — *N. nepetella* L. — *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (Blüten); im *Lavendelöl*. — *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot". — *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole, Pfefferminze; im *Pfefferminzöl*. — *M. spicata* Huds. var. *crispata* Briq., Krauseminze; im *Krauseminzöl*. — *M. aquatica* L., Wasserminze.

Fam. **Solanaceae:** *Cestrum Parqui* l'Herit. (Blätter); sekundär aus Glykosid.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis ambigua* Murr., Großblütiger Fingerhut (Blätter).

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Randia dumetorum* Lam. (*Gardenia spinosa* L.) (Frucht). — (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Bohnen, geröstet); im *Kaffeeöl*, sekundär!

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Blüten, Zweige und Holz = „*Viburnumsäure*"); alte Angaben! — *S. Ebulus* L., Zwergholunder (Frucht). — *Viburnum Lantana* L., Wolliger Schneeball (Blätter); sekundär, aus Glykosid, unsicher! — *V. Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Rinde); im Harz; (Beeren) = „*Viburnumsäure*"; alte Angabe! — *V. prunifolium* L. (Rinde). — *V. cassinoides* L. (Wurzelrinde); Harz, sekundär.

Fam. **Valerianaceae:** Im *Wurzelstock* folgender: *Valeriana officinalis* L., Arzneilicher Baldrian; frei und als Salz (hier auch im *Kraut* angegeben). — *V. Wallichii* DC.; frei und Ester. — *V. mexicana* DC.; frei. — *V. Hardwickii* Wall. — *V. tuluccana* DC.

Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed", „Bitterweed" (Pollen); im Fett. — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut); im *Schafgarbenöl.* — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüte); alte Angabe! — *Artemisia frigida* WILLD., „Wild sage" (Kraut); im äther. Öl, als *Ester.* — *A. camphorata* VILL. (Kraut); im äther. Öl, *Ester.* — *Arnica montana* L., Arnica (Wurzel); im Destillationswasser der *„Arnicawurzel"*, unsicher! — *Atractylis gummifera* L., Leimdistel (Wurzel); sekundär aus *K-Atractylat.*

7. *Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure).*

Vorkommen: Vorwiegend bei einer Zahl von Angiospermenfamilien (Mono- und Dicotyle) als *Ester* in Blättern, seltener Früchten, Rhizom, Blüten; angeblich auch frei.

Fam. **Taxaceae:** *Podocarpus ferrugineus*, „Mirofichte" (Blätter und Zweige); im Destillationswasser (Herbst).

Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* L. und *M. sapientium* L., Banane (reife Früchte); als Ester.

Fam. **Gramineae:** *Cymbopogon flexuosus* STPF., Lemongras (Blätter); im *Lemongrasöl*, als Ester. — *C. citratus* STPF., Lemongras (Blätter); im *Lemongrasöl*, *Isovaleriansäure* neben *Citronell-* und *Geraniumsäure.*

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen"); im *Hopfenöl*, frei; aus Phenol *Luparol*, sekundär.

Fam. **Rutaceae:** Als Ester im *äther. Öl* meist der *Blätter* und *Zweigenden* folgender: (*Rutoideae*): *Boronia critiodora* GUNN. — *B. anemonifolia* CUNN. — *B. dentigeroides* CHEEL. — *Melicope ternata* FORST, freie Isovaleriansäure; Spur. — *Xanthoxylum ovalifolium* WIGHT. (Samen!). — *Zieria macrophylla* BONPL. (= *Z. Smithii* ANDR.). — (*Aurantioideae*): *Phebalium dentatum* SM. — *P. nudum* HOOK., frei! — *Eriostemon Coxii* MUELL., frei und gebunden.

Fam. **Celastraceae:** *Goupia tomentosa* AUBL. (Holz); frei!

Fam. **Myrtaceae:** Als Ester im *äther. Öl* der Blätter und Zweige folgender: *Leptospermum scoparium* FORST., „Manuka"; im *Manukaöl*, frei und gebunden. — *L. lanigerum* SM. (silberblättrige Form). — *Baeckea liniifolia* var. *brevifolia* F. v. M. — *Eucalyptus Bakeri* MAID., „Mallee Box".

Fam. **Umbelliferae:** Als Ester, meist im *äther. Öl*, folgender: *Selinum Monnieri* L. (Frucht). — *Levisticum officinale* KOCH. (*Angelica Levisticum* ALL.), Liebstöckel (Rhizom); im Rückstand der Destillation von *Liebstöckelöl*, als Salz. — *Ferula galbaniflua* BOISS. et BUHSE (*Peucedanum g.* BAILL.) (Frucht). — *Peucedanum Ostruthium* KOCH., Meisterwurz (Rhizom). — *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Rinde); im *Thapsiaharz*, aus Milchsaft.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. BR. (*Asclepias g.* L.), Akon (Wurzel); in *Madar-Alban*, als *Ester.*

Fam. **Verbenaceae:** *Lippia citriodora* H., B. et KNTH. (*Verbena triphylla* LAM.) (Blätter, junge Triebe und Blüten); im äther. *Verbenaöl*, als Ester.

Fam. **Labiatae:** Im *äther. Öl* des Krautes folgender: *Rosmarinus officinalis* L., Rosmarin; im *Spanischen Rosmarinöl.* — *Thymus Mastichina* L., Waldmajoran; frei und Ester. — *Mentha piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze; im *Pfefferminzöl*, frei und *Ester.*

Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak; äther. Öl der fermentierten Blätter, wohl sekundär.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter).

Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Beeren); unsicher!

Fam. **Valerianaceae:** *Valeriana officinalis* L., Arzneilicher Baldrian (Wurzelstock); im äther. *Baldrianöl*, als Ester. — *V. officinalis* L. var. *angustifolia* MIQ. (Wurzelstock = *Kessowurzel*); Ester.

Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut); *Schafgarbenöl.* — *Artemisia arborescens* L. (Triebspitzen); im äther. Öl, als Ester. — *A. Absinthium* L., Wermut (Kraut); im *Absinthöl*, als Ester.

Pilze:

Fam. **Dacryomycetaceae:** *Calocera viscosa* FR. (Fruchtkörper).

8. *Methyläthylessigsäure.*

Vorkommen: Vereinzelt bei wenigen Familien in Blatt, Blüte, Samen oder Wurzel als Ester (im äther. Öl) oder Glykosid (in Harzen).

Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia longifolia* BL. (Blüten); im *Weißen Champacaöl.*

Fam. **Umbelliferae:** *Seseli Bocconi* Guss. (Kraut); im äther. Öl. — *Archangelica officinalis* Hoffm., Engelwurz (Wurzelstock); im *Angelicawurzelöl*, als *i-Methyl-äthylessigsäureester* angegeben.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); im *Scammonium*, aus *Jalapin*! — *Ipomoea Purga* Hayne (Wurzel); im *Jalapenharz*, sekundär, aus *Convolvulin*! — *J. hederacea* Jacq., Japanische Winde (Samen); sekundär, aus Glykosid.

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen); Bohnen, geröstet; sekundär und unsicher!

9. Capronsäure (n-Hexylsäure).

Vorkommen: Bei Gymnospermen, Mono- und Dicotylen in einer Mehrzahl von Familien, selten frei, meist als Ester oder Glycerid in äther. und fetten Ölen, besonders von Blättern und Früchten.

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L., Ginkgo (Samen); alte Angabe!

Fam. **Pinaceae:** Im *äther. Öl*, als Ester, folgender: (*Abietineae*): *Pinus palustris* Mill., Sumpfkiefer (Nadeln); unsicher! — *P. Pumilio* Hncke., Krummholzkiefer (Triebe); im *Latschenkiefernöl*. — *Cedrus Deodara* Loud., „Deodar tree" (Holz); im *Himalaya-Cedernöl*. — (*Cupressineae*): *Juniperus phoenica* L., Rotfrüchtiger Sadebaum (Triebe). — *Cupressus torulosa* Don., Himalaya-Cypresse (Blätter); zweifelhaft!

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Korn); im fetten *Maisöl*, unsicher! — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Stengel); im *Zuckerrohrwachs*. — *Cymbopogon Martini* var. *Motia* Burk. (Blätter); im *Palmarosaöl*, als Ester. — *C. flexuosus* Stpf., Lemongras (Blätter); im *Lemongrasöl*, als Ester. — *Andropogon-Species* unbekannt (Blütenstände); im äther. Öl.

Fam. **Palmae:** *Sabal serrulata* R. et Sch., Sägepalme (Frucht); im äther. *Palmettoöl*, frei und als Ester! — Ferner im fetten Öl der *Früchte* als Glycerid bei folgenden Species: *Attalea excelsa* Mart.; in *Urukurinuß*. — *A. Cohune* Mart., Cohunepalme; im *Cohuneöl*. — *Orbignya-Species* unbekannt; im *Babassufett*. — *Areca Catechu* L., Betelpalme. — *Cocos nucifera* L., Cocospalme. — *Elaeis guineensis* Jacq., Afrikanische Ölpalme; im *Palmkernfett*.

Fam. **Orchidaceae:** *Orchis hircina* L. (Blüten und Knollen); frei; alte Angabe!

Fam. **Ranunculaceae:** *Delphinium Staphisagria* L., Läusekraut (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Camphora* Nees, Campherbaum (Stamm und Blätter); im *Campheröl*. — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Blätter); im *Lorbeerblätteröl, Ester*.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Fruchtschale); im *Apfelöl*, als Ester. — (*Rosoideae*): *Rosa canina* L., Heckenrose (Samen); im fetten Öl, „*Hagebuttenkernöl*".

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum (Früchte = „*Johannisbrot*"). — (*Papilionatae*): *Derris uliginosa* Benth. (*Dalbergia heterophylla* Willd.) (Stammrinde); im fetten Öl.

Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Blätter); im äther. Öl, *Geraniumöl* (*Pelargoniumöl*), als Ester, unsicher!

Fam. **Rutaceae:** Im *äther. Öl* der Blätter, meist als Ester, bei folgenden: (*Rutoideae*): *Ruta bracteosa* DC.; im *Algerischen Winterrautenöl*, unsicher! — (*Aurantioideae*): *Phebalium dentatum* Sm. — *Citrus Aurantium* L. subsp. *amara* Engl., „Dai-Dai". — *Eriostemon Coxii* Muell., frei und gebunden.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im fetten Öl, *Crotonöl*, als Glycerid.

Fam. **Malvaceae:** *Gossypium*-Arten, Baumwollstrauch (Zweige, Blätter, Blüten, ohne Samen); im ölig-harzigen Rückstand, zum Teil als Ester.

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im äther. *Kakaoöl*, unsicher, und in der *Kakaobutter*.

Fam. **Myrtaceae:** Im *äther. Öl* der Blätter, als Ester bei: *Amomis jamaicensis* Brill. et Hill., Wilder Piment. — *Eucalyptus micrantha* DC. — *E. Rossii* B. et Sm., „White gum".

Fam. **Oenotheraceae:** *Oenothera biennis* L., Zweijährige Nachtkerze (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Umbelliferae:** *Pastinaca sativa* L., Pastinak (Früchte); im *äther. Pastinaköl*. — *Dorema Ammoniacum* Don. (*Peucedanum A.* Nees) (Rinde); im *Ammoniakgummi*, unsicher! — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Früchte); im *äther.*

Bärenklauöl und im Destillationswasser, als Ester. — *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Wurzel); im *Thapsiaharz*, aus Milchsaft der Rinde.

Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen = *Brechnüsse*); im fetten *Strychnosöl*, als Glycerid.

Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* CHAIX, Lavendel (Blüten); im *Lavendelöl*, als Ester. — *Monarda fistulosa* L., „Wild Bergamot" (Kraut); im äther. Öl. — *Mentha spicata* HUDS., Grünminze (Kraut); im äther. Öl, *Grünminzöl*, unsicher!

Fam. **Solanaceae:** *Datura fastuosa* L. (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (Früchte = „*Bengkudu*"); im äther. Öl, *Morindaöl*.

Fam. **Caprifoliaceae:** Im fetten Öl bei folgenden: *Sambucus racemosa* var. *arborescens* (?) (Beeren). — *Viburnum prunifolium* L. (Rinde).

Fam. **Compositae:** *Arnica montana* L., Arnica (Wurzelstock); im äther. *Arnicawurzelöl* und im Destillationswasser, als Ester.

Pilze: *Fuligo varians* SOMMF. (= *Aethalium septicum* FR.), Lohblüte; im Plasmodium (?).

10. Isobutylessigsäure (Isocapronsäure).

Vorkommen: Bislang nur in zwei Pflanzen aufgefunden.

Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter).

Fam. **Compositae:** *Echinacea angustifolia* DC. (Wurzel); im äther. Öl, neben *Isoamylessigsäure*!

11. Oenanthsäure (n-Heptylsäure).

Vorkommen: Nur bei wenigen Familien angegeben, im *äther. Öl* der Blätter als Ester oder frei.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus palustris* MILL. (*P. australis* MICH.), Sumpfkiefer (Nadeln); im *äther. Öl*, als Ester.

Fam. **Araceae:** *Acorus Calamus* L., Kalmus (Wurzelstock); im äther. *Kalmusöl*.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstände = „Hopfen"); im *Hopfenöl*.

Fam. **Lauraceae:** *Persea pubescens* SARG., „Swamp bay" (Blätter); im äther. Öl, als Ester.

Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Blätter); im *Geraniumöl* (*Pelargoniumöl*), unsicher!

Fam. **Umbelliferae:** *Pastinaca sativa* L., Pastinak (Frucht); im *Pastinaköl*.

Fam. **Labiatae:** *Mentha aquatica* L., Wasserminze (Blätter); im Destillationsrückstand.

Fam. **Compositae:** *Artemisia frigida* WILLD., „Wild sage" (Kraut); im äther. Öl, frei und Ester.

12. Caprylsäure (n-Octylsäure).

Vorkommen: Als Ester, Glycerid oder frei im äther. bzw. fetten Öl von Früchten, Samen, Blättern u. a. bei einer Mehrzahl Familien (Gymno- und Angiospermen).

Fam. **Pinaceae:** Im äther. Öl meist der *Nadeln*, frei und als Ester, folgender Arten: (*Abietineae*): *Pinus Pinaster* SOL., Seestrandskiefer (Knospen); frei und Ester! — *P. palustris* MILL, Gelbkiefer; unsicher! — *P. heterophylla* SUDW. (*P. cubensis* GRISEB.), „Cuban pine"; zweifelhaft. — *P. excelsa* WALL., „Indian blue pine". — (*Taxodineae*): *Cryptomeria japonica* DON., Japanische Ceder; frei und Ester. — (*Cupressineae*): *Cupressus torulosa* DON., Himalaya-Cypresse; frei oder gebunden.

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Korn); im fetten *Maisöl*, unsicher! — *Avena sativa* L., Hafer (Korn); fettes *Haferöl*, unsicher! — *Cymbopogon sennaarensis* CHIOV., „Mahareb" (Blätter); im äther. Öl, frei und verestert. — *C. javanensis* HOFFM. (= *C. rectus* A. CAM.) (Blätter); im äther. Öl, als Ester. — *C. citratus* STPF., Lemongras (Blätter); im *Lemongrasöl*. — *Andropogon-Species* unbekannt (Blütenstände); im äther. Öl. — *Melinis minutiflora* BEAUV. (Kraut); im äther. Öl, unsicher! — *Andropogon Iwarancusa* JONES. (Kraut); im äther. Öl, frei oder gebunden.

Fam. **Palmae:** *Sabal serrulata* R. et SCH., Sägepalme (Frucht); im äther. *Palmettoöl*, frei und als Ester! — Ferner im Fett der *Früchte* als Glycerid bei folgenden Species: *Attalea excelsa* MART.; in *Urukurinuß*. — *A. Cohune* MART., Cohunepalme; im *Cohuneöl*. — *Orbignya-Species* unbekannt; im *Babassufett*. — *Areca Catechu* L., „Betelpalme". — *Cocos nucifera* L., Cocospalme; im *Cocosöl*. — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme; im *Palmkernfett*. — *Astrocaryum Murumuru* (?); in *Murumurubutter*.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. florentina* L. und *I. pallida* LAM., Schwertlilie (Rhizom); im äther. *Irisöl*.

Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Rhizom); im äther. *Ingweröl.* — *Curcuma aromatica* SALISB. (Wurzelstock); im äther. Öl.
Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen"); im äther. *Hopfenöl*, als Ester.
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Samen); im *Muskatnußöl.* — *Virola Bicuhyba* WARBG. (*Myristica B.* SCHOTT), Bicuhyba-Muskatnußbaum (Samen); im *Bicuhyba-Fett*, zweifelhaft!
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Camphora* NEES (*Laurus C.* L.), Campherbaum (Blätter, Zweige, Stamm und Wurzel); im *Campheröl* und *Campherrotöl*, als Ester.
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Fruchtschale); im *äther. Apfelöl*, als Ester. — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsichbaum (Fruchtfleisch); im *äther. Pfirsichöl*, als Ester.
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): Im äther. Öl folgender: *Ruta graveolens* L., Raute (Kraut); *Rautenöl.* — *Boronia megastigma* NEES (Kraut); frei! — (*Aurantioideae*): *Murraya exotica* var. *ovalifoliolata* ENGL. (Blätter). — *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (Früchte, Saft und Schale); als Ester. — *C. nobilis* LOUR. (*C. reticulata* BL., *C. Aurantium* L.) (Fruchtschale); unsicher!
Fam. **Simarubaceae:** *Irvingia Barteri* HOOK., Afrikanischer Mangobaum (Samen); in *Irvingiabutter* (*Dikafett*); Spuren von Caprin- *oder* Caprylsäure!
Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Gubouga* (?) (Rinde).
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im *äther. Kakaoöl*, frei, und in *Kakaobutter.*
Fam. **Myrtaceae:** *Backhousia sciadophora* F. v. M. (Blätter und Zweige); im äther. Öl, als Ester.
Fam. **Umbelliferae:** *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Wurzelrinde); im *Thapsiaharz*, aus *Milchsaft.*
Fam. **Salvadoraceae:** *Salvadora oleoides* DECNE. (Samen); im *Khakanfett*, als Glycerid.
Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen = *Brechnüsse*); im fetten *Strychnosöl*, als Glycerid.
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L. (Rhizom); Spur im Fett, unsicher!
Fam. **Labiatae:** *Nepeta nepetella* L. (Kraut); im äther. Öl, als Ester, zweifelhaft! — *Mentha spicata* HUDS., Grünminze (Kraut); im *Grünminzöl*, zweifelhaft! — *Hedeoma pulegioides* PERS., „Penny Royal" (Kraut); im äther. Öl (*Amerikanisches Poleiöl*), frei und gebunden!
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Morinda citrifolia* L. (Früchte = „*Bengkudu*"); im *äther. Morindaöl.*
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus racemosa* var. *arborescens* (?) (Beeren); im fetten Öl, als Glycerid. — *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Rinde); im Harz. — *V. prunifolium* L. (Rinde); im fetten Öl.
Fam. **Compositae:** Im äther. Öl des *Krautes* (wo nicht anderes bemerkt) folgender: *Aster indicus* L. — *Artemisia Herba-alba* ASSO., als Ester. — *A. frigida* WILLD., „Wild sage"; frei! — *Arnica montana* L., Arnica (Wurzelstock); im Destillationswasser. — *Blumea Malcolmii* HOOK., „Panjrut". — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blütenköpfe).
Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* SW., Wurmfaser (Rhizom); im *Wurmfarnöl.*

13. Pelargonsäure (n-Nonylsäure).

Vorkommen: Bei wenigen Familien im äther. Öl meist der Blätter als Ester, selten frei; auch im Fruchtfett nachgewiesen.

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Chamaecyparis pisifera* ENDL., „Sawara" (Blätter); im äther. Öl, Spur. — *Juniperus chinensis* L. (Holz); im äther. Öl. — (*Abietineae*): *Picea sitchensis*, Sitkafichte (Nadeln und Zweige); im äther. Öl, unsicher.
Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. pallida* LAM. und *I. florentina* L., Schwertlilie (Rhizom); im äther. *Irisöl.*
Fam. **Myriaceae:** *Myrica Gale* L., Gagelstrauch (Blätter); im äther. Öl, als Ester, zweifelhaft!
Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen"); im äther. *Hopfenöl*, als Ester.
Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Blätter); im *Geraniumöl* (*Pelargoniumöl*).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Kraut); im *Rautenöl*, frei!
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Früchte); im *Japantalg.*
Fam. **Compositae:** *Artemisia arborescens* L. (Triebspitzen); im äther. Öl, als Ester. — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blüten); im *Kamillenöl.*

14. Caprinsäure (Decylsäure).

Vorkommen: Bei einer Mehrzahl Familien im ganzen System als Bestandteil des *äther. Öl* der Blätter insbesondere (Ester und frei), auch als Glycerid in *Samenfetten.*

Fam. **Pinaceae:** Als Ester im äther. Öl der Nadeln folgender: (*Abietineae*): *Pinus heterophylla* SUDW. (*P. cubensis* GRISEB.), „Cuban pine". — *Pseudotsuga Douglasii* CARR., Douglasfichte. — (*Cupressineae*): *Chamaecyparis Lawsoniana* PARL., Lawsons Lebensbaum (Holz).

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Korn); im fetten *Maisöl*, zweifelhaft! — *Sorghum cernuum* HOST. (Korn); im fetten *Sorghumöl*, zweifelhaft! — *Avena sativa* L., Hafer (Korn); im fetten *Haferöl*, zweifelhaft! — *Cymbopogon flexuosus* STPF., Lemongras (Blätter); im *Lemongrasöl*, als Ester. — *C. coloratus* STPF. (*Blüten*); im äther. Öl, gebunden. — *C. sennaarensis* CHIOV. (Blätter); im äther. Öl, frei und verestert! — *C. citratus* STPF., Lemongras (Blätter); im *Lemongrasöl*. — *Andropogon Iwarancusa* JONES (Blätter); ebenso.

Fam. **Palmae:** *Sabal serrulata* R. et SCH., Sägepalme (Frucht); im *äther. Palmettoöl* frei und als Ester! — Ferner im Fett der *Früchte* als Glycerid bei folgenden Species: *Attalea excelsa* MART.; in *Urukurinuß*. — *A. Cohune* MART., Cohunepalme; im *Cohuneöl*. — *Orbignya-Species* unbekannt; im *Babassufett*. — *Areca Catechu* L., Betelpalme. — *Cocos nucifera* L., Cocospalme; *Cocosfett*. — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme; im *Palmkernfett*. — *Astrocaryum Murumuru* (?); in *Murumurubutter*.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. pallida* LAM. und *I. florentina* L., Schwertlilie (Rhizom); im äther. *Irisöl*.

Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus campestris* L., Feldulme (Samen); im Fett.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen"); im äther. *Hopfenöl*, als Ester.

Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia Kobus* DC. (Blätter und Zweige); im äther. *Kobuschiöl*.

Fam. **Myristicaceae:** *Virola Bicuhyba* WARBG. (*Myristica B.* SCHOTT.), Bicuhyba-Muskatnußbaum (Samen); im Fett.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum pedunculatum* PRESL. (Samen); im fetten Öl, als *Glycerid*. — *Lindera Benzoin* MEISSN. (*Laurus B.* L.); ebenso.

Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon monogynum* ROXB., Bastard-Sandel (Holz); im äther. *Devardariholzöl*, gebunden.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): Im *äther. Öl*, meist der Blätter und Zweige, als *Ester*, folgender: *Fagara xanthoxyloides* LAM. (Frucht); auch frei. — *Zieria macrophylla* BONPL. — *Ruta graveolens* L., Raute. — *Boronia citriodora* GUNN. (*B. pinnata* SM.). — *B. dentigeroides* CHEEL. — *B. anemonifolia* CUNN.

Fam. **Simarubaceae:** *Irvingia Barteri* HOOK., Afrikanischer Mangobaum (Samen); in *Irvingiabutter* (*Dikafett*); Spuren Caprin- *oder* Caprylsäure?

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im *äther. Kakaoöl* frei, und in *Kakaobutter*.

Fam. **Guttiferae:** *Symphonica laevis* (?) und *S. Louveli* (?) (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Umbelliferae:** *Coriandrum sativum* L., Coriander (Früchte); im *äther. Corianderöl*. frei und gebunden!

Fam. **Salvadoraceae:** *Salvadora oleoides* DECNE (Samen); im *Khakanfett*, als Glycerid.

Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen = *Brechnüsse*); im fetten *Strychnosöl*, als Glycerid.

Fam. **Labiatae:** *Hedeoma pulegioides* PERS., „Penny Royal" (Kraut); im äther. Öl, *Amerikanisches Poleiöl*, frei und gebunden!

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen); im *Kaffeebohnenöl*.

Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus racemosa* L. var. *arborescens* (Beeren); im fetten Öl. — *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Rinde); im Harz.

Fam. **Compositae:** Meist im äther. Öl von Kraut oder Blüten folgender: *Spilanthes Acmella* L. form. *fusca* MAK.; als „*Spilanthol*", identisch mit *Caprinsäureisobutylamid*. — *Achillea nobilis* L., Edelschafgarbe; zweifelhaft! — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blütenköpfe); alte Angabe! — *Artemisia Herba-alba* ASSO; als Ester.

Pilze: *Saccharomyces-Spec.* (in *Brauereihefe*), vielleicht neben *Valerian-*, nicht *Buttersäure*!

15. Undecylsäure.

Vorkommen: Nur in drei Fällen im äther. Öl nachgewiesen.

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Chamaecyparis pisifera* ENDL., „Sawara" (Blätter); im äther. Öl, Spur.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. pallida* LAM. und *I. florentina* L., Schwertlilie (Rhizom); im äther. *Irisöl*.

Fam. **Compositae:** *Artemisia frigida* WILLD., „Wild sage" (Kraut); als Ester.

16. Laurinsäure.

Vorkommen: Von weiterer Verbreitung insbesondere bei Angiospermen als *Glycerid* im fetten Öl der Samen, bei Gymnospermen auch als *Ester* im äther. Nadelöl; vereinzelt *frei*.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Pinaster* Sol. (*P. maritima* Poir.), Seestrandskiefer (Knospen); als Ester. — *P. monophylla* Torr., „Single leaf pine" (Samen); im „*Piniennußöl*", als Glycerid. — *P. excelsa* Wall., „Indian blue pine" (Nadeln); im äther. Öl, zweifelhaft! — (*Cupressineae*): *Cupressus torulosa* Don., Himalaya-Cypresse (Nadeln); im äther. Öl, frei oder gebunden.

Fam. **Gramineae:** *Sorghum cernuum* Host. (Korn); im *Sorghumöl*, unsicher! — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Korn); im fetten Öl, als Glycerid, unsicher! — *Cymbopogon coloratus* Stpf. (Blüten); im äther. Öl, gebunden.

Fam. **Palmae:** *Sabal serrulata* R. et Sch., Sägepalme (Frucht); *Palmettoöl*, frei und Ester. — Im *fetten Öl* der Früchte als Glycerid bei folgenden: *Attalea excelsa* Mart.; in der *Urukurinuß*. — *A. Cohune* Mart., Cuhunepalme; im *Cohuneöl*. — *Bactris plumeriana* Mart., Affendorn. — *Areca Catechu* L., Betelpalme; im *Arecanußfett*. — *Astrocaryum Murumuru* (?); in *Murumurubutter*. — *Acrocomia sclerocarpa* Mart. (*Cocos aculeata* Jacq.), Makasubapalme; im *Mocaya-* oder *Gru-Gru-Öl*. — *Cocos nucifera* L., Cocospalme; im *Cocosfett*. — *Elaeis guineensis* Jacq., Afrikanische Ölpalme; im *Palmkernfett*. — *Orbignya*-Species (unbekannt); im *Babassufett*.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. pallida* Lam. und *I. florentina* L., Schwertlilie (Rhizom); im äther. *Irisöl*. — *I. versicolor* L. (Rhizom); im Harz.

Fam. **Myricaceae:** *Myrica cerifera* L., Wachsmyrte (Früchte); im *Myricawachs*, frei und Glycerid.

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Samen); im *Nußöl*, als Glycerid; alte Angabe!

Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* Michx., Blauer Hahnenfuß (Frucht); im fetten Öl, als Glycerid.

Fam. **Myristicaceae:** *Virola Bikuhyba* Warbg., Bicuhyba-Muskatnußbaum (Samen); im *Bicuhyba-Fett*. — *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Samen); in *Muskatnußbutter*.

Fam. **Lauraceae:** Meist im fetten Öl der *Samen* als Glycerid (seltener im äther. Öl) folgender: *Cinnamomum pedunculatum* Presl.; im fetten *Yabunikukei-Samenöl*. — *C. Camphora* Nees (*Laurus C.* L.), Campherbaum (Blätter, Zweige, Stamm und Wurzel); im *äther. Campheröl* und *Campherrotöl* und im fetten *Kusuöl*. — *Nectandra Puchury-major* Nees (*Ocotea P.-m.* Mart.); im äther. Öl der *„Großen Puchurimbohnen"*. — *Litsea sebifera* Pers. (*Cylicodaphne s.* Nees); im *Tangkallafett*. — *L. polyantha* Juss. — *Umbellularia californica* Meissn. (*Tetranthera c.* Hook.), Californischer Lorbeerbaum. — *Lindera Benzoin* Meissn. (*Laurus B.* L.), Benzoelorbeer. — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum, im *Lorbeerfett*.

Fam. **Papaveraceae:** *Argemone mexicana* L., Stachelmohn (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Hamamelidaceae:** *Hamamelis virginica* L., Virginische Zaubernuß (Rinde); im äther. Öl.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Psoralea bituminosa* L., Drüsenklee (Blätter); im äther. Öl, zweifelhaft! — *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (Samen); im *Erdnußöl*.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum piperitum* DC., Japanischer Pfeffer (Früchte = *Sansho*), sekundär aus *Hydrosanshool*.

Fam. **Simarubaceae:** *Irvingia Barteri* Hook., Afrikanischer Mangobaum (Samen); im *Dikafett*, als Glycerid. — *I. Oliveri* Pierr. und *I. Malayana* Oliv., Wachsbaum (Samen); in der *Irvingiabutter*, als Glycerid.

Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Samen); im fetten *Zedrachöl*.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im *Crotonöl*, als Glycerid. — *Sapium sebiferum* Roxb., Chinesischer Talgbaum (Früchte); im *Chinesischen Talg*, als Glycerid, zweifelhaft!

Fam. **Celastraceae:** *Goupia tomentosa* Aubl. (Holz); frei!

Fam. **Sapindaceae:** *Schleichera trijuga* Willd. (Samen); im *Macassaröl*.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beerenschale); im *„Reif"*, als Glycerid. — *Ampelopsis quinquefolia* Michx., Wilder Wein (Beeren); im fetten *Kernöl*, als Glycerid.

Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (Samen); im *Cottonöl*.

Fam. **Sterculiaceae:** *Sterculia foetida* L., Stinkbaum (Samen); im fetten *Javaolivensamenöl*, als Glycerid. — *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); in der *Kakaobutter*, als Glycerid.

Fam. **Guttiferae:** *Allanblackia Stuhlmanni* ENGL., Ostafrikanischer Talgbaum (Samen); im *M'kanifett.* — *Symphonica laevis* (?) und *S. Louveli* (?) (Samen); im fetten Öl. — *Garcinia indica* CHOIS., Indische Mangostane (Samen); in der *Kokumbutter*, zweifelhaft.

Fam. **Flacourtiaceae:** Im fetten Öl der Samen folgender als Glycerid: *Hydnocarpus Wightiana* BL.; im *Marattiöl.* — *H. anthelmintica* PIERR.; im *Krebaofett.* — *H. odorata* AIT. (*Gynocardia o.* R. BR.), Gynocardie; im *Gynocardiaöl*, zweifelhaft!

Fam. **Sapotaceae:** *Butyrospermum Parkii* KTSCHK., Shea- oder Shibaum (Samen); in der *Sheabutter.*

Fam. **Salvadoraceae:** *Salvadora oleoides* DECNE. (Samen); im *Khakanfett.*

Fam. **Apocynaceae:** *Kickxia elastica* PREUSS. (Samen); im fetten Öl, unsicher!

Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus vulgaris* SCHRAD., Wassermelone (Samen); im *„Seleöl"*.

Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Pollen); im Fett. — *Arnica montana* L., Arnica (Blüten); im Fett. — *Calendula officinalis* L., Ringelblume (Blüten); als Ester.

17. Myristinsäure.

Vorkommen: Weit verbreitet, zumal bei Angiospermen, meist als Glycerid Bestandteil von Samenfetten.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Cembra* L., Zirbelkiefer (Samen); im fetten *Zirbelnußöl*, als Glycerid.

Fam. **Gramineae:** *Andropogon Sorghum* var. *vulgaris* HACK. (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Cyperaceae:** *Cyperus esculentus* L., Erdmandel (Wurzelknollen); im fetten *Erdmandelöl*, als Glycerid.

Fam. **Palmae:** Im fetten Öl der *Samen* als Glycerid bei folgenden: *Attalea excelsa* MART.; in *Urukurinuß.* — *A. Cuhune* MART.; im *Cohuneöl.* — *Areca Catechu* L., Betelpalme; im *Arecanußfett.* — *Astrocaryum Murumuru* (?); in der *Murumurubutter.* — *Acrocomia sclerocarpa* MART. (*Cocos aculeata* JACQ.), Macasubapalme; im *Mocaya-* oder *Gru-Gru-Öl.* — *A. vinifera* OERST., Muritipalme; im *Muritifett.* — *Cocos nucifera* L., Cocospalme; im *Cocosfett.* — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme; im *Palmkernfett.* — *Orbignya-Species* unbekannt; im *Babassufett.*

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. pallida* LAM. und *I. florentina* L., Schwertlilie, (Rhizom); im äther. *Irisöl*, zum Teil auch als Methylester.

Fam. **Myricaceae:** *Myrica cerifera* L., Wachsmyrte (Früchte); im *Myricawachs*, frei und Glycerid.

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Samen); im fetten *Nußöl*; alte Angabe! — *Carya olivaeformis* NUTT., Pekan (Samen); im *Hickoryöl*, Spur!

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Rinde); im Fett (neben *Sativinsäure*).

Fam. **Loranthaceae:** *Viscum album* L., Weiße Mistel (Beeren und Rinde); im *Vogelleim.*

Fam. **Ranunculaceae:** *Nigella sativa* L., Schwarzkümmel (Samen); im fetten *Nigellaöl* (neben *Telfairiasäure*).

Fam. **Myristicaceae:** Im Fett der *Samen* als Glycerid, zum Teil auch freie Säure, folgender: *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum; im *äther. Muskatnußöl* und *-butter.* — *M. malabarica* LAM., Bombay-Muskatnuß. — *Virola sebifera* AUBL., Talgmuskatnußbaum; im *Virolafett.* — *V. venezuelensis* WARBG.; im *Virolafett.* — *V. Bicuhyba* WARBG., Bicuhyba-Muskatnußbaum; im *Bicuhybafett*, frei und Glycerid! — *V. surinamensis* WARBG.; im *Ölnußfett*; frei und Glycerid. — *V. Otoba* (*Dialyanthera O.* WARBG.), Otoba-Muskatnußbaum; in der *Otobabutter.* — *O. Micheli* HECK. — *Pycnanthus Kombo* WARBG.; in der *Kombobutter.* — *Staudtia kamerunensis* WARBG.; in der *Staudtiabutter.*

Fam. **Lauraceae:** Als Glycerid: *Cinnamomum pedunculatum* PRESL. (Samen); im *Yabunikukeiöl.* — *Persea gratissima* GÄRTN., Avocatobaum (Frucht); im *Avocatofett.* — *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Frucht); im *Lorbeerfett.*

Fam. **Cruciferae:** *Brassica Napus* L., Raps (Samen); im *Rapsöl*, als Glycerid. — *B. juncea* HOOK. f. et TH., Indischer Raps (Samen); im *fetten Senföl.*

Fam. **Moringaceae:** *Moringa pterygosperma* GAERTN., Ölmoringie (Samen); im fetten *Behenöl*, als Glycerid.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus-Species* unbekannt (Samen = *Jabotykerne*); im fetten Öl. — *P.-Species* unbekannt (Samen); in einem amerikanischen *Kirschkernöl.* — (*Pomoideae*): *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (Rinde); im Fett. — *Cydonia vulgaris* PERS., Quitte (Samen); im fetten Öl.

Fam. **Leguminosae:** Im fetten Öl der Samen folgender: (*Mimosoideae*): *Adenanthera pavonina* L., Rotholzbaum; im *Condoriöl.* — (*Papilionatae*): *Pongamia glabra* VENT., Pongam; im *Pongamöl.*

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Lein oder Flachs (Samen); im *Leinöl.*
Fam. **Simarubaceae:** Im fetten Öl der *Samen* als Glycerid bei folgenden: *Picramnia Lindeniana* TUL. — *Irvingia Barteri* HOOK., Afrikanischer Mangobaum; im *Dikafett.* — *I. Oliveri* PIERR. und *I. Malayana* OLIV., Wachsbaum; im *Cay-Cay-Fett* (*Irvingiabutter*).
Fam. **Meliaceae:** *Carapa microcarpa* (?) (Samen); in der *Kobibutter.*
Fam. **Polygalaceae:** *Polygala butyracea* HECK. (Samen); in der *Maloukangbutter.*
Fam. **Euphorbiaceae:** Im fetten Öl der Samen folgender: *Croton Tiglium* L., Purgierbaum; im *Crotonöl.* — *Aleurites moluccana* WILLD. (*A. triloba* FORST.), Kerzennußbaum; im *Lumbangöl.* — *Jatropha Curcas* L., Purgierstrauch; im *Curcasöl* (*Höllenöl*). — *Sapium sebiferum* ROXB. (*Stillingia s.* MICHX.), Chinesischer Talgbaum; im *Stillingiatalg.*
Fam. **Anacardiaceae:** *Pistacia vera* L., Echte Pistacie (Samen); im *Pistacienöl.*
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L. (*Pavia rubra* LAM.), Rote Kastanie (Rinde).
Fam. **Sapindaceae:** *Schleichera trijuga* WILLD. (Samen); im *Makassaröl.*
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Purshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum (Rinde); im Wachs und Fett.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beerenschale); im „*Reif*", als Glycerid. — *Ampelopsis quinquefolia* MICHX., Wilder Wein (Beeren); im fetten Kernöl, wie vorige.
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstaude (Samen); im *Cottonöl.*
Fam. **Bombacaceae:** *Adansonia Grandidieri* (?) (Frucht); im Fett der Kerne.
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); im *Kakaofett*; alte Angabe!
Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Blätter); im Fett. — *Garcinia indica* CHOISS., Indische Mangostane (Samen); in der *Kokumbutter*, zweifelhaft! — *Mesua ferrea* L. (*M. speciosa* L.), Eisenholzbaum (Samen); im Fett. — *Calophyllum Inophyllum* L., „Tamanu" (Samen); im fetten Öl: *Dhombaöl.*
Fam. **Dipterocarpaceae:** *Hopea aspera* DE VR., *H. splendida* DE VR., *H. macrophylla* DE VR., *H. lanceolata* DE VR., *H. Balangwan* DE VR. u. a. (Samen); im *Borneotalg.*
Fam. **Lecythidaceae:** *Bertholletia excelsa* HUMB. et BONPL., Paranußbaum (Samen); im *Paranußöl.*
Fam. **Thymelaeaceae:** *Daphne Mezereum* L., Seidelbast (Samen); im fetten Öl.
Fam. **Myrtaceae:** *Myrtus communis* L., Myrtenbaum (Samen); im fetten *Myrtensamenöl.*
Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Blätter); im Wachs, als Ester.
Fam. **Sapotaceae:** *Sapotaceen-Species* unbekannt (Samen); im *Moabifett.*
Fam. **Salvadoraceae:** *Salvadora oleoides* DECNE. (= *S. persica* L.) (Samen); im *Khakanfett.*
Fam. **Apocynaceae:** *Kickxia elastica* PREUSS. (Samen); im fetten Öl. — *Cerbera Odollam* GAERTN. (Samen); im *Odollamfett.*
Fam. **Borraginaceae:** *Pulmonaria officinalis* L., Lungenkraut (Kraut); im Fett.
Fam. **Labiatae:** *Mentha aquatica* L., Wasserminze (Blätter); im Harz aus Destillationsrückstand. — *Salvia hispanica* L., Chiapflanze und *S. Columbariae* BENTH. (Samen); im *Chiasaatöl.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Knolle); im Fett. — *Capsicum annuum* L., Spanischer Pfeffer (Fruchtschale); im Farbstoff, neben anderen Fettsäuren.
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (Samen); im *Sesamöl.*
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Zweigrinde). — *Viburnum prunifolium* L. (Rinde); im Fett.
Fam. **Cucurbitaceae:** Im fetten Öl als Glycerid bei folgenden: *Luffa acutangula* ROXB., Schwammkürbis (Samen). — *Bryonia dioica* JACQ., Rotbeerige Zaunrübe (Rhizom). — *Cucumis Melo* L., Echte Melone (Same). — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis; (ebenso).
Fam. **Compositae:** *Blumea balsamifera* DC. (Blätter und Stengel); im *Ngai-Campheröl.* — *Ambrosia artemisiifolia* L., „Ragweed" (Pollen); im Fett. — *Guizotia abyssinica* CASS., Nigerpflanze (Frucht); im *Nigeröl.* — *Calendula officinalis* L., Ringelblume (Blüten); als Ester. — *Carthamus tinctorius* L., Färberdistel (Samen); im *Saflorsamenöl.* — *Echinacea angustifolia* DC. (Wurzel); im äther. Öl (neben *Dioxytridecylsäure*).

18. Isocetinsäure.

Vorkommen: In nur einem Falle früher angegeben.
Fam. **Euphorbiaceae:** *Jatropha Curcas* L., Purgierstrauch (Samen); im *Curcasöl* (*Höllenöl*) angegeben, ist aber Gemenge von *Palmitin-* und *Myristinsäure.*

19. Palmitinsäure.

In Fetten verestert, auch frei, sehr verbreitet (bislang in 87 Familien nachgewiesen).

20. Lactarsäure.

Vorkommen: Nur bei Pilzen, ist identisch mit *Stearinsäure*[1].

21. Lactarinsäure (Ketostearinsäure).

Vorkommen: Nur im Milchsaft von einigen Pilzen.
Fam. **Agaricaceae:** *Lactarius uvidus* Fr., *L. theiogalus* Bull., *L. lilacinus* Lasch., *L. subdulcis* Bull. (blasse Varietät), *L. plumbeus* Bull., *L. pyrogalus* Bull., *L. rufus* Scop. und *L. pallidus* Pers.

22. Daturinsäure (Margarinsäure, Heptadecylsäure).

Vorkommen: Vorzugsweise Bestandteil des *Samenfettes* einer Zahl von Monocotylen und Dicotylen (nur Abweichungen sind hier besonders vermerkt).
Fam. **Gramineae:** *Panicum miliaceum* L., Rispenhirse; im *Hirseöl*, als *Datursäure* angegeben!
Fam. **Palmae:** *Elaeis guineensis* Jacq., Afrikanische Ölpalme (Früchte); *Palmfett*, angegeben als *Heptadecylsäure*, identisch mit *Daturinsäure?*
Fam. **Liliaceae:** *Colchicum autumnale* L., Herbstzeitlose.
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Caesalpinia Bonducella* Roxb. (*Guilandina B.* L.), Kugelstrauch; im *Bonducnußöl*, wahrscheinlich! — (*Papilionatae*): *Medicago sativa* L., Luzerne; als „*Datursäure*" angegeben.
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Lein; im *Leinöl*, als „*Margarin*"; alte Angabe, zweifelhaft!
Fam. **Euphorbiaceae:** *Sapium sebiferum* Roxb., Chinesischer Talgbaum; im *Stillingiatalg*, als *Margarin*; alte Angabe! — *Aleurites moluccana* Willd. (*A. triloba* Forst.), Kerzennußbaum; im *Lumbangöl.*
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum; in der *Kakaobutter*, *Margarin* zweifelhaft; alte Angabe!
Fam. **Guttiferae:** *Symphonica laevis* (?).
Fam. **Sapotaceae:** *Butyrospermum Parkii* Ktschk., Shibaum; in *Sheabutter*, *Margarin*; nach alter Angabe!
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht); im *Olivenöl*; *Daturasäure*, frühere *Margarinsäure*; nach alter Angabe!
Fam. **Apocynaceae:** *Kickxia elastica* Preuss. (*Funtumia e.* Stpf.).
Fam. **Solanaceae:** *Datura Stramonium* L., Stechapfel; im *Daturaöl.*
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Gardenia radicans* Thbg. (Früchte = *Chinesische Gelbbeeren*); frei; alte Angabe! — (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch; im *Kaffeebohnenöl.*
Fam. **Compositae:** *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Blütenstand); zweifelhaft!

23. Stearinsäure.

In Fetten verestert, auch frei, sehr verbreitet (bislang in 80 Familien nachgewiesen).

24. Arachinsäure.

Vorkommen: Bei zahlreichen Familien, fast ausschließlich im fetten Öl der *Samen*[2], vereinzelt auch der Rinde, Knollen und Früchte.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* Lk., Fichte (Rinde).
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais; im *Maisöl.* — *Oryza sativa* L., Reis (Kleie); im *Reisöl*, aus Spelzen und Abfällen. — *Triticum sativum* Lmk., Weizen; im *Weizenöl.*
Fam. **Cyperaceae:** *Cyperus esculentus* L., Erdmandel (Wurzelknollen).
Fam. **Palmae:** *Astrocaryum Murumuru* (?) (Frucht); in der *Murumurubutter*, unsicher!
Fam. **Juglandaceae:** *Carya olivaeformis* Nutt., Pekan; im *Hickoryöl.* — *Juglans regia* L., Walnußbaum; im *Nußöl.*

---

[1] Literatur J. Zellner: Ztschr. f. physiol. Ch. **111**, 293 (1920).
[2] Nur *Abweichendes* ist in der Aufstellung besonders genannt!

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Buche (Rinde); im Wachs, wahrscheinlich!, verestert mit *Cerylalkohol.*
Fam. **Loranthaceae:** *Viscum album* L., Mistel (Beeren und Rinde); im Vogelleim, unsicher!
Fam. **Lauraceae:** *Persea gratissima* Gaertn., Avocadobaum (Frucht); im *Avocadofett.*
Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl; im *Colzaöl.* — *B. Rapa* L., Rübsen; im *Rüböl.* — *B. Napus* L., Raps; im *Rapsöl*; alte Angabe, unsicher! — *B. nigra* Koch., Schwarzer Senf; im *Schwarzsenföl.* — *Sinapis alba* L., Weißer Senf; im *Weißsenföl.*
Fam. **Rosaceae:** Meist als Glycerid im Samenfett bei folgenden: (*Pomoideae*): *Eriobotrya japonica* Lindl., Japanische Mispel. — (*Prunoideae*): *Prunus-Species* (ungenannt); in einem Amerikanischen *Kirschkernöl.*
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Gymnocladus canadensis* Lam., Kentucky-Kaffeebaum (Frucht). — (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine. — *Coronilla scorpioides* Koch. — *Arachis hypogaea* L., Erdnuß; *Erdnußöl.* — *Pongamia glabra* Vent., Pongam; im *Pongamöl.* — *Derris uliginosa* Benth. (*Dalbergia heterophylla* Willd.) (Stammrinde). — *Pisum sativum* L., Gartenerbse. — *Glycine Soja* Sieb., *Sojabohne*; im *Bohnenöl.* — *Phaseolus radiatus* L. var. *aurea* Prain.
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum carolinianum* Lam. (Rinde).
Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Blätter, Rinde und Samen).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* Müll.; im *Kautschuksamenöl.*
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Früchte); im *Japantalg,* als Glycerid; alte Angabe! — *Pistacia vera* L., Echte Pistacie; im *Pistacienöl.*
Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L. (Rinde); als Glycerid. — *A. campestre* L., Feldahorn; ebenso.
Fam. **Sapindaceae:** *Schleichera trijuga* Willd.; im *Macassaröl.*
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Purshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum (Rinde); im Wachs und Fett, frei und als *Rhamnolester*!
Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze; im *Juteöl.*
Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus esculentus* L. (*Abelmoschus e.* Mnch.); im *Okrasamenöl.* — *Gossypium*-Arten, Baumwollstaude; im *Cottonöl.*
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum; in der *Kakaobutter,* nach neueren aber nicht vorhanden. (1931.)
Fam. **Ochnaceae:** *Lophira alata* Banks., Sagobaum; im *Niamfett.*
Fam. **Guttiferae:** *Symphonica laevis* (?) und *S. Louveli.* — *Mesua ferrea* L. (*M. speciosa* L.), Eisenholzbaum; in „*Nahar*"-Nüssen.
Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus Kurzii* Wrbg.; im *Chaulmoograöl,* unsicher!
Fam. **Sapotaceae:** *Butyrospermum Parkii* Ktschk., *Sheabaum*; in der *Sheabutter.* — *Lucuma mammosa* Gaertn. (*Sapota m.* Juss.), Sapotebaum (Früchte); im fetten Öl = „*Mammy apple oil*" als Glycerid neben anderen Fettsäuren.
Fam. **Oleaceae:** *Ligustrum vulgare* L., Gemeiner Liguster (Rinde); wahrscheinlich als Ester. — *Olea europaea* L., Olive (Frucht); im *Olivenöl,* als Glycerid, wahrscheinlich auch *frei*!
Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (*Brechnüsse*); im *Strychnosöl,* als Glycerid.
Fam. **Apocynaceae:** *Thevetia nereifolia* Juss., Gelber Oleander; im *Exile-Oil.* — *Apocynum androsaemifolium* L. (Rhizom). — *Strophanthus hispidus* DC.; im *Strophanthusöl.*
Fam. **Verbenaceae:** *Lippia scaberrima* Sond. (Kraut).
Fam. **Labiatae:** *Micromeria Chamissonis* Greene, „Yerba Buena" (Kraut); im Harz. — *Salvia hispanica* L., Chiapflanze und *S. Columbariae* Benth.; im *Chiasaatöl.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum carniolica* Jacq. (*S. atropoides* Bercht. et Presl.) (Wurzelstock). — *S. Lycopersicum* L., Tomate; im *Amerikanischen Tomatensamenöl.*
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam; im *Sesamöl.*
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus racemosa* L., Traubenholunder (Fruchtfleisch).
Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* Sond. (Kraut). — *Helianthus annuus* L., Sonnenblume; im *Sonnenblumenöl.* — *Carthamus tinctorius* L., Färberdistel (Samen); im *Safloröl.*

25. Behensäure (Docosansäure).

Vorkommen: Bei Mono- und Dicotylen im fetten Öl vorwiegend der *Samen.*
Fam. **Gramineae:** *Oryza sativa* L., Reis (Kleie); im *Reisöl.*

Fam. **Liliaceae:** *Smilax ornata* HOOK. FIL., Honduras-Sarsaparille (Wurzel); im Harz.
Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Rinde); im *Birkenrindenteer* und *B.-Teeröl* sekund.!
Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Triebe); als Ester, zweifelhaft!
Fam. **Cruciferae:** *Brassica Napus* L., Raps; im *Rapsöl.* — *B. juncea* HOOK. f. et TH., Indischer Senf; im *Indischen Senföl.* — *Eruca sativa* LAM.; im *Jambaöl.*
Fam. **Moringaceae:** *Moringa pterygosperma* GÄRTN. (*Guilandia Moringa* L.), Ölmoringie; im *Behenöl.* — *M. arabica* PERS. (*M. aptera* GÄRTN.); wie vorige.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): Im Samenöl von: *Medicago sativa* L., Luzerne; unsicher! — *Arachis hypogaea* L., Erdnuß; im *Erdnußöl.* — *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (?), „Dadab". — *Physostigma venenosum* BALF., Calabarbohnenbaum; im *Calabarfett.* — *Derris uliginosa* BENTH. (*Dalberiga heterophylla* WILLD.) (Stammrinde); im Harz.
Fam. **Simarubaceae:** *Brucea sumatrana* ROXB. (Rinde); unsicher!
Fam. **Oleaceae:** *Ligustrum vulgare* L., Gemeiner Liguster (Rinde); als Ester.
Fam. **Labiatae:** *Micromeria Chamissonis* GREENE, „Yerba Buena" (Kraut).

26. Lignocerinsäure (Tetracosansäure).

Vorkommen: Bei Mono- und Dicotylen im fetten Öl fast ausschließlich der *Samen*, meist nachweislich als Glycerid (nur *Abweichendes* ist hier besonders genannt).

Fam. **Gramineae:** *Oryza sativa* L., Reis (Kleie); im fetten *Reisöl*, unsicher; ältere Angabe! — *Triticum sativum* LMK., Weizen; im *Weizenöl.*
Fam. **Cyperaceae:** *Cyperus esculentus* L., Erdmandel (Wurzelknollen); im fetten Öl, als Glycerid.
Fam. **Palmae:** *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (Fruchtfleisch); im *Palmöl.*
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (vermodertes Eichenholz); sekundär.
Fam. **Cruciferae:** Im fetten Öl der Samen: *Brassica campestris* L., Feldkohl; im *Colzaöl.* — *B. Rapa* L., Rübsen; im *Donau-Rapssamenöl.* — *B. Napus* L., Raps; im *Rapsöl.* — *B. nigra* KOCH., Schwarzer Senf; im *Schwarzsenföl.* — *B. juncea* HOOK. f. et TH.; im *fetten Senföl.* — *Sinapis alba* L., Weißer Senf; im *Weißsenföl.* — *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack; im *Goldlacksamenöl.* — *Eruca sativa* LAM.; im *Jambaöl.*
Fam. **Leguminosae:** Im Samenöl (als Glycerid) von folgenden: (*Mimosoideae*): *Pentaclethra macrophylla* BENTH., Owala; im *Owalaöl.* — *Adenanthera pavonina* L., Rotholzbaum; im *Condoriöl.* — (*Caesalpinioideae*): *Cassia Tora* L. — *Caesalpinia Bonducella* Roxb. (*Guilandina B.* L.), Kugelstrauch; im *Bonducnußöl.* — (*Papilionatae*): *Arachis hypogaea* L., Erdnuß; im *Erdnußöl.* — *Pongamia glabra* VENT., Pongam; im *Pongamöl.* — *Glycine Soja* SIEB., Sojabohne; im *Sojabohnenöl.* — *Butea frondosa* ROXB. (*Erythrina monosperma* LAM.), Kinobaum.
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus decumana* L., Pompelmuse.
Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Blätter, Rinde und Samen).
Fam. **Anacardiaceae:** *Pistacia vera* L., Echte Pistacie; *Pistacienöl.* — *Anacardium occidentale* L., Acajubabaum (Samen); im *Acajouöl.*
Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus trifoliata* L. (*S. emarginata* VAHL.), Seifennußbaum; im *Seifenbaumfett.* — *Schleichera trijuga* WILLD. (Samen); im *Makassaröl*, unsicher!
Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze; im *Juteöl.*
Fam. **Sapotaceae:** *Mimusops hexandra* ROXB., Rayanbaum; im *Rayanöl.*
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht); im *Sulfuröl.*
Fam. **Apocynaceae:** *Cerbera Odollam* GAERTN.; im *Odollamfett*, als Glycerid. — *Holarrhena antidysenterica* WALL.
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam; im *Sesamöl*, als Glycerid.
Fam. **Compositae:** *Helianthus annuus* L., Sonnenblume; im *Sonnenblumenöl.* — *Carthamus tinctorius* L., Färberdistel; im *Amerikanischen Saflorsamenöl.*

27. Carnaubasäure.

Vorkommen: Vereinzelt, nur für wenige Familien angegeben.

Fam. **Palmae:** *Copernicia cerifera* MART., Wachspalme (Blätter); im *Carnaubawachs.*
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Medicago sativa* L., Luzerne (Samen); im fetten Öl.
Fam. **Sapotaceae:** *Dumoria Heckeli* PIERRE (Samen); in der *Dumoributter*, zweifelhaft!

Fam. **Solanaceae:** *Capsicum annuum* L., Spanischer Pfeffer (Frucht); in der *Fruchtschale.*

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen); im fetten *Kaffeebohnenöl.*

28. Pisangcerinsäure.

Vorkommen: Nur im Pisangwachs nachgewiesen.

Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* L. und *M. sapientium* L., Banane (Blätter); im *Pisangwachs,* als *Pisangcerylester* der *Pisangcerinsäure.*

29. Gingkosäure.

Vorkommen: Angeblich bei

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L. (*Salisburia adiantifolia* Sm.), Ginkgo (Samen); alte Angabe und nach neuerer *nicht* vorhanden.

30. Cerotinsäure.

Vorkommen: Im *Wachs* vieler Phanerogamen, verestert mit *Ceryl-, Myricyl-* und *Melissylalkohol,* auch im *Fett* als Glycerid.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Pollen); im Fett, als Glycerid.

Fam. **Gramineae:** *Oryza sativa* L., Reis (Korn); im Wachs, als Ester. — *Glyceria ramigera* F. v. M. (Stengel); im Wachs.

Fam. **Palmae:** *Copernicia cerifera* Mart., Wachspalme (Blätter); im *Carnaubawachs,* frei und verestert. — *Chamaerops humilis* L., Zwergpalme (Blätter); im *Wachs,* als *Cerin*; nach alter Angabe! — *Ceroxylon andicola* Humb. et B., Gemeine Wachspalme (Blätter und Stamm); im *Palmwachs*; *Cerin* neben *Myricin.* — *C. utile* Wendl. (*Klopstockia u.* Karst.) und *C. Klopstockia* Mart. (*Kl. cerifera* Karst.) (Blätter und Stamm); im *Wachs* (ähnlich *Carnaubawachs*).

Fam. **Liliaceae:** *Zygadenus intermedius* (?) (Blätter); im Harz.

Fam. **Iridaceae:** *Iris versicolor* L. (Rhizom); im Harz.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Blätter); im *Wachs,* als Glycerid. — *Quercus Robur* L., Eichbaum (Holz und Rinde), als *Cerotin*; (Blätter), in Blattgallen als *Gallocerin.* — *Q. Suber* L., Korkeiche (Rinde); im *Kork* als *Cerin.*

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): Im *Wachs* des Milchsaftes (als *Cerin*) bei folgenden: *Broussonetia papyrifera* Vent. (*Morus p.* L.), Papiermaulbeerbaum. — *Ficus Carica* L., Feigenbaum (grüne Feigen, Blätter und Zweige). — *F. elastica* Roxb., Gummibaum (Stamm). — *F. glabella* Bl. und *F. benjamina* L. — *F. glomerata* Roxb. — *Artocarpus elastica* Reinw. — *A. communis* Forst. — *A. integra* Merr. — *Castilloa elastica* Cerv. — (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = Hopfen); im Harz, als *Cerin.*

Fam. **Olacaceae:** *Ximenia americana* L. (*X. Russeliana* Wall.) (Frucht); im fetten Öl, als Glycerid; wahrscheinlich!

Fam. **Aristolochiaceae:** *Aristolochia antihysterica* Mart. (Wurzelstock); als *Cerin.*

Fam. **Chenopodiaceae:** *Spinacia oleracea* L., Spinat (Blätter); im Fett, als Glycerid.

Fam. **Trochodendraceae:** *Trochodendron aralioides* Rinde); im *Roten Japanischen Vogelleim.*

Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (blühende Triebe).

Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* Michx., Blauer Hahnenfuß (Rhizom und Wurzeln); im fetten Öl.

Fam. **Anonaceae:** *Anona squamosa* L., Flaschenbaum (Samen); im fetten Öl, unsicher!

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Samen); in *Muskatnußbutter,* als Ester.

Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Kapseln); im *Opiumwachs,* als *Cerin.*

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Erythrophleum guineense* Don. (Rinde = *Sassyrinde*); im Fett. — (*Papilionatae*): *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (Samen); im *Erdnußöl.*

Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* Lam., Cocastrauch (*Cocablätter*); im Wachs, als *Cerin* neben *Oxycerotinsäure.*

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fruchtschale); im wachsartigen Rückstand, als Ester.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Cluytia similis* MÜLL. (Oberirdische Teile); im grünen Harz. — *Aleurites laccifera* WILLD. (*Croton l.* L.) (Zweige); im Wachs, Sekret der Schildläuse! — *Mallotus philippinensis* MÜLL. (*Rottlera tinctoria* ROXB.), (Stern- und Drüsenhaare); im Harzwachs, als Ester, unsicher! — *Pedilanthus aphyllus* BOISS.; im *Candelillawachs*, frei und verestert! — *P. tithymaloides* POIT. (*Euphorbia myrtifolia* L.), Pantoffelbaum (Stengel); im Milchsaft, als *Cerin*; alte Angabe!

Fam. **Empetraceae:** *Empetrum nigrum* L., Rauschbeere (Blätter); im Wachs, als *Cerin*.

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* JACQ. (Rinde = *Wahoorinde*); im Harz.

Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudoplatanus* L., Bergahorn (Blätter); im Wachs, als Ester.

Fam. **Rhamnaceae:** *Ceanothus velutinus* DOUGL., „Mountain Balm" (Blätter und Stengel); im Wachs.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beerenschale); im Wachs.

Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Lindenbaum (Blätter); im fetten Öl, unsicher!; hier auch in Blüten.

Fam. **Cactaceae:** *Mamillaria cirrhifera* MART. (Stamm); als *Cerin*; alte Angabe!

Fam. **Umbelliferae:** *Ferula Sumbul* HOOK. (Wurzel = *Sumbulwurzel*); im Fett.

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Blätter); im Wachs, frei und als Ester.

Fam. **Sapotaceae:** *Dumoria Heckeli* PIERRE (Samen); in der *Dumoributter*.

Fam. **Apocynaceae:** *Plumiera acutifolia* POIR.; im Wachs des Milchsaftes, Ester.

Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodictyon glutinosum* BENTH. (Kraut = „*Herba Santa*"); im Harz.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum angustifolium* R. et PAV. (*S. pulverulentum* PERS.) (Blätter, Zweige und Blüten); im Fett. — *Withania somnifera* DUN. (Wurzel); im fetten Öl.

Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Rinde); im Harz.

Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen); im Harz, als *Oxycerotinsäure*.

Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* SOND. (Kraut); im Fett, als Glycerid. — *Grindelia robusta* NUTT. (Blätter und Blütenköpfe); im Harz. — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knollen); als *Cerin*; alte Angabe. — *H. annuus* L., Sonnenblume (Samen); im *Sonnenblumenöl*. — *Spilanthes oleracea* JACQ., Parakresse (Kraut); im Fett, als Ester. — *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüte); im Fett. — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blütenköpfe); im Harz. — *Echinacea angustifolia* DC. (Wurzel); im Harz, als Ester. — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Wurzel); im Harz, als Glycerid.

Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* L., Wurmfarn (Sporen).

31. Melissinsäure.

Vorkommen: Wenig verbreitet, im Wachs, Harz oder Fett meist von Blattüberzügen als Ester.

Fam. **Palmae:** *Copernicia cerifera* MART., Wachspalme (Blätter); im *Carnaubawachs*, als Glycerid; alte Angabe, unsicher!

Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Hydropiper* L., Wasserpfeffer (Kraut).

Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Triebe); im Harz.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Aleurites laccifera* WILLD. (*Croton l.* L.); Wachs, als Ester (Schildlaussekret). — *Jatropha Curcas* L., Purgierstrauch (Rinde); im Wachsüberzug, als Ester. — *Euphorbia pilulifera* L. (Kraut, Droge).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beerenschale); im Wachsüberzug amerikanischer Trauben und im *Traubenkernöl*, unsicher!

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Blätter); im Wachs, als Ester.

Fam. **Labiatae:** *Mentha aquatica* L., Wasserminze (Blätter); im Harz des Destillationsrückstandes. — *M. piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze (Blätter); im fetten Öl.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum angustifolium* R. et PAV. (*S. pulverulentum* PERS.), (Blätter, Zweige und Blüten); im Harz, unsicher! — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter); *Tabakwachs*, als Ester, zweifelhaft!

Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* SOND. (Kraut); im Fett, als Glycerid. — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Wurzel); im Harz, als Glycerid.

II. Ungesättigte Monocarbonsäuren.

1. Methacrylsäure.

Vorkommen: Bislang nur einmal gefunden.

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); im *Römisch-Kamillenöl*, als Ester, wahrscheinlich!

2. *Angelicasäure.*

Vorkommen: Nur bei wenigen Familien, besonders in Wurzel, seltener in Samen u. a. als Ester oder Glycerid.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im *Crotonöl*, als Glycerid.

Fam. **Umbelliferae:** *Levisticum officinale* Koch., Liebstöckel (Wurzel); unsicher; alte Angabe! — *Archangelica officinalis* Hoffm., Engelwurz (Wurzelstock). — *Ferula Sumbul* Hook. (Wurzel = *Sumbulwurzel*); im Fett. — *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Wurzelrinde); im *Thapsiaharz.*

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea hederacea* Jacq. (*Pharbitis Nil* Chois.), Japanische Winde (Samen); sekundär aus *Pharbitisin.*

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); im *Römisch-Kamillenöl*, verestert mit *Butyl-, Isobutyl-, Amyl-* und *Isoamylalkohol.* — *Chrysanthemum japonicum* Thunbg. (Blätter und Blüten); im *Kikuöl*, als Ester einer Angelicasäure ähnlich riechenden Säure. — *Arnica montana* L., Arnica (Wurzelstock); im Destillationswasser, ob *Angelica-* oder *Baldriansäure*?, unsicher!

3. *Tiglinsäure.*

Vorkommen: Bei einigen Phanerogamenfamilien als Ester in Blättern, Blüten, Samen, Wurzel, auch sekund. aus Glykosid.

Fam. **Liliaceae:** *Sabadilla officinalis* Br., Sabadill (Samen); zweifelhaft, als *Sabadillsäure* angegeben.

Fam. **Aristolochiaceae:** *Aristolochia reticulata* Nutt. (Wurzelstock); im äther. Öl, als Ester, unsicher!

Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium*-Arten (Blätter); im *Geraniumöl*, als Ester, meist des *Geraniols.* — *Geranium roseum* (Blätter); im *Kaukasischen Geraniumöl*, als Ester.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Tiglium* L., Purgierbaum (Samen); im *Crotonöl* und sekundär aus *Crotonharz*, als Glycerid.

Fam. **Umbelliferae:** *Ferula Sumbul* Hook. (Wurzel = *Sumbulwurzel*); im Fett.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); im *Scammonium*, sekundär aus Glykosid. — *Ipomoea orizabensis* Led., Mexikanische Winde (Wurzel); aus *Jalapenstengelharz*, bei Hydrolyse. — *I. hederacea* Jacq. (*Pharbitis Nil* Chois.), Japanische Winde (Samen); sekundär aus Glykosid *Pharbitisin.*

Fam. **Solanaceae:** *Datura meteloides* DC. (Blätter); sekundär aus *Meteloidin.*

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); im *Römisch-Kamillenöl*, verestert mit *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol.*

4. *β-β-Dimethylacrylsäure (Seneciosäure).*

Vorkommen: Nur für eine Pflanze bekannt.

Fam. **Compositae:** *Senecio Kaempheri* DC. (*Ligularia tussilaginea* Mak.) (Rhizom); als „*Seneciosäure*", ist identisch mit *β-β-Dimethylacrylsäure.*

5. *Hexensäure.*

Vorkommen: Nur in zwei Familien gefunden.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (im „*Hopfen*"); als *β-Isopropylacrylsäure* angegeben.

Fam. **Labiatae:** *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole, Pfefferminze (Kraut); im *Japanischen Pfefferminzöl*; als *α-β-Hexensäure*, verestert, neben *β-γ-Hexenol-Phenylessigsäureester.*

6. *Undecylensäure.*

Vorkommen: Bislang auf eine Familie beschränkt. Nur bei einigen Gymnospermen.

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Juniperus chinensis* L., „Byakushin" (Blätter); im äther. Öl, frei neben freier *Stearinsäure.* — *Thuja dolobrata* L. (*Thujopsis d.* Sieb. et Zucc.), „Hiba" (Blätter); im äther. Öl.

7. *γ-δ-Tetradecensäure.*

Vorkommen: Angegeben nur für eine Pflanze.

Fam. **Lauraceae:** *Tetradenia glauca* Mats. (= *Litsea gl.* Sieb.); im *Tsuzuöl*, als *Tzuzusäure* angegeben.

8. *Lycopodiumsäure (Lycopodiumölsäure).*

Vorkommen: Für zwei Familien angegeben.

Fam. **Compositae:** *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Blütenstand); im fetten Öl, als Glycerid.

Fam. **Lycopodiaceae** (*Pteridophytae*): *Lycopodium clavatum* L., Keulenförmiger Bärlapp (Sporen); im fetten Öl, als Glycerid.

9. *Petroselinsäure.*

Vorkommen: Fast ausschließlich im *fetten Öl* der Umbelliferenfrüchte als Glycerid.

Fam. **Araliaceae:** *Hedera Helix* L., Efeu (Samen); im fetten *Efeusamenöl.*

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie; im fetten *Petersiliensamenöl.* — *Angelica silvestris* L. — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau. — *Foeniculum capillaceum* GIL., Javanischer Fenchel; im *Fenchelöl.* — *Daucus Carota* L., Möhre; im *Möhrenöl.* — *Coriandrum sativum* L., Coriander; im *Corianderöl.* — *Apium graveolens* L., Sellerie; im *Selleriesamenöl.* — *Pastinaca sativa* L., Pastinak; im *Pastinaköl.* — *Chaerophyllum sativum* GÄRTN.; im *Kerbelrübenöl.* — *Carum Carvi* L., Kümmel; im *Kümmelöl.*

10. *Ölsäure.*

Verbreitete Fettsäure, in Fetten und Phosphatiden (bislang in 80 Familien nachgewiesen).

11. *Erucasäure (Brassidinsäure).*

Vorkommen: Fast nur im *Samenöl,* besonders bei Cruciferen, Gramineen, Papilionaten und Vitaceen als Glycerid.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Stamm); im sog. „*Flüssigen Harz*".

Fam. **Gramineae:** *Sorghum cernuum* HOST. (Samen); im *Sorghumöl.* — *Panicum miliaceum* L., Rispenhirse (Samen); im *Hirseöl.* — *Avena sativa* L., Hafer (Korn); im *Haferöl.*

Fam. **Polygonaceae:** *Rumex crispus* L., Krauser Ampfer (Kraut).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *crassa,* Runkelrübe (Wurzel).

Fam. **Cruciferae:** Im *Samenfett* folgender: *Brassica campestris* L., Feldkohl; im *Colzaöl.* — *B. Rapa* L., Rübsen; im *Rüböl.* — *B. Napus* L., Raps; im *Rapsöl.* — *B. nigra* KOCH. (*Sinapis nigra* L.), Schwarzer Senf; im *Schwarzsenföl.* — *B. juncea* HOOK. f. et TH. (*Sinapis j.* L.), Indischer Senf; im *Senföl.* — *Sinapis alba* L. (*Brassica a.* BOISS.), Weißer Senf; im *Weißsenföl.* — *Raphanus sativus* L. var. *alba,* Gartenrettich; im fetten *Rettichöl.* — *R. sativus* var. *oleifera* REICHB., Chinesischer Ölrettich; wie vorige! — *Camelia sativa* CRZ., Leindotter; im *Leindotteröl.* — *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack; im *Goldlacksamenöl.* — *Eruca sativa* LAM.; im *Jambaöl.*

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Colutea arborescens* L., Blasenstrauch. — *Glycine Soja* SIEB. (*Soja hispida* MNCH.), Sojabohne; im *Sojaöl* (*Bohnenöl*).

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Lein; im *Leinöl.*

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock; im *Traubenkernöl.* — *V. riparia* und *V. labrusca,* „Noah-Rebe" (Kerne); ebenso, wahrscheinlich!

Fam. **Araliaceae:** *Hedera Helix* L., Efeu (Frucht); zweifelhaft, alte Angabe!

Fam. **Acanthaceae:** *Gilletiella congolana* DURR. et DE WILD. (Samen); im fetten Öl.

12. *Taririnsäure.*

Vorkommen: Nur in einer Familie als Glycerid im Samenfett nachgewiesen.

Fam. **Simarubaceae:** *Picramnia Tariri* DC., „Tariri". — *P. Camboita* ENGL. — *P. Lindeniana* TUL.

13. *Sorbinsäure.*

Vorkommen: Nur in Vogelbeeren gefunden.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Aucuparia* GÄRTN. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Frucht).

14. *Linolsäure.*

In Fetten weit verbreitet (bislang in 71 Familien nachgewiesen).

15. Eläostearinsäure.

Vorkommen: Bislang nur in einer Familie nachgewiesen als Glycerid im fetten Öl der *Samen*, frei wohl sekundär.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Aleurites Fordii* Hemsl. (*Elaeococca F.*?), Holzölbaum; im *Chinesischen Holzöl*, frei und Glycerid! — *A. montana* Wils.; im *Chinesischen Holzöl*, als Glycerid. — *A. moluccana* Willd. (*A. triloba* Forst.), Kerzennußbaum; im *Lumbangöl*, frei und Glycerid, neuerdings nicht gefunden, Unterschied von vorigen!

16. Linolensäure.

Vorkommen: Als Glycerid Bestandteil des *Samenfettes* vieler Familien, besonders Dicotylen (wo hier nicht anderes bemerkt, stets im Samen).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer; im *Kiefernsamenöl* und *Sulfitterpentinöl*, ob von *Picea vulgaris*? — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer; im *Zirbelnußöl*. — *P. banksiana*, „Jack pine" (Holz).

Fam. **Gramineae:** *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht); im *Gerstenfett*.

Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel.

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum; im *Nußöl*. — *J. nigra* × *J. cinerea*; ebenso.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche; im *Buchöl*, als *α-Linolensäure*.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf; im *Hanföl*, als *α-Linolensäure*.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Spinacia oleracea* L., Spinat.

Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn; im *Mohnöl*. — *Argemone mexicana* L., Stachelmohn; im *Argemoneöl*.

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum; in der *Muskatnußbutter*. — *M. malabarica* Lam., Bombay-Muskatnuß.

Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl; im *Colzaöl*. — *B. Rapa* L., Rübsen; im *Rüböl* (*β-Linolensäure*). — *B. nigra* Koch., Schwarzer Senf; im *Schwarzsenföl*. — *B. juncea* Hook. f. et Th. (*Sinapis j.* L.), Indischer Senf; im *Senföl*. — *B. oleracea capitata rubra* L., Rotkohl (Blätter!); im Fett. — *B. o. Botrytis* L., Blumenkohl; wie vorige. — *Sinapis alba* L. (*Brassica a.* Boiss.), Weißer Senf; im *Weißsenföl*. — *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack; im *Goldlacksamenöl*. — *Eruca sativa* Lam.; im *Jambaöl*.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere; im *Johannisbeerkernöl*.

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* Ehrh., Gartenerdbeere. — *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch. — *R. fruticosus* L., Brombeerstrauch. — *Rosa canina* L., Heckenrose; im *Hagebuttenkernöl*.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Rotklee (Blüten); im Harz. — *Medicago sativa* L., Luzerne. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie. — *Pongamia glabra* Vent., Pongam. — *Glycine Soja* Sieb., Sojabohne; im *Bohnenöl* und im *Lecithinpräparat* (*Linolenostearo-β-cephalin* und *α-Linolensäure* nach neuerer Angabe!). — *Phaseolus radiatus* L. var. *aurea* Prain. (Samen = *Adzuki-Bohnen*).

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs; im *Leinöl* und als Glycerid im *Flachsstaub* (*α-* u. *β-Linolensäure*).

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fruchtschale); im Fett. — *C. Limonum* Risso, Citronenbaum. — (*Rutoideae*): *Xanthoxylum carolinianum* Lam. (Rinde); *α-Linolensäure*.

Fam. **Simarubaceae:** *Picramnia Lindeniana* Tul.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* Müll. — *Aleurites trisperma* Blnco., „Lumbang banucalag"; im *Lumbangöl*. — *A. moluccana* Willd. (*A. triloba* Forst.), Kerzennußbaum; im *Lumbangöl*. — *Jatropha mahafalensis* (?).

Fam. **Aceraceae:** *Acer campestre* L., Feldahorn (Rinde); im Fett, unsicher!

Fam. **Staphyleaceae:** *Staphylea pinnata* L.; im *Staphyleaöl*.

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn; im *Kreuzdornöl*. — *R. Purshianus* DC., Amerkanischer Faulbaum (Rinde); in *Cascara Sagrada*.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock; im *Traubenkernöl* und im Fett aus Traubenabfällen.

Fam. **Bombacaceae:** *Adansonia Grandidieri* (?). — *Ceiba pentandra* Gärtn. (*Bombax pentandrum* L.), Kapokbaum; im *Kapoköl* und im Wachs der *Kapokfaser*.

Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus Wightiana* Bl.; im *Marattiöl*. — *H. odorata* Ait. (*Gynocardia o.* R. Br.), Gynocardie; im *Gynocardiaöl*.

Fam. **Oliniaceae:** *Onguecoa Gore* Engl. (*Ongocea Claineana* Pierr.); im *Isanoöl*.

Fam. **Thymelaeaceae:** *Daphne Mezereum* L., Seidelbast; im *Seidelbastöl.*
Fam. **Elaeagnaceae:** *Hippophae rhamnoides* L., Sanddorn.
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Jambolana* LAM. (*Syzygium J.* DC.), „Jamboo".
Fam. **Oenotheraceae:** *Oenothera biennis* L., Zweijährige Nachtkerze (*γ-Linolensäure*).
Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere.
Fam. **Styraceae:** *Styrax japonicus* SIEB. et ZUCC., „Egonoki"; im *Egoöl.*
Fam. **Apocynaceae:** *Kickxia elastica* PREUSS. — *Holarrhena antidysenterica* WALL.
Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. BR. (*Asclepias g.* L.), Akon; im Akonwachs.
Fam. **Labiatae:** *Salvia Sclarea* L., Muscateller Salbei. — *S. plebeia* R. BR. — *S. hispanica* L., Chiapflanze, und *S. Columbariae* BENTH.; im *Chiasaatöl.* — *Perilla ocymoides* L. — *P. citriodora* MAK. — *Mentha aquatica* L., Wasserminze (Blätter); im öligen Rückstand der Destillation. — *M. piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze (Blätter); im fetten Öl.
Fam. **Solanaceae:** *Hyoscyamus niger* L., Schwarzes Bilsenkraut; im *Bilsenkrautsamenöl,* fraglich! — *Solanum angustifolium* R. et PAV. (*S. pulverulentum* PERS.); im Fett der Blätter, Zweige und Blüten.
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus racemosa* L., Traubenholunder.
Fam. **Valerianaceae:** *Valeriana Wallichii* DC.; im Fett der Wurzel, frei und Ester!
Fam. **Cucurbitaceae:** *Ecballium Elaterium* RICH., Springgurke (Frucht); im Fett des Harzes als Glycerid.
Fam. **Compositae:** *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Blütenstand); im fetten Öl, Spur. — *Carthamus tinctorius* L., Färberdistel; im *Safloröl.*
Fam. **Equisetaceae:** *Equisetum arvense* L., Ackerschachtelhalm; im Fett des Stengels.
Pilze:
Fam. **Polyporaceae:** *Polyporus officinalis* VILL., Lärchenschwamm; vermutlich!
Fam. **Aspergillaceae:** *Aspergillus oryzae* COHN, Reisschimmel; im Mycel.

17. Hydnocarpussäure.

Vorkommen: Nur in einer Familie, im Samenfett als Glycerid.

Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus Wightiana* BL., im *Marattiöl.* — *H. anthelmintica* PIERR., im *Krebaofett.* — *H. venenata* GÄRTN., im „*Cardamomfett*"; ebenso bei *H. subfalcata* (?), *H. alpina* WIGHT., *H. Hutchinsonii* (?), *H. cauliflora, H. ovoidea, H. Woodii* (?), *H. heterophylla* BL. — *H. Alcalae* (?), wenig oder *keine Hydnocarpussäure.* — *H. Kurzii* WRBG. (*Taractogenos K.* KING.), im *Chaulmoograöl,* als *Chaulmoogra-Dihydnocarpin* und *Hydnocarpo-Dichaulmoogrin.* — *Asteriastigma macrocarpa* (?).

18. Chaulmograsäure.

Vorkommen: Nur in einer Familie, im Samenfett.

Fam. **Flacourtiaceae:** *Oncoba echinata* OLIV., im *Gorliöl.* — *Hydnocarpus Wightiana* BL., im *Marattiöl.* — *H. anthelmintica* PIERR., im *Krebaofett.* — *H. venenata* GÄRTN., „*Cardamomöl*". — *H. Alcalae* (?), *H. subfalcata* (?), *H. alpina* WIGHT, *H. Hutchinsonii* (?), *H. cauliflora* (?) und *H. ovoidea* (?). — *H. Kurzii* WRBG., im *Chaulmoograöl,* als *Chaulmoogra-Dihydnocarpin* und *Hydnocarpo-Dichaulmoogrin.* — *Asteriastigma macrocarpa* (?).

b) Mehrbasische Carbonsäuren.

I. Gesättigte Dicarbonsäuren.

1. Oxalsäure.

Vorkommen: Von fast allgemeiner Verbreitung als Ca- und K-Salz, *freie* Säure ist nur angegeben für wenige (zweifelhafte) Fälle (*Rhabarber* und *Polyporus sulfureus*), ist aber wahrscheinlich saures Salz, doch sicher bei Pilzen vorkommend (*Aspergillus niger*).

1a. Malonsäure.

Vorkommen: Bislang nur für sechs Familien angegeben.

Fam. **Gramineae:** *Hordeum sativum* JESS., Gerste und *Avena sativa* L., Hafer (in grünen Teilen der wachsenden Pflanzen). — *Triticum sativum* LMK., Weizen (grüne Pflanzen).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa,* Zuckerrübe (Wurzel); als Salz.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Medicago sativa* L., Luzerne (Kraut).
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* Wangh., Zuckerahorn (Stamm); im Saft als Ca-Salz.
Fam. **Labiatae:** *Salvia splendens* Ker.-Gawl. (Blüten). — *Monarda didyma* L., Goldmelisse (Blüten); sekundär aus Farbstoff *Monardaein*.
Fam. **Solanaceae:** *Solanum Lycopersicum* L., Tomate (Frucht); zweifelhaft, ob Äpfelsäure?

2. *Bernsteinsäure*[1].

Vorkommen: In vielen Familien (Gymno- und Angiospermen) als Bestandteil von Blättern, Früchten, Rinde, Holz u. a., frei oder gebunden.
Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Agathis Dammara* Rich., Dammarfichte (Stamm); im *Manilakopal.* — *A. australis* Salisb., Kaurifichte (Stamm und Zweige); im *Neuseeländischen Kaurikopal*; alte Angabe! — (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer; im *Terpentin.* — *P. Pinaster* Sol., Seestrandskiefer; im *Bordeaux-Terpentin* (ebenso). — *P. religiosa* H. B. Kth.; im *Terpentin.* — *Picea excelsa* Lk., Fichte; im *Juraterpentin.* — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (Rinde); im *Straßburger Terpentin.* — *A. balsamea* Mill., Balsamtanne (Stammrinde); im *Canadabalsam.* — *A. cephalonica* Lk., Griechische Tanne (ebenso); im *Harzbalsam.* — *Larix europaea* DC., Lärche (Holzkörper); im *Venetianischen Terpentin.* — *Pinites succinifer* Göpp., Bernsteinfichte (Holz und Zapfen); im *Bernstein*, als Ester.
Fam. **Gramineae:** *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr); im Sirup, wohl sekundär durch Gärung! — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Korn). — *Zea Mays* L., Mais (Korn). — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Korn).
Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel (Junge Sprosse = „*Spargel*").
Fam. **Musaceae:** *Musa Basjoo* Sieb. (Blätter); wahrscheinlich!
Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Holz).
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Stamm); als Ca-Salz, zweifelhaft; alte Angabe! — *M. alba* L., Weißer Maulbeerbaum (Zweige); in einem krystallinischen Rindenüberzuge *Ca-Succinat* (neben etwas *Ca-Carbonat*).
Fam. **Polygonaceae:** *Rheum hybridum* hort. (Rhizom und junge Stiele); *Bernsteinsäure* und *Äpfelsäure.* — *Rh. officinale* Baill., Chinesischer Rhabarber (Blattstiele).
Fam. **Ranunculaceae:** *Anemone nemorosa* L., Buschwindröschen (Blätter); als Ca-Salz abgeschieden.
Fam. **Proteaceae:** *Orites excelsa* R. Br. (Holzkörper); Ablagerung basisch *bernsteinsaurer Tonerde.*
Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (Blüten); im *Champacablütenöl*, als *Ester.*
Fam. **Papaveraceae:** *Eschscholtzia californica* Cham. (Wurzel). — *Glaucium luteum* Scop., Hornmohn (Kraut). — *Chelidonium majus* L., Schöllkraut (Wurzel). — *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (unreife Früchte); im Milchsaft, als Salz, auch im Kraut; alte Angabe!
Fam. **Cruciferae:** *Brassica oleracea Botrytis* L., Blumenkohl (Blütenstand).
Fam. **Crassulaceae:** *Echeveria secunda* Bth. und *E. glauca* Bak. (Blätter).
Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Früchte). — *R. Grossularia* L., Stachelbeere (Früchte); angeblich als Glykosid *Glykobernsteinsäure*[2].
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Eriobotrya japonica* Lindl. (*Mespilus j.* Thnbg.), Japanische Mispel (Frucht). — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht). — *P. coronaria* L. (Frucht); sekundär. — *P. Aucuparia* Gärtn. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Frucht); Spur. — (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (Blätter). — *R. fruticosus* L., Brombeerstrauch (Blätter und Früchte); erstere nur Spuren. — *Rosa canina* L., Heckenrose (Kerne); Spur. — (*Prunoideae*): *Prunus domestica* L., Zwetsche (Frucht); als *Glykobernsteinsäure*[2]. — *P. avium* L., Süßkirsche (Frucht). — *P. Cerasus* L., Sauerkirsche (Frucht).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht). — (*Papilionatae*): *Vicia sativa* L., Saatwicke (Keimpflanzen); in älteren etiolierten Pflanzen; nach alter Angabe! — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Keimpflanzen); alte Angabe!

[1] Bernsteinsäure wird nach Literatur für über 60 Pflanzen angegeben, davon sind 33 von Franzen (Franzen u. Ostertag: Biochem. Ztschr. **136**, 327 [1923]) geprüft und 13 Angaben als hinreichend sicher erklärt.
[2] *Glykobernsteinsäure* wird auch in *Johannisbeere, Apfel, Kirsche, Pflaume* u. a. angegeben.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Samen).
Fam. **Celastraceae:** *Goupia tomentosa* AUBL. (Holz).
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Stamm); Spur im Saft
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Früchte = *Kreuzbeeren*); *frei* und *saures Ca-Salz.*
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Blätter, Beeren, Trauben [unreif], Rebtränen); zum Teil alte Angaben!
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstaude (Zweige, Blätter und Blüten, ohne Samen).
Fam. **Umbelliferae:** *Foeniculum vulgare* MILL., Fenchel (Samen); als *Ca-* und *Mg-Salz.*
Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Frucht). — *V. Myrtillus* L., Heidelbeere (Früchte); im Saft, wahrscheinlich sekundär durch Gärung!
Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos toxifera* SCHOMB. (Rinde); im *Curare-Pfeilgift*, als *Ca-* und *Mg-Salz*, auch an Alkaloide gebunden; zum Teil alte Angaben!
Fam. **Labiatae:** *Mentha aquatica* L., Wasserminze (Blätter); im Rückstand der Destillation.
Fam. **Solanaceae:** *Atropa Belladonna* L., Tollkirsche (Blätter). — *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Keime, etiolierte Triebe); alte Angabe! — *S. Lycopersicum* L., Tomate (Frucht). — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (grüne Blätter).
Fam. **Plantaginaceae:** *Plantago major* L. var. *asiatica* DECN. (Blätter).
Fam. **Compositae:** *Artemisia Absinthium* L., Wermut (Kraut); als K-Salz. — *Senecio silvaticus* L. (Kraut). — *Lactuca virosa* L., Giftlattich (Blätter); wahrscheinlich! — *L. sativa* L., Gartenlattich (Blätter); wie vorige.
Flechten: *Stereocaulon vesuvianum* (?).
Algen: *Desmarestia viridis* (?); unsicher!
Pilze: *Polyporus officinalis* VILL., Lärchenschwamm; unsicher!

3. Glutarsäure.

Vorkommen: Nur in einem Falle angegeben.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); im Saft, aus *Phosphatid A.*

4. Adipinsäure.

Vorkommen: Für zwei Familien angegeben.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); im Saft; alte Angabe!
Fam. **Compositae:** *Echinacea angustifolia* DC. (Wurzel); im äther. Öl (neben *Pimelinsäure*!).

5. Pimelinsäure.

Vorkommen: Nur in einem Falle nachgewiesen.

Fam. **Compositae:** *Echinacea angustifolia* DC. (Wurzel); im äther. Öl (neben *Adipinsäure*!).

6. Korksäure (Suberinsäure).

Vorkommen: Nicht primär in Pflanzen.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Agave rigida* MILL. (Cuticula); sekundär aus *Cutin.*
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Suber* L., Korkeiche (Rinde); im *Kork*, Suberinsäure neben *Phellon-*, *Corticin-*, *Suberol-*, *Phloion-* und *Phloionolsäure* (neben *n-Eicosandicarbonsäure*!).
Fam. **Anacardiaceae:** *Pentaspadon Motleyi* HOOK. FIL. (Stammausscheidung); sekundär, als Oxydationsprodukt einer unbekannten Säure.
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Früchte); im ranzigen *Olivenöl*, sekundär?

7. Azelainsäure.

Vorkommen: Wohl Zersetzungsprodukt.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Agave rigida* MILL. (Cuticula); sekundär aus *Cutin.*
Fam. **Anacardiaceae:** *Pentaspadon Motleyi* HOOK. FIL. (Stamm); sekundär (Oxydationsprodukt einer unbekannten Säure).
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); in der *Kakaobutter*, aus *Palmitostearoazelain.*
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Früchte); im ranzigen *Olivenöl*, wohl sekundär.

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea purpurea* L. (*Convolvulus p.* L.) (Stengel); im Harz, unsicher!
Fam. **Polypodiaceae** (*Filices*): *Aspidium Filix mas* Sw., Wurmfarn (Sporen); sekundär.
Pilze (*Ascomycetes*):
Fam. **Hypocreaceae:** *Claviceps purpurea* Kühn (Mutterkorn); sekundär aus *Oxyölsäure* des Mutterkornöls neben *Azelainaldehydsäure* und *Oxypelargonsäure.*

8. Sebazinsäure.

Vorkommen: Nur vereinzelt gefunden, wohl sekundär!
Fam. **Amaryllidaceae:** *Agave rigida* Mill. (Cuticula); sekundär aus *Cutin.*
Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L. (Samen); im *Ricinusöl.*
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht); im *Olivenöl,* sekundär durch Enzym *Olease*!

9. Thapsiasäure.

Vorkommen: Nur für drei Fälle angegeben.
Fam. **Pinaceae:** *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (Triebe); neben *Juniperin-* und *Sabininsäure,* als Ester im *Wachs.* — *Thuja occidentalis* L., Lebensbaum (Blätter); wie vorige, *Thapsiasäure* aber unsicher!
Fam. **Umbelliferae:** *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Wurzelrinde); im *Thapsiaharz.*

10. Roccellsäure s. Kap. Flechtenstoffe in Bd. 3.

11. Japansäure.

Vorkommen: Nur bei einer Pflanze.
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Frucht); im *Japantalg.*

12. n-Eikosandicarbonsäure.

Vorkommen: In wenigen dicotylen Familien angegeben.
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Suber* L., Korkeiche (Rinde); im *Kork,* neben *Phellonsäure.*
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (Samen); im *Erdnußöl,* wahrscheinlich Bestandteil der „*rohen Arachinsäure*".
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Frucht); im *Japanwachs* neben *Heneicosandicarbonsäure.*
Fam. **Sapindaceae:** *Nephelium lappaceum* L. (Samen); im *Rambutantalg,* als Glycerid. — *Sapindus trifoliata* L. (*S. emarginata* Vahl.), Seifenbaum (Samen); im Seifenbaumfett, wie vorige.

13. Heneikosansäure.

Vorkommen: Nur bei
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (*Erdnußöl*).

II. Ungesättigte Dicarbonsäuren.

1. Fumarsäure.

Vorkommen: Für eine Mehrzahl von Familien angegeben, meist im Saft von Blättern und bei Pilzen.
Fam. **Taxaceae:** *Taxus baccata* L., Eibe (Blätter); sekundär aus *Taxin.*
Fam. **Menispermaceae:** *Tiliacora racemosa* Colebr. (*T. acuminata* Miers.), (Rinde).
Fam. **Papaveraceae:** *Glaucium luteum* Scop., Hornmohn (Kraut). — *Corydalis tuberosa* DC., Lärchensporn (Wurzelknollen und Kraut). — *C. fabacea* Pers. (Knolle); alte Angabe! — *C. solida* Sm. (Knolle). — *Fumaria officinalis* L., Erdrauch (Kraut); als K-Salz.
Fam. **Cruciferae:** *Capsella bursa pastoris* Mnch., Hirtentäschel (Kraut); als K-Salz.
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Daviesia latifolia* R. Br. (Blätter und Zweige).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Cluytia similis* Müll. (oberirdische Teile).
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* Wangh., Zuckerahorn; im Saft des Baumes.
Fam. **Umbelliferae:** *Myrrhis odorata* Scop., Myrrhenkerbel (Blätter).
Fam. **Ericaceae:** *Calluna vulgaris* Salisb. (*Erica v.* L.), Heide (Kraut); alte Angabe!
Fam. **Labiatae:** *Scutellaria altissima* L. (Blätter und Blüten); neben *Zimtsäure.*
Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (grüne Blätter).

Flechten:

Fam. **Parmeliaceae:** *Cetraria islandica* ACH., Isländisches Moos (*Fumar-Protocetrarsäure* angegeben) und in *Cladonia*-Arten.

Pilze (im Fruchtkörper bzw. Hut):

Fam. **Tuberaceae:** *Tuber cibarium* BULL., Trüffel. — Fam. **Helvellaceae:** *Helvella esculenta* PERS., Speiselorchel. — Fam. **Pezizaceae:** *Peziza nigra* BULL., Schwarzer Becherpilz.

Fam. **Hydnaceae:** *Hydnum repandum* L., Stoppelschwamm. — *H. hybridum* BULL. — *H. ferrugineum* FR.

Fam. **Polyporaceae:** *Polyporus squamosus* FR., Schuppenporling. — *P. officinalis* FR. (*Boletus laricis* VILL.), Lärchenschwamm. — *P. dryadeus* FR. — *P. ignarius* FR., Unechter Feuerschwamm. — *P. pseudoignarius* L. — *P. sulfureus* BULL., Schwefelgelber Löcherpilz. — *Boletus scaber* FR., Birkenpilz. — *B. viscidus* L. — *B. bovinus* L., Kuhpilz.

Fam. **Agaricaceae:** *Lenzites betulinus* FR., Birkenblätterpilz. — *Cantharellus cibarius* FR., Echter Pfifferling. — *Psalliota campestris* L. (*Agaricus c.* L.), Champignon. — *P. tormentosa* FR. — *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *Lactarius piperatus* Scop., Pfefferschwamm. — *L. torminosus* SCHAEFF., Gift-Reizker.

Fam. **Tremellaceae:** *Exidia auricula Judae* FR., Holunderschwamm, Judasohr. (*Fungus sambuci*).

Fam. **Nidulariaceae:** *Polysaccum crassipes* DC.

Fam. **Aspergillaceae:** *Aspergillus fumaricus* WEHM.; *A. Wentii* WEHM. (freie Fumarsäure als Gärprodukt in Zuckerlösung). — *Rhizopus nigricans* EHRBG. (*Mucer stolonifer* EHRBG.) und andere (nicht näher beschriebene unbenannte) *Rh.-Arten* (ebenso und als Salz).

2. Maleinsäure.

Vorkommen: In Pflanzen bislang nicht gefunden.

3. Mesaconsäure.

Vorkommen: Vereinzelt bei Cruciferen nachgewiesen, wahrscheinlich primär vorhanden.

Fam. **Cruciferae:** *Brassica*-Arten; im Kraut (*Kohl*).

4. Itaconsäure.

Vorkommen: Als Zuckerumsatzprodukt durch einen Pilz.

Fam. **Aspergillaceae:** *Aspergillus itaconicus* KINOSH.

III. Tricarbonsäuren.

1. Tricarballylsäure.

Vorkommen: In drei Familien der Angiospermen nachgewiesen.

Fam. **Gramineae:** *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr); im Sirup, sekundär aus *Aconitsäure*. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste und *Zea Mays* L., Mais (in grünen Teilen der wachsenden Pflanzen).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); als Ca-Salz im Saft.

Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Stamm); als Ca-Salz im Saft.

2. Aconitsäure.

Vorkommen: Bei mehreren Angiospermenfamilien im Saft von Stengel u. Blättern.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* LMK., Weizen (grüne Pflanzen). — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr); in Sirup und Melasse. — *Sorghum saccharatum* PERS., Zuckerhirse (Stengel); im Saft. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste, *Zea Mays* L., Mais, *Avena sativa* L., Hafer und *Secale cereale* L., Roggen (in grünen Teilen der wachsenden Pflanzen).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); im Saft.

Fam. **Ranunculaceae:** *Helleborus niger* L., Schwarze Nieswurz (Rhizom); alte Angabe! — *Aconitum Napellus* L., Echter Eisenhut (Blätter); vorwiegend *Ca-Salz*, ebenso. — *A. variegatum* L. (Wurzel und Blätter); neben *Aconitin*; alte Angabe! — *A. paniculatum* LAM. (Blätter und Blüten); ebenso. — *A. heterophyllum* WALL.

(Wurzelknollen); ebenso. — *Delphinium Consolida* L., Feldrittersporn (Kraut). — *D. Nelsonii* Gr. (Wurzel), *D. Barbeyi*, *D. cuculatum*, *D. glaucescens* und *D. bicolor* Nutt. (Wurzelstock).

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Limonum* Risso, Citronenbaum (Frucht); alte Angabe!

Fam. **Rhamnaceae:** *Helinus ovatus* E. Meyer (Blätter).

Fam. **Compositae:** *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut); als Ca-Salz = frühere „*Achilleasäure*"; alte Angabe!

Farne:

Fam. **Equisetaceae:** *Equisetum fluviatile*; als Ca-Salz; alte Angabe!

c) Oxycarbonsäuren.

I. Monooxycarbonsäuren.

1. Glykolsäure.

Vorkommen: Nur in wenigen Fällen angegeben, von denen vielleicht einer als sicher gelten darf.

Fam. **Gramineae:** *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beeren); in unreifen Trauben; ältere Angabe! — *Ampelopsis quinquefolia* Michx., Wilder Wein (Blätter); alte Angabe, später nicht gefunden!

Fam. **Solanaceae:** *Solanum Lycopersicum* L., Tomate (Frucht); unsicher; alte Angabe!

2. Milchsäure (α-Oxypropionsäure).

Vorkommen: In grünen Pflanzen als seltene Ausnahme, für 14 Arten in der Literatur angegeben, von ihnen bleiben kaum 7 als sichergestellt übrig, meist wohl (wie auch *Bernsteinsäure*) durch Gärung der Pflanzenauszüge entstanden[1]. Bei Bakterien sicher und verbreitet nachgewiesen (wohl stets *i-* oder *l-Milchsäure*).

Fam. **Gramineae:** *Bambusa arundinacea* Willd., Bambus (Bambusschößlinge); im Saft. — *Zea Mays* L., Mais (Frucht); Spur. — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht); Spur. — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr); in Sirup und Melasse, wohl meist sekundär durch Gärung!

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Holz); im Saft als *K-* und *Ammoniumsalz* gefunden, wohl durch Gärung!

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Früchte); Mg-Salz im *Bucheckernkuchen* (primär?). — *Castanea vesca* Gärtn., Edelkastanie (Samen); zweifelhaft!

Fam. **Papaveraceae:** *Glaucium luteum* Scop., Hornmohn (Kraut). — *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Kapseln); im Milchsaft, *Opium*, ob durch Gärung?

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Frucht); Milchsäure zweifelhaft!

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Eriobotrya japonica* Lindl. (*Mespilus j.* Thunbg.), Japanische Mispel (Früchte); im Saft als K-Salz, angeblich! — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht). — (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (Blätter); *Ca-* und *Mg-Salz*. — *R. fruticosus* L., Brombeerstrauch (Blätter); *Mg-Salz*. — (*Prunoideae*): *Prunus avium* L., Süßkirsche (Frucht).

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht). — (*Papilionatae*): *Glycine Soja* Sieb., Sojabohne (Samen); Mg-Salz

Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Samen); neben Essigsäure im keimenden Samen (1909).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Ranken und junge Triebe); in Rebtränen als saures Kaliumsalz, wohl sekundär durch Gärung!

Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstaude (Samen); als Mg-Salz.

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere (Früchte); im Saft, sekundär durch Gärung!

Fam. **Gentianaceae:** *Erythraea Centaurium* Pers., Tausendgüldenkraut (Kraut); als Mg-Salz, wohl Gärprodukt!

Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Knolle)? — *S. Lycopersicum* L., Tomate (Frucht). — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak; in Blättern (bei Fermentation entstehend!).

[1] Wo überhaupt der *Beweis* für Milchsäure geführt ist, bleibt ihre *nachträgliche Entstehung* in den Untersuchungsflüssigkeiten (bakterielle Milchsäuregärung) noch offen! Das leichte und verbreitete Eintreten dieser Gärung in zuckerhaltigen Flüssigkeiten ist hinlänglich bekannt.

Pilze: *Claviceps purpurea* KÜHN, Mutterkorn; sekundär entstanden. — *Aethalium septicum* L. (*Fuligo varians* SOMMF.), Lohblüte (Plasmodium), unerwiesen! — *Helvella esculenta* PERS., Speiselorchel; ebenso, auch hier wohl sekundär entstanden.
Bakterien: Sehr verbreitet als Umsatzprodukt von Zucker, besonders durch „Milchsäurebakterien", als freie Milchsäure (*Gärungs-M.*).

3. Sabininsäure (Oxylaurinsäure).

Vorkommen: Nur in einer Familie bei Gymnospermen angegeben.
Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L. (*Sabina officinalis* GCKE.), Sadebaum (Triebe). — *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Blätter); im Wachs nach Verseifung, wahrscheinlich! — (*Abietineae*): *Pinus maritima* LAM. (in Nadeln). — *P. austriaca* LK., wie vorige.

4. Jalapinolsäure (Oxyhexadecylsäure).

Vorkommen: In einer Familie, nicht primär vorhanden.
Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Harz der Wurzel = *Scammonium*); sekundär aus *Jalapin*. — *Ipomoea orizabensis* LED. (*Convolvulus o.* PELL.), Mexikanische Winde (Harz der Wurzel = *Jalapenstengelharz*); sekundär bei Hydrolyse.

5. Juniperinsäure (16-Oxypalmitinsäure).

Vorkommen: Nur bei einigen Gymnospermen im Wachs der Blätter.
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Nadeln). — *P. maritima* LAM., *P. austriaca* LK. und *Abies Nordmanniana* SPACH., Nordmannstanne (ebenso in Nadeln). — Im Wachsüberzug als Ester bei folgenden: *Picea excelsa* LK., Fichte (Nadeln und junge Triebe). — (*Cupressineae*): *Juniperus communis* L., Wacholder (Nadeln). — *J. Sabina* L., Sadebaum (Triebe). — *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Blätter).

6. Ambrettolsäure.

Vorkommen: Nur bei einer Familie angegeben.
Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Abelmoschus* L. (*Abelmoschus moschatus* MNCH.) (Samen); im *Moschuskörneröl*, meist als Ester (neben Lacton *Ambrettolid*).

7. Macilolsäure.

Vorkommen: In einer Pflanze angegeben.
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Samenmantel = *Macis*), neben *Macilensäure*!

8. α-Oxybehensäure (Phellonsäure).

Vorkommen: In der Korksubstanz bei korkbildenden Pflanzen.
Fam. **Fagaceae:** *Quercus Suber* L., Korkeiche (Rinde); im *Kork* (wohl auch von *Ulmen, Ahorn* und anderen).

9. Oxycerotinsäure.

Vorkommen: In zwei Familien nachgewiesen.
Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* LAM., Cocastrauch (Blätter); im Wachs, als Ester.
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen); im Harz.

10. Ricinolsäure (Oxyölsäure).

Vorkommen: Als Fettbestandteil bei wenigen Familien.
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Keime); im *Maisöl*. — *Sorghum cernuum* HOST. (Korn); im *Sorghumöl*. — *Panicum miliaceum* L., Rispenhirse (Korn); im *Hirseöl*, als *Ricinolstearinsäure* und *Ricinolein* angegeben.
Fam. **Papaveraceae:** *Argemone mexicana* L., Stachelmohn (Samen); im *Argemoneöl*.
Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Samen); im *Ricinusöl* (Hauptbestandteil). — *Ricinodendron africanum* MÜLL., „Essang" (Samenschale); im Fett, kein oder wenig *Ricinolein*.

Fam. **Vitaceae:** Als Glycerid im *Samen* folgender: *Vitis vinifera* L., Weinstock; im *Traubenkernöl*, unsicher! — *V. riparia* Michx. — *Ampelopsis quinquefolia* Michx., Wilder Wein.
Fam. **Apocynaceae:** *Wrighthia annamensis* Dub.-Eberh. (Samen); im fetten Öl (neben einer *Oxylinolsäure*).
Fam. **Polyporaceae** (*Fungi*): *Polyporus officinalis* Vill., Lärchenschwamm (Fruchtkörper).

II. Polyoxycarbonsäuren.

1. α, β-Dioxy-α-methylbuttersäure.

Vorkommen: Bislang in Pflanzen nicht gefunden.

2. i, k-Dioxydecan-α-carbonsäure.

Vorkommen: Bislang in Pflanzen nicht gefunden.

3. Dioxystearinsäure.

Vorkommen: Nachgewiesen bislang nur in zwei Familien der Phanerogamen und bei Pilzen.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Pongamia glabra* Venth. (*Dalbergia arborea* Willd.), Pongam (Samen); im *Pongamöl*.
Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Samen); im *Ricinusöl*.
Pilze: *Boletus Satanas* Lenz., Satanspilz. — *Polyporus sulfureus* Bull., Schwefelgelber Löcherpilz.

4. Trioxystearinsäure.

Vorkommen: Nur in einem Falle gefunden.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Samen); im *Traubenkernöl*.

5. Dioxybehensäure.

Vorkommen: In Pflanzen bislang nicht gefunden.

6. ϑ, ι, λ, μ-Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure).

Vorkommen: Bei vier Familien als Fettbestandteil und bei einem Pilz gefunden.
Fam. **Liliaceae:** *Zygadenus intermedius* (?) (Blätter); im Harzfett, neben *Isolinusinsäure*.
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Rinde); im Fett.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Wein (Samen); im *Traubenkernöl*.
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht); im *Olivenöl*.
Pilze: *Boletus Satanas* Lenz., Satanspilz; unsicher!

7. ϑ, ι, λ, μ, ξ, o-Hexaoxystearinsäure (Linusinsäure und Isolinusinsäure).

Vorkommen: Bei zwei Familien gefunden.
Fam. **Liliaceae:** *Zygadenus intermedius*? (Blätter); im Harzfett als *Isolinusinsäure* neben *Sativinsäure*.
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Frucht); im *Olivenöl, Linusinsäure*.

III. Oxypolycarbonsäuren.

1. Äpfelsäure.

Vorkommen: Ihr für eine sehr große Zahl von Pflanzenarten (über 200) angegebenes Vorkommen muß bei kritischer Betrachtung stark eingeschränkt werden, es blieben im Jahre 1923 davon nur 15 als gesichert und 7 als wahrscheinlich übrig (Franzen), in allen anderen Fällen fehlte der eindeutige Nachweis. Hier sollen lediglich die *gesicherten* nebst den neueren nach 1900 hinzugekommenen Vorkommen aufgeführt werden, bezüglich der älteren sei auf die Literatur (Aufzählung bei Franzen[1]) verwiesen, sie hier zu wiederholen, hat keinen Sinn.

[1] Franzen u. Keyssner: Biochem. Ztschr. **135**, 183 (1923); auch „*Pflanzenstoffe*" **1931**, Register 1, S. 1350.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Pollen) (?), 1891. — (*Cupressineae*): *Juniperus communis* L., Wacholder (Frucht) (?), 1892.

Fam. **Gramineae:** *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr); in Melasse, Spur *Äpfel-* und *Citronensäure* (1929). — *Sorghum saccharatum* PERS., Zuckerhirse (Stengel); im Saft, 1890. — *Agropyrum repens* BEAUV., Quecke (Rhizom); als Salz, 1917. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste, *Zea Mays* L., Mais, *Avena sativa* L., Hafer, *Triticum sativum* LMK., Weizen und *Secale cereale* L., Roggen (in grünen Teilen der wachsenden Pflanzen und im Korn) 1930 und 1931. — Fam. **Cyperaceae:** *Carex flacca* SCHREB., Graugrüne Segge (Blätter); als Salz (1927). — Fam. **Bromeliaceae:** *Ananas sativus* SCHULT. (*Ananassa sativa* LINDL.), Ananas (Frucht); neben *Citronensäure* (1925). — Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel (Beeren); viel Äpfelsäure neben Spur Citronensäure (1918). — Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* u. *M. sapientium* L., Banane (Frucht), 1928. — Fam. **Zingiberaceae:** *Zingiber officinale* ROSC., Ingwer (Rhizom = „*Ingwer*"); als K-Salz (?), 1892. — Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Frühlingssaft); als Ca-Salz. — Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Frucht); Ca-Salz (1878!). — *Ficus Carica* L., Feigenbaum (*Feigen*), 1928. — *F. Vogelii* MIQ. (Milchsaft) (?), 1907. — Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* BAILL., Rhabarber (Stengel und Blätter); frei, K- und Ca-Salz. — *Rh. crispum* HORT., *Rh. nepalense* (?) und *Rh. nutans* PALL. (Blattstiel) (?). — *Rh. undulatum* L., Rhabarber (Stengel und Blätter); K-Salz, wahrscheinlich! — *Rh. hybridum* HORT. (Rhizom), 1928. — *Polygonum Hydropiper* L., Wasserpfeffer (Kraut); im Saft (1919). — Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel). — *Spinacia oleracea* L., Spinat (Blätter); *l-Äpfelsäure* (1931). — Fam. **Aizoaceae:** *Mesembryanthemum cristallinum* L., Eiskraut (Blätter), 1905, *M. edule* L. (Blätter) und *M. linguiforme* L. (Blätter), 1905. — Fam. **Berberidaceae:** *Berberis vulgaris* L., Berberitze (Frucht) (?). — *B. Thunbergii* DC., Japanische Berberitze (Frucht) (1920). — Fam. **Menispermaceae:** *Menispermum canadense* L. (Frucht), 1910. — Fam. **Papaveraceae:** *Glaucium luteum* SCOP., Hornmohn (Kraut); frei und Ca-Salz (1923). — *Chelidonium majus* L., Schöllkraut (Kraut); sicher! — *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Milchsaft); als Salz. — Fam. **Cruciferae:** *Brassica oleracea Botrytis* L., Blumenkohl (Blütenstand), 1930. — *Erysimum crepidifolium* REICHB. (Kraut und Samen); als Ca-Salz (1925).

In Blättern bei folgenden Familien:

Fam. **Droseraceae:** *Drosera rotundifolia* L., Rundbl. Sonnentau (1931). — Fam. **Crassulaceae:** *Sedum purpurascens* KCH., frei und Ca-Salz (1922). — *S. azureum* (1905). — *S. Telephium* L., Fetthenne; als Ca-Salz (1920). — *Bryophyllum calycinum* SALISB., frei und Ca-Salz, wahrscheinlich! — *B. proliferum*, wie vorige. — *Echeveria secunda* BTH. und *E. glauca* BAK.; frei und Ca-Salz. — *E. metallica* LEM. und *E. retusa* LINDL.; frei und Ca-Salz. — *Sempervivum tectorum* L., Hauswurz; *S. angustifolium* KERN.; *S. Wulfenii* HPPE.; *S. Funckii* BR. und *S. hirtum* L., frei und Ca-Salz.

In Früchten bei folgenden Familien:

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere, (scheint sicher!). — *R. nigrum* L., Schwarze Johannisbeere (desgl.), 1926. — *R. Grossularia* L., Stachelbeere (desgl.), 1906. — *R.-Species*, ungenannt, Cap-Stachelbeere (desgl.), 1910. — Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Eriobotrya japonica* LINDL. (*Mespilus j.* THBG.), Japanische Mispel (1923). — *Cydonia vulgaris* PERS., Quitte (1922). — *C. japonica* PERS., Japanische Quitte (1913). — *Pirus Malus* L., Apfelbaum. — *P. communis* L., Birnbaum (1922). — *P. salicifolia* PALL. (1891). — *P. coronaria* L. (1924). — *P. Aucuparia* GÄRTN. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere. — *P. rossica* (1910). — *P. moravica* (1910). — *P. Aria* EHRH. (1892!) und *P. Sorbus* GÄRTN. (*P. domestica* EHRH.), Speierling (1906). — *Mespilus germanica* L., Mispel (1896). — (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* EHRH., Gartenerdbeere, 1925. — *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch, 1923. — *R. fruticosus* L., Brombeerstrauch (auch in Blättern), 1923. — *R. Idaeus Loganii* LG., Loganbeere (*Loganbeere*) (1927). — *Rosa canina* L., Heckenrose (in Hagebutten und Kernen), 1922. — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC. (*Amygdalus P.* L.), Pfirsichbaum (1924). — *P. armeniaca* L., Aprikosenbaum (1923). — *P. domestica* L., Zwetsche. — *P.-Species* und Variet. divers., Pflaumensorten (1922). — *P.-Variet.*, Mirabelle (1922). — *P. italica* BORCK., Reineclaude (1922). — *P. avium* L. (*Cerasus a.* BRCK.), Süßkirsche. — *P. Cerasus* L., Sauerkirsche. — *P. spinosa* L., Schlehe. — *P. Mahaleb* L., Weichselkirsche (1923). — *P. Caproniana hort.* (*Cerasus* C. DC.), sicher!

Fam. **Connaraceae:** *Connarus Uleanus* Gilg, (Blüten) (?), 1906. — Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia concinna* DC. (Frucht), 1925. — (*Caesalpinioideae*): *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht); frei u. K-Salz. — *Cassia angustifolia* Vahl., Indische Sennakassie (*Sennesblätter*); frei und Salz (?), 1912. — (*Papilionatae*): *Medicago sativa* L., Luzerne (Kraut), 1925. — *Oxylobium parviflorum* Benth. (Kraut). — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Blätter); in deren wäßriger Ausscheidung (1916) (?). — Fam. **Geraniaceae:** *Pelargonium zonale* L'Hérit. (Blätter); als K- und Ca-Salz.

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): In Früchten folgender: *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (1908). — *C. Bigaradia* Risso, Bitterer Orangenbaum; frei, K- und Ca-Salz (1908). — *C. Limonum* Risso, Citronenbaum (1927). — Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia resinifera* Berg. (Kraut); frei und Ca-Salz im Milchsaft = „*Euphorbium*". — *E. Peplus* L. (Kraut); als Salz (1908). — Auch für andere E.-Arten angegeben (alte Angaben). — Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus Coriaria* L., Gerbersumach (Beeren); als saures K- und Ca-Salz. — *R. glabra* L., Glatter Sumach (Frucht und Samenschale); frei und Ca-Salz (1913). — *R. typhina* L., Hirschkolben-Sumach (Frucht); frei und Ca-Salz (1913). — Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* Wangh., Zuckerahorn (Stamm); frei und Ca-Salz im *Blutungssaft*. — Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Blätter, Beeren, unreife Trauben, Kämme und Rebtränen; K-Salz in Beeren und Rebtränen). — Fam. **Bombacaceae:** *Adansonia digitata* L., Affenbrotbaum (Frucht); frei und K-Salz (1913). — Fam. **Guttiferae:** *Garcinia pedunculata* Roxb. (Frucht), 1908. — Fam. **Passifloraceae:** *Passiflora alata* Ait. (Frucht) (?), 1909. — Fam. **Caricaceae:** *Carica dodecaphylla* Vell. (Frucht); im Milchsaft (?) (1903). — Fam. **Cactaceae:** *Opuntia versicolor* (?). — Nach älteren Angaben auch in anderen Species und Gattungen dieser Familie.

In den Früchten folgender Familien:

Fam. **Elaeagnaceae:** *Hippophaë rhamnoides* L., Sanddorn (in *Sandbeeren*); frei und Ca-Salz. — Fam. **Punicaceae:** *Punica Granatum* L., Granatapfelbaum (im *Granatapfel*), 1898. — Fam. **Myrtaceae:** *Myrciaria cauliflora* Bg. (?), 1903. — *Psidium Guayava* L. (hier in Blättern), *P. Araca* Rad. und *P. acutangulum* Bg., 1903. — Fam. **Oenotheraceae:** *Circaea lutetiana* L. und *Epilobium hirsutum* L. (hier angeblich als wäßrige Blattausscheidung), 1929. — Fam. **Cornaceae:** *Cornus sericea* L'Hérit. (1908). Nach älteren Angaben auch bei anderen Arten der Gattung. — Fam. **Ericaceae:** *Arbutus Unedo* L., Erdbeerbaum (Sandbeeren), 1902. — *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere (1930). — *V. uliginosum* L., Sumpfheidelbeere (1912). — Fam. **Sapotaceae:** *Diospyros Lotus* L., Morgenländische Dattelpflaume, 1906. — *D. Kaki* L., Kakipflaume, 1902. — *D. virginiana* L., Virginische Dattelpflaume.

Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche (Blätter); frei und Ca-Salz. — Fam. **Verbenaceae:** *Aegiphila obducta* Vell. (Frucht) (?), 1904. — Fam. **Solanaceae:** *Solanum mammosum* L. (Frucht); frei und gebunden; alte Angabe! — *S. verbascifolium* L. (? in Kraut und Beeren); ebenso. — *S. tuberosum* L., Kartoffel (Knolle). — *S. Tomatillo* Phil., *S. Gayanum* Phil. und *S. crispum* R. et P. (Kraut), 1917. — *S. Lycopersicum* L., Tomate (Frucht); frei und Salz (1928). — *Capsicum tetragonum* Mill. (Frucht) (?), 1909. — *Acnistus cauliflorus* Schott. (Frucht) (?), 1909. — *Nicotiana Tabacum* L., Tabak (in grünen Blättern) (1931).

Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Psychotria Ipecacuanha* Müll.-Arg., Brechwurzel (Wurzelstock), 1926.

Fam. **Caprifoliaceae:** In Früchten folgender Arten: *Sambucus racemosa* L., Traubenholunder (1906). — *Viburnum nudum* L. (1909), *V. Lentago* L. (1911), und *V. dentatum* L. (1909). — *Symphoricarpus racemosus* Michx., Schneebeere, (1913).

Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus vulgaris* Schrad., Wassermelone (Frucht), 1917. — Fam. **Compositae:** *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Kraut), 1931. — *Artemisia Absinthium* L., Wermut (Kraut und Blüten). — *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blätter), 1924. — *Lactuca sativa* L., Garten-Lattich (Kraut), 1931; nach alten Angaben auch im Saft anderer L.-Arten und sonstiger Compositen.

Algen: Fam. **Desmarestiaceae:** *Desmarestia viridis* Lam. (angeblich frei neben etwas *Bernsteinsäure*, beim Absterben), 1931. — *D. aculeata* Lam., Stacheltang, als Salz.

Pilze: Fam. **Tuberaceae:** *Tuber cibarium* Bull., Trüffel (in der *Trüffel*). — Fam. **Polyporaceae:** *Polyporus officinalis* Fr., Lärchenschwamm. — *P. ignarius* L., Unechter Feuerschwamm. — *P. pseudoignarius* L. — *P. dryadeus* Fr. — *Boletus edulis* Bull., Steinpilz (bei allen im Fruchtkörper). — Fam. **Agaricaceae:** *Lenzites*

betulinus Fr., Birkenschwamm. — *Cantharellus cibarius* Fr., Echter Pfifferling. — *Psalliota campestris* L., Champignon. — *Amanita bulbosa* var. *citrina*, Knollenblätterschwamm. — *A. muscaria* L., Fliegenpilz (gleichfalls im Fruchtkörper). — (*Äpfelsäure* ist aber in allen Fällen zweifelhaft!).

2. *Weinsäure (Dioxybernsteinsäure).*

Vorkommen: Besonders bei Angiospermen in einer größeren Zahl Familien sicher nachgewiesen[1], meist in Früchten, doch auch in Blättern und Stengeln, als freie Säure, Ca- oder K-Salz.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Blütenpollen); neben *Äpfelsäure* (?), 1891.

Fam. **Gramineae:** *Sorghum saccharatum* Pers., Zuckerhirse (Stengel); im Saft (1890)? — *Bambusa arundinacea* Willd., Bambus (Bambusschößlinge); im Saft (1931). — Fam. **Liliaceae:** In *Früchten* (Saft) folgender: *Smilax rotundifolia* L. (1916). — *Smilacina racemosa* Desf. und *S. bifolia* Schult., als saures K-Salz (1907). — *Clintonia borealis* Raffin. (1915).

Fam. **Santalaceae:** *Omphacomeria acerba* DC. (Frucht), 1885. — Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Convolvulus* L., Windender Knöterich (Kraut); als Ca-Bitartrat (1919). — Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe; in Fabriksäften (1913).

Fam. **Berberidaceae:** *Berberis Thunbergii* DC., Japanische Berberitze (Frucht), 1920. — *Mahonia Aquifolium* Nutt. (*Berberis A.* Pursh.) (Frucht), 1924. — *Caulophyllum thalictroides* Michx., Blauer Hahnenfuß (Frucht), 1908. — Fam. **Myristicaceae:** *Myristica malabarica* Lam., Bombay-Muskatnuß (Rinde); als Ca-Salz (?), 1896. — *M. fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Fruchtschale); Ca-Salz in der Rinde (?). — Fam. **Papaveraceae:** *Adlumia cirrhosa* Raf., Kletternder Erdrauch (Wurzel) (?), 1903. — Fam. **Cruciferae:** *Erysimum crepidifolium* Reichb. (Kraut und Samen); als Ca-Salz (1925).

Fam. **Saxifragaceae:** In der *Frucht* folgender: *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere; Spur (1921). — *R. nigrum* L., Schwarze Johannisbeere (1926). — *R. Grossularia* L., Stachelbeere (1908). — *R.-Species*, ungenannt, Cap-Stachelbeere (1910).

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): In Früchten folgender: *Eriobotrya japonica* Lindl. (*Mespilus j.* Thnbg.), Japanische Mispel. — *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (auch in der Rinde), 1914. — *Cydonia vulgaris* Pers., Quitte (1908). — *Pirus Malus* L., Apfelbaum; später nicht gefunden. — *P. Aucuparia* Gärtn. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (1922). — *P. arbutifolia* L. (1909). — (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* Ehrh., Gartenerdbeere (später bestritten). — *Rubus fruticosus* L., Brombeerstrauch (von anderen nicht gefunden). — *Rosa canina* L., Hundsrose (Kerne), 1922. — (*Prunoideae*): *Prunus armeniaca* L., Aprikosenbaum (1923). — *P. italica* Borck., Reineclaude (Spur), 1901. — *P. avium* L., Vogelkirsche; Weinsäure fraglich! — *P. Mahaleb* L., Weichselkirsche (1923).

Fam. **Connaraceae:** *Connarus Uleanus* Gilg. (Blüten); unsicher! (1906). — Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht); frei und Salz (1923). — (*Mimosoideae*): *Acacia concinna* DC. (Frucht), 1905. — Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia Peplus* L. (Kraut); Salz (1908). — Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus glabra* L., Glatter Sumach (Frucht); (?) (1904). — Fam. **Aquifoliaceae:** *Ilicioides mucronata* (= *Nem panthus m.*) (Frucht), 1910. — Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* Wangh., Zuckerahorn (Stamm); im Saft frei und Ca-Salz. — Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (frei, K- und Ca-Salz in Blättern und Trauben, reif und unreif; K-Salz in Beerenschale und Kämmen; Ca- und K-Salz und frei in Rebtränen). — Nach alten Angaben auch bei *V. silvestris* L. und *Ampelopsis quinquefolia* Michx., Wilder Wein (1848).

Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Linde (Blätter), 1925.

In der Frucht folgender Familien ist Weinsäure angegeben: Fam. **Caricaceae:** *Carica dodecaphylla* Vell. (1903). — *C. Papaya* L., Melonenbaum (1879). — Fam. **Myr-**

[1] Viele ältere Angaben über Vorkommen von Weinsäure, als meist unsicher, sind hier ausgelassen und von ihnen *nur die als sicher geltenden* sowie neuere Angaben (ab ca. 1900) aufgeführt. Bezüglich der früheren Angaben muß auf die Literatur verwiesen werden (s. Pflanzenstoffe **2**, Register 1, S. 1414 [1931]), welche gegen 120 Weinsäurevorkommen aufnennt. Franzen (F. und Helwert, Biochem. Ztschr. **136**, 291 [1923]) zählte deren 82 auf, von denen er aber nur 5 als sicher belegt anerkannte. Die Zahl ist heute wohl erheblich größer. Franzen prüfte vorwiegend die ältere Literatur (bis ca. 1912).

taceae: *Myrciaria plicata* Bg. (1903). — *Psidium Guayava* L. — *P. Araça* Rad. (1903). — *P. acutangulum* Bg. — Fam. **Araliaceae:** *Aralia hispida* Vent. (1909). — Fam. **Cornaceae:** *Cornus paniculata* L'Hérit. (1911). — *C. sericea* L'Hérit.; angeblich als K-Salz (1908). — Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere; später bestritten! (1925). — *V. Vitis Idaea* L., Kronsbeere (auch Blätter), (1903). — *V. corymbosum* L. (Frucht) (1916). — Fam. **Sapotaceae:** *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (1903)? — *Sideroxylon crassipedicellatum* Mart. et Eichl. (1903)? — Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* Roxb.) (hier in Blättern), 1930. — Fam. **Verbenaceae:** *Aegiphila obducta* Vell. (1904), zweifelhaft! — Fam. **Solanaceae:** *Solanum Lycopersicum* L., Tomate (Spur?), später bestritten! (1928). — *Cyphomandra calycina* Sendt. (1909), zweifelhaft! — Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum nudum* L. (Frucht), 1909, zweifelhaft! — *Symphoricarpus racemosus* Michx., Schneebeere (1913). — *Diervilla florida* Sieb. et Zucc. (1912). — Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus Colocynthis* Schrad., Bittergurke (als K-Salz) (1894).

Fam. **Compositae:** Im *Kraut* folgender Arten: *Senecio silvaticus* L., (1925). — *Tussilago Farfara* L., Huflattich (1924). — *Sonchus arvensis* L., Feld-Gänsedistel (1925). — *Taraxacum officinale* Wigg., Löwenzahn; als Salz (1925). — *Cichorium Intybus* L., Cichorie; als Salz im Milchsaft (1926). — *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (1931).

Pilze. Fam. **Agaricaceae:** *Cantharellus cibarius* Fr., Pfifferling (Hut), 1889 (?).

Flechten: Fam. **Usneaceae:** *Usnea barbata*, Bartflechte. — *Zeora sordida*?

3. Traubensäure.

Vorkommen: Nur in *Weintrauben* (bei der Weinsäuredarstellung zuerst aufgefunden).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beeren); im Saft.

4. Citronensäure[1].

Vorkommen: In vielen Familien der Angiospermen sicher nachgewiesen, hauptsächlich in Früchten frei und als Salz, doch auch im Saft von Blättern, Rinden, Wurzeln, Rhizomen gefunden.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Cembra* L., Zirbelkiefer (Samen), 1907 (?).

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen, *Hordeum sativum* Jess., Gerste, *Zea Mays* L., Mais, *Avena sativa* L., Hafer und *Secale cereale* L., Roggen (in grünen Teilen der wachsenden Pflanzen), 1931. — *Sorghum saccharatum* Pers., Zuckerhirse (Saft), 1890 (?). — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr); im Saft, sicher! 1929. — *Bambusa arundinacea* Willd., Bambus (Bambusschößlinge); im Saft, 1931. — Fam. **Araceae:** *Sauromatum venenosum* Schott. (Blätter und Blütenkolben, wenig) (?), 1911. — Fam. **Bromeliaceae:** *Ananas sativus* Schult. (*Ananassa s.* Lindl.), Ananas (Frucht), 1925. — Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel (Spur in Beeren), 1918. — *Smilax rotundifolia* L. (Frucht), 1916. — *Clintonia borealis* Raffin., desgleichen 1915.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Holz), 1930. — Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Beeren, unreife); wahrscheinlich. — *Ficus Carica* L., Feigenbaum (*Feigen*), 1928. — Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. (Blätter, Stiel, Saft), 1920; früher auch für andere Arten angegeben. — Fam. **Chenopodiaceae:** *Spinacia oleracea* L., Spinat (Blätter). 1931. — Fam. **Aizoaceae:** In *Blättern* folgender Arten: *Mesembryanthemum cristallinum* L., Eiskraut (?), 1905. — *M. tortuosum* L., *M. expansum* L. (1914), *M. edule* L. und *M. perfoliatum* Mill. (1896).

In der *Frucht* bei folgenden Familien: Fam. **Berberidaceae:** *Berberis Thunbergii* DC., Japanische Berberitze, 1920. — *Caulophyllum thalictroides* Michx., 1908. —

---

[1] Wie bei den anderen Fruchtsäuren sind zumal die älteren Angaben oft unsicher, der einwandfreie Nachweis fehlt, sie können aber hier in einer lediglich referierenden Darstellung nicht ganz übergangen werden (vgl. Scheele und *Citronensäure*!). Franzen (Franzen u. Helwert: Biochem. Ztschr. **135**, 384 [1923]) hielt im Jahre 1923 von 137 Fällen der Literatur nur 19 für wahrscheinlich (3) oder sicher (16). In seiner Kritik hat er zwar ganz recht, für nicht wenige Fälle ist aber inzwischen das Vorkommen der Säure sichergestellt (Tomate, Heidelbeere, Kronsbeere, Kranbeere u. a.), und die Zahl der notorisch Citronensäure enthaltenden Pflanzen geht zweifellos heute weit über 19 hinaus. Übrigens muß man Franzen recht verstehen, er *bestreitet* keineswegs das Vorkommen in anderen Fällen, sondern vermißt dafür lediglich den sicheren Nachweis. — Alte Angaben (vor 1900) sind hier ganz ausgelassen, bei den übrigen aber meist die Jahreszahl vermerkt.

Fam. **Menispermaceae:** *Menispermum canadense* L., 1910. — Fam. **Anonaceae:** *Anona cherimolia* MILL. (?) (1915).

Fam. **Papaveraceae:** *Glaucium luteum* SCOP., Hornmohn (Kraut), 1923. — *Chelidonium majus* L., Schöllkraut (Kraut), sicher! — *Adlumia cirrhosa* RAF., Kletternder Erdrauch (Wurzel), 1903. — Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl (Blätter), 1923. — *B. oleracea Botrytis* L., Blumenkohl (Blütenstand), 1931. — *Erysimum crepidifolium* REICHB. (Kraut und Samen); als Ca-Salz (1925). — Fam. **Crassulaceae:** *Sedum azureum* (Blätter); zweifelhaft, 1905. — *Echeveria secunda* BTH. und *E. glauca* BAK. (Blätter); im Saft, wahrscheinlich (1922). — Fam. **Saxifragaceae:** Im *Fruchtsaft* folgender: *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere; sicher! (1925). — *R. nigrum* L., Schwarze Johannisbeere (1926). — *R. Grossularia* L., Stachelbeere (1906). — *R.-Species* ungenannt, Cap-Stachelbeere (1910).

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): In Früchten folgender: *Eriobotrya japonica* LINDL. (*Mespilus j.* THBG.), Japanische Mispel (1923). — *Crataegus Oxyacantha* L., Weißdorn (1914). — *C. macracantha* LODD., Großstachliger Weißdorn (Spur), 1925. — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (auch Stammrinde), sicher! — *P. communis* L., Birnbaum (K-Salz), 1908. — *P. Aucuparia* GÄRTN. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere, sicher! — *P. arbutifolia* L. (1909). — (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* EHRH., Gartenerdbeere (1925). — *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (1918). — *R. Idaeus Loganii* LG., Loganbeere (1927). — *R.-Species* ungenannt, Schwarze Himbeere und *R. fructicosus* L., Brombeerstrauch (1925). — *Rosa gallica* L., Französische Rose (hier in Blütenblättern), 1928. — (*Prunoideae*): *Prunus Persica* SIEB. et ZUCC. (*Amygdalus P.* L.), Pfirsichbaum (1924). — *P. armeniaca* L., Aprikosenbaum (1925). — *P. domestica* L., Zwetsche. — *P. italica* BORCK., Reineclaude (1923). — *P.-Variet.*, Mirabelle (1908). — *P. avium* L., Vogelkirsche, sicher! — *P. Cerasus* L., Sauerkirsche (Blätter); sicher! — *P. Mahaleb* L., Weichselkirsche (1923).

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Frucht); Spur (1923). — *Cassia Fistula* L., Röhrenkassie (Frucht), 1911. — (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samen; Keimpflanzen); sicher! — *Medicago sativa* L., Luzerne (Kraut), 1925. — *Vicia sativa* L., Futterwicke (Samen), sicher! — *V. Faba* L., Pferdebohne (Samen), ebenso! — *V. Cracca* L., Vogelwicke (Kraut und Samen), 1916. — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Samen), 1916.

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): In der *Frucht* folgender: *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinen (frei, auch K- und Ca-Salz) (1908). — *C. Bigaradia* RISSO, Pomeranze (frei, auch K- und Ca-Salz), 1908. — *C. Limonum* RISSO, Citrone (frei und Ester), sicher! — *C. nobilis* LOUR. (*C. reticulata* BL.), 1912. — *C. Lima* MACF., 1912. — *C. Madurensis* LOUR., Mandarine, 1895. — *C. medica* var. *acida* BRAND., Limette (1876) und *C. Bergamia* RISSO, Bergamotte (frei und Salz), 1876.

Fam. **Anacardiaceae:** In der *Frucht* folgender: *Rhus Coriaria* L., Gerbersumach (?), 1874. — *R. glabra* L., Glatter Sumach (frei und Ca-Salz), 1913. — *R. typhina* L., Essigbaum (frei und Ca-Salz), 1913. — *R. aromatica* AIT., 1890.

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus europaea* L., Spindelbaum (Frucht und Wurzel), 1889. — Fam. **Aquifoliaceae:** *Ilex paraguariensis* ST. HIL., Mate-Pflanze (Blätter = *Mate*), 1893. — Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Stamm); im Saft (1928).

In Früchten folgender Familien: Fam. **Sapindaceae:** *Nephelium Litchi* CAMB., Chinesische Haselnuß (1918). — Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (auch in „*Rebtränen*"), sicher! — *Ampelopsis quinquefolia* MICHX., Wilder Wein (1919). — Fam. **Bombacaceae:** *Adansonia digitata* L., Affenbrotbaum, wahrscheinlich! — Fam. **Passifloraceae:** *Passiflora alata* AIT. (Pulpa) (?), 1909. — Fam. **Punicaceae:** *Punica Granatum* L., Granatapfelbaum (*Granatapfel*), 1917. — Fam. **Myrtaceae:** *Stenocalyx Michelii* BG. (?), 1903. — *Myrciaria cauliflora* BG. (?), 1903 und *M. plicata* BG., 1903. — Fam. **Araliaceae:** *Aralia hispida* VENT. (1909). — Fam. **Cornaceae:** *Cornus paniculata* L'HÉRIT. (1911).

Fam. **Ericaceae:** *Rhododendron ferrugineum* L., Rostblättrige Alpenrose (Blätter und Blattgallen), 1913. — In den *Früchten* folgender: *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere; im Saft (1927). — *V. Vitis Idaea* L., Kronsbeere (1927). — *V. macrocarpum* AIT., Kranbeere (1910). — *V. Oxycoccos* L., Moosbeere; sicher! — *V. corymbosum* L. (1916). — *Calluna vulgaris* SALISB., Heide (Kraut), 1931.

Fam. **Solanaceae:** In *Früchten* folgender: *Solanum Dulcamara* L., Bittersüß (1911). — *S. Lycopersicum* L., Tomate, frei und Salz (1928). — *Capsicum tetragonum* MILL. (1909). — *Physalis Alkekengi* L., Judenkirsche (1894). — *Nicotiana Tabacum* L., Tabak, hier in grünen Blättern (1931), Ca-Salz. — Fam. **Plantaginaceae:** *Plantago major* L., Großer Wegerich (Blätter), 1907.

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Cephalanthus occidentalis* L. (Blätter), 1889. — (*Coffeoideae*): *Coffea liberica* Bull. (Samen); als Ca- und Mg-Salz (1910). — *Psychotria Ipecacuanha* Müll.-Arg., Brechwurzel (Wurzelstock), 1926. — *Richardsonia pilosa* H. B. K. (*R. scabra* St. Hil.) (Kraut und Wurzel), sicher! — *Morinda longiflora* G. Don. (Wurzel), 1907. — *Rubia tinctorum* L., Krapp (Wurzel), sicher! — Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum prunifolium* L. (Rinde), 1885. — In *Frucht* folgender: *V. nudum* L. (1909), *Symphoricarpus racemosus* Michx. (1913) und *Diervilla florida* Sieb. et Zucc. (1912).

Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus Colocynthis* Schrad., Bittergurke (Frucht = *Coloquinte*); als K-Salz (1894). — *Cucumis Melo* L., Echte Melone (Frucht), 1923. — Fam. **Compositae:** *Lactuca sativa* L., Gartenlattich (Kraut), 1931. — *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Kraut), 1931.

Pilze: Fam. **Tuberaceae:** *Tuber cibarium* Bull., Trüffel. — Fam. **Exobasidiaceae:** *Exobasidium Vaccinii* Woron. (Gallen); (?). — Fam. **Polyporaceae:** *Boletus pseudoignarius* L. (Fruchtkörper). — Fam. **Agaricaceae:** *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *A. bulbosa* var. *citrina* (frei und gebunden). — *Psalliota campestris* L., Champignon (Fruchtkörper) (*Citronensäure* in den angegebenen Fällen zweifelhaft!).

Fam. **Aspergillaceae:** Bei zahlreichen Arten (*Citromyces-*, *Penicillium-* und *Aspergillus-*Species) als Zuckerumsatzprodukt in Kulturen als Salz, auch mehrfach frei (*Citronensäuregärung*)! oft neben *Gluconsäure*.

5. *Isocitronensäure.*

Vorkommen: Nur in einem Falle bislang gefunden.

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus fruticosus* L., Brombeerstrauch (Frucht).

6. *Phloionsäure und Phloionolsäure.*

Vorkommen: Angegeben nur für den Kork.

Fam. **Fagaceae:** *Quercus Suber* L., Korkeiche (im *Kork* der Rinde), neben *Phellonsäure* und *Suberinsäure*.

7. *Dioxymaleinsäure.*

Vorkommen: Nicht in Pflanzen gefunden.

d) Aldehyd- und Ketosäuren.

1. *Glyoxylsäure.*

Vorkommen: Angegeben für mehrere Familien, wohl meist zweifelhaft, soll nach anderen *Citronensäure* sein.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (etiolierte Keimpflanzen); unsicher!

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum-Species* ungenannt, Rhabarber (?).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); in Fabriksäften, sekundär?

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Frucht)? — *R. Grossularia* L., Stachelbeere (Frucht)?

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht)? — (*Prunoideae*): *Prunus*-Species divers., Pflaumenbaum (Frucht)?

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Wein (unreife Trauben); zweifelhaft, soll Gemisch anderer Säuren sein!

Fam. **Cornaceae:** *Cornus Mas* L., Hartriegel (Frucht = *Cornelkirsche*).

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Oxycoccos* L. (*Oxycoccos palustris* Pers.), Moosbeere (Frucht).

2. *Brenztraubensäure.*

Vorkommen: In grünen Pflanzen bislang nicht nachgewiesen (Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung).

3. *Lävulinsäure.*

Vorkommen: Nicht in Pflanzen nachgewiesen.

4. *Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure).*

Vorkommen: Nur in zwei Fällen angegeben.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); in Fabriksäften.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Medicago sativa* L., Luzerne (Kraut).

5. *Glucuronsäure.*

Vorkommen: Als Spaltprodukt von Saponinen, Pektinstoffen u. a., aus Samen, Blättern, Holz, gummiartigen Substanzen usw. in einer großen Zahl dicotyler Familien

Fam. **Gramineae:** *Bambusa arundinacea* WILLD., Bambus (Bambusschößlinge); im Saft.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Holz); aus Hemicellulose A und B bei Hydrolyse, *Glucuronsäure* neben *Galakturonsäure*, in Skeletsubstanz *Polyglucuronsäuren.*

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Samen); im *Hanföl*, sekundär, unsicher!

Fam. **Chenopodiaceae:** *Chenopodium Quinoa* WILLD., Reismelde (Kraut, Wurzel und Samen). — *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); sekundär aus *Pektin.*

Fam. **Caryophyllaceae:** *Lychnis Githago* SCOP. (*Agrostemma G.* L.), Kornrade (Samen); sekundär aus *Githaginglykosid.*

Fam. **Cruciferae:** *Brassica oleracea* var. *sabauda* L., Wirsingkohl (Blätter).

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus avium* L., Süßkirsche (Stamm und Zweige); im *Kirschgummi.*

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia arabica* WILLD. und zahlreiche andere Arten (Stammausfluß); in *Cordofan-Gummi, Gezirehgummi, Gummi arabicum* u. a., aus *Araban*, sekundär. — (*Papilionatae*): *Glycyrrhiza glabra* L. (*Liquiritia officinalis* PERS.), Süßholz (Wurzel); sekundär aus *Glycyrrhizinsäure.*

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (Flachsfasern); als *Polyglucuronsäure* in Zellwand.

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Samen); sekundär aus *Roßkastaniensaponin.*

Fam. **Theaceae:** *Camellia Sasanqua* THUNBG. (*Thea S.* NOIS.) (Samen); aus *Sasanqua-Saponin.* — *C. theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Samen); aus *Thea-Saponin.*

Fam. **Araliaceae:** *Aralia chinensis* L. var *glabrescens* (= *A. spinosa* L. var. *gl.*) (Rinde); sekundär aus Saponin *α-Aralin.* — *Panax repens* MAXIM. (Rhizom); sekundär aus *Panax-Prosapogenin.*

Fam. **Styraceae:** *Styrax japonicus* SIEB. et ZUCC. (Fruchtschale); sekundär aus *Jegosaponin.*

Fam. **Labiatae:** *Scutellaria baicalensis* GEORGI (Wurzel); sekundär aus *Baicalin.* — *S. altissima* L. (Blätter und Blüten); sekundär aus Glykosid *Scutellarin.* — Aus dem Kraut folgender: *S. indica* L., *S. hastaefolia* L., *S. alpina* L., *S. japonica* M. et DEC., *S. galericulata* L., *S. viscida* SPRG., *S. uliginosa* ST. HILL. und *S. lateriflora* L., überall aus Glykosid *Scutellarin.*

B. Aromatische Säuren.

a) Aromatische Carbonsäuren.

1. *Benzoesäure.*

Vorkommen: Angegeben für zahlreiche Familien, soweit sichergestellt als Bestandteil von Harzen, äther. Ölen sowie Spaltprodukt von Alkaloiden und Glykosiden; auch frei, meist als Ester.

Fam. **Pinaceae** (*Araucarieae*): *Agathis australis* SALISB. (*Dammara a.* L.), Kaurifichte (Stamm und Zweige); in *Kaurikopal*; alte Angabe. — (*Pinaceae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Holz); Spur *Benzoesäure* (neben *Ameisensäure*); alte Angabe! — *Tsuga heterophylla* SARG., „Hemlock Spruce" (Nadeln); im *Hemlocktannennadelöl*, frei und wahrscheinlich mit *Borneol* verestert.

Fam. **Gramineae:** *Vetiveria zizanioides* STPF. (*Andropogon muricata* RETZ.), Vetivergras (Wurzel); im *Vetiveröl*, als Ester

Fam. **Palmae:** *Calamus Draco* Willd. (Frucht); im *Palmdrachenblut.* — *C. scipionum* Lour. und *C. niger* W.; ebenso, aber zweifelhaft!

Fam. **Bromeliaceae:** *Hechtia argentea* Bak. und *H. glomerata* Zucc. (Kraut); im Harz, als Ester.

Fam. **Liliaceae:** *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Wurzelstock); neben *Salicylsäure.* — *Xanthorrhoea quadrangulata* F. v. M. (Stengel); im *Roten Acaroidharz,* Spur, als Ester. — *X. hastilis* R. Br. (Stengel); im *Gelben Acaroidharz,* frei! — *Dracaena Ambet* Kotsch (Stamm); im *Socotrinischen Drachenblut.* — *D. schizantha* Back.; ebenso. — *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blüten); im äther. Öl, als Ester.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Narcissus Jonquilla* L. (Blüten); im *Jonquillablütenextraktöl,* als Ester. — *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (Blüten); im *Tuberosenöl,* als Ester.

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L., *I. pallida* Lam. und *I. florentina* L. u. a., Schwertlilie (Rhizom); im äther. *Irisöl.*

Fam. **Orchidaceae:** *Vanilla planifolia* Andr., Echte Vanille (Frucht); etwas Benzoesäure, nicht regelmäßig.

Fam. **Salicaceae:** *Populus Tremula* L., Zitterpappel (Blätter und Rinde); Zersetzungsprodukt, nach alter Angabe!

Fam. **Myricaceae:** *Myrica asplenifolia* Endl. (*Comptonia a.* Ait.), „Sweet Fern" (Rinde); *Benzoesäure* neben *Gallussäure.*

Fam. **Betulaceae:** *Betula lenta* L., Cherry-Birch (Rinde); früher angegeben, nach neueren nicht vorhanden!

Fam. **Aristolochiaceae:** *Aristolochia cymbifera* Mart. (*A. grandiflora* Gom.), Wurzelstock; Benzoesäure-*ähnliche Säure* angegeben, unsicher, alte Angabe!

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum Rhaponticum* L., Pontischer Rhabarber (Blätter und Stengel).

Fam. **Caryophyllaceae:** *Dianthus Caryophyllus* L., Gartennelke (Blüten); im *Gartennelkenöl,* als Ester.

Fam. **Ranunculaceae:** *Aconitum Napellus* L., Echter Eisenhut (Blätter); sekundär aus *Acetyl-Benzoyl-Aconin.* — *A. Stoerckianum* Rchb. (Knolle); sekundär aus einem Nebenalkaloid. — *A. Fischeri* Rchb. (Knolle = *Kusauzuknollen*); sekundär aus *Japaconitin.* — *A. chasmanthum* (?) (Wurzelknolle); sekundär aus *Indaconitin.*

Fam. **Magnoliaceae:** *Michelia Champaca* L., Champacabaum (Blüten); im *Champacablütenöl,* wohl sekundär! — *M. longifolia* Bl. (Blüten); im sog. *Weißen Champacablütenöl,* unsicher!

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* Hook. (*Anona o.* Hook. et Th.), Ylang-Ylang (Blüten); im *Ylang-Ylangöl* (neben *Salicylsäure*), verestert mit *Äthyl-* und *Benzylalkohol.*

Fam. **Lauraceae:** Im äther. Öl folgender: *Cryptocaria pretiosa* Mart. (*Ocotea p.* B. et H.), Mispellorbeer (Holz); neben *Essigsäure,* als Ester. — *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (Blätter); im *Zimtblätteröl,* als *Benzylbenzoat.* — *C. Cassia* Bl., Chinesischer Zimtstrauch (Blätter); im *Cassiaöl.* — *Acrodiclidium Mahuba* Samp. (Samen = *Makubasamen*); im fetten Öl, anscheinend!

Fam. **Papaveraceae:** *Argemone mexicana* L., Stachelmohn (Samen); im *Argemoneöl;* alte Angabe!

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* Stok., Mandelbaum (Samen = *Bittere Mandeln*); im Bittermandelwasser, sekundär. — *P.-Species* divers., Pflaumensorten (Frucht und Samen); im *Pflaumenkernöl,* sekundär. — *P. virginiana* L., „Wild Cherry" (Blätter und Rinde); frei! — Hier wohl überall aus Glykosid (*Amygdalin* u. a.).

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum (Frucht = *Johannisbrot*); in der Fruchtschale; alte Angabe! — *Daviesia latifolia* R. Br. (Blätter und Zweige); sekundär aus *Dibenzoylglucoxylose.* — *Caesalpinia pulcherrima* Sw. (*Poinciana p.* Lam.) (Blüten); im Harz. — (*Papilionatae*): *Myrocarpus fastigiatus* All. (Holz); im *Myrocarpusbalsam,* frei und Ester. — *Myroxylon peruiferum* L. f. (Rinde); im festen Harzbalsam, Spur. — *M. Balsamum* Hrms. var. *Pereirae* Baill., Perubalsambaum (Rinde); im *Perubalsam,* als *Benzylester.* — *M. Balsamum* Hrms. var. *genuinum* Baill., Tolubalsambaum (Stamm); im *Tolubalsam,* frei und Ester. — *M. Balsamum* Hrms. var. *γ-punctatum* Baill. (Rinde); im *Quino-Quino-Balsam,* frei und *Benzylester!* — *Trifolium incarnatum* L., Incarnatklee (Blüten); neben *Salicyl-* und *Cumarsäure.*

Fam. **Zygophyllaceae:** *Guajacum officinale* L., Guajakbaum (Holz); alte Angabe!

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Casimiroa edulis* Llv. (Frucht). — *Citrus Bigaradia* Risso, Pomeranzenbaum (Blüten); im *Neroliöl.*

Fam. **Burseraceae:** *Commiphora Myrrha* Holm. (Rinde); in *Myrrhe;* alte Angabe!

Fam. **Empetraceae:** *Empetrum nigrum* L., Krähenbeere (Blätter).

Fam. **Anacardiaceae:** *Mangifera indica* L., Indischer Mangobaum (Blätter). — *Pistacia Terebinthus* L., Terpentin-Pistazie (Rinde); im *Chios-Terpentinöl*, Spur!
Fam. **Celastraceae:** *Evonymus europaea* L., Spindelbaum (Samen); im fetten Öl, frei! (?).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Caryophyllus aromaticus* L.), Gewürznelkenbaum (Blütenknospen = *Gewürznelken*); im *Nelkenöl* als *Methylester*.
Fam. **Umbelliferae:** *Pimpinella Saxifraga* L., Gemeiner Bibernell (Wurzelstock); im Destillationswasser; alte Angabe! — *Levisticum officinale* KOCH. (*Angelica Levisticum* ALL.), Liebstöckel (Rhizom); im harzigen Rückstand der Destillation von *Liebstöckelöl*, als Salz.
Fam. **Ericaceae:** *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Blätter); im *Wintergrünöl*, unsicher! — *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Frucht); frei und sekundär aus Glykosid *Vacciniin*. — *V. macrocarpum* AIT., Kranbeere (Beeren); frei und wie vorige. — *V. Oxycoccos* L., Moosbeere (Frucht); wie vorige.
Fam. **Styraceae:** *Styrax Pearcei* PERK. var. *bolivianus* PERK. (Rinde); im *Estoraqueharz*. — *St. ferrugineus* POHL., *St. reticulatus* MART., *St. aureus* MART., *St. nervosus* A. DC. u. a.; im Harz; *St. Benzoin* DR. (*Benzoin officinale* HEYNE) im Harz (*Padang-* und *Sumatra-Benzoe*), *St. tonkinensis* CRAIB. (in *Siam-Benzoe*).
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Stamm); im „*Olivenharz*", unsicher!
Fam. **Labiatae:** *Salvia Sclarea* L., Muskateller Salbei (Kraut); alte Angabe!
Fam. **Scrophulariaceae:** *Rhinanthus minor* EHRH. (*Alectorolophus m.* RCHBCH.), Kleiner Klappertopf (Kraut).
Fam. **Lentibulariaceae:** *Pinguicula vulgaris* SM., Gemeines Fettkraut (Blätter).
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Gardenia brasiliensis* SPRENG. (*Genipa b.* BAILL.); (Blüten); im *Gardeniaöl*, als Ester, zweifelhaft! — (*Coffeoideae*): *Asperula odorata* L., Wohlriechender Waldmeister (Kraut); zweifelhaft! Früher angegebene *Benzoesäure* war vielleicht *Cumarin*.
Fam. **Compositae:** *Dahlia variabilis* DESF., Georgine (Knolle); im äther. Öl; alte Angabe!
Pilze: Fam. **Hydnaceae:** *Hydnum ferrugineum* FR., Tropfen-Stachelschwamm (Hut).

2. Zimtsäure.

Vorkommen: In vielen Familien der Mono- und Dicotylen vorkommend, frei und als Ester in Harzen und deren ätherischen Ölen, bisweilen in Blättern, Blüten, Milchsaft; auch sekundär als Spaltprodukt.

Fam. **Palmae:** *Calamus Draco* WILLD. (Frucht); im *Palmen-Drachenblut*, unsicher!
Fam. **Liliaceae:** *Aloe vulgaris* Lam. (*A. vera* L.) (Blätter); in *Barbados-Aloe*, als *Aloeresitannol-Zimtsäureester*. — *A. vulgaris* LAM. var. *chinensis* BACK.; in *Curaçao-Aloe*, ebenso. —*Xanthorrhoea quadrangulata* F. v. M. (Stengel); im äther. Öl des *Roten Acaroidharzes*, frei und Ester. — *X. hastilis* R. BR. (Stengel); im *Gelben Acaroidharz* und *äther. Öl* des Harzes, frei und als Ester.
Fam. **Amaryllidaceae:** *Narcissus Jonquilla* L. (Blüten); im *Jonquillablütenextraktöl*, als Ester.
Fam. **Zingiberaceae:** Als *Ester* im äther. Öl des Wurzelstocks folgender: *Kaempferia rotunda* L.; im *Kaempferiaöl*. — *K. Galanga* L., ebenso. — *Curcuma aromatica* SALISB.; als *p-Methoxyzimtsäure*. — *Hedychium spicatum* SM.; im *Sannaöl*. — *Alpinia Galanga* WILLD. (hier auch in Blättern). — *A. nutans* ROSC. (wie vorige). — *A. malaccensis* ROSC. (wie vorige).
Fam. **Taxaceae:** *Taxus baccata* L., Eibe (Blätter); sekundär aus *Taxin*.
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Antiaris toxicaria* LESCH., Javanischer Giftbaum (Rinde); im Harz des Milchsaftes, als Ester des *α-Amyrin*.
Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* BAILL., Rhabarber (Rhizom = *Chinesischer Rhabarber*); sekundär aus *Rheotannoglykosid*.
Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* NEES (*Laurus Cinnamomum* L.), Ceylon-Zimtstrauch (Blätter, alte Angabe! und Rinde), im *Ceylon-Zimtöl*, sekundär! — *C. Cassia* BL., Chinesischer Zimtstrauch (Blätter); im *Cassiaöl*, frei! — *Acrodiclidium Mahuba* SAMP. (Samen); im fetten Öl, ob *Zimtsäure* oder *Benzoesäure* ist unsicher!
Fam. **Hamamelidaceae:** *Altingia excelsa* NOR. (*Liquidambar Altingiana* BL.), Rasamalabaum (Holz); im *Rasamalaharz*. — *Liquidambar orientale* MILL., Orientalischer Amberbaum (Stamm); im *Orientalischen Storax* und im *Storaxöl*, als *Styracin*, frei und andere Ester. — *L. styracifluum* L., Ahornblättriger Amberbaum (Stamm); im *Amerikanischen Storax*, wie vorige! — *L. formosana* HANSE. (Stamm); im *Storax*. — *L.-Species* unsicher (ob *L. styracifluum* L.?) (Stamm); im

„*Weißen Perubalsam*" = *Hondurasbalsam* (im „*Hellen*" sowie „*Dunklen Balsam*") und im äther. Öl des Balsams, frei und als Ester.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): Im Balsam (= Rindenausfluß) bei folgenden: *Myroxylon peruiferum* L. fil. (*Toluifera p.* Baill.), neben Spur *Benzoesäure*. — *M. Balsamum* (L.) Hrms. var. *Pereirae* (Royle) Baill., Perubalsambaum; im *Perubalsam-Öl* und *-Harz*, frei und als Ester. — *M. Balsamum* (L.) Hrms. var. *genuinum* Baill., Tolubalsambaum; im *Tolubalsam-Öl* und *-Harz*, frei und als Ester. — *M. Balsamum* Hrms. var. *γ-punctatum* (Kl.) Baill.; im *Quino-Quino-Balsam*, nur wenig frei und als Ester. — *Myrospermum frutescens* Jacq. (Früchte); im *Weißen Perubalsam*.

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Phebalium nudum* Hook. (Kraut); im äther. Öl, frei! — (*Rutoideae*): *Xanthoxylum acanthopodium* DC. (Frucht); im *Wartaraöl*, als Ester. — *Melicope ternata* Forst. (Blätter und kleine Zweige); im äther. Öl, frei!

Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* Griff. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter); als Ester, zweifelhafte Angabe!

Fam. **Myrtaceae:** *Melaleuca bracteata* F. v. M. (Blätter); im äther. Öl, frei und als Ester. — *Leptospermum scoparium* Forst., „Manuka" (Blätter); im *Manukaöl*, frei und gebunden.

Fam. **Sapotaceae:** Im Harz des Milchsaftes verwundeter Stämme (= *Guttapercha*) bei folgenden: *Butyrospermum Parkii* Ktschk. (*Bassia P.* Don.), Shibaum; in *Karité-Gutta*. — *Palaquium Treubii* Burck., Ester. — *P. calophyllum* Pier. (*Dichopsis c.* Benth. et Hook.), wie vorige. — *P. Supfianum* Schltr., ebenso. — *P. Pisang* Burck. — *Achras Sapota* (*Sapota Achras* Mill.), Sapotillbaum, im *Chiclegummi*.

Fam. **Styraceae:** *Styrax*-Species divers. (Rinde); im Wundausfluß = *Benzoe* (als Ester in *Siam-Benzoe*; frei und Ester in *Sumatra-Benzoe*; *Penang-Benzoe*). — *St. Pearcei* Perk. var. *bolivianus* Perk. (Rinde); im Harz = „*Estoraque*".

Fam. **Asclepiadaceae:** *Marsdenia Condurango* Reichb. (*Gonolobus C.* Trian.) (Stamm und Zweige); in der *Condurangorinde*, sekundär aus *Condurangin*.

Fam. **Labiatae:** *Ocimum canum* Sims. (Blätter); im äther. Öl. — *Scutellaria altissima* L. (Blätter und Blüten); *Zimtsäure* neben *Fumarsäure*.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Scrophularia nodosa* L., Knotige Braunwurz (Kraut); frei! — *Leptandra virginica* Nutt. (*Veronica v.* L.) (Wurzelstock); sekundär aus *Bitterstoff*.

Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* L. und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Blätter und Zweige); sekundär aus *Globularin*.

Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* Sond. (Kraut); hier als *Dihydroxyzimtsäure* angegeben. — *Parthenium argentatum* Gray., Guayulepflanze (Rinde); im Harz von *Guayule-Kautschuk* (neben *Phenylessigsäure*), unsicher!

b) Aromatische Oxysäuren.

1. Salicylsäure (o-Oxybenzoesäure).

Vorkommen: Bei Angiospermen in einer großen Zahl von Familien als Bestandteil von Blättern, Blüten, Früchten, Rinden, Wurzeln, oft nur in Spuren, fast stets als *Methylester* (oft nachweislich aus Glykosidspaltung) als solcher verbreitet in äther. Ölen, auch in Fetten.

Fam. **Liliaceae:** *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Wurzelstock). — *Aloe vulgaris* Lam. var. *chinensis* Back. (Blätter); in *Curaçao-Aloe*, Spur, unsicher! — *Tulipa Gesneriana* L., Tulpe (Blätter, Blüten und Zwiebeln); alte Angabe! — *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Blätter); ebenso. — *Yucca-Species* unbestimmt (Blätter); ebenso.

Fam. **Amaryllidaceae:** *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose (Blüte); als Ester (bei der Enfleurage gebildet!).

Fam. **Betulaceae:** *Betula lenta* L., „Cherry Birch" (Rinde); im *Birkenrindenöl*, als *Methylester* aus *Gaultherin*. — *B. lutea* Michx. (Rinde); wahrscheinlich wie vorige.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Chenopodium anthelminticum* L., „Wormseed" (Drüsenhaare von Frucht und Blatt); im *Wurmsamenöl*, frei und *Methylester!*

Fam. **Caryophyllaceae:** *Dianthus Caryophyllus* L., Gartennelke (Blüten); im *Gartennelkenöl*, als Ester.

Fam. **Ranunculaceae:** *Cimicifuga racemosa* Bart., Wanzenkraut (Rhizom).

Fam. **Calycanthaceae:** *Calycanthus floridus* L., Gewürznelkenstrauch (Rinde). — *C. occidentalis* Hook. et Arn., „Spice-Bush" (Blätter); als *Methylester*.

Fam. **Anonaceae:** *Cananga odorata* HOOK. (*Anona o.* HOOK. et TH.), Ylang-Ylang (Blüten); im *Ylang-Ylangöl*, verestert, neben *Benzoesäure*.

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum Cassia* BL., Chinesischer Zimtstrauch (Blätter); im *Cassiaöl*. — *Lindera Benzoin* MEISSN. (*Laurus B.* L.) (Rinde und Zweige); in *Spicewood Oil*, als *Methylester* aus *Gaultherin*.

Fam. **Cruciferae:** *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (Blüten); im *Goldlackblütenöl*, als Ester.

Fam. **Resedaceae:** *Reseda odorata* L., Wohlriechende Reseda (Kraut).

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Frucht); wahrscheinlich als *Methylester*.

Fam. **Pittosporaceae:** *Pittosporum undulatum* VENT. (Frucht); im äther. Öl, Spur (vermutlich!).

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): Als *Methylester*, sekundär aus *Gaultherin* („*Monotropitin*"), bei folgenden: *Spiraea Kamtschatica* PALL. (Wurzelstock). — *S. Filipendula* L., Erdeichel (Kraut und Wurzelstock). — *S. digitata* WILLD. (*S. palmata* POLE) (Kraut). — *S. gigantea* var. *rosea* (?) (Wurzel). — *S. Ulmaria* L., Wiesen-Spierstaude; in Kraut, Blüten und Wurzelstock. — (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht); als *Methylester*, unsicher! — (*Rosoideae*): *Fragaria elatior* EHRH., Gartenerdbeere (Frucht); wahrscheinlich als *Methylester*. — *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch; wie vorige. — *R. fruticosus* L., Brombeerstrauch; wie vorige. — (*Prunoideae*): *Prunus armeniaca* L., Aprikosenbaum (Frucht); wahrscheinlich als *Methylester*. — *P. domestica* L., Zwetsche; wie vorige. — *P. avium* L., Süßkirsche; wie vorige. — *P. Mahaleb* L., Weichselkirsche (Frucht); wahrscheinlich aus einem Glykosid.

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia Farnesiana* WILLD., Cassiestrauch (Blüten); im *Cassieblütenöl*, als *Methylester*. — *A. Cavenia* HOOK. et ARN., *A. Intsia* WILLD., *A. pluricapitata* STEINDR., *A. sarmentosa* DESV. und *A. tenerrima* JUGH. (Blüten); wie vorige. — (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Blätter = *Sennesblätter*). — *Daviesia latifolia* R. BR. (Blätter und Zweige); neben *Benzoesäure*. — (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Rotklee (Blüten); Salicylsäure neben *p-Cumarsäure*. — *T. incarnatum* L., Incarnatklee (Blüten); neben *Benzoesäure* und *p-Cumarsäure*.

Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* LAM., Cocastrauch (Blätter); im *Cocablätteröl*, als *Methylester*, hier primär gebildet! — *E. Coca* var. *Spruceanum* BURCK. (Blätter); im äther. Öl, als *Methylester*.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Barosma betulinum* BARTL. et W. (Blätter = *Runde Buccublätter*); unsicher; alte Angabe! — *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter); im *Rautenöl*; als *Methylester*. — (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* RISSO, Pomeranzenbaum (Fruchtfleisch); wahrscheinlich als *Methylester*.

Fam. **Polygalaceae:** Als *Salicylsäuremethylester* aus Glykosid *Gaultherin* im fetten Öl der *Wurzel* folgender: *Serucidaca longipedunculata* FRES. — *Polygala Senega* L., Senegakreuzblume. — *P. Senega* L. var. *latifolia* TORR. et GR. — *P. Boykini* NUTT. — *P. rarifolia* DC. — *P. javana* DC. — *P. variabilis* H. B. K. *β-albiflora* DC. — *P. Baldwini* NUTT. — *P. serpyllacea* WEIHE. — *P. calcarea* SCHULTZ. — *P. depressa* WEND. — *P. alba* NUTT. — *P. oleifera* HECK. — *P. violacea* ST. HILL. — *P. vulgaris* L., Gemeine Kreuzblume.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Cluytia similis* MÜLL. (Oberirdische Teile).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beeren); wahrscheinlich als *Methylester*. — *V. Labrusca* L. (Beeren = *Concordtrauben*); Spur!

Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstaude (Zweige, Blätter und Blüten); neben *Bernsteinsäure*.

Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter); im *Teeöl*, als *Methylester*.

Fam. **Violaceae:** Meist als *Salicylsäuremethylester* in Form eines Glykosids, *Gaultherin* (= *Violutosid*) bei folgenden: *Viola odorata* L., Wohlriechendes Veilchen (Blüten, Samen und Wurzelstock). — *V. tricolor* L., Stiefmütterchen (Kraut und Blüten). — *V. syrtica* FL. (Kraut). — *V. cornuta* L. (Kraut). — *V. canina* L., *V. silvestris* LAM., *V. arenaria* DC. und *V. palustris* L. (Kraut). — *Alsodeia cymulosa* MIQ. (Kraut). — *Ionidium Ipecacuanha* VENT. (*Viola I.* L.) (Rhizom = *Weiße Ipecacuanha*.

Fam. **Passifloraceae:** *Passiflora alata* AIT. (Blätter). — *P. Eichleriana* MAST. (Blätter).

Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia caryophyllata* THUNBG. (*Caryophyllus aromaticus* L.), Gewürznelkenbaum (Blütenknospen); im *Nelkenöl*, als *Methylester*.

Fam. **Umbelliferae:** *Oenanthe crocata* L. (Kraut). — *Dorema Ammoniacum* DON. (*Peucedanum A.* NEES) (Rinde); im Harz des *Ammoniakgummis*, zweifelhaft!

Fam. **Cornaceae:** *Cornus sanguinea* L., Blutroter Hartriegel (Blätter).
Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L., Fichtenspargel (Blütensprosse); im äther. Öl, als *Methylsalicylat* aus *Monotropitin.*
Fam. **Ericaceae:** Als *Salicylsäuremethylester* aus *Gaultherin* bei folgenden: *Andromeda Leschenaultii* (?) (= *Gaultheria L.* DC. ?) (Kraut); im äther. Öl. — *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Blätter); im *Wintergrünöl.* — *G. fragrantissima* Wall. (Blätter); im *Indischen Wintergrünöl.* — *G. Shallon* Pursh (Blätter). — *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Frucht); neben *Bernsteinsäure.*
Fam. **Primulaceae:** *Primula officinalis* Jacq., Schlüsselblume (Wurzel); Geruch nach *Salicylsäuremethyl- oder -amylester*! — *P. longiflora* All., *P. frondosa* Janka., *P. cortusuoides* L. und *P. nemorum* L.; ebenso.
Fam. **Asclepiadaceae:** *Gomphocarpus brasiliensis* Fourn. (Frucht).
Fam. **Labiatae:** *Collinsonia anisata* Sims. (*Micheliella a.* Briq.) (Kraut); im äther. Öl, Spur! — *Hedeoma pulegioides* Pers., „Penny Royal" (Kraut); im *Amerikanischen Poleiöl,* als *Methylester.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum Lycopersicum* L., Tomate (Frucht); Spur!
Fam. **Caprifoliaceae:** *Lonicera Periclymenum* L., Wildes Geisblatt (Blätter); alte Angabe! — *Viburnum prunifolium* L. (Rinde); Spur.
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen).
Fam. **Compositae:** *Eupatorium capillifolium* Small. (*E. foeniculatum* Willd.), Hundefenchel (Blätter); im äther. Öl als Ester, unsicher! — *E. serotinum* Michx. (Kraut); Spur, unsicher! — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut und Blüten); im *Schafgarbenöl.* — *Solidago nemoralis* Ait. (Kraut); im äther. Öl, gebunden. — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Blütenköpfe). — *Artemisia Absinthium* L., Wermut (Kraut); im *Absinthöl,* als Ester (neben *Ameisensäure*).

1a. p-Oxybenzoesäure.

Vorkommen: Bislang nur in zwei Pflanzen angegeben.
Fam. **Ranunculaceae:** *Delphinium Consolida* L., Feldrittersporn (Blüten); sekund. aus *Delphinin.*
Fam. **Compositae:** *Grindelia robusta* Nutt. (Blätter und Blütenköpfe).

2. p-Cumarsäure[1].

Vorkommen: Bei mehreren Familien (besonders Liliaceen und Leguminosen) frei und als Ester, auch Glykosid im Blattsaft, harzigen Stammausscheidungen, Rinden und Rhizomen.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Laricio* Poir. (*P. L. var. austriaca* Endl.), Schwarzkiefer (Stamm); im *α-Harz* als *Pinoresinolester.* — *Picea excelsa* Lk., Fichte (Rinde); wie vorige.
Fam. **Liliaceae:** *p-Cumarsäure* im erhärteten Saft (= *Aloe*) der *Blätter* bei folgenden: *Aloe ferox* Mill.; als *Aloe-Resitannolester.* — *A. vulgaris* Lam. var. *chinensis* Back.; in *Curaçao-Aloe,* wie vorige. — *A. Barberae* Dyer; in *Natal-Aloe,* ebenso. — *A. socotrina* Lam.; in *Zanzibar-Aloe,* ebenso. — *A.-Species*; in *Uganda-Aloe.* — Ferner *frei* und als *Ester* in der Stengelausscheidung (*Acaroidharz*) folgender Species: *Xanthorrhoea quadrangulata* F. v. M.; im *Roten Acaroidharz.* — *X. Tateana* F. v. M.; im *Gelben Acaroidharz.* — *X. hastilis* R. Br.; wie vorige.
Fam. **Zingiberaceae:** *Hedychium spicatum* Sm. (Wurzelstock); im *Sannaöl* als *Methyl-p-Cumarsäureäthylester* angegeben.
Fam. **Orchidaceae:** *Angraecum fragrans* Thonars. (Blätter = *Fa-am-Tee*).
Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* Mill., „Wild cherry" (Rinde).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Daviesia latifolia* R. Br. (Blätter und Zweige). — (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Roter Wiesenklee (Blüten). — *T. incarnatum* L., Inkarnatklee, ebenso. — *Melilotus officinalis* Desr., Honigklee, Steinklee (Kraut); hier wohl *o-Cumarsäure*! — *M. altissimus* Thuil. (und *M. arvensis* Wallr.) (Blüten); sekundär aus Glykosid *Melilotosid,* wie vorige!
Fam. **Labiatae:** *Lavandula officinalis* Chaix, Lavendel (Blüten); im *Lavendelöl,* hier *o-Cumarsäure* neben *Cumarin.*
Fam. **Compositae:** *Ageratum brachystephanum* Reg. (Blätter); hier *o-Cumarsäure* neben *Cumarin*!

[1] *o-Cumarsäure* s. später bei *Cumarin* (= *Cumarsäureanhydrid*), *m-Cumarsäure* in Pflanzenstoffen bisher nicht gefunden!

3. *Hydrocumarsäure (Melilotsäure).*

Vorkommen: Nur für zwei dicotyle Familien angegeben, in Blättern sekundär als Spaltprodukt.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Melilotus officinalis* DESR. (*M. arvensis* WALLR.), Honigklee und *M. altissimus* THUIL. (Kraut); sekundär aus *Cumarin* und *Cumarigenin.*

Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter); im *Tabak,* gebunden an Alkaloide, unsicher; alte Angabe!

4. *Protocatechusäure (3, 4-Dioxybenzoesäure).*

Vorkommen: Angegeben für eine Reihe von Angiospermen, in Blättern, Blüten, Frucht, Holz und Rinde; frei, als Tanninderivat in und aus dem Gerbstoff (*Kino*).

Fam. **Liliaceae:** *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Schale der „Zwiebel"); neben *Quercetin.*

Fam. **Fagaceae:** In der Rinde folgender Arten (im Gerbstoff): *Quercus alba* L., „White *Oak*"; *Q. coccinea* WANGH.; *Q. tinctoria* MICHX. (*Q. discolor* AIT., *Q. citrina* BAUER.), Färbereiche; *Q. palustris* DU ROI; *Q. falcata* MICHX.; *Q. bicolor* WESTW.; *Q. semicarpifolia* SM.; *Q. Phellos* L.; *Q. rubra* L., Roteiche; *Q. stellata* WANGH.; *Q. Prinus* L.; *Q. Robur* L., Gemeine Eiche und *Q. densiflora* HOOK.

Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* HOOK., Echter = Chinesischer Sternanis (Frucht). — *I. religiosum* SIEB. et ZUCC. (*I. anisatum* L.?), Giftiger = Japanischer Sternanis (Frucht).

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica malabarica* LAM., Bombay-Muskatnuß (Rinde); im *Kino.*

Fam. **Cruciferae:** *Capsella bursa pastoris* MNCH., Hirtentäschelkraut (Kraut).

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia decurrens* var. *mollis* W., *A. linifolia* WILLD., *A. discolor* W. und *A. longifolia* W. (Blüten); im Gerbstoff. — (*Papilionatae*): *Pterocarpus Marsupium* ROXB. (Rinde); im *Malabar-Kino* aus Gerbstoff.

Fam. **Anacardiaceae:** *Schinopsis Lorentzii* ENGL. (*Quebrachia L.* GRISB.) und *Sch. Balansae* ENGL., Quebracho-Colorado (Holz); sekundär aus Gerbstoff.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Blätter; Beerenschale); in letzterer als Tanninderivat = Roter Farbstoff nach alter Angabe!

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (Stengel); im Gerbstoff der Faser (*Jute*).

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus Sabdariffa* L. (Blüten); frei! — *Thespesia Lampas* DALZ. (*Th. macrophylla* BL.); ebenso. — *Althaea rosea* CAV., Stockrose und Variet. *nigra,* Schwarze Malve (Blüten); im *Malvenfarbstoff.*

Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus*-Species divers. (Rinde); im eingetrockneten Saft = *Kino.*

Fam. **Araliaceae:** *Aralia chinensis* L. var. *glabrescens* (= *A. spinosa* L. var. *gl.*) (Rinde).

Fam. **Bignoniaceae:** *Catalpa bignonioides* WALT. (*Bignonia Catalpa* L.), Trompetenbaum (Frucht); als Verbindung von *p-Oxybenzoesäure* mit *Protocatechusäure.*

Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Blätter und Zweige); neben *Zimtsäure* und *Rutin.* — *Gl. nudicaulis* und *Gl. cordifolia* L. (Kraut); verestert mit *Cerylalkohol.*

Fam. **Dipsacaceae:** *Knautia silvatica* DUB. (*Scabiosa s.* L.), Wald-Scabiose (Blätter).

Fam. **Compositae:** *Grindelia robusta* NUTT. (Blätter und Blütenköpfe); Verbindung von *p-Oxybenzoesäure* mit *Protocatechusäure.*

5. *Veratrumsäure (Dimethyläther protocatechusäure).*

Vorkommen: Bislang nur für zwei Familien angegeben, teilweise sekundär.

Fam. **Liliaceae:** *Sabadilla officinalis* BR. (*Veratrum Sabadilla* SCHIED.), Sabadill (Samen); zum Teil als Ca-Salz und im äther. *„Sabadillsamenöl,* neben *Oxymyristinsäure,* wahrscheinlich als *Methyl-* und *Äthylester.* — *Veratrum album* L., Weiße Nieswurz (Rhizom).

Fam. **Ranunculaceae:** *Aconitum ferox* WALL. (Wurzelknollen = *Indische Aconitknollen*); sekundär aus *Pseudaconitin.* — *A. spicatum* DONN. (*A. ferox* var. *spicatum*) (Wurzelknollen); sekundär aus *Bikhaconitin.*

6. *Gallussäure (Trioxybenzoesäure).*

Vorkommen: Bei vielen Familien des ganzen Systems verbreitet, frei und glykosidisch gebunden in Blättern, Blüten, Frucht bzw. Samen, Rinde, Holz, Wurzel, auch Gallen; viele alte Angaben!

Fam. Taxaceae: *Taxus baccata* L., Eibe (Blätter); alte Angabe!

Fam. **Pinaceae** (*Taxodineae*): *Sequoja gigantea* Torr. (*Wellingtonia g.* Lindl.), Mammutbaum (Zapfen); sekundär aus *Sequojagerbstoff*. — (*Cupressineae*): *Juniperus Sabina* L., Sadebaum (Triebe); alte Angabe!

Fam. **Palmae:** *Areca Catechu* L., Betelpalme (Samen); in *Arecanuß*; alte Angabe! — *Diplothemium caudescens* Mart. (Frucht). — *Acrocomia sclerocarpa* Mart. (*Cocos aculeata* Jacq.), Macasubapalme (Blüten).

Fam. **Liliaceae:** *Veratrum album* L., Weiße Nieswurz (Rhizom); unsicher!

Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* L. und *M. sapientium* L., Banane (Frucht, Saft der Pflanze); alte Angabe!

Fam. **Salicaceae:** *Salix fragilis* L., Bruchweide (Blätter und Blattgallen). — *Populus nigra* L., Schwarzpappel (Knospen); ältere Angabe!

Fam. **Myricaceae:** *Myrica asplenifolia* Endl. (*Comptonia a.* Ait.) (Rinde und Blätter).

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Samenschale); *Gallus-* neben *Ellagsäure*.

Fam. **Fagaceae:** *Castanea vesca* Gärtn., Edelkastanie (Blätter, Rinde und Holz); Spur in Gerbstoff neben *Ellagsäure*. — *Quercus Aegilops* L., (*Q. Vallonea, Q. macrolepis, Q. graeca, Q. Ungeri* Kotschy), (Fruchtbecher = *Valonen, Gallen*); sekundär aus Gerbstoff und *Galloylleucin*. — *Q. Robur* L., Eiche (Rinde, Holz und Blattgallen); sekundär aus Gerbstoff, neben *Ellagsäure*. — *Q. lusitanica* Lam. (= *Q. infectoria* Oliv.) (Zweige); in *Aleppogallen*, sekundär aus *Tannin*, neben *Ellagsäure*. — *Q. tauricola* Kotsch. (*Q. lusitanica* Lam.) (Blätter); in *Bassorah-Gallen*.

Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Rinde). — *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (Blätter); neben *Ellagsäure* aus Gerbstoff.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Chlorophora tinctoria* Gaud. (*Maclura t.* Don.), Färbermaulbeerbaum (Holz = *Gelbholz*); alte Angabe! — *Cecropia hololeuca* Miq. (Rinde). — (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen; im „Hopfen".

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* Baill., Rhabarber (Rhizom = *Chinesischer Rhabarber*); sekundär aus *Tannoglykosiden* (*Glucogallin* und *Tetrarin*) neben *Zimtsäure*. — *Rh. Emodi* Wall. (Wurzelstock = *Himalaya-Rhabarber*); alte Angabe! — *Rh. Rhaponticum* L., Pontischer Rhabarber (Wurzelstock = *Rhapontik*). — *Polygonum Bistorta* L., Natterwurz (Stengel und Rhizom); frei, aus *Bistorta-Gerbstoff* des letzteren (auch neben *Ellagsäure*). — *P. arenarium* W. et K. (Pflanze); aus Gerbstoff. — *P. Hydropiper* L., Wasserpfeffer (Kraut); im Saft. — *P. Persicaria* L., Gemeiner Knöterich (Kraut). — *P. lapathifolium* L. (Kraut).

Fam. **Ranunculaceae:** *Cimicifuga racemosa* Bart., Wanzenkraut (Rhizom).

Fam. **Menispermaceae:** *Menispermum canadense* L. (Frucht).

Fam. **Anonaceae:** *Bocagea Dalzellii* Hook. (Blätter); neben *Gerbsäure*.

Fam. **Papaveraceae:** *Papaver Rhoeas* L., Klatschmohn (Blüten); neben *Äpfelsäure*, zweifelhaft; alte Angabe!

Fam. **Droseraceae:** *Drosera rotundifolia* L., Sonnentau (Stengel und halbreife Kapseln); neben *Gerbsäure*.

Fam. **Saxifragaceae:** *Saxifraga ligulata* Wall. (Wurzel); neben *Gerbsäure*. — *Heuchera americana* L. (Wurzel = *Alaunwurzel*); neben *Tannin*.

Fam. **Pittosporaceae:** *Pittosporum undulatum* Vent. (Rinde); aus Gerbstoff.

Fam. **Hamamelidaceae:** *Hamamelis virginica* L., Virginische Zaubernuß (Rinde); sekundär aus *Hamamelitannin* neben *Hamameliszucker*.

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa gallica* L. (*R. rubra* Lam.), Französische Rose (Blütenblätter); aus Gerbstoff. — (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* Mill., „Wild Cherry" (Rinde); neben *Tannin*, zweifelhaft; alte Angabe.

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia arabica* Willd. (Rinde und Früchte = „*Bablah*"); alte Angabe! — *A. decurrens* var. *mollis* W., *A. linifolia* Willd., *A. discolor* W. und *A. longifolia* W. (Blüten); neben *Protocatechusäure* aus Gerbstoff. — (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* Vahl., Indische Sennakassie (Blätter = *Sennesblätter*); alte Angabe! — *Caesalpinia Coriaria* Willd., Dividivi (Frucht); neben *Ellagsäure* und *Ellagengerbsäure* aus Gerbstoff. — *C. brevifolia* Baill. (*Balsamocarpon b.* Clos.) (Frucht); neben *Ellagsäure* aus Gerbstoff. — *C. pulcherrima* Sw. (*Poinciana p.* Lam.) (Blüten); alte Angabe! — (*Papilionatae*): *Anagyris foetida* L., Stinkstrauch (Blätter); alte Angabe!

Fam. **Geraniaceae:** *Geranium maculatum* L., Gefleckter Storchschnabel (Rhizom); neben *Geraniumrot* aus *Tannin*; alte Angabe!

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Acronychia laurifolia* Bl. (*Jambolifera pedunculata* L.) (Samen). — (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* Risso, Pomeranzenbaum (Frucht); Spur!

Fam. **Simarubaceae:** *Quassia amara* L., Bittere Quassie (Wurzelrinde); alte Angabe!
Fam. **Polygalaceae:** *Polygala Senega* L., Senega-Kreuzblume (Wurzelstock); alte Angabe!
Fam. **Euphorbiaceae:** *Phyllanthus distichus* MÜLL. (*Cicca disticha* L.) (Wurzel); aus Gerbstoff. — *Croton Eluteria* BENN. (*Cascarilla Clutia* WOODW.) (Rinde = *Cascarillrinde*); alte Angabe! — *Jatropha Curcas* L., Purgierstrauch (Stamm); im Saft, aus Gerbstoff. — *Hura crepitans* L. (*H. brasiliensis* WILLD.) (Samen); aus Gerbstoff. — *Euphorbia Cyparissias* L., Cypressenwolfsmilch (Kraut); im Milchsaft. — *E. maculata* L.; wie vorige. — *E. pilulifera* L. (*E. hirta* L.) (Kraut); neben *Quercetin*. — *E. Esula* L. (Kraut); im Milchsaft; alte Angabe!
Fam. **Coriariaceae:** *Coriaria myrtifolia* L., Gerberstrauch (Blätter); aus Gerbstoff; alte Angabe!
Fam. **Anacardiaceae:** *Mangifera indica* L., Indischer Mangobaum (Samen); aus Gerbstoff; alte Angabe! — *Anacardium occidentale* L., Acajubabaum (Fruchtschale); ebenso! — *A. longifolium* LAM. (Fruchtschale); ebenso! — *Semecarpus Anacardium* L. fils., Ostindischer Tintenbaum; wie vorige. — *Pistacia Terebinthus* L., Terpentinpistacie (Gallen); wie vorige. — *Rhus Coriaria* L., Gerbersumach (Blätter); aus *Sumach-Gerbstoff*, nach alter Angabe etwas freie *Gallussäure* und *Gerbsäure*, nach neuerer Angabe aus *Pentagallylglucose*. — *R. glabra* L. (*R. elegans* AIT.), Glatter Sumach (Frucht und Fruchtschale); frei und Ca-Salz neben *Gallusgerbsäure*. — *R. Toxicodendron* L., Giftsumach (Rinde und Blätter); sekundär aus *Toxicodendronsäure*. — *R. typhina* L., Essigbaum (Frucht); frei und Ca-Salz. — *R. semialata* MURR. (Blattstiele und Zweigspitzen); in „*Chinesischen Galläpfeln*", aus *Tannin*. — *R. aromatica* AIT. (*R. suaveolens* AIT.) (Blätter); neben *Gerbsäure*. — *R. rhodanthema* MÜLL. (*Rhodosphaera r.* ENGL.), Yellow cedar (Holz). — *Schinopsis Lorentzii* ENGL. und *Sch. Balansae* ENGL., Quebracho Colorado (Holz = *Rotes Quebrachoholz*); neben *Ellagsäure* viel *Gallussäure*, primär zweifelhaft!
Fam. **Aceraceae:** *Acer Ginnale* MAX. (Blätter); neben *Aceritol* aus *Acertannin*.
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Frucht); neben *Phloroglucin* aus *Capsulaescinsäure*; alte Angabe!
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Purshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum (Rinde); als *Gallussäuredimethyläther* angegeben.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Beeren); aus Gerbstoff.
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Linde (Zweige); alte Angabe!
Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter); neben *Gerbsäure*.
Fam. **Tamaricaceae:** *Tamarix gallica* L. (Blätter und Stengel); neben *Ellagsäure* aus Gerbstoff.
Fam. **Punicaceae:** *Punica Granatum* L., Granatapfelbaum (Wurzelrinde); neben *Granatgerbsäure* vielleicht aus *Chebulinsäure*, unsicher; alte Angabe!
Fam. **Lecythidaceae:** *Bertholletia excelsa* HUMB. et BONPL., Paranußbaum (Samenschale); aus Gerbstoff. — *Barringtonia speciosa* GÄRTN. (Samen).
Fam. **Combretaceae:** *Terminalia Chebula* RETZ. (*Myrobalanus Ch.* GÄRTN.) (Früchte = *Echte Myrobalanen*); im Gerbstoff; sekundär aus *Chebulinsäure* und aus Gallussäureglykosid.
Fam. **Myrtaceae:** *Pimenta officinalis* LINDL., Pimentbaum (Beeren); aus Gerbstoff. — *Eugenia Jambolana* LAM., „Jamboo" (Rinde und Samen = „*Jambul Seeds*"); neben *Ellagsäure* aus Gerbstoff. — *E. Smithii* POIR. (Rinde); aus Gerbstoff. — *Eucalyptus-Species* divers. (Rinde); im eingetrockneten Saft (= *Kino*) neben *Protocatechusäure*.
Fam. **Oenotheraceae:** *Epilobium angustifolium* L., Schmalblättriges Weidenröschen (Wurzel); alte Angabe!
Fam. **Cornaceae:** *Cornus florida* L., Schönblühender Hartriegel (Wurzelrinde); aus Gerbstoff. — *C. sericea* L'HÉRIT. (*C. amomum* MILL.) (Frucht); neben *Gerbsäure*.
Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L., Fichtenspargel (Blütensprosse). — *Pirola medica* SW., *P. elliptica* NUTT. und *P. chlorantha* SW. (Kraut). — *Chimaphila umbellata* NUTT. (*Pirola u.* L.), Doldiges Wintergrün (Kraut); zweifelhafte Angabe!
Fam. **Ericaceae:** *Rhododendron maximum* L., „Great Laurel" (Blätter); neben Gerbsäure. — *Epigaea repens* L. (Kraut); gallussäureähnliche Substanz neben *Gerbsäure*; alte Angabe! — *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Blätter); wie vorige! — *Arctostaphylos Uva-ursi* SPR., Bärentraube (Blätter); alte Angabe! — *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Blätter); neben *Ellagsäure* aus *Gerbsäure*.
Fam. **Plumbaginaceae:** *Plumbago europaea* L., Bleiwurz (Wurzel); alte Angabe. — *Statice Gmelini* WILLD. (Wurzel = *Kermeswurzel*); aus *Tannid*.

Fam. **Sapotaceae:** *Mimusops coriacea* Miq. (Samen).
Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Frucht); neben *Brenzcatechin* und *Phloroglucin* aus *Phloroglucotannid* und *Shibutol.*
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Blätter und Frucht); im *Puglia-Olivenöl* neben *Tannin* und *Brenzcatechin*; in Blättern neben Gerbsäure.
Fam. **Loganiaceae:** *Spigelia Anthelmia* L. und *Sp. glabrata* Mart. (Pflanze); alte Angabe! — *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Rinde); gebunden an *Strychnin* und *Brucin.*
Fam. **Apocynaceae:** *Macrosiphonia Velamo* Müll.-Arg. (Blätter). — *Hancornia speciosa* Gom. (Blätter); neben *Hancorntannoid.*
Fam. **Asclepiadaceae:** *Periploca graeca* L. (Rinde); aus Gerbstoff.
Fam. **Convolvulaceae:** *Cuscuta racemosa* Mart. var. *brasiliensis* Engl. (Blätter).
Fam. **Borraginaceae:** *Cordia Boissieri* DC. (Holz = *Anacahuite-Holz*); neben *Gerbsäure.*
Fam. **Labiatae:** *Lycopus virginicus* Michx. (Kraut); neben *Gerbsäure.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum mammosum* L. (Frucht); alte Angabe! — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter); gebunden an Alkaloide.
Fam. **Bignoniaceae:** *Jacaranda racemosa* Cham. (Blätter und Wurzelrinde); aus Gerbstoff.
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen); gebunden an *Coffein*; alte Angabe! — *Psychotria emetica* Mut. (*Ipecacuanha glycyphloea*) (Wurzelstock = *Unechte Ipecacuanha*); alte Angabe!
Fam. **Compositae:** *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (Blätter); neben Gerbsäure. — *Arnica montana* L., Arnica (Blüten und Wurzelstock); alte Angabe. — *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blätter); wie vorige! — *Erigeron canadensis* L., Berufskraut (Blätter); neben *Gerbsäure.*

7. Kaffeesäure (Dioxyzimtsäure).

Vorkommen: Angegeben für ca. sieben Familien, meist Dicotyle (Blätter, Rinde, Frucht, Knolle), mehrfach erst sekundär, auch zweifelhaft.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Laricio* Poir., *P. L.* var. *austriaca* Endl., Österreichische Kiefer (Stamm); im Überwallungsharz, neben *Ferulasäure*; alte Angabe! — *Larix europaea* DC., Lärche; wie vorige!
Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Blüten und Blätter).
Fam. **Aquifoliaceae:** *Ilex Aquifolium* L., Stechpalme (Blätter); alte Angabe!
Fam. **Umbelliferae:** *Conium maculatum* L., Gefleckter Schierling (Frucht); gebunden an *Pseudoconhydrin.*
Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter).
Fam. **Orobanchaceae:** *Orobanche Rapum* Thuill. (Knollen); sekundär aus *Rhinanthin* (= *Orobanchosid*).
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Remijia pedunculata* Fl. (*Cinchona p.* Karst.) (Rinde = „*Falsche Chinarinde*"); sekundär aus *Kaffeegerbsäure.* — *Cinchona-Species* divers. (Rinde = *Echte Chinarinde*); sekundär aus *Kaffeegerbsäure.* — (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Blätter und Samen).

8. Ferulasäure (Kaffeesäure-Monomethylester).

Vorkommen: Bislang nur für Pflanzen aus zwei Familien angegeben, sicher nur bei Umbelliferen.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Laricio* Poir. (*P. L.* var. *austriaca* Endl.), Österreichische Kiefer (Stamm); im Überwallungsharz, neben *Kaffeesäure*, früher angegeben, später nicht gefunden. — *Larix europaea* DC., Lärche (Überwallungsharz), zweifelhaft! als „ferulasäureähnliche Substanz" angegeben.
Fam. **Umbelliferae:** *Opopanax Chironium* Koch (*Laserpitium Ch.* L.) (Rinde); im *Opopanax*, frei und als *Oporesitannolester*! — *Ferula foetida* Reg., Stinkasant (Wurzel); im eingetrockneten Milchsaft (= *Asa foetida*), frei und als *Asaresinotannolester.*

9. Methysticinsäure.

Vorkommen: Nur in einer Familie aufgefunden.

Fam. **Piperaceae:** *Piper methysticum* Forst. (*Macropiper m.* Miq.), „Kawa-Kawa" (Wurzelstock); gebunden.

10. Euxanthinsäure.

Vorkommen: Ist kein primärer Pflanzenbestandteil, sondern entsteht erst sekundär im Tierkörper; nur in einem Falle nachgewiesen.

Fam. **Anacardiaceae:** *Mangifera indica* L., Indischer Mangobaum; im *Piuri* (*Indian Yellow*, gelber Farbstoff), aus *Mangin* oder *Mangiferin* der verfütterten Blätter im Tierkörper entstehend.

11. Chinasäure.

Vorkommen: Insbesondere in Rinde und Blättern bei Gymnospermen und Dicotylen, sicher nachgewiesen nur bei einzelnen Familien.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Larix europaea* DC., Lärche (Blätter). — *Cedrus atlantica* MAN., Atlasceder (Nadeln). — *Picea excelsa* LK., Fichte (junge Triebe).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Blätter); als Ca-Salz.

Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* HOOK., Echter Sternanis (Früchte); zweifelhaft!

Fam. **Lauraceae:** *Nectandra Rodioei* HOOK., Bibirubaum (Rinde); alte Angabe, ist bestritten!

Fam. **Meliaceae:** *Carapa guianensis* AUBL. (Rinde); zweifelhafte, alte Angabe!

Fam. **Ericaceae:** In *Blättern* folgender Species: *Arctostaphylos Uva-ursi* SPR. (*Arbutus U.-u.* L.), Bärentraube. — *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere. — *V. Vitis Idaea* L., Kronsbeere. — *V. macrocarpum* AIT. (*Oxycoccos m.* PERS.), Großfrüchtige Heidelbeere. — *V. Arctostaphylos* L., Kaukasische Preißelbeere.

Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen); als *Igasursäure* früher angegeben, nach neueren gleich *Chlorogensäure*, *vielleicht* auch *Chinasäure*!

Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Blätter).

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): In *Rinde* von Zweigen, Stamm und Wurzeln folgender Species: *Cinchona succirubra* PAV.; in „*Rote Chinarinde*". — *C. Calisaya* WEDD. (*C. Weddeliana* KTZE.); „*Echte Königschina*". — *C. Ledgeriana* MOENS. (*C. Calisaya* var. *Ledgeriana* How.); wie vorige! — *C. lancifolia* MUTIS (*C. angustifolia* PAV.); in „*Bogotarinde*". — *C. lanceolata* R. et P. und *C. micrantha* R. et P.; in „*Huanuco-China*". — *C. cordifolia* MUT. (*C. pubescens* VAHL.); in „*China flava fibrosa*". — *C. nitida* RZ. et PAV.; in *Pseudo-Loxa*-Rinden. — *Ladenbergia magnifolia* KLTZ. (*Cascarilla m.* R. et P.); in „*China nova surinamensis*". — (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen = Kaffeebohne); zum Teil neben *Kaffeesäure* aus *Chlorogensäure*. — *Galium Mollugo* L., Gemeines Labkraut (Kraut); alt!

11a. 3,4-Dioxycinnamoylchinasäure (Chlorogensäure) s. *Gerbstoffe*, Band III.

12. Chelidonsäure (Jervasäure).

Vorkommen: Nur für drei Familien angegeben.

Fam. **Liliaceae:** *Sabadilla officinalis* BR. (*Veratrum Sabadilla* SCHIED.), Sabadill (Samen). — *Veratrum album* L., Weiße Nieswurz (Rhizom); gebunden an Alkaloide. — *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Blätter). — *Convallaria majalis* L., Maiblume (Kraut).

Fam. **Amaryllidaceae:** *Buphane disticha* HERB. (*Haemanthus toxicarius* AIT.) (Zwiebel).

Fam. **Papaveraceae:** *Sanguinaria canadensis* L., Blutwurz (Wurzelstock); alte Angabe! — *Chelidonium majus* L., Schöllkraut (Wurzel); gebunden an Alkaloide. — *Stylophorum diphyllum* NUTT. (*Chelidonium d.* MICH.), „Yellow poppy" (Wurzel).

13. Mekonsäure.

Vorkommen: Bislang nur in einer Familie nachgewiesen.

Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (unreife Früchte, Kapseln); im eingetrockneten Milchsaft (= *Opium*) an Alkaloide gebunden. — *P. Rhoeas* L., Klatschmohn; wie vorige. — *P. dubium* L.; ebenso. — *P. orientale* L.; ebenso, nach alter Angabe!

14. β-Furanmonocarbonsäure.

Vorkommen: Nur in einer Familie aufgefunden.

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* JACQ. (Rinde = „*Wahoorinde*"); wahrscheinlich *frei* neben den Methylestern der *Furan-α-* und *-β-Monocarbonsäure*.

5. Phosphorsäure-ester des Kohlehydratstoffwechsels.

Von MARIA KOBEL und CARL NEUBERG, Berlin-Dahlem.

Zusammenfassende Darstellungen.

ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon, Bd. 10 (3. Erg.-Bd.). Berlin: Julius Springer 1923.

BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 1. 1918; Bd. 6. 1923. Berlin: Julius Springer. Erstes Ergänzungswerk zur 4. Aufl., Bd. 1. 1928. Berlin: Julius Springer.

HARDEN: Alcoholic fermentation, 3. Aufl. London: Longmans, Green and Co. 1923.

OPPENHEIMER-KUHN: Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. 1. 1925; Bd. 2. 1926. Leipzig: G. Thieme.

NEUBERG u. KOBEL, NEUBERG u. SIMON sowie LEVENE in OPPENHEIMER-PINCUSSEN: Die Fermente und ihre Wirkungen. Bd. 3: Die Methodik der Fermente. Leipzig: G. Thieme 1928.

A. Glycerin-phosphorsäure.

a) Natürliche Glycerin-phosphorsäure.

Die natürliche Glycerin-phosphorsäure stellt ein Gemisch von etwa 80% Glycerin-β-phosphorsäure $CH_2OH \cdot CH \cdot O \cdot PO_3H_2 \cdot CH_2OH$ und ca. 20% Glycerin-α-phosphorsäure $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO_3H_2$ dar. Durch Umkrystallisieren der Salze kann eine Trennung der beiden Isomeren nicht erzielt werden. Infolge ihres Gehaltes an Glycerin-α-phosphorsäure ist sie optisch aktiv. Das von WILLSTÄTTER und LÜDECKE dargestellte *Bariumsalz* $C_3H_7O_6PBa + {}^1/_2H_2O$ hat eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -1{,}7^0$, berechnet auf wasserfreies Salz. Das *Calciumsalz* $C_3H_7O_6PCa + {}^3/_4H_2O$ zeigt $[\alpha]_D = -2{,}1^0$, ebenfalls berechnet auf wasserfreies Salz.

Das *Bariumsalz* der natürlichen Glycerin-phosphorsäure, $C_3H_7O_3PO_3Ba + {}^1/_2H_2O$, ist in kaltem Wasser außerordentlich leicht löslich. Von dem mit Alkohol gefällten amorphen Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure aus Ei-Lecithin nehmen 100 Teile Wasser bei 17° bis 50 Teile auf. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, geht aber bei geringer Temperaturerniedrigung wieder in Lösung. Zur Hitzefällung des Salzes ist daher Arbeiten mit sehr konzentrierten Lösungen erforderlich. In Alkohol ist es unlöslich und wird durch ihn aus verdünnten Lösungen als schleimiger Niederschlag, aus konzentrierten in kompakten Flocken gefällt. Der Wassergehalt des Salzes bleibt auch beim Trocknen bei 105° erhalten.

Das *Calciumsalz* $C_3H_7O_3PO_3Ca + {}^3/_4H_2O$ ist schwerer löslich als das Bariumsalz; 100 g gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 18° 2,62 g wasserfreies Salz. Es zeichnet sich durch sein Krystallisationsvermögen aus. Bei Ausfällung durch Erwärmen der wäßrigen Lösung bildet es flimmernde Krystallnädelchen. Das Krystallwasser wird in der Wärme abgegeben. — Das Bleisalz der natürlichen Glycerin-phosphorsäure ist in Wasser unlöslich.

Isolierung von natürlicher Glycerin-phosphorsäure. Die Darstellung der natürlichen Glycerin-phosphorsäure geschieht durch Hydrolyse von tierischen und pflanzlichen Phosphatiden (Lecithin, Kephalin, Sphyngomyelin usw.) mit 10proz. wäßriger Barytlösung (WILLSTÄTTER und LÜDECKE, KARRER und SALOMON [35]). Nach mehrstündigem Schütteln in der Kälte wird das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat im Vakuum eingeengt und das rohe glycerin-phosphorsaure Barium mit Alkohol niedergeschlagen. Zur Erzielung hochdrehender Präparate ist die Verwendung sorg-

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

fältig und schonend bereiteter Phosphatidpräparate als Ausgangsmaterial erforderlich. Die Fällung durch Alkohol wird noch mindestens dreimal wiederholt und eventuell eine Klärung der wäßrigen Lösung mit Tierkohle eingeschaltet. Das Bariumsalz stellt dann ein weißes, in kaltem Wasser sehr leicht lösliches amorphes Pulver dar, das schließlich durch Ausfällen in der Hitze noch weiter gereinigt werden kann. Die verdünnt-alkoholischen Mutterlaugen enthalten noch viel Glycerin-phosphorsäure als Cholinsalz, das nach dem Verdampfen der Flüssigkeit als syrupöse Masse zurückbleibt. Aus ihm lassen sich neue Mengen des Bariumsalzes dadurch gewinnen, daß man die konzentrierte wäßrige Lösung des Cholinsalzes mit einer alkoholischen Lösung von Barinmhydroxyd vermengt. Dabei scheidet sich das in Alkohol unlösliche glycerinphosphorsaure Barium sogleich aus; von einer kleinen Quantität mitgerissenen Bariumhydroxyds wird es dadurch befreit, daß man in seine wäßrige Auflösung Kohlendioxyd einleitet und es aus dieser nach dem Abfiltrieren des Bariumcarbonats erneut mit Alkohol ausfällt.

Nach LEVENE stellt man infolge der unvollständigen Löslichkeit der Phosphatide in Wasser eine wäßrig-ätherische Suspension des Phosphatids her und versetzt dieses Gemisch mit festem Bariumhydroxyd im Verhältnis $1^1/_2$ Gewichtsteile Baryt auf 1 Gewichtsteil Phosphatid. Entweder schüttelt man dann diese Mischung 6 Stunden bei Zimmertemperatur (ca. 25°), oder man erhitzt sie 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nach Ablauf dieser Zeit entfernt man die Bariumsalze der Fettsäuren durch Filtrieren oder Zentrifugieren und leitet zur Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxyds durch das Filtrat Kohlensäure. Das Bariumcarbonat wird abfiltriert oder abzentrifugiert und das Filtrat unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingeengt. Dann säuert man die Lösung mit Essigsäure gegen Lackmus schwach an und setzt zu der sauren Lösung so lange 25proz. Bleiacetatlösung zu, als eine Fällung entsteht. Der Niederschlag wird auf der Zentrifuge mit kaltem Wasser gewaschen und das Bleisalz in Wasser suspendiert. Nach Zusatz von überschüssigem Bariumhydroxyd leitet man unter dauerndem Rühren Schwefelwasserstoff ein, filtriert, und engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein. Aus dieser Lösung kann nun das glycerophosphorsaure Barium mittels Alkohol gefällt werden. Unter Umständen ist es jedoch ratsam, vor der Alkoholfällung die Fällung der Glycerinphosphorsäure mit neutralem Bleiacetat usw. zu wiederholen. Die Umfällung mit Blei kann so lange fortgesetzt werden, bis maximale Linksdrehung erreicht ist.

Bei Glycerin-phosphorsäure-präparaten aus pflanzlichen Phosphatiden fanden TRIER und KARRER und SALOMON (35) Rechtsdrehung.

b) Synthetische Glycerin-phosphorsäure.

Die käufliche, durch chemische Veresterung von Glycerin mit Phosphorsäure erhaltene Glycerin-phosphorsäure ist optisch inaktiv und stellt auch ein Gemisch von α- und β-Ester dar, seine Zusammensetzung ist aber nicht identisch mit der vollständig racemisierten natürlichen Glycerin-phosphorsäure. Das Mengenverhältnis von α- und β-Form ist abhängig von der Darstellungsweise. Nach KARRER und SALOMON (35) besteht das KAHLBAUMsche krystallisierte Natriumsalz der Glycerin-phosphorsäure aus einer Mischung von mehr β- und weniger α-Form.

Die Salze des synthetischen Esters sind ebenfalls verschieden (WILLSTÄTTER und LÜDICKE) von den Salzen der in der Natur vorkommenden Glycerin-phosphorsäure. Das *Bariumsalz* fällt beim Erhitzen der wäßrigen Lösung im Gegensatz zu dem der natürlichen Säure feinpulvrig aus, ohne bei geringer Abkühlung wieder in Lösung zu gehen. Die Zusammensetzung des bei 105° getrockneten Salzes entspricht der Formel $C_3H_7O_3PO_3Ba + H_2O$. Der Bariumgehalt des mit Alkohol gefällten Salzes ist erheblich niedriger als dieser Formel entspricht, was bei dem Derivat der natürlichen Säure nicht beobachtet wurde. — Das

Calciumsalz fällt beim Erwärmen der wäßrigen Lösung als sehr voluminöse Masse aus, die aus Krystallnädelchen besteht, beim Liegen an der Luft aber die krystallinische Struktur verliert. Das im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknete Calciumsalz verliert bei 125—130° etwa $^3/_4$ Mol Krystallwasser und hat dann die Zusammensetzung $C_3H_7O_3PO_3Ca + 1^1/_2H_2O$. Die Löslichkeit in Wasser ist etwa doppelt so groß als die des aus Lecithin erhaltenen Salzes. Weiter sind bekannt die in kaltem Wasser sehr leicht, in warmem Wasser mäßig löslichen *Lithium-* und *Natriumsalze*, ein *Strontiumsalz*, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, ein *Zinksalz*, das leicht löslich ist in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem, und das bei 125° unlöslich in Wasser wird, ein hellrosa gefärbtes *Mangansalz*, das ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser ist, und ein unlösliches *Bleisalz*. Die Salze enthalten kein freies Phosphat und geben daher mit Magnesiamixtur keine Fällung. Bei Erwärmen in wäßriger Lösung findet keine Spaltung statt, falls die Prozedur nicht zu lange fortgesetzt wird.

Die *freie Säure* läßt sich nicht aus ihrem Bariumsalze durch Einwirkung einer Mineralsäure gewinnen, weil dabei eine Abspaltung von Phosphorsäure stattfindet. Man erhält sie durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen der klar filtrierten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Die Konzentration darf dabei nicht über den der Zusammensetzung $C_3H_9O_6P + {}^1/_2H_2O$ entsprechenden Wassergehalt getrieben werden. Die so erhaltene Säure ist ein farbloser Syrup, der bei —20° glasig und pulverisierbar, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder flüssig wird. Sie ist löslich in absolutem Alkohol. Bei der Neutralisation mit Alkali verhält sich die Glycerin-phosphorsäure gegen Helianthin wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure. Beim Erhitzen auf 88° wird sie zersetzt.

Darstellung der synthetischen Glycerin-phosphorsäure. Das Natriumsalz der Glycerin-phosphorsäure wird nach einem Verfahren von POULENC FRÈRES aus Mono-natriumphosphat und Glycerin dargestellt und besteht etwa zu gleichen Teilen aus krystallisierendem Dinatriumsalz der Glycerin-β-mono-phosphorsäure und aus öligem Dinatriumsalz der Glycerin-α-mono-phosphorsäure mit geringen Beimengungen Glycerin-α,β-diphosphat. Nach weiteren Methoden erhält man synthetisches glycerinphosphorsaures Natrium durch Erhitzen von wasserfreiem Glycerin mit Natriummetaphosphat unter Umrühren auf 210° und durch Erhitzen von wäßrigem Glycerin mit glasigem Natriummetaphosphat im Vakuum auf 125—145°. Das Calciumsalz wird erhalten nach WILLSTÄTTER und LÜDICKE durch 6—8stündiges Erhitzen von wasserfreiem Glycerin mit der molekularen Menge krystallisierter Phosphorsäure im Vakuum auf 135—140° neben einer Vorlage von konzentrierter Schwefelsäure, nach NEUBERG und KRETSCHMER aus Glycerin und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Calciumcarbonat und nach einem Patent von SCHERING aus Glycerin mit neutralem bzw. sekundärem Calciumphosphat und der äquivalenten Menge konzentrierter Schwefelsäure.

Die *biologische Synthese der Glycerin-phosphorsäure* (99) wird vollzogen durch Einwirkung der in der Natur fast überall vorhandenen Glycerophosphatase auf Glycerin und Phosphate. Der durch das Ferment der Takadiastase gebildete Ester besteht etwa zu gleichen Teilen aus der α- und aus der β-Form, der Glycerin-α-phosphorsäure-Anteil ist optisch aktiv (s. S. 553).

c) Glycerin-α-phosphorsäure.

$CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2(O \cdot PO_3H_2)$.

Die in der Natur vorkommende Glycerin-α-phosphorsäure ist nach KARRER und SALOMON (35) latent optisch aktiv. Die nach den später beschriebenen Verfahren isolierten Metallsalze zeigen keine merkliche Ablenkung des polarisierten Lichtes, jedoch ist der von den gleichen Autoren aus dem Naturprodukt isolierte *Di-methyl-ester des Glycerin-α-phosphorsäure-dimethyläthers* optisch wirksam. $[\alpha]_D = -3{,}2°$. Die nach Spaltung von Alkaloidsalzen aus synthetischer racemischer Glycerin-α-phosphorsäure erhaltenen optisch aktiven Formen zeigen eine geringere Drehung.

Zum Unterschied von der Glycerin-β-phosphorsäure wird das α-Derivat nach GRIMBERT und BAILLY (23) durch Bromwasser in der Kälte zu Dioxyacetonphosphat $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2O \cdot PO_3H_2$ oxydiert, das durch Reduktion von FEHLINGscher Lösung in der Kälte, durch Fällung mit Phenylhydrazin und durch die

Farbreaktionen nach DENIGÈS nachgewiesen werden kann. Durch Destillation mit Schwefelsäure liefert das Dioxyaceton-phosphat Methylglyoxal, dessen Nachweis im Kapitel „Aldehyde" angegeben ist. Die Oxydation wird folgendermaßen ausgeführt: Man versetzt 0,25 g eines glycerin-α-phosphorsauren Salzes mit 10 cm³ 0,25proz. Bromwasser und läßt das Gemisch unter öfterem Schütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Eine Abspaltung von Phosphorsäure findet dabei nicht statt. Die erhaltene Lösung reduziert FEHLINGsche Mischung in der Kälte, gibt mit Phenylhydrazin ein gelbes Hydrazon und die von DENIGÈS beschriebenen Farbreaktionen: mit Resorcin und Schwefelsäure eine blutrote, mit Salicylsäure in Gegenwart von Bromwasserstoff und Schwefelsäure eine violette Färbung.

Salze (10). Das *Natriumsalz* krystallisiert bei Verdunsten einer wäßrigen lösung im Schwefelsäureexsiccator in wasserfreien Plättchen. Es ist äußerst hygroskopisch und löst sich in Wasser in jedem Verhältnis. Das *Kaliumsalz* ist nicht krystallisiert erhalten, ist sehr zerfließlich und in Wasser sehr leicht löslich. Das *Calciumsalz* existiert in einer krystallinen und einer amorphen Form. Es entsteht aus dem Natriumsalz durch Behandlung mit Calciumchloridlösung und Fällung mit dem gleichen Volumen Alkohol. Löslichkeit 4,88% bei 16°. Das krystallisierte Salz wird durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung erhalten. Löslichkeit bei 18° 1,7%. Das *Strontiumsalz* krystallisiert wasserfrei; Löslichkeit bei 17° 1,73%. Das *Bariumsalz* wird entsprechend durch Versetzen einer Natriumsalzlösung mit Bariumchlorid und Fällen mit Alkohol gewonnen. Es wird mit 50proz. Alkohol bis zur Entfernung der Chloride gewaschen. In Wasser ist es leicht löslich. Die krystalline Form entsteht beim Erhitzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des amorphen Salzes. Es enthält 0,25 Mol Krystallwasser und löst sich in Wasser von 16° zu 1,87%. Eine 10proz. Lösung des Bariumsalzes scheidet, mit Bariumnitrat- oder Kaliumnitrat-lösung versetzt, auch nach längerem Stehen und Impfen kein schwer lösliches Doppelsalz aus (Unterschied gegen das Bariumsalz der Glycerin-β-phosphorsäure [35]).

Darstellung der Glycerin-α-phosphorsäure. Die Darstellung der Glycerin-α-phosphorsäure geschieht außer durch Abtrennung von der β-Form aus dem natürlichen und dem synthetischen Gemisch der beiden Isomeren (s. S. 546, 547) durch direkte chemische Synthese. Die Methode von E. FISCHER und PFÄHLER (20) geht von Acetonglycerin aus, das mit Phosphoroxychlorid und Chinolin in Acetonglycerin-α-phosphorsäure übergeführt wird, aus der durch Abspalten von Aceton die Glycerin-α-phosphorsäure entsteht. Nach den Angaben von ZETZSCHE und AESCHLIMANN (106) wird Glycid mit Phosphorsäure kondensiert.

Zu 16 g ($^3/_{20}$ Mol) syrupöser (84proz.) Phosphorsäure läßt man unter guter Kühlung und Umrühren langsam innerhalb 40 Minuten 7 g ($^2/_{20}$ Mol) Glycid zutropfen. Die Temperatur soll nicht über +4° steigen. Das syrupöse Reaktionsprodukt bleibt noch $^1/_2$ Stunde stehen, wird mit Wasser auf 330 cm³ verdünnt und mit 75 g fein gepulvertem Bariumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion geschüttelt. Nun wird abfiltriert, der Rückstand nochmals mit 200 cm³ Wasser ausgezogen und in den vereinigten Filtraten das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlendioxyd gefällt. Das hiernach erhaltene Filtrat wird unter vermindertem Druck aus einem Bade von 30—40° eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird in 240 cm³ Wasser aufgenommen, gegebenenfalls filtriert und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Das dabei ausfallende Salz wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 40—45%.

Di-methyl-ester des Glycerin-α-phosphorsäuredimethyl-äthers. Der Dimethylester des Glycerin-α-phosphorsäuredimethyläthers ist deshalb wichtig, weil sich an ihm, wie bereits erwähnt, die optische Aktivität der aus dem Naturprodukt gewonnenen Glycerin-α-phosphorsäure zeigt. Nach KARRER und SALOMON (35) wird er auf folgende Weise erhalten. Zu dem in möglichst wenig kaltem Wasser gelösten rohen Bariumsalz des Glycerin-α-phosphorsäureesters werden 2 Mol Silbernitrat, ebenfalls in konzentrierter wäßriger Lösung, zugefügt. Der dabei ausfallende hellgelbe Niederschlag von *glycerin-α-phosphorsaurem Silber* $CH_2OH—CHOH—CH_2OPO_3Ag_2$ nimmt bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol noch zu. Das Silbersalz wird abgesaugt, erst mit 50proz. Alkohol, dann mit 95proz. Weingeist und

schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Trägt man dieses Salz in die freifache Gewichtsmenge Methyljodid (8 Mol) portionsweise und unter guter Kühlung ein, so setzt die Methylierung schnell ein. Zuerst bildet sich der Glycerin-phosphorsäure-dimethylester. Ohne diesen zu isolieren werden der Reaktionsmasse nach und nach drei Gewichtsteile trockenes Silberoxyd (3 Mol) zugesetzt. Die Reaktion verläuft anfangs so heftig, daß das Methyljodid ohne äußere Wärmezufuhr ins Sieden kommt. Schließlich wird die Methylierung durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, nachdem gegen Schluß mit ungefähr dem gleichen Volumen Äther verdünnt worden ist. Darauf wird das überschüssige Methyljodid abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers bleibt ein schwach gefärbtes Öl zurück, das im Hochvakuum bei 0,8 mm zwischen 125—126° wasserhell überdestilliert (Siedepunkt bei 0,4 mm 110—112°). Der methylierte Ester ist sofort analysenrein. Er ist in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, in Wasser wenig löslich und besitzt einen schwach aromatischen Geruch.

Der aus der synthetischen Glycerin-α-phosphorsäure gewonnene methylierte Ester ist optisch inaktiv, der aus natürlich (in Phosphatiden) vorkommender Glycerin-α-phosphorsäure dargestellte Di-methyl-ester des Glycerin-α-phosphorsäure-di-methyl-äthers besitzt Drehkraft. Die höchste beobachtete Ablenkung ist $[\alpha]_D = -3{,}2^0$.

Durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes der synthetischen Glycerin-α-phosphorsäure erhält man ein Produkt, das linksdrehenden Di-methyl-ester des Di-methyl-äthers liefert, der dann als höchste spezifische Rotation $[\alpha]_D = -1{,}78^0$ aufweist. Der durch Spaltung des Strychninsalzes erhaltene rechtsdrehende Ester — der Antipode der Verbindung, die aus Lecithin hervorgeht — war stärker optisch aktiv: $[\alpha]_D = +2{,}38^0$. Die Drehwerte der auf chemischem Wege erhaltenen optisch aktiven Di-methyl-ester zeigen, daß durch fraktionierte Krystallisation der Alkaloidsalze keine vollständige Trennung der beiden Antipoden erzielt wird.

d) Glycerin-β-phosphorsäure.

$CH_2OH\text{-}CH(OPO_3H_2)\text{-}CH_2OH$.

Die Glycerin-β-phosphorsäure ist der Hauptbestandteil der natürlichen Glycerin-phosphorsäure. Sie ist optisch inaktiv. Die freie Säure wird durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Silbersalzes erhalten. Sie ist eine syrupöse Flüssigkeit, die durch Wasser langsam hydrolysiert wird. Die Konstante dieser monomolekularen Reaktion bei 88° ist $6{,}1 \times 10^{-3}$ (Zeit in Stunden). Die bei dem α-Ester (S. 548) beschriebene Oxydation mit Bromwasser liefert bei der β-Form den Phosphorsäure-ester von Glycerin- oder Tartronsäure; die letztere Verbindung bildet mit Schwefelsäure Formaldehyd.

Salze (10). Das *Natriumsalz* krystallisiert mit 5 Mol Krystallwasser. 100 g einer bei 17° gesättigten Lösung enthalten 27,16 g wasserfreies Salz oder 38,47 g krystallwasserhaltiges Salz. Das *Kaliumsalz* krystallisiert mit 2 Mol Wasser, ist zerfließlich und in Wasser in jedem Verhältnis löslich. Das *Calciumsalz* krystallisiert in 2 Formen, wasserfrei und mit 1,25 Mol Krystallwasser; letztere wird erhalten bei 10—11°. Die wasserfreie Form hat bei 12° eine Löslichkeit von 1,15%, bei 18° eine solche von 0,99%, die wasserhaltige löst sich bei 12° zu 1,31%, bei 18° zu 1,16%. Das *Strontiumsalz* hat 2 Mol Krystallwasser und löst sich bei 17° zu 2,31%. Das *Bariumsalz* existiert in mindestens vier verschiedenen Formen, einer amorphen leicht löslichen nur im Gemisch beständigen Form und in drei krystallisierten Formen, zwei Salze krystallisieren mit 0,5 Mol Wasser. Das eine wird aus dem Natriumsalz mittels Chlorbarium und Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnen (Löslichkeit bei 14° 5,7% und bei 21° 4,31%), das andere ebenfalls durch Mischen von Natriumsalz- und Chlorbariumlösung aber unter Zufügen von Alkohol (Löslichkeit bei 18° 3,58%). Das vierte Bariumsalz, das bei

Einwirkung von Bariumacetat auf Natrium-glycerophosphat gewonnen wird, enthält ein Mol Krystallwasser. Das Natriumacetat wird durch verdünnten Alkohol entfernt (Löslichkeit dieses Ba-Salzes bei 21° 5,25%). Das Bariumsalz der Glycerin-β-phosphorsäure bildet mit Bariumnitrat das von KARRER und SALOMON (35) dargestellte, für die β-Form charakteristische krystallisierte Doppelsalz $(C_3H_7O_6PBa)_2 \cdot Ba(NO_3)_2$, das auch zur Trennung der beiden isomeren Formen (s. unten u. S. 552) benutzt wird. Man erhält es, wenn man 2 Gewichtsteile Bariumglycerophosphat in 10proz. wäßriger Lösung mit 1 Gewichtsteil Bariumnitrat, gelöst in wenig heißem Wasser, versetzt. Die Krystallisation beginnt nach wenigen Augenblicken und ist nach mehrstündigem Stehen beendet. Die Verbindung ist praktisch schon fast rein. Für die Analyse kann sie in sehr viel heißem Wasser gelöst und durch Konzentration der Flüssigkeit wieder zum Auskrystallisieren gebracht werden. Sie scheidet sich dabei in krystallinen Krusten ab, die unter dem Mikroskop drusenförmigen Habitus zeigen. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering; bei 15° beträgt sie 0,8%, in der Hitze nur wenig mehr.

Der Di-methylester des Glycerin-β-phosphorsäure-di-methyläthers wird in gleicher Weise hergestellt wie der der α-Form (s. S. 549). Er ist optisch inaktiv, unterscheidet sich aber in seinen sonstigen Eigenschaften kaum von dem Dimethylester des Isomeren.

Darstellung der Glycerin-β-phosphorsäure. Die Darstellung der Glycerin-β-phosphorsäure geschieht durch Isolierung aus dem natürlichen und synthetischen Gemisch der beiden Isomeren (s. S. 546, 547) und synthetisch nach der Methode von BAILLY (10).

1200 g wasserfreies Mononatriumphosphat (1 Mol) und 1840 g Glycerin (2 Mol) werden in einem 5—6-l-Kolben bei 3 mm Druck im Ölbad von 175—180° 3 Stunden erhitzt. Dabei entsteht nach den folgenden Gleichungen

$$NaH_2PO_4 + C_3H_5(OH)_3 = H_2O + PO_4NaHC_3H_5(OH)_2$$
$$NaH_2PO_4 + 2C_3H_5(OH)_3 = 2H_2O + PO_4Na[C_3H_5(OH)_2]_2$$

ein Gemisch von Mono- und Di-ester. Kühlt man nun auf 70—80° ab, löst in 3 l Wasser derselben Temperatur und dampft nach Zufügen von 500 cm³ 40proz. Natronlauge ein, so geht das Di-glycerophosphat in Di-natrium-mono-glycerophosphat und das Mono-natriumsalz in das Di-natriumsalz über. Schließlich impft man mit etwas käuflichem Mono-glycerophosphat an und läßt mehrere Tage stehen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, die Mutterlauge wird eingeengt, wieder geimpft und die Operation mehrere Male wiederholt. Zur Entfernung des Glycerins engt man die Mutterlauge der letzten Krystallisation ein, bis praktisch alles Wasser verdampft ist und fügt zu dem Rückstand das gleiche Volumen Alkohol. Das Glycerophosphat fällt aus. Die überstehende Mischung von Alkohol und Glycerin wird abdekantiert, der Rückstand in dem gleichen Volumen Wasser gelöst, die Lösung eingeengt und abgekühlt. Es scheidet sich eine weitere Menge des krystallisierten Salzes der Glycerin-β-phosphorsäure aus. (Die Mutterlauge enthält das nichtkrystalline Natriumsalz der Glycerin-α-phosphorsäure.) Ausbeute an krystallisiertem β-Salz 982 g.

Trennung der α- und β-Glycerin-phosphorsäure. a) Nach BAILLY (9). 36 g Bariumsalz der natürlichen oder synthetischen Glycerin-phosphorsäure werden durch Natriumcarbonat in die Natriumsalze übergeführt und der Krystallisation überlassen. Bei Verwendung des natürlichen Ausgangsmaterials erhält man 16 g krystallisiertes Salz der β-Säure, das durch mehrmalige Umkrystallisation gereinigt wird. Das in der Mutterlauge befindliche Natriumsalz der α-Säure wird in das Calciumsalz verwandelt und in dieser Form isoliert.

b) Nach KARRER und SALOMON (35). Das rohe Bariumsalz der beiden isomeren Glycerinphosphorsäuren wird in 5—10 Teilen Wasser gelöst und mit der halben, in wenig heißem Wasser gelösten Gewichtsmenge Bariumnitrat versetzt. Die β-Form scheidet sich nach mehreren Stunden als das bereits beschriebene (s. oben) Bariumnitrat-doppelsalz ab. Ausbeute aus der natürlichen Glycerinphosphorsäure 70—80%.

Verwandlung des Doppelsalzes in das Bariumglycero-β-phosphat. Eine gewogene bei 100° getrocknete fein pulverisierte Menge der Bariumnitrat-Barium-glycerophosphat-Doppelverbindung wird mit etwas weniger n-Schwefelsäure, als zum Ausfällen von zwei Drittel des gesamten Bariums erforderlich ist, versetzt. Nach einstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur wird vom Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuumexsiccator über Pentoxyd eingedunstet. Der hinterbleibende Syrup ist von Bariumnitratkrystallen durchsetzt. Er wird in absolutem Alkohol aufgenommen, das Ungelöste wird abfiltriert und die Flüssigkeit nochmals im Vakuum eingeengt. Der entstehende Syrup, der jetzt zum größten Teil aus freier Glycerin-β-phosphorsäure besteht, löst sich bis auf einen minimalen Rest klar in absolutem Alkohol. Abspaltung von Phosphorsäure findet nach den Angaben von KARRER und SALOMON dabei nicht statt. Zur Gewinnung des Bariumsalzes aus der freien Säure wird die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, hierauf das überschüssige Bariumhydroxyd ausgefällt und das vom Bariumcarbonat befreite Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Das so erhaltene Bariumsalz der Glycerin-β-phosphorsäure ist in kaltem und heißem Wasser spielend löslich. Nur ganz konzentrierte wäßrige Lösungen scheiden beim teilweisen Wegkochen des Wassers etwas Salz ab, das sich dann aber in der Kälte nicht wieder löst. Aus mäßig konzentrierten wäßrigen Lösungen wird es durch Alkohol als rein weißes Pulver gefällt. Es enthält ein Mol Wasser. Mit Bariumnitrat bildet es sofort das schwer lösliche Doppelsalz zurück.

Das Bariumsalz der Glycerin-α-phosphorsäure erhält man nach KARRER und SALOMON aus dem Gemisch, nach Entfernen des schwerlöslichen Doppelsalzes des glycerin-β-phosphorsauren Bariums durch Zusatz von je 3,4 g $Ba(NO_3)_2$ auf je 10 g Rohbariumsalz in der bereits beschriebenen Weise. Nach mehrstündigem Stehen wird die Hauptmenge der krystallisierten Komplexverbindung abgesaugt und die Mutterlauge eingeengt, nach Erkalten nochmals von einer kleinen Menge ausgefallenen Doppelsalzes abfiltriert, und dann wird diese konzentrierte Lösung während mehrerer Minuten gekocht. Dabei fällt fast reines glycerin-α-phosphorsaures Barium krystallin aus. Es wird heiß abgenutscht, mit heißem Wasser gewaschen, wieder in kaltem Wasser gelöst, filtriert und durch Kochen ausgefällt. Dieses Umlösen aus destilliertem Wasser wird fünf- bis sechsmal wiederholt. Das Salz ist dann vollständig rein (negative Bariumnitratreaktion). Auch das aus dem Naturprodukt gewonnene Präparat zeigt keine merkliche optische Aktivität.

Einfacher ist es, aus dem Roh-bariumsalz der Glycerinphosphorsäuren den Dimethylester des Glycerin-α-phosphorsäure-di-methyläthers zu isolieren. Dazu wird das Bariumsalz in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und mit zwei Mol Silbernitrat in konzentrierter Lösung versetzt. Das ausfallende Silbersalz besteht hauptsächlich aus dem Salz der Glycerin-α-phosphorsäure und enthält nur wenig glycerin-β-phosphorsaures Silber. Beigemengt ist das Bariumnitrat-komplexsalz der β-Form. Bei der bereits beschriebenen Behandlung mit Methyljodid wird im wesentlichen das α-Salz methyliert. Der gebildete Di-methylester des Glycerin-α-phosphorsäure-di-methyläthers zeigt ein $[\alpha]_D = -3{,}4^0$.

Führt man die Natriumsalze der isomeren Glycerinphosphorsäuren in die Silbersalze über, so bilden sich die Silbersalze der beiden Ester, und die Methylierung liefert ebenfalls ein Gemisch der Di-methylester der Di-methyläther beider isomeren Säuren, als dessen spezifische Drehung einmal $\alpha_D = -0{,}7^0$ und einmal $\alpha_D = -1{,}3^0$ beobachtet wurde.

Quantitative Analyse. Da bei der Verbrennung der glycerinphosphorsauren Salze leicht schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt, sind die Kohlenstoffwerte

oft unzulänglich. Metall und Phosphor wird in üblicher Weise (s. Kapitel „Untersuchung von Aschen") bestimmt.

Vorkommen und biochemische Zusammenhänge.

Beide isomeren Glycerin-phosphorsäuren sind ein Bestandteil der Phosphatide und werden aus diesen durch partielle Hydrolyse durch Säuren und Basen freigelegt. Durch die in sehr vielen Zellarten vorkommende Phosphatase wird die Glycerin-phosphorsäure in Glycerin und Phosphorsäure gespalten. Das die Glycerin-phosphorsäure spaltende Ferment wurde in Hefen (NEUBERG und KARCZAG) aufgefunden und dann in Aspergillus oryzae (AKAMATSU [2]) und in zahlreichen Samen (PLIMMER, NĚMEC [57], FERNANDEZ und PIZARROSO [19]) nachgewiesen. NĚMEC gibt an, daß hohe Glycerin-konzentrationen die fermentative Hydrolyse der Glycerophosphate hemmen, daß die Wirkung des Fermentes in den Samen durch Keimprozesse stark gefördert und durch Nachreifen sehr gemindert wird. Als Temperaturoptimum hat er 35° (schnelle Inaktivierung über 38°) und als optimales p_H 5,5—5,8 bestimmt. LÜERS und MALSCH (42) haben auch im Malz eine kräftig wirkende Glycerophosphatase gefunden, deren p_H-Optimum bei 5,2 und deren optimale Temperatur bei 36° liegt. Nach Angaben von KOBAYASHI (36) und INOUYE (31) für die Glycero-phosphatase der Takadiastase ist das p_H-Optimum 5,56, und nach Entfernung eines unbekannten Begleitstoffes (X-Substanz) durch Kaolinadsorption und Elution bei p_H 7 beträgt es 2,7 bis 3,0. Andererseits wird umgekehrt auch die biochemische Veresterung durch die Phosphatase erzielt. Mit Takadiastase vollzieht sich nach SUZUKI und MARUYAMA (99) die Veresterung am besten bei $p_H = 8{,}4$; bei $p_H = 5{,}4$ wurde keine Phosphatbindung beobachtet. Die biochemisch durch Takadiastase synthetisierte Glycerin-phosphorsäure besteht etwa aus gleichen Teilen α- und β-Form. Der Glycerin-α-phosphorsäure-anteil ist optisch aktiv. Das Bariumsalz bewirkt auch hier wieder keine Ablenkung des polarisierten Lichtes, wohl aber der Di-acetyl-ester, dessen spezifische Drehung $[\alpha]_D 20 = + 3{,}21$ ist.

B. Zucker-phosphorsäure-ester.

a) Hexose-di-phosphorsäure.

Hexose-di-phosphorsäure ist der 1,6-di-phosphorsäureester der 2,5 am-Fructose (39, 56). Eine Lösung der *freien Hexose-di-phosphorsäure* wird durch Verreiben des Bariumsalzes mit der äquivalenten Menge eisgekühlter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das in Wasser suspendierte Bleisalz gewonnen. Die Hexose-di-phosphorsäure ist eine vierbasische Säure, die stärker ist als die Phosphorsäure (54). Sie ist schwach rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 3{,}55°$ (60). Die Säure reduziert — gleich ihren Salzen — FEHLINGsche Mischung sofort in der Hitze, nach längerem Stehen auch in der Kälte. Der Reduktionswert nach der FEHLING-Titration beträgt etwa ein Drittel desjenigen einer äquivalenten Menge Glykose. Sowohl mit ammoniakalischer Magnesiamixtur als Uranylacetat tritt keine Fällung ein. Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung der freien Säure findet Spaltung in Zucker und Phosphorsäure statt; hierbei schlägt die Drehung nach links um, und diese wird nach vollständiger Hydrolyse beinahe so groß wie die der Fructose. Charakteristisch für das *Calcium-* und *Bariumsalz* der Hexose-di-phosphorsäure ist ihre Ausfällbarkeit beim Erhitzen der kalten wäßrigen Lösungen; beim Abkühlen erfolgt wieder Auflösung, wenn hinreichend Wasser zugegen ist. Das *Magnesiumsalz* (79) ist in Wasser viel leichter löslich als eines der anderen Salze der Erdalkalien (30 Teile lösen sich in 100 Teilen kalten Wassers), und die Lösung ist im Gegensatz zu der der

Alkalisalze der Hexose-di-phosphorsäure (s. S. 557) recht beständig. In der Siedehitze scheidet sich auch das Magnesiumsalz aus konzentrierter wäßriger Lösung aus, aber nur zum Teil. Seiner leichten Löslichkeit und Beständigkeit wegen eignet es sich besonders gut für physiologische Versuche. Auch in kaltem Wasser unlöslich sind die *Kupfer-*, *Zink-* sowie die normalen und basischen *Bleisalze.*

Im Gegensatz zu den Metallsalzen sind die von NEUBERG und DALMER (59) dargestellten Alkaloidsalze des Zymo-di-phosphats wohldefiniert und krystallisiert: das *Strychninsalz* hat die Formel: $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot C_6H_{14}O_{12}P_2 + 2H_2O$ und bildet glänzende Nädelchen. Das später von EMBDEN und ZIMMERMANN (18) beschriebene neutrale *Brucinsalz*, $C_{98}H_{118}O_{28}N_8P_4$, ist in kaltem Wasser nur schwer löslich und läßt sich z. B. aus verdünntem Methylalkohol gut umkrystallisieren.

Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit freier Hexose-di-phosphorsäure in essigsaurer Lösung wird ein Phosphorsäure-rest abgespalten, und es bildet sich das Phenylhydrazinsalz eines Hexose-mono-phosphorsäure-osazons, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151—152° schmilzt (v. LEBEDEW, YOUNG). In der Kälte reagiert Hexose-di-phosphorsäure mit drei Mol Phenylhydrazin unter Bildung des wenig beständigen Di-phenylhydrazin-salzes des Hexose-di-phosphorsäure-phenylhydrazons; dieses bildet farblose Nadeln, die bei 115—117° schmelzen.

Darstellung der Hexose-di-phosphorsäure. Die Darstellung der hexose-di-phosphorsauren Salze erfolgt durch biochemische Phosphorylierung von Zymohexosen (Glykose, Fructose, Mannose) oder von Rohrzucker (HARDEN und YOUNG, LEBEDEW, v. EULER, NEUBERG und SABETAY [79], I. St. NEUBERG und OSTENDORF [77]). Sie findet statt bei Verwendung von frischer Unterhefe bei Gegenwart von Toluol, zellfreien Hefesäften, von Trockenhefe oder Aceton-dauerhefe. Die deutschen Oberhefen phosphorylieren meistens nicht oder sehr unvollkommen. Am besten verfährt man nach der folgenden praktisch erprobten Versuchsanordnung:

1. Calcium-hexose-di-phosphat, $C_6H_{10}O_4(PO_4Ca)_2 + H_2O$.

400 g Rohrzucker und 83 g Mono-natriumphosphat ($NaH_2PO_4 + 2H_2O$) werden in einer 8-l-Flasche in 2 l Wasser von 40° gelöst und zur Regulierung der Wasserstoff-ionen-konzentration mit 22 g Natrium-bi-carbonat versetzt (das Aciditätsoptimum liegt zwischen $p_H = 6{,}2$ und $p_H = 6{,}6$ [17]); dann werden 600 g Unterhefe in der Lösung verteilt. Nach Zugabe von 200 cm³ Toluol wird das Gemisch unter häufigem Umschütteln bei 37° aufbewahrt. Mit der bald einsetzenden CO_2-Entwicklung beginnt die Veresterung. Sobald das gesamte vorhandene Phosphat in organische Bindung überführt worden ist, wird der Prozeß unterbrochen und die Isolierung der gebildeten Hexose-di-phosphorsäure vorgenommen. Bei schlecht phosphorylierenden Hefen verwendet man mehr Hefe (eventuell das doppelte Quantum) und auch entsprechend mehr Wasser.

Die Verminderung bzw. das Verschwinden des anorganischen Phosphates verfolgt man in Proben, die von Zeit zu Zeit so angestellt werden, daß man in je 2 cm³ des Gemisches die Enzymwirkung durch Zufügung von 4 cm³ 2,5proz. Ammoniak unterbricht, durch ein trockenes Filter gießt und 2 cm³ des klaren Filtrates mit 3 cm³ Magnesiamixtur versetzt. Nach 5—7 Stunden — bei manchen Hefen auch früher — erhält man keine Fällung mehr.

Man muß darauf achten, daß die Zeit vollkommener Veresterung nicht überschritten wird, da später wieder eine Zerlegung des Di-phosphats stattfindet[1].

[1] Diese Verhältnisse, insbesondere die Vorgänge während der Periode der totalen Phosphorylierung, in der erhebliche Veränderungen am phosphorylierbaren Produkt vor gehen, hat jüngst ST. VEIBEL (100a) näher untersucht.

Das schwach saure Reaktionsgemisch wird alsdann mit ca. 2n-Natronlauge genau neutralisiert und zur Koagulation von Hefeneiweiß möglichst kurz im siedenden Wasserbade erhitzt; darauf wird noch heiß filtriert. Der großen Volumina wegen verzichtet man am besten auf ein Auswaschen. Das Filtrat enthält hauptsächlich hexose-di-phosphorsaures Natrium neben geringen Mengen eines *Hexose-mono-phosphats* (s. S. 557) und verschiedenen, aus der Hefe stammenden Verunreinigungen.

Zur Isolierung des Hexose-di-phosphats wird das klare Zentrifugat am besten in einem Rundkolben im Wasser- oder Kochsalzbade schnell auf ca. 95° erwärmt und mit einer Lösung von 55 g wasserfreiem Calciumchlorid (= 108 g des Salzes $CaCl_2 + 6H_2O$) in 100 cm³ kochendem Wasser gefällt. So heiß wie angängig wird durch eine vorher angewärmte große Nutsche abgesaugt und mit wenig siedendem Wasser nachgewaschen. Zur ersten Reinigung des Rohproduktes wird eine Umfällung vorgenommen. Der gesamte, noch feuchte Niederschlag wird in ca. 500 cm³ 2n-Essigsäure unter Zusatz von 250 cm³ Wasser gelöst; dann wird klar filtriert und mit 2n-Natronlauge gegen Lackmus genau neutralisiert. Nun wird rasch im siedenden Wasserbade erhitzt, wieder möglichst heiß abgesaugt und mit kochendem Wasser nachgewaschen.

Das einmal umgefällte Salz enthält noch kleine Mengen Calcium-phosphat und aus der Hefe stammende Beimengungen, die man nach der Vorschrift entfernt, die von NEUBERG und SABETAY (79) zur Reinigung des käuflichen hexose-di-phosphorsauren Calciums (Candiolin) angegeben ist. (Dieses Material ist meist wegen seiner mannigfachen Beimengungen nur in Ausnahmefällen empfehlenswert.)

10 g Candiolin — oder in diesem Falle eine durch Veraschung einer Probe zu ermittelnde, entsprechende Menge der feuchten Substanz (10 g $C_6H_{10}O_4(PO_4Ca)_2$ sind 6,10 g $Ca_2P_2O_7$ äquivalent) — werden in 64 cm³ 2n-Salzsäure unter Zusatz von 50 cm³ Wasser (bei Verwendung von stark feuchtem Salz ist entsprechend weniger Wasser zu nehmen) in der Kälte gelöst. Ohne zu filtrieren fügt man unter Eiskühlung 65—66 cm³ 2n-NaOH tropfenweise hinzu. Anorganische Phosphate und kleine Mengen hexose-di-phosphorsauren Calciums fallen dabei unlöslich aus, von letztem jedoch nur wenig, da die in der Kälte gebildeten Erdalkalisalze der Hexose-di-phosphorsäure in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Man saugt schnell ab und neutralisiert gegen Lackmus genau mit Salzsäure. Die klare Lösung wird nunmehr auf dem Wasserbade bis auf 90° erhitzt, wobei sich das in der Wärme schwer lösliche Calcium-hexose-di-phosphat in gut filtrierbarer Form abscheidet. Dasselbe wird heiß abgesaugt und auf der Nutsche mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das so bereitete Salz besteht aus mikroskopischen Kügelchen. Es ist nach dem Trocknen etwas in kaltem und fast gar nicht in heißem Wasser löslich, leicht dagegen in Mineralsäuren und auch in Essigsäure oder Milchsäure. Wenn eine eisgekühlte Lösung in verdünnter Säure, nach gehöriger Verdünnung und Neutralisation durch Ammoniak, mit Magnesiamixtur keine Fällung gibt, ist das Salz rein. Andernfalls muß die beschriebene Prozedur (Lösen in Salzsäure, Zugabe eines kleinen Überschusses von Natronlauge, Filtration, genaue Neutralisation mit Salzsäure und Abscheidung in der Hitze) wiederholt werden.

Eine lösliche Modifikation, die für manche Zwecke, namentlich für enzymatische Studien, brauchbar ist, gewinnt man nach NEUBERG und SABETAY (79) auf folgende Art:

Das reine hexose-di-phosphorsaure Calcium wird in möglichst wenig verdünnter Milchsäure gelöst und mit Ammoniak unter Eiskühlung bis zur deutlichen Alkalität auf Lackmus versetzt; man filtriert klar und fällt darauf mit

Alkohol. Die amorphe und voluminöse Masse wird auf der Nutsche mit Alkohol bis zur Entfernung von Ammoniak und dem auch in starkem Alkohol leicht löslichen Ammoniumlactat gewaschen. Das Calciumsalz, das durch Absaugen vom Weingeist befreit wird und nach dem Waschen mit Äther an der Luft getrocknet werden kann, löst sich in Eiswasser. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erhitzen wiederum die oben erwähnte schwer lösliche und grobkörnige Modifikation aus.

2. Barium-hexose-di-phosphat, $C_6H_{10}O_4(PO_4Ba)_2$. Die Darstellung und Reinigung des Bariumsalzes wie auch die Gewinnung der löslichen Modifikation ist in gleicher Weise zu erreichen wie beim Calciumsalz ausführlich angegeben worden ist.

3. Hexose-di-phosphorsaures Magnesium (79), $C_6H_{10}O_4(PO_4Mg)_2$. Das Magnesiumsalz wird aus dem vorher beschriebenen Calciumsalz durch Ausfällung des Calciums mittels Oxalsäure und Digerieren der Säure mit Magnesiumoxyd erhalten.

Zweckmäßig benutzt man als Ausgangsmaterial das einmal umgefällte feuchte Calciumsalz (s. S. 554, 555). Man verreibt es gründlich mit Alkohol (es genügt denaturierter [allerdings pyridinfreier] Sprit), saugt scharf ab, wäscht mit Äther nach und trocknet im Exsiccator über Calciumchlorid so weit, daß man das Salz zu einem homogenen Pulver verreiben kann. In einer Probe desselben bestimmt man den Calciumgehalt, suspendiert das ganze Salz in der ca. fünffachen Menge Wasser und schüttelt nach Zusatz einer konzentrierten Oxalsäurelösung, die etwas weniger als die berechnete Menge der Säure enthält (1 Mol Ca entspricht 1 Mol COOH · COOH), kräftig mehrere Stunden auf der Maschine. Dabei wird das Calcium niedergeschlagen, während die Hexose-di-phosphorsäure in Lösung geht. Sobald die Lösung frei von Oxalsäure ist (Prüfung in einer kleinen, klar filtrierten und auf das Dreifache mit Wasser verdünnten Probe mit Calciumchlorid), wird zentrifugiert und einmal auf der Zentrifuge mit H_2O nachgewaschen. Die vereinigten Zentrifugate werden sofort mit etwas mehr als der berechneten Menge Magnesia geschüttelt; durch Einleiten von CO_2 bis zur fast neutralen Reaktion werden Spuren gelösten Magnesiumoxyds ausgefällt. Die ganz schwach alkalische Lösung wird filtriert, in vacuo auf etwa 300 cm^3 eingeengt, evtl. nochmals filtriert und durch langsames Eingießen in die vierfache Menge absoluten Alkohols gefällt, wobei man ständig rühren muß. Falls der Niederschlag sich nicht gut absetzt, fügt man einige Tropfen alkoholischer Magnesiumchloridlösung zu. Man saugt ab und wäscht mit absolutem Alkohol und Äther nach. Das so erhaltene Salz enthält noch anorganisches Phosphat, das in der Lösung des Hexose-di-phosphats gelöst war und durch Alkohol mitgefällt wurde. Es wird entfernt, indem man das im Exsiccator getrocknete Salz nochmals in etwa der fünffachen Menge Wasser kalt löst und zu der eisgekühlten Lösung wenig verdünnten Ammoniaks gibt. Dadurch wird das anorganische Phosphat in das ganz schwerlösliche Ammonium-magnesium-phosphat übergeführt. Man läßt $^1/_2$ Stunde im Eisschrank stehen und prüft dann eine Probe des etwas verdünnten Filtrats mit Magnesiamixtur. Entsteht noch ein Niederschlag, so setzt man weiter Ammoniak hinzu und bewahrt noch kurze Zeit auf. Bleibt die Probe klar, so filtriert man, wäscht mit ein wenig destilliertem Wasser nach und neutralisiert sofort genau mit verdünnter Essigsäure. Darauf wird die Fällung durch Alkohol in gleicher Weise vorgenommen, wie vorher beschrieben worden ist. Nach Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol wird im Exsiccator über Paraffin und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Salz hält dabei etwa 30% Wasser zurück, das bei Zimmertemperatur nur langsam im Hochvakuum (über P_2O_5) entweicht. Durch Trocknen im Vakuum bei höherer Temperatur findet langsame Zersetzung statt.

4. Alkalisalze der Hexose-di-phosphorsäure. Aus der unlöslichen Modifikation des Calciumsalzes kann man das lösliche Kaliumsalz dadurch bereiten, daß man eine wäßrige Suspension mit etwas weniger als der berechneten Menge Di-kaliumoxalat digeriert. Hierzu ist die Unterstützung der Reaktion durch mechanische Schüttelung erforderlich; das Ende der Umsetzung erkennt man an dem Verschwinden der Oxalat-ionen. Verdünnte Lösungen der Alkalisalze kann man selbstverständlich auch aus der wasserlöslichen Modifikation der Calciumverbindung leicht darstellen.

Aus dem Bariumsalz erhält man Lösungen der Alkalisalze, indem man mit der berechneten Menge Alkalisulfat schüttelt und vom Bariumsulfat abzentrifugiert.

5. Hexose-di-phosphorsaures Blei, $C_6H_{10}O_4(PO_4Pb)_2$. Das Bleisalz der Hexose-di-phosphorsäure wird durch Fällung eines in Wasser gelösten Salzes mit normalem Bleiacetat gewonnen. Diese Fällung kann nach ROBISON unter besonderen Bedingungen auch zur Trennung der Hexose-di-phosphorsäure von dem Mono-ester dienen, weil Bleiacetat aus einer *konzentrierten* Lösung beider Salze nur das Zymo-di-phosphat fällt. Das Bleisalz ist auch in kaltem Wasser schwer löslich. (Hexose-mono-phosphorsaures Blei ist in wenig Wasser löslich, mit viel Wasser erfolgt Abscheidung einer schwerlöslichen basischen Verbindung.)

b) ROBISONsche Hexose-mono-phosphorsäure.

Der ROBISON-Ester (25, 93) ist ein Gemisch von Aldose- und Ketose-mono-phosphat, seine Zusammensetzung wechselt, doch überwiegt stets die Aldose-komponente (53, 76). Wie bei der Hexose-di-phosphorsäure kann auch von der Hexose-mono-phosphorsäure eine Lösung des freien Esters durch entsprechende Behandlung des Bleisalzes oder einfacher des löslichen Bariumsalzes erhalten werden. Die Hexose-mono-phosphorsäure ist eine zweibasische Säure und eine etwas stärkere Säure als die Zymo-di-phosphorsäure (53). Ammoniakalische Magnesiamixtur ruft keine Fällung hervor. Die Säure ist stark dextrogyr. Ihre spezifische Drehung ist $[\alpha]_D = +24$ bis $+35{,}7^0$ (94), die des Bariumsalzes $+12{,}5$ bis $+16^0$. Nach NEUBERG und LEIBOWITZ (76) beträgt der Reduktionswert des direkt gewonnenen Monophosphorsäureesters, berechnet auf die freie Säure, bei dem Kupferverfahren von BERTRAND 66 % der äquivalenten Menge Traubenzucker. In der Kälte wird der ROBISON-Ester durch verdünnte Säuren nur sehr langsam gespalten (93), durch Erhitzen wird die Hydrolyse beschleunigt. Über die enzymatische Spaltung durch Phosphatasen verschiedenen Ursprungs s. S. 567. Der bei der Hydrolyse freiwerdende Zucker besteht zum weitaus größten Teil aus Traubenzucker, der als d-Glykosazon isoliert wurde.

Bleisubacetat sowie Kupfersulfat + Calciumhydroxyd fällen den Monophosphorsäure-ester quantitativ, ebenso übrigens die anderen Hexosen-phosphate. Die *Erdalkalisalze* wie auch das *neutrale Bleisalz* sind in heißem und kaltem Wasser leicht löslich (Unterschied gegen die Salze des Hexose-di-phosphats). Das Bariumsalz enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch etwa 4,5 % Feuchtigkeit (= ca. 1 Mol H_2O). Beim Erhitzen, auch im Vakuum, tritt Verfärbung ein. Aus einer Lösung des Bariumsalzes kann man das *Natriumsalz* leicht durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Natriumsulfat und Abzentrifugieren des Bariumsulfats bereiten. Mit Brucin und Strychnin liefert die Gärungs-hexose-mono-phosphorsäure gut krystallisierte Salze (76, 93). Aus diesen erhält man das Bariumsalz des Ausgangsmaterials in besonders reiner Form durch Zerlegung mit Barytwasser wieder zurück (s. S. 560).

Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes des ROBISON-Esters aus 20proz. Äthylalkohol bei 40^0, aus siedendem 90—95proz. Methylalkohol und schließlich aus absolutem Methylalkohol bei Siedetemperatur gelang die Isolierung eines reinen *Aldose-mono-phosphorsäure-esters* (94), der wahrscheinlich die Konstitution eines Glykose-6-phosphorsäure-esters besitzt (35a, 94). Die spezifische Drehung des freien Esters ist $[\alpha]_{5461} = +41{,}4^0$, ($c = 0{,}74$), die des Bariumsalzes $[\alpha]_{5461} = +21{,}2^0$ bei $c = 8{,}4$ %. Das nach einer jodometrischen

Methode bestimmte Reduktionsvermögen des Esters entspricht dem der äquivalenten Menge Glykose, während die nach dem Verfahren von HAGEDORN-JENSEN ermittelte Reduktionskraft des Aldose-mono-phosphats nur 80% derjenigen der äquivalenten Menge Glykose beträgt.

Das Phenylhydrazinsalz des Aldose-mono-phosphorsäure-osazons ist identisch mit der entsprechenden aus Fructose-mono-phosphorsäure und Hexose-di-phosphorsäure erhaltenen Verbindung (s. S. 561 und 554); F. = 154—154,5°.

Gegen die hydrolysierende Wirkung von Mineralsäuren ist das Aldose-mono-phosphat selbst recht beständig. Erhitzt man den freien Aldose-mono-phosphorsäure-ester allein, so schreitet der Zerfall rascher fort als in Gegenwart von Schwefelsäure. Eine schnelle hydrolytische Spaltung erzielt man durch Knochenphosphatase bei Zimmertemperatur und p_H 7,0; dabei entstehen aus dem Aldose-mono-phosphat Glykose und Fructose, während bei der Säurehydrolyse nur d-Glykose gebildet wird.

Durch Oxydation des Aldose-mono-phosphorsäure-esters mit Brom erhält man eine Phosphor-hexonsäure, aus der mittels Knochenphosphatase d-Glykonsäure gewonnen werden kann.

Außer der Aldose-mono-phosphorsäure wurde aus dem ROBISON-Ester in geringer Menge auch eine Ketose-mono-phosphorsäure isoliert (94), die große Ähnlichkeit mit dem NEUBERGschen Fructose-mono-phosphorsäure-ester (s. S. 561) zeigte.

Darstellung von ROBISON-Ester. Die Gewinnung des Zymo-mono-phosphats geschieht ebenfalls durch enzymatische Veresterung von Glykose, Fructose, Mannose oder Rohrzucker (76, 77, 93) durch das Ferment der Hefe. Der ROBISONsche Mono-phosphorsäureester bildet sich in größter, allerdings variabler Ausbeute bei Verwendung von Hefenmacerationssaft. Im Maximum können bei schneller Gärung mit einem wirksamen Saft bis 86% (24) des veresterten Phosphats als Hexose-mono-phosphat vorliegen. Die ursprüngliche von ROBISON (93) angegebene Darstellungsmethode ist recht kompliziert und liefert nur geringe Ausbeuten an Hexose-mono-phosphorsäureester. Nach einer bequemeren, größere Erträge liefernden Vorschrift von NEUBERG und LEIBOWITZ (76) verfährt man folgendermaßen:

Eine Lösung von 100 g Rohrzucker in 1 l Macerationssaft aus Patzenhofer Unterhefe wird bei Zimmertemperatur zur Angärung gebracht; dann wird eine ca. 20proz. Lösung von krystallisiertem Di-natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$) in kleinen Portionen in solchem Tempo zugesetzt, daß beim Umschütteln an den Blasenzählern des Gäraufsatzes stets eine kräftige Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist. Sobald 300 cm³ der Phosphatlösung zugefügt sind, werden nochmal 100 g Zucker im Gärgemisch aufgelöst. Die Zugabe des Phosphats wird so lange fortgesetzt, als keine Abnahme der CO_2-Bildung beim Umschütteln wahrzunehmen ist. Der Versuch dauert $1^1/_2$—2 Stunden (vom Beginn der Phosphatzugabe an) und erfordert einen Zusatz von 100—150 g des krystallisierten Di-natriumphosphats. Es ist hier nur die Angabe von Grenzwerten möglich, da die genaue Zahl von der Güte des Saftes abhängig ist.

Die Isolierung des Mono-esters wird dann derart vorgenommen, daß der ganze Ansatz mit heiß gesättigter Barytlösung genau neutralisiert und zur Koagulation des Hefeneiweißes im kochenden Wasserbade erhitzt wird. Nach Abzentrifugieren des Niederschlages wird der klare Saft in der Siedehitze mit der dem zugegebenen Phosphat äquivalenten Menge konzentrierter Bariumacetatlösung versetzt, wodurch die Reste anorganischen Phosphats sowie auch der Hexose-di-phosphorsäure ausgefällt werden. Nun wird — wegen der größeren Löslichkeit des Barium-hexose-di-phosphats in der Kälte — möglichst heiß

abgesaugt, mit wenig siedendem Wasser nachgewaschen und das Filtrat im Faust-Heimschen Verdunstungskasten bei 37° auf etwa 700 cm³ eingeengt. Eine Probe der filtrierten und abgekühlten Lösung wird dann mit normalem Bleiacetat auf Vorhandensein von Hexose-di-phosphat geprüft. Bei genauer Einhaltung der Vorschrift tritt höchstens eine geringe Trübung ein, ein Zeichen dafür, daß nur noch Spuren des Zymo-di-phosphats vorhanden sind. Fällt ein Niederschlag, so setzt man zur ganzen Flüssigkeit so viel Bleiacetat als zur Ausfällung nötig ist, vermeidet aber einen Überschuß, da dieser das abgeschiedene Salz teilweise wieder auflösen würde.

Das Bleisalz der Hexose-di-phosphorsäure wird durch Absaugen entfernt und in dem klaren Filtrat (bzw. auch direkt in der eingeengten Lösung, sofern kein Di-phosphat vorhanden war) der Mono-ester durch Zusatz von Bleiessig niedergeschlagen. Ein allzu großer Überschuß an basischem Bleiacetat ist zu vermeiden, da die Ausbeute infolge Wiederlösens des zuerst gefallenen Niederschlages verschlechtert wird. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abzentrifugiert und am einfachsten in den Zentrifugenbechern selbst mit destilliertem Wasser angerührt; dann wird wieder abgeschleudert und diese Waschung etwa dreimal wiederholt. Zur Zersetzung des Bleisalzes wird dieses in einem Mörser mit Wasser fein angerieben; in die Suspension, die in eine Stöpselflasche übergeführt wird, leitet man einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Nach etwa 4 Stunden wird vom Schwefelblei abgesaugt, und der Rückstand, der noch unzersetztes Salz einschließt, abermals nach Verreiben mit destilliertem Wasser mehrere Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die klaren Filtrate werden vereinigt; gelösten Schwefelwasserstoff entfernt man mittels Durchsaugen von Luft, neutralisiert dann genau mit Baryt und beseitigt einen dabei zuweilen auftretenden Niederschlag durch Filtration. Die Neutralisation der erhaltenen Hexose-mono-phosphorsäure-lösung muß möglichst schnell geschehen, da sonst partielle Abspaltung von Phosphorsäure eintritt. In der Faust-Heimschen Apparatur wird wieder auf ca. 600 cm³ eingeengt. In der eventuell filtrierten Flüssigkeit gibt manchmal, aber keineswegs immer, normales Bleiacetat einen Niederschlag. Das Filtrat hiervon bzw. das durch normales Bleiacetat gar nicht fällbare Konzentrat wird nunmehr wieder mit Bleisubacetat ausgefällt. Die weitere Behandlung — Waschen auf der Zentrifuge und Zerlegen des Bleiessigniederschlages — ist die soeben angegebene. Aus der gegen Phenolphthalein mit *alkalifreiem* Barytwasser zu neutralisierenden Lösung fällt Alkohol (Volumen 1 : 1) ein jetzt schon recht reines hexose-mono-phosphorsaures Barium, das sich beim Stehen zusammenballt, gut absetzt und leicht auf der Nutsche abfiltriert werden kann; es ist sodann mit 50proz. und schließlich mit absolutem Alkohol auszuwaschen. Es muß sich in kaltem Wasser klar lösen; die wäßrige Lösung darf weder in der Verdünnung beim Erwärmen noch nach Zusatz von 10% absolutem Alkohol eine Trübung geben und darf auch in 20proz. Lösung nicht mit normalem Bleiacetat fällbar sein. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so wird in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 10% der ganzen Lösung an Alkohol zugefügt, filtriert und erneut mit Alkohol gefällt. Die vorher angegebenen Reinheitsprüfungen werden wiederholt, und außerdem wird auf Vorhandensein stickstoffhaltiger Verunreinigungen geprüft. Der Stickstoffgehalt ist oft so gering, daß bei Anstellung der Lasseigneschen Probe zunächst nur Grünfärbung erfolgt und sich erst beim Stehen Berlinerblau absetzt.

Die Entfernung stickstoffhaltiger Beimengungen geschieht durch Fällung mit Quecksilberacetatlösung. Die Substanz wird wieder in der zehnfachen Menge Wassers gelöst, 10% Alkohol zugefügt, eventuell filtriert und so lange konzentrierte Quecksilberacetatlösung nach Neuberg hinzugesetzt, bis eine er-

neute Zugabe keine Fällung mehr bewirkt. Nach mehrstündigem Stehen wird zentrifugiert, mit wenig Wasser nachgewaschen und in den vereinigten Zentrifugaten ohne Entfernung des gelösten überschüssigen Quecksilbers die Hexose-mono-phosphorsäure nochmals als basisches Bleisalz ausgefällt. Aus diesem wird schließlich in der schon beschriebenen Weise das Bariumsalz erhalten. Sollte es immer noch nicht rein sein, so wird es noch einmal in Wasser gelöst, mit 10% Alkohol versetzt, filtriert und erneut gefällt.

Nach dieser Arbeitsweise beträgt die Ausbeute an reinem Bariumsalz des Zymo-mono-phosphats 50—90 g.

Da bei der Hitzekoagulation des Hefeneiweißes eine wenn auch geringfügige Spaltung des gebildeten Hexose-phosphorsäure-esters eintreten kann, ist es für manche Zwecke vorzuziehen nach ROBISON und MORGAN (94) mit Trichloressigsäure zu enteiweißen; dabei findet keine Phosphatabspaltung statt. Man versetzt das Gärgemisch mit Trichloressigsäure in einer Menge von 4% seines Gesamtvolumens, schüttelt gut durch, läßt 2 Stunden bei 0° stehen und filtriert. Die Filtration läßt sich durch Hinzufügen einiger Tropfen Caprylalkohol sehr beschleunigen. Sodann setzt man so viel Bariumacetat zu, als krystallisiertes Natriumphosphat bei der Gärung angewandt worden war, neutralisiert erst mit heißer gesättigter Barytlösung und zum Schluß mit kalt gesättigter Bariumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein als Indicator. Die weitere Aufarbeitung geschieht in der bereits S. 559 beschriebenen Weise.

Reinigung der Hexose-mono-phosphorsäure über das Brucinsalz [$(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2$ $C_6H_{11}O_5PO_4H_2$ (1048)] *nach* ROBISON (93) *und* NEUBERG *und* LEIBOWITZ (76). 5,1 g Bariumsalz in konzentrierter wäßriger Lösung werden mit einer heiß gesättigten Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Bariumsulfat versetzt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit hinterläßt beim vorsichtigen Eindunsten im Vakuum eine halb krystallinische strahlige Masse. Sie wird in wenig Wasser aufgenommen und die etwas trübe Lösung filtriert. Nun versetzt man die wäßrige Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Aceton und kühlt auf 0° ab. Nachdem sich eine kleine Menge Krystalle abgeschieden hat und die überstehende Lösung klar geworden ist, wird die Acetonkonzentration vorsichtig erhöht und dabei sorgfältig darauf geachtet, daß durch die fortgesetzte Acetonzugabe keine Ausfällung eintritt. Man kann die sich freiwillig abscheidenden Krystalle zu einer beliebigen Zeit abfiltrieren und die Mutterlauge in derselben Weise weiterbehandeln. NEUBERG und LEIBOWITZ erhielten in vier Fraktionen insgesamt 10,6 g = 80% der Theorie an krystallisierter Substanz, die nach Drehung und Schmelzpunkt einheitlich war. $[\alpha]_D = -22{,}2^0$ bis $-22{,}9^0$. Im Schmelzröhrchen trat ab 145° Verfärbung ein, Sinterung bei 155—160°, Zersetzung bei etwa 170°. Das Bariumsalz krystallisiert in prismatischen Plättchen.

Zur Wiedergewinnung des Bariumsalzes aus dem Brucinsalz wird eine eisgekühlte wäßrige Lösung mit einer abgekühlten gesättigten Lösung alkalifreien Baryts versetzt. Sofort scheidet sich freies Brucin aus, und nach kurzem Stehen im Eisschrank erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Es wird auf der Nutsche abgesaugt, der Niederschlag mehrfach mit Eiswasser nachgewaschen, das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt, die Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung abgehoben. Das überschüssige Bariumhydroxyd wird schnell durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt, das Filtrat im Vakuum eingeengt und mit Alkohol gefällt. Zur Reinigung wird das Bariumsalz in wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Die Ausbeute an Bariumsalz ist 1,8 g aus 5,5 g Alkaloidsalz, also recht gut.

c) NEUBERGsche Hexose-mono-phosphorsäure.

Der NEUBERG-Ester ist als erstes bekanntes Hexose-mono-phosphat von NEUBERG (58) durch partiellen Abbau des Zymo-di-phosphats erhalten. Er ist, wie der HARDEN-YOUNGsche Hexose-di-phosphorsäureester ein Derivat der Fructose, die Phosphorsäuregruppe sitzt in Stellung 6 (39).

Die Darstellung der freien Säure geschieht am einfachsten durch genaue Zerlegung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure. In seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften stimmt der NEUBERGsche Ester weitgehend mit dem isomeren ROBISONschen Ester (s. S. 557) überein. Die Aciditäten sind fast die gleichen. Auch bezüglich der Nichtfällbarkeit durch Magnesiamixtur und der Löslichkeit der Salze herrscht ziemliche Ähnlichkeit. Wesentliche Unterschiede bestehen aber in der Ablenkung des polarisierten Lichtes. Die spezifische Drehung der freien Säure ist $[\alpha]_D = +1{,}5^0$ bis $2{,}5^0$, die des Bariumsalzes $[\alpha]_D = +0{,}4^0$ bis $0{,}8^0$. Als Derivat der Fructose zeigt dieser Ester eine außerordentlich starke Spontanoxydation in eisenhaltiger Phosphat- und Arseniatlösung (52).

Der Phosphorsäure-rest haftet fest am Zuckermolekül und wird erst nach längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien abgespalten.

Der NEUBERGsche Ester reduziert kräftig heiße FEHLINGsche Mischung, die bei Heranziehen der Erdalkaliverbindungen zweckmäßig mit Kupferchlorid oder Kupferacetat bereitet wird.

Als charakteristische krystallisierte Derivate dieses Monophosphorsäureesters haben das Strychnin-, Brucin- und Cinchonidinsalz zu gelten, die von NEUBERG und DALMER (59) beschrieben sind. Das Bariumsalz ist in Alkohol leicht löslich, schwer in Aceton und unlöslich in Äther. Es enthält 9 Mol Krystallwasser. Unter vorherigem Sintern und Verfärben zersetzt es sich gegen 160°. Die Drehung in 20proz. Alkohol ist $[\alpha]_D^{18} = -26{,}85^0$.

Beim Kochen von freier Hexose-phosphorsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht dasselbe (78) Hydrazinsalz des Hexose-mono-phosphorsäure-osazons, das man aus Hexose-di-phosphorsäure erhält (s. S. 554). Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform 151—152°; Drehung in Pyridin-Alkohol-Gemisch (4 Teile wasserfreies Pyridin + 6 Teile absoluter Alkohol) nach 15 Minuten $[\alpha]_D = -50{,}55^0$, nach 1 Stunde $[\alpha]_D = -36{,}20^0$ für $c = 0{,}732$.

Darstellung von NEUBERG-Ester. Dieser Mono-phosphorsäure-ester wird bemerkenswerterweise auch durch partielle enzymatische Hydrolyse von Hexose-di-phosphat (z. B. durch Hefe) gebildet (73, 74, 75) und tritt nach späteren Befunden (94) dementsprechend bei der alkoholischen Gärung und auch sonst in der Natur ebenfalls auf. Die Darstellung geschieht am besten nach NEUBERG (58) durch partielle chemische Spaltung von Zymo-di-phosphat.

1. Calciumsalz, $C_6H_{11}O_5 \cdot PO_4Ca + H_2O$. α) Durch Hydrolyse mit Salzsäure. 13,7 g hexose-di-phosphorsaures Calcium (lufttrocken = 13 g reines Calciumsalz) werden mit 150 cm³ n-Salzsäure 45—60 Minuten gelinde erwärmt. Die schwach gelb gefärbte klare Flüssigkeit wird warm mit der theoretischen Menge kohlensauren Kalkes versetzt und die noch bestehende saure Reaktion alsdann in der Kälte durch Zugabe von Kalkmilch beseitigt, wobei ein Überschuß von Calciumhydroxyd durch sofortiges Einleiten von Kohlensäure unschädlich zu machen ist. Das Filtrat der gut ausgewaschenen Kalksalze, die auch die abgespaltene Phosphorsäure und eventuell unverändertes Ausgangsmaterial in Form der schwerlöslichen Calciumverbindungen einschließen, wird bei 40° eingeengt; dabei fallen meistenteils noch kleine Mengen von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk aus. Die gegebenenfalls nochmals filtrierte Lösung läßt man

unter beständigem Umrühren in dünnem Strahl in Alkohol einfließen. Dabei scheidet sich das in Wasser lösliche Calciumsalz der Hexose-mono-phosphorsäure als schwach gelbliches, lockeres Pulver ab. Ihm kann zunächst noch Calciumchlorid anhaften, das durch erneute Umfällung der Substanz aus wäßriger Lösung mit Alkohol fortgeschafft wird. Bei richtig geleiteter Operation ist das hexose-mono-phosphorsaure Calcium nach der zweiten Umfällung fast reinweiß; andernfalls muß die wäßrige Lösung durch Kochen mit wirksamer Tierkohle entfärbt und durch Alkohol wieder niedergeschlagen werden. Ausbeute 6—8 g.

Die bei 105° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknete Substanz enthält noch 1 Mol Krystallwasser.

β) Durch Hydrolyse mit Oxalsäure. 9,5 g krystallisierte Oxalsäure werden in 150 cm³ warmem Wasser gelöst und noch heiß mit 13,7 g festem hexose-di-phosphorsaurem Calcium versetzt. Bei dieser Arbeitsweise scheidet sich das entstehende Calciumoxalat in solcher Form ab, daß nunmehr das erforderliche $^1/_2$stündige Erhitzen auf dem Baboblech ohne Stoßen und ohne Absetzungen an der Kolbenwand vor sich geht. Die Neutralisation erfolgt hier wiederum zunächst mit kohlensaurem Kalk und zum Schluß mit Calciumhydroxyd in der zuvor beschriebenen Weise. Beim Eindampfen der klaren Endlösung gewinnt man eine Flüssigkeit, aus der man durch Alkohol das Salz direkt oder nach Wiederholung der Behandlung in reinem Zustande abscheidet.

Die Ausbeute ist bei beiden Arbeitsweisen ziemlich gleich.

b) Bariumsalz, $C_6H_{11}O_5 \cdot PO_4Ba + H_2O$. In 150 cm³ heiße n-Oxalsäure werden 13,7 g hexose-di-phosphorsaures Calcium eingetragen. Nach etwa $^1/_2$stündigem Kochen wird die klare Flüssigkeit vom Calciumoxalat abfiltriert und nach dem Anwärmen mit überschüssigem Bariumcarbonat geschüttelt, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet; man kann zum Schluß auch mit Barytwasser neutralisieren. Nach dem Stehen im Eisschrank wird abgesaugt und das klare Filtrat bei 40° eingeengt. Nach Entfernung eines eventuell auftretenden geringfügigen Niederschlages wird durch Zusatz von Alkohol das rohe und durch Wiederholung dieser Behandlung mit dem abermals in Wasser gelösten Salze das reine hexose-mono-phosphorsaure Barium erhalten. Die Ausbeute beträgt 9 g. Auch das Bariumsalz hält bei 105° 1 Mol Wasser zurück.

d) Trehalose-mono-phosphorsäure-ester.

Der Trehalose-mono-phosphorsäure-ester, $C_{12}H_{23}O_{14}P$, (96) hat als Derivat des nicht reduzierenden Disaccharids Trehalose ebenfalls kein Reduktionsvermögen und unterscheidet sich darin wesentlich von den erwähnten Hexose-phosphorsäureestern. Seine spezifische Drehung ist sehr hoch. Für die freie Säure ist $[\alpha]_{5461} = +185°$, für das Bariumsalz $[\alpha]_{5461} = +132°$ [1]. Durch Knochen-phosphatase tritt Hydrolyse in Trehalose und Phosphorsäure ein. Verdünnte Mineralsäure spaltet bei 100° nur langsam, und zwar wird zunächst die Glykosidbindung der Trehalose gelöst, so daß bei rechtzeitiger Unterbrechung der Hydrolyse Glykose und Glykose-phosphorsäure isoliert werden können. Endprodukte der Säurespaltung sind Glykose und Phosphorsäure. Das amorphe gefällte *Bariumsalz* der Trehalose-mono-phosphorsäure ist in absolutem Alkohol unlöslich, in verdünntem aber leichter löslich als Barium-hexose-mono-phosphat. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu. Bei 22° lösen 100 cm³ 30 volumproz. Alkohols ungefähr 1 g, und in 75% Alkohol enthaltenden Filtraten sind noch Spuren des Salzes vorhanden. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Im Gegen-

[1] Für das wasserhaltige Bariumsalz ($+ 2 H_2O$) ist $[\alpha]_D = +112°$, für die freie Säure $[\alpha]_D = +157°$ (100a).

satz zu den Hexose-phosphaten kann das trehalose-mono-phosphorsaure Barium sowohl an der Luft wie im Vakuum auf 100° erhitzt werden, ohne daß Verfärbung eintritt. Bei 130° wird es langsam gelb. Eine *krystallisierte Form des Bariumsalzes* (95) erhält man, wenn man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des amorphen Salzes Alkohol (10—15%) bis zu beginnender Trübung fügt und die alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach einigen Stunden scheiden sich durchsichtige Nadeln ab. Erhöht man die Alkoholkonzentration allmählich vorsichtig auf 20%, so scheidet sich im Laufe einiger Tage das gesamte Salz krystallin ab. Die Krystalle sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, sind sie aber durch Hitze oder verdünnte Säuren in Lösung gebracht, so können sie durch schnelle Fällung mit Alkohol wieder in die amorphe leicht lösliche Modifikation übergeführt werden. Die krystallisierte Form scheint 5 Mol Krystallwasser zu enthalten.

Das neutrale *Brucinsalz* (96) des Trehalose-mono-phosphorsäure-esters $C_{12}H_{21}O_{10}PO_4H_2(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 + 9H_2O$ ist gut krystallisiert und eignet sich am besten zur Reindarstellung des Esters. Nach VEIBEL (100a) enthält es nur 7 Mol Krystallwasser. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, sehr wenig löslich in heißem Äthylalkohol, etwas mehr in Methylalkohol und unlöslich in Chloroform und Aceton. Seine spezifische Drehung in Wasser beträgt $[\alpha]_{5461}^{20} = +31{,}3°$ ($c = 0{,}77$%), für das wasserfreie Salz $+35{,}4°$.

Darstellung von Barium-trehalose-mono-phosphat $C_{12}H_{21}O_{14}PBa$ nach ROBISON und MORGAN (95, 96). Der Trehalose-phosphorsäure-ester entsteht ebenfalls bei der Gärung von Glykose oder Fructose in Gegenwart von Phosphat, wenn Trockenhefe oder Zymin als Fermentmaterial verwendet werden[1]. Die Menge des gebildeten Trehalose-mono-phosphats steht erheblich hinter der der anderen Ester zurück. Durchschnittlich entspricht das gebildete Trehalose-mono-phosphat 5—6% der insgesamt veresterten Phosphorsäure; im Maximum wurden in einem Falle, in dem die Gärung nach Zugabe des Phosphats noch einige Zeit fortgesetzt wurde, 12% des veresterten Phosphats als Trehalose-mono-phosphat bestimmt. Die Vergärung zwecks Darstellung dieses Esters kann nach zwei Methoden geschehen.

a) In einer Lösung von 30 g Glykose oder Fructose in 180 cm³ Wasser werden 50 g Trockenhefe suspendiert. Weitere 70 g Zucker werden in drei Portionen während der Gärung zugegeben. Nach einer Angärzeit von 1—1½ Stunden bei 28—30° wird eine 20proz. Lösung von krystallisiertem Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4, $12H_2O$) in sechs gleichen Portionen immer dann zugesetzt, wenn die Gärgeschwindigkeit geringer geworden ist. Die zugeführte Phosphatmenge soll 7 g P entsprechen, die Zeit von der ersten bis zur letzten Phosphatzugabe beträgt etwa 4—4½ Stunden. Nach weiteren ¾ Stunden wird die Gärung durch Zusatz von Trichloressigsäure in einer Menge von 4% des Gesamtvolumens unterbrochen.

b) Zu dem Gemisch von 30 g Zucker, 180 cm³ Wasser und 50 g Trockenhefe läßt man nach der Angärzeit (1—1½ Stunden) kontinuierlich eine Lösung zufließen, die 20% Zucker und 20% Phosphat enthält. Die Zugabe des Phosphat-Zucker-gemisches wird entsprechend der Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung reguliert; sie dauert etwa 2 Stunden. Man arbeitet bei 28—30° und schüttelt etwa alle 5 Minuten kräftig um. Nachdem das gesamte Phosphat (entsprechend 7 g P) zugesetzt ist, wird die Gärung noch etwa 5 Stunden fortgesetzt; dann wird, wie vorher beschrieben ist, durch Zusatz von Trichloressigsäure enteiweißt.

[1] Bei der Vergärung von Zucker mit toluolisierter frischer Hefe in Gegenwart von Phosphat (s. S. 554) fand VEIBEL (100a) nach 8—32stündiger Gärzeit ebenfalls bedeutende Mengen Trehalose-mono-phosphorsäure-ester.

Die Isolierung des Trehalose-mono-phosphats geschieht sodann auf folgende Weise. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird das mit Trichloressigsäure behandelte Versuchsgemisch filtriert (die Filtration kann durch Zusatz einiger Tropfen Caprylalkohol beschleunigt werden), mit so viel Bariumacetat versetzt, als vorher Natriumphosphat angewandt war und mit heiß gesättigter Barytlösung gegen Phenolphthalein als Indicator neutralisiert. Der Niederschlag, der aus hexose-di- phosphorsaurem Barium und Bariumphosphat besteht, wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mit 10% seines Volumens an Alkohol versetzt. Nun wird wieder abgesaugt und das Filtrat mit Bleiessig in gleicher Weise gefällt wie es S. 559 bei der Darstellung des Hexose-mono-phosphats beschrieben ist. Nach Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs und Neutralisation mit Baryt werden die Bariumsalze der Hexose-mono-phosphorsäure und der Trehalose-mono-phosphorsäure durch Eingießen in die dreifache Menge absoluten Alkohols niedergeschlagen. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Chlorcalcium getrocknet. Sodann wird das Salzgemenge in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit 10% Alkohol versetzt und das klare Filtrat wieder mit Alkohol gefällt. Aus diesem Produkt (man vereinigt zur weiteren Verarbeitung am besten die aus mehreren Versuchen erhaltenen Mengen) wird das Trehalose-mono-phosphat erst durch fraktionierte Alkoholfällung und dann durch fraktionierte Krystallisation der Brucinsalze und Zerlegung des Brucinsalzes rein dargestellt.

Man löst das rohe Bariumsalz wieder in der zehnfachen Menge Wasser und versetzt bei 50° allmählich mit 20% Alkohol. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur fällt ein öliger Niederschlag aus, der sich im Laufe einiger Stunden zu Boden setzt. Die klare Lösung wird abgegossen, auf 50° erwärmt und mit soviel Alkohol vermischt, daß die Alkoholkonzentration 30% beträgt. Von dem beim Abkühlen nochmals ausgeschiedenen öligen Produkt wird nach einigen Stunden wieder abgegossen. Bei Erhöhung der Alkoholkonzentration auf 70% fällt ein flockiger Niederschlag, dessen Reduktionsvermögen nur 1% desjenigen der Glykose beträgt und dessen spezifische Drehung über $+100^0$ ist. Durch nochmalige fraktionierte Alkoholfällung kann eine weitere Reinigung nicht erzielt werden. Ein analysenreines Produkt wird aber erhalten über das Brucinsalz, das wiederholt aus Wasser umzukrystallisieren und dann in das Bariumsalz zurückzuverwandeln ist.

Zur Darstellung des Brucinsalzes wird das Bariumsalz in der fünffachen Menge Wasser gelöst und das Barium durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure ausgefällt. Nach Abzentrifugieren vom Bariumsulfat werden 2 Mol Brucin zugefügt und die Lösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Im Laufe weniger Stunden krystallisiert das Brucinsalz aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser (in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich) wird das nun reine Brucinsalz der Trehalose-mono-phosphorsäure in warmem Wasser gelöst und mit einer kalt gesättigten Barytlösung bis zur Rötung von Phenolphthalein versetzt. Durch Zufügen der dreifachen Menge Alkohol wird das Barium-trehalose-mono-phosphat ausgefällt. Nach Absaugen wird mit absolutem Alkohol gewaschen und in üblicher Weise schnell im Exsiccator getrocknet. Zur Entfernung mitgerissener Spuren von Brucinsalz wird noch ein- oder zweimal in der fünffachen Menge Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

e) Angenäherte Trennung der vier bei der Gärung entstehenden Phosphorsäure-ester (95).

Zur Trennung der Phosphorsäure-ester enteiweißt man das Gärgemisch mit Trichloressigsäure in der bereits angegebenen Weise (S. 560), versetzt mit so viel Bariumacetat als bei der Vergärung Natriumphosphat verwendet worden

war und neutralisiert mit Baryt. Der Niederschlag wird filtriert, mit wenig Wasser und absolutem Alkohol gewaschen. Er enthält die Hauptmenge des überschüssigen anorganischen Phosphats und des gebildeten Hexose-di-phosphats, das in Versuchen mit Trockenhefe ca. 80 % der veresterten Phosphorsäurequantität äquivalent ist. In Versuchen mit Hefensaft, bei denen hauptsächlich Hexose-mono-phosphat gebildet wird (s. S. 558), ist auch in dieser Fraktion der schwerlöslichen Salze etwas Monophosphat vorhanden. Das Di-phosphat wird vom anorganischen Phosphat durch Ausziehen mit 200 Teilen Wasser bei $p_H = 8{,}6$ getrennt. Bei hohem Gehalt an anorganischem Phosphat gelingt es aber auf diese Weise auch mit mehr Wasser nicht, das gesamte Di-phosphat zu extrahieren; scheinbar existiert ein unlösliches Doppelsalz aus Hexose-di-phosphat und anorganischem Phosphat. Das klare Filtrat wird dann bis zur Wolkenbildung mit Alkohol versetzt, in Portionen von 200 cm³ im Wasserbade auf 70° erhitzt und heiß abgesaugt.

Die zweite Esterfraktion wird durch Fällung des Filtrats von der ersten Fraktion mit 10 % Alkohol erhalten. Sie wird abgesaugt und erst mit 10proz., dann mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet (zweite Fraktion). Das Filtrat dieser zweiten Fraktion wird, wie bereits beschrieben (S. 559), mit Bleiessig gefällt, die Bleisalze werden in die Bariumsalze übergeführt und mit Alkohol niedergeschlagen. Nach Lösen der Bariumsalze in der zehnfachen Menge Wasser wird durch Zusatz von 10 % Alkohol die dritte Fraktion erhalten. Das Filtrat der dritten Fraktion bildet die Fraktion 4.

In Versuchen mit Trockenhefe und Zymin enthält die Fraktion 2 hauptsächlich Hexose-di-phosphat, die Fraktion 3 bis 30 % von den beiden Hexose-mono-phosphaten; in Saftversuchen bestehen beide Fraktionen größtenteils aus Mono-phosphaten. Die Anwesenheit der leicht löslichen Hexose-mono-phosphate in diesen Fraktionen wird von ROBISON und MORGAN auf die wahrscheinliche Existenz schwerer löslicher Doppelsalze der Mono-phosphate mit Di-phosphat und anorganischem Phosphat zurückgeführt. Die Fraktionierung dieser Gemische geschieht durch Verreiben der Niederschläge mit der zehnfachen Menge Wasser und Fällen der Lösung erst mit 10 %, dann mit 200 % Alkohol. Der ungelöste Rückstand wird mit Wasser verrieben und mit wenig Salzsäure in Lösung gebracht. Nach Filtration wird mit Baryt gegen Phenolphthalein neutralisiert, der dabei entstehende Niederschlag abgesaugt und das Filtrat, wie vorher beschrieben, mit Alkohol behandelt. Diese Operationen werden einige Male wiederholt. Das Resultat der Fraktionierung wird durch analytische Bestimmungen (s. unten) verfolgt. Die letzte Trennung geschieht durch Überführen der leichtlöslichen Mono-phosphat-fraktionen in die Brucinsalze, deren fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol und Rückverwandlung in die Bariumsalze.

Die vierte Fraktion (s. oben) enthält in der Hauptsache die beiden Monophosphate und bei Versuchen mit Trockenhefe und Zymin auch das Trehalose-mono-phosphat, doch ist auch Hexose-di-phosphat und anorganisches Phosphat noch vorhanden. Die Fraktionierung erfolgt wieder in gleicher Weise, die Trennung der Hexose-mono-phosphate von dem Trehalose-mono-phosphat so wie es bei der Darstellung der Trehalose-mono-phosphorsäure beschrieben ist.

f) Analytisches.

Die Richtlinien für die Zusammensetzung und die Fraktionierung der Phosphatgemische bieten die analytischen Bestimmungen. Alle vier Ester unterscheiden sich wesentlich in ihrem optischen Verhalten gegenüber polarisiertem Licht. Der Trehalose-mono-phosphorsäure-ester zeigt im Gegensatz zu den drei Hexose-estern kein Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Mischung. Hexose-di-phosphat und NEUBERGscher Hexose-mono-phosphorsäure-

ester leiten sich von Fructose ab und geben infolgedessen die SELIVANOFFsche Fructose-reaktion mit Resorcin in salzsaurer Lösung. Die Erdalkalisalze der Hexose-di-phosphorsäure sind zum Unterschied von den Salzen der anderen Ester in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte und deshalb durch Erhitzen ausfällbar. Schließlich unterscheiden sich Di-phosphorsäure-ester, Mono-phosphorsäure-ester und Trehalose-mono-phosphorsäure-ester durch ihren Phosphorgehalt. Zur Bestimmung des in organischer Bindung vorhandenen Phosphors wird verascht, für Makrobestimmungen am besten durch Soda-Salpeter-Schmelze in der Platinschale und Abrauchen mit Salpetersäure, für Mikrobestimmungen durch zwei- bis dreimaliges Abrauchen mit 5 cm^3 eines Gemisches von gleichen Teilen Perhydrol und konzentrierter Salpetersäure im Mikrokjeldalkölbchen und etwa halbstündiges Kochen mit sehr verdünnter Säure. In den Makroversuchen wird die Phosphorsäure dann in üblicher Weise über das Ammonmolybdat als Ammonium-magnesiumphosphat gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Für Mikrobestimmungen ist die bekannte colorimetrische Methode von FISKE und SUBBAROW (21) zu empfehlen. Auch die Veraschung mit starkem Wasserstoffsuperoxyd in essig-salpetersaurer Lösung unter Zusatz von Ferrosalz nach MANDEL-NEUBERG (46) ist mit Erfolg anwendbar, speziell ist sie zur Analyse der Hexose-phosphorsäure-osazone benutzt.

g) Vorkommen und biochemische Zusammenhänge.

Die Hexose-phosphorsäure-ester werden von vielen Zellen gebildet; sie gelten teilweise als Zwischenprodukte beim desmolytischen Abbau des Zuckers. Sie häufen sich an bei reichlicher Gegenwart von Phosphat und Verwendung in geeigneter Weise vorbehandelter Enzympräparate von Unterhefe (61), von Trockenhefe, Aceton-hefe oder Macerationssaft. Wesentlich ist das Vorhandensein von Koferment (15). Mit frischer unversehrter Unterhefe findet eine merkliche Phosphatbindung nicht statt, wohl aber bei Schädigung, die in Gegenwart von Toluol eintritt (v. EULER und JOHANSSEN). Das optimale p_H der Synthese liegt bei 6,2—6,6 (17). Blausäure (72) und Pyrophosphat (71) sind ohne wesentlichen Einfluß. Zusatz von arsensauren Salzen (68) (0,005 m bis 0,02 m) hemmt die Phosphorylierung sowohl bei Verwendung von toluolisierten frischen Hefen als auch Trockenhefen wie Macerationssaft. Monojodessigsäure (44) hebt das Phosphorylierungsvermögen der Hefe bereits in einer Konzentration 1 : 5000 vollständig auf. Natriumfluorid (50, 83) hemmt die Veresterung von Glykose mit Phosphat, stört aber nicht die Phosphorylierung von Glykogen. Die von Natriumfluorid nicht beeinflußte Veresterung (83) der Reservekohlenhydrate der Hefe, die bei Hefen mit großer Selbstgärung am stärksten ist, findet statt in Abwesenheit von Coferment; sie führt (bei Gegenwart von Fluorid) zur Bildung von ROBISONschem Hexose-mono-phosphat. Der durch Hefe bewirkte Übergang von Hexose-mono-phosphat in Hexose-di-phosphat wird durch Natriumfluorid verhindert (83). Deutsche Oberhefen und Fermentzubereitungen aus ihnen bewirken keine oder nur geringe Veresterung (60); doch kann man mit Acetonpräparaten derselben Hefen nach Zugabe von Hefenkochsaft (Koferment) Phosphatbindung erzielen (61). Das wie Hefen arbeitende Termobacterium mobile LINDNER bewirkt rasch eintretende Phosphatveresterung mit schnell folgender Esterhydrolyse (72a). Phosphorylierungsvermögen von Milchsäurebakterien (101) ist beschrieben für B. casei ε und in geringem Ausmaß für Streptoc. lactis. Den Nachweis, daß intermediäre Phosphorylierung auch bei den höheren Pflanzen eine Rolle spielt, führten BODNAR (12a) sowie BARRENSCHEEN, ALBERS und PANY (11, 12). Als regelmäßiges Intermediärprodukt bei Weizenkeimlingen fanden die letzteren phosphorylierte Okt-amylose, die beim Abbau durch Takadiastase eine reduzierende Hexose-mono-phosphorsäure liefert. Aus assimilierender Elodea canadensis

isolierten sie eine reduzierende Hexose-mono-phosphorsäure, die der Fructosereihe angehört und nach ihrem Reduktionsvermögen von dem NEUBERGschen Ester verschieden ist. Bei der Assimilation von Elodea nahm die Menge dieser Hexose-phosphorsäure regelmäßig zu.

Durch die biochemische Phosphorylierung werden die Zucker in die an sich labile, durch die Beladung mit Phosphorsäuregruppen stabilisierte am-Form übergeführt, an der die Sprengung der C_6-Kette einsetzt. Die Frage, ob bei der Phosphorylierung zuerst Hexose-di-phosphat und dann Hexose-mono-phosphat oder umgekehrt primär der Mono-phosphorsäure-ester und aus diesem der Di-ester gebildet wird, ist noch nicht geklärt. Dieselben Hexose-phosphorsäureester, die bei der Vergärung von Hexosen entstehen, werden auch bei der Gärung von Dioxyaceton (33, 66) gebildet. Die biochemische Veresterung von Galaktose (83) führt zur HARDENschen Hexose-di-phosphorsäure und zu einem Monophosphat, das mit keinem der bekannten Ester identisch ist. Die aus Ketosen und Aldosen in gleicher Weise hervorgehenden Phosphorsäure-ester, die wie vorher beschrieben, sich teils von Glykose teils von Fructose ableiten, können enzymatisch ineinander umgewandelt werden. Aus dem Glykose-mono-phosphat entsteht durch Einwirkung von Unterhefe bei Gegenwart von Toluol Fructose-di-phosphat (74) und durch die Fermente von Aspergillus oryzae sowie von Oberhefe, die durch Zusatz von Toluol und Chloroform gärunwirksam gemacht ist, werden aus Hexose-di-phosphat beide isomeren Hexose-mono-phosphorsäureester gebildet (73, 74, 75). Somit hat die Phosphorylierung einerseits einen Kommutatoreffekt, und andererseits findet auf dem Wege über die biologische Phosphorylierung und Phosphatabspaltung eine Umwandlung von Ketose in Aldose und umgekehrt statt.

Durch Einwirkung von Hexosen-phosphatase, die in der Natur in Hefen, Bakterien und Pflanzen fast überall vorhanden ist, werden die Hexose-phosphorsäureester gespalten. Verwendet man als Substrate Erdalkalisalze der Phosphorsäureester, so ist der enzymatische Abbau leicht an der Abscheidung von meist gelatinösen Erdalkaliphosphaten zu erkennen. Diese Erscheinung, auf die NEUBERG und Mitarbeiter zuerst hingewiesen haben (13a, 74), ist für die Erklärung von Phosphatablagerungen von Bedeutung. Das Ferment ist zuerst von HARDEN in Hefesaft gefunden worden. Bei Abwesenheit von Koferment sammelt sich der abgespaltene Zucker an. Frische Hefe spaltet Hexose-di-phosphorsäure nicht, wohl aber die Mono-phosphorsäure-ester (58). Arseniat beschleunigt die fermentative Hydrolyse von Hexose-di-phosphat durch Hefenenzym (HARDEN, YOUNG, MEYERHOF (51), NEUBERG und LEIBOWITZ [73]), hat aber auf die Spaltung der Monophosphate keinen Einfluß. Die Abspaltung der beiden Phosphorsäurereste der Hexose-di-phosphorsäure erfolgt in Etappen (74). Während als Produkte der partiellen Di-phosphat-hydrolyse durch Hefe (in Gegenwart von Chloroform und Toluol) ohne Arsenatzusatz Gemische der beiden Monophosphate (75) erhalten werden, liefern Versuche mit arsenat-aktivierter Hefe (73) fast reinen Fructose-ester. Weitere Angaben über die De-phosphorylierung von Hexose-di-phosphat durch Trockenhefe, plasmolysierte frische Hefe und Macerationssaft stammen von NEUBERG und KOBEL (62, 63), PI-SUÑER BAYO (84) und KOBEL und SCHEUER (38). Die Spaltung der Hexose-di-phosphorsäure durch ausgewaschene Acetonhefe wird durch Natriumfluorid gehemmt (41). Hexose-di-phosphatase in Torula colliculosa fand YAMASAKI (105). Die Spaltung von NEUBERG-Ester und Hexose-di-phosphorsäure durch Takadiastase ist von NOGUCHI (82) sowie von NEUBERG und LEIBOWITZ (73, 74) untersucht. Auch die das Hexose-di-phosphat hydrolysierende Taka-Phosphatase scheint durch Arsenat aktivierbar zu sein, jedoch in geringerem Ausmaße als die der Hefe. Die partielle Spaltung bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Arsenat führt hier zum NEUBERGschen Hexose-mono-phosphat.

Die biochemische Hydrolyse von Hexose-di-phosphat wird auch durch folgende Bakterien bewirkt: B. coli (v. Euler, Fromageot [22]), B. Delbrücki (Neuberg und Kobel [64]), B. lactis aerogenes (Neuberg und Scheuer [80]), B. Pasteurianum (Simon [98]), B. aceto butylicus (Neuberg und Kobel [unveröffentlicht]) und Termobacterium mobile Lindner (Neuberg und Kobel [72a]).

Pflanzliche Hexosephosphatase ist untersucht an Ricinussamen (Harding), Kleie (Plimmer), Hafer, Gerste, Ahornblättern (H. und B. Euler [14]), Tabaksamen und Tabakblättern (Neuberg und Kobel [67, 67a], Andreadis [8], Kobel und Scheuer [37]) und gekeimten Erbsen- und Bohnensamen (Neuberg und Kobel [64a]).

Von Koferment freie oder daran arme Apozymase bewirkt unter geeigneten Bedingungen einen weitergehenden Abbau des Hexose-di-phosphats. Sie kann aus hexose-di-phosphorsaurem Magnesium bis 85% der Theorie ($C_6H_{10}O_4(PO_4Mg)_2 + 2H_2O = 2C_3H_4O_2 + 2MgHPO_4 + 2H_2O$) an Methylglyoxal bilden. Diese Spaltung wird durch alle bisher untersuchten Zucker abbauenden Zellen wie Hefen (63, 84) (Ober- und Unterhefe), andere Pilze (Torula colliculosa [105]), Bakterien (B. Delbrücki [64], B. Lactis aerogenes [80], B. coli [22], B. Pasteurianum [98], B. aceto butylicus [unveröffentlicht]), sowie grüne Pflanzen (Tabakblätter [37, 67a]) und gekeimte Samen (64a) bewirkt. Eine vollständige Entfernung des Koferments ist dabei nicht nötig, es genügt eine Abschwächung, die man durch Plasmolytika, durch Herstellung von Aceton- oder Alkohol-Äther-Präparaten, durch Maceration usw. herbeiführen kann. Als Plasmolytika eignen sich Kochsalz, Glycerin, Essigester, Toluol, Chloroform, Brombenzol u. dgl. (63a). Bei Einwirkung von größeren Mengen der geschwächten Hefen bzw. Hefezubereitungen auf hexose-di-phosphorsaures Magnesium als zur Anhäufung von Methylglyoxal erforderlich sind, entstehen Brenztraubensäure und Glycerin (38, 62, 63a) als Abbauprodukte des Hexose-di-phosphats.

Nicht ausgewaschene Trockenpräparate und Macerationssäfte von Hefen, die Apozymase und Cozymase enthalten (61), verursachen die vollkommene desmolytische Spaltung aller drei Ester. Im Gegensatz zu Hexose-di-phosphat werden die Hexose-mono-phosphorsäure-ester auch von frischer Hefe vergoren, wie zuerst am Neuberg-Ester festgestellt werden konnte (58). Die Gärung aller phosphorylierten Hexosen erfolgt aber nicht so schnell wie die unveresterten Zuckers (69). Arsenat beschleunigt die Vergärung von Hexose-di-phosphat bedeutend (Harden und Young). Ähnlich, aber schwächer wirkt Vanadat (69). Der Einfluß organischer Arsenverbindungen ist dabei gering (49). Die Hexosephosphorsäure-ester werden auch durch Bakterien zu niederen Spaltprodukten, insbesondere Milchsäure, abgebaut. B. coli communis und B. lactis aerogenes bilden aus dem Glykose-mono-phosphat bis zu 54% der Theorie Milchsäure (34). Hexose-di-phosphorsaures Magnesium wird durch das B. Delbrücki praktisch quantitativ zu Milchsäure vergoren (100), während das B. coli communis (47) bei Einwirkung auf hexose-di-phosphorsaures Natrium Kohlendioxyd, Äthylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, sowie zu 1—2% Milchsäure bildet.

Spuren von Hexose-di-phosphat kürzen die Induktionsperiode bei der Vergärung des Zuckers mit Hefenmacerationssaft ab oder heben sie sogar vollkommen auf (51). Die Hexose-mono-phosphate wirken ebenfalls gärbeschleunigend, aber schwächer als Di-phosphat (48).

Alle drei Hexosephosphate reagieren unmittelbar bei Zimmertemperatur mit Aminosäuren (besonders mit Asparaginat und Glutaminat), mit Hefensaft und Pepton unter Erzeugung eines polarimetrischen Effektes (69, 70). Beim Erhitzen der Gemische findet Desaminierung statt (65).

Euler, Myrbäck und Runehjelm (16) haben bei der Vergärung von Glykose in Gegenwart von Phosphat einen weiteren Hexose-mono-phosphorsäure-

ester erhalten, dessen spezifische Drehung $[\alpha]_D = 63^0$ (für das Bariumsalz $[\alpha]_D = 33^0$) beträgt.

Labile, bisher nicht in Substanzen dargestellte und nur aus ihrem Verhalten erschlossene intermediäre Ester erwähnen MEYERHOF und LOHMANN (53).

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Glykose, Hexose-di-phosphat, Acetaldehyd, Fluornatrium und Hefe beobachtete NILSSON (83) die Bildung einer *Glycerinsäure-mono-phosphorsäure*, während der Acetaldehyd zu Alkohol reduziert wurde. Diese auf biochemischem Wege erhaltene Glycerinsäure-mono-phosphorsäure ist wahrscheinlich identisch mit der früher von NEUBERG, WEINMANN und VOGT (81) synthetisch dargestellten Verbindung.

C. Phytin.

Phytin ist das saure Calcium-Magnesiumsalz der Inosit-hexa-phosphorsäure $C_6H_6[O \cdot PO(OH)_2]_6$ (SCHULZE und WINTERSTEIN, NEUBERG). Zur Darstellung der freien Säure versetzt man das Salz mit Schwefelsäure und extrahiert mit Alkohol-Äther. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels behandelt man mit Alkali, fällt dann mit einem Erdalkali- oder Schwermetallsalz und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird als eine dicke gelbe Flüssigkeit beschrieben, die mit Wasser mischbar ist, leicht löslich in Alkohol, Äther-Alkohol und Glycerin, ziemlich löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Sie ist optisch inaktiv. Die freie Säure reagiert stark sauer und wird aus wäßriger Lösung durch Metallsalze gefällt. Das Magnesiumsalz ist in Essigsäure leicht, die Calciumverbindung schwer löslich, die Barium- und Strontiumfällung fast unlöslich. Die Lösungen der Magnesium- und Calciumsalze in Essigsäure trüben sich stark beim Erhitzen, beim Erkalten werden sie wieder klar. Die Natriumsalzlösung vermag wasserunlösliche Magnesium-, Calcium- und Mangansalze zu lösen. Phytinsäure fällt saure und neutrale Lösungen von pflanzlichem und tierischem Eiweiß. Sie liefert beim Destillieren mit glasiger Phosphorsäure Furfurol (NEUBERG). Damit war bewiesen, daß in der von ihrem Entdecker POSTERNAK früher irrtümlich für ein Formaldehydderivat (Anhydro-oxymethylen-phosphorsäure) gehaltenen Verbindung Inosit präformiert ist. Eine Synthese, durch welche die aus den Analysen und deren Verhalten bereits abgeleitete Formel eines Inosit-hexa-phosphats bestätigt wurde, hat POSTERNAK (86) angegeben. In einer Lösung von reiner Phytinsäure oder ihren Salzen erzeugt Ammoniummolybdat bei Gegenwart von Säure und Ammoniumnitrat bei Zimmertemperatur keinen Niederschlag. Magnesiamixtur gibt eine gallertige Fällung, die aus einem Ammonium-Magnesium-Salz der Inositphosphorsäure besteht. Silbernitrat bewirkt in einer Lösung des neutralen Phytin-natriums einen weißen Niederschlag, Ferrichlorid fällt die Inosit-phosphorsäure auch aus schwach saurer Lösung. Phytinsäure wird in einer 1,5 n-Säurekonzentration bei 37° nur sehr allmählich gespalten (29), pro Tag noch nicht zu 1 % der vorhandenen Menge (bei ca. 0,005 % Phytin-Phosphor in der Lösung ist die tägliche Spaltung 0,07 %). Bei 85° erfolgt die Zersetzung des Phytins durch verdünnte Säuren schneller. Im Laufe einiger Tage wird das gesamte Phytin in anorganische Phosphorsäure und Inosit zerlegt. Das Licht vermag die Spaltung deutlich (29), besonders in Gegenwart von Eisensalzen (NEUBERG), zu beschleunigen. Beim Kochen erfolgt die Hydrolyse schneller. Durch Erhitzen von Phytin mit der vierfachen Menge 10proz. Schwefelsäure auf 150—160° im Autoklaven dauert die vollständige Hydrolyse zu Inosit und Phosphorsäure 5—6 Stunden (55). Beim Trocknen von Phytin bei 100° im Vakuum findet eine langsame Zersetzung unter Phosphorsäure-abspaltung statt.

Eine quantitative Bestimmung des Phytins ist nach der von HEUBNER und STADLER (30) angegebenen Titrationsmethode möglich. Phytinsäure läßt sich

nämlich bei Gegenwart von 0,6% Salzsäure und einer ebensoviel Salzsäure enthaltenden Eisenchloridlösung von 0,05—0,2% Eisengehalt bequem gegen Rhodanammonium als Indicator titrieren, wenn die Phytinkonzentration etwa zu 0,03% im Ausgangsvolumen von 100 cm³ Lösung gewählt wird. Jedem Milligramm Eisen entspricht dann ziemlich genau 1,19 mg Phytin-Phosphor.

Die Titration ist auch ausführbar bei Gegenwart von anorganischen Phosphaten oder solchen Phosphorsäure-estern, die bei saurer Reaktion durch Eisen nicht gefällt werden, falls diese Substanzen nicht in sehr großem Überschuß gegenüber dem Phytin zugegen sind.

Analyse (97). Zur Ermittlung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts muß das Phytin gemischt mit Bleichromat und Kaliumbichromat, verbrannt werden. Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium wird die Substanz im Porzellantiegel mit konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet und vorsichtig zu einer feinen weißen Asche verbrannt. Diese wird (nach der ARONschen Methode) mit verdünnter Schwefelsäure digeriert und dann die vier- bis fünffache Menge Alkohol zugesetzt. Das dadurch ausgefällte Calciumsulfat wird in üblicher Weise analysiert. Das im Filtrat befindliche Magnesium wird nach Verdampfen des Alkohols, Behandlung mit Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser als Ammonium-magnesiumphosphat gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Die Analyse des Gesamtphosphors geschieht in der auf gleiche Weise erhaltenen Asche nach Oxydation mit Schwefel- und Salpetersäure durch Fällung mittels Ammonmolybdat. Die Bestimmung von anorganischem Phosphor neben Phytin-Phosphor wird nach RIPPEL (92) ausgeführt, indem man in etwa 50 cm³ ca. 0,1proz. Lösung von Phytin (+ anorganischem Phosphat) in 1proz. Essigsäure durch Zusatz von 10 cm³ Kupferacetatlösung (2,5 g Cupri-acetat gelöst in 100 cm³ 1proz. Essigsäure) das Phytin ausfällt und nach Abfiltration und Auswaschen das im Filtrat vorhandene anorganisch gebundene Phosphat mit Ammoniummolybdat niederschlägt.

Das Phytin wird im großen von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel dargestellt und in Form eines sauren Calcium-Magnesium-Salzes in den Handel gebracht. Die Darstellung von Phytinsalzen kann nach den folgenden Vorschriften geschehen

a) Calcium-Magnesium-Salz der Inosit-hexa-phosphorsäure $C_6H_6O_{24}P_6Ca_5Mg + H_2O$ nach CLARKE (13) und SHIMODA (97).

Das Ausgangsmaterial bildet Reiskleie, in der die Wirkung des gleichzeitig vorhandenen phytinspaltenden Ferments Phytase (s. später) durch verdünnte Salzsäure (HCl-Gehalt über 1,2%) zerstört wird.

1 kg Reiskleie wird zur Entfernung der Hauptmenge des Lecithins und Fetts erst mit Äther, dann mit heißem 95proz. Alkohol extrahiert. Der Rückstand wird 5 Stunden bei Zimmertemperatur mit 1,5proz. Salzsäure ausgezogen, der Extrakt filtriert und über Nacht stehen gelassen. Dann wird von einem geringen Rückstande abgehebert und die Lösung zum Kochen erhitzt. Nach Zusatz von Ammoniak bis zur gerade alkalischen Reaktion wird noch kurze Zeit im Sieden erhalten. Dabei scheidet sich ein weißer flockiger Niederschlag ab, der noch heiß abfiltriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. Dieser weiße Niederschlag wird mit 2 l 0,2proz. Salzsäure während 5 Stunden extrahiert und im klaren Extrakt das Eiweiß durch Erhitzen gefällt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Der ausflockende Niederschlag wird wieder heiß filtriert, mit siedendem Wasser gründlich gewaschen, dann 5 Stunden mit 2 l 8proz. Essigsäure extrahiert und weiter wie vorher behandelt. Die nun erhaltene Fällung wird in einem möglichst kleinen Volumen 0,8proz. Essigsäure gelöst und über Nacht stehen gelassen. Die

essigsaure Lösung wird filtriert und zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich das Phytin (saures Calcium-Magnesium-Salz der Inosit-hexa-phosphorsäure) als schwerer, weißer, pulvriger Niederschlag ab, der noch heiß filtriert wird; anorganisch gebundener Phosphor bleibt im Filtrat. Der Niederschlag wird so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Phosphorsäure Ammoniak und Essigsäure mehr zeigt. Dann wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 20 g reinweißes Pulver, das frei ist von anorganischem Phosphat, sich in Wasser nicht, in verdünnten Mineralsäuren aber sehr leicht löst.

Durch Lösen dieses Rohphytins in 0,2proz. Salzsäure und Fällen der klar filtrierten Lösung mit dem gleichen Volumen 95proz. Alkohols wird ein in kaltem Wasser lösliches, in heißem Wasser unlösliches Phytin-präparat erhalten, das aber nur noch Spuren Magnesium und in der Hauptsache Calcium enthält.

b) Hepta-barium-inosit-hexa-phosphat, $(C_6H_{11}O_{24}P_6)_2\,Ba_7 + 14\,H_2O$ nach ANDERSON (4).

700 g Weizenkleie werden mit 5 l 1proz. Salzsäure 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur digeriert. Dann wird durch ein Tuch filtriert und das Filtrat mit Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der dabei entstehende Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und in 3proz. Salzsäure gelöst. Die opalescierende Flüssigkeit wird durch Tierkohle filtriert und das Bariumsalz des Phytins durch Zufügen des gleichen Volumens Alkohol ausgefällt. Nach dem Stehen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, wieder in 3proz. Salzsäure gelöst und durch eine Tierkohleschicht filtriert. Zu dieser Lösung wird langsam eine verdünnte Bariumhydroxydlösung so lange hinzugefügt, bis eine deutliche Trübung entsteht. Bei Aufbewahrung bis zum nächsten Tage scheidet sich dann das Bariumsalz in semikrystallinischer Gestalt ab. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 3proz. Salzsäure gelöst und abermals mit Alkohol niedergeschlagen. Nach Filtration und Waschen mit verdünntem Alkohol wird erneut in Salzsäure gelöst und mit Bariumhydroxyd, wie oben beschrieben ist, gefällt. Der Niederschlag ist dunkel gefärbt und enthält noch Verunreinigungen, die in verdünnter Salzsäure unlöslich sind, sich aber durch Filtration nicht beseitigen lassen. Um sie zu entfernen, wird das Bariumsalz in Wasser suspendiert und durch Zugabe von Schwefelsäure in kleinem Überschuß zerlegt. Das Bariumsulfat wird entfernt und aus dem Filtrat das Kupfersalz mit überschüssigem Kupferacetat gefällt. Dieser Niederschlag wird filtriert, mit Wasser sulfatfrei gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Abfiltration vom Kupfersulfid erhält man eine klare farblose Lösung der freien Inosit-hexa-phosphorsäure. Diese wird mit Bariumhydroxyd gefällt, das Salz abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Lösen in 3proz. Salzsäure und Fällen mit Barytlösung wird zweimal wiederholt. Dann fällt man noch zweimal in gleicher Weise aus salzsaurer Lösung mit Baryt und Alkohol. Nach erfolgter Filtration wäscht man bis zur Chlorid-freiheit erst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol sowie mit Äther und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 11 g an schneeweißem semikrystallinem Bariumsalz. So bereitet ist es frei von anorganischem Phosphat und anderen Mineralsalzen.

c) Tetra-barium-inosit-hexa-phosphat, $C_6H_{16}O_{27}P_6Ba_4$ nach P. A. LEVENE.

Die nach POSTERNAKS Vorschriften dargestellten Salze sind ebenso wie das käufliche Phytin häufig unrein; denn die aus Pflanzensamen, z. B. aus Hanfsamenmehl, bereiteten Verbindungen schließen Derivate der Kohlehydratreihe ein, die bei der Hydrolyse durch Säuren reduzierende Körper, darunter Glykuronsäure, liefern.

Die Reindarstellung ist nach LEVENE aber folgendermaßen möglich:

Hanfsamenmehl wird mit 5proz. Kochsalzlösung aufgekocht und filtriert. Die durch Kochen nicht koagulierten Proteine werden mittels Essigsäure und Pikrinsäure entfernt; das Filtrat des Pikratniederschlages wird mit Natronlauge bis zur ganz schwach sauren Reaktion neutralisiert und mit Kupferchlorid gefällt. Spuren anhaftenden Eiweißes entfernt man, indem man das Kupfersalz so lange mit überschüssiger Natronlauge und Alkohol digeriert, bis der Rückstand keine Biuretreaktion liefernden Körper mehr einschließt. Dann wird das Kupfersalz durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol sowie durch Wiederholung der Operation gereinigt. Zu einem Präparat gleicher Eigenschaften gelangt man, wenn man die Verbindung aus Pfeffer oder Senfsamen bereitet.

Zur weiteren Reinigung wird das rohe Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Barium gefällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure aufgenommen, wiederum mit Bariumacetat gefällt, dann mit Eisessig übergossen und über Nacht bei -1^0 aufbewahrt. Der jetzt halb krystallinische Niederschlag wird an der Saugpumpe über Seide abfiltriert und an der Luft sowie schließlich im Vakuum getrocknet. Die nun noch vorhandenen Beimengungen einer Kohlehydratsäure beseitigt man folgendermaßen:

Das rohe Bariumsalz wird in möglichst wenig verdünnter Essigsäure gelöst und darauf Eisessig hinzugefügt solange noch ein Niederschlag entsteht. Im Niederschlag befindet sich dann die kohlehydratartige Substanz und im Filtrat das Phytin. Dieses wird mit Alkohol ausgefällt. Durch mehrfache Wiederholung der Operation gelangt man zu einem reinen Bariumsalz des Phytins, das die Zusammensetzung $C_6H_{16}O_{27}P_6Ba_4$ aufweist.

d) Inosit-hexa-phosphorsaures Natrium $= C_6H_{12}O_{27}P_6Na_{12} + 44\,H_2O$ nach POSTERNAK (85).

Die Gewinnung des in warmem Wasser leicht löslichen, gut krystallisierten reinen Salzes kann nach einer späteren Angabe von POSTERNAK auf folgende Weise geschehen:

Man löst irgendein reines oder unreines Salz oder ein Gemisch von Salzen des Phytins in verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung so lange mit Ferrichlorid, bis eine bleibende Gelbfärbung erzielt ist. Dabei wird nur die Inosit-phosphorsäure gefällt, während anorganisches Eisenphosphat in dem schwach sauren Milieu gelöst bleibt. Man filtriert dann das Eisensalz ab, wäscht es mit Wasser und verreibt es sorgfältig mit Wasser zu einer homogenen Aufschwemmung. Zu dieser fügt man unter ständigem Rühren so lange reine Natronlauge, bis die Suspension sich nicht mehr braun färbt und ein auf Filtrierpapier gebrachter Tropfen einen vollkommen farblosen feuchten Rand um den braunen Fleck bildet. Dann ist der Laugenüberschuß ausreichend, um eine gute Filtrierbarkeit und völlige Auswaschbarkeit des Eisenhydroxyds zu ermöglichen. Zu der filtrierten Lösung wird die Hälfte ihres Volumens an Alkohol gefügt. Sofort tritt eine Trübung ein, und es bildet sich ein Syrup, der bei Abwesenheit größerer Mengen von Verunreinigungen alsbald erstarrt.

Dann dekantiert man den Alkohol ab, löst die krystallinische Masse oder evtl. den Syrup im doppelten Volumen Wasser und erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade, um Reste des Alkohols zu vertreiben. Beim Abkühlen krystallisiert die Hauptmenge des inosit-phosphorsauren Natriums aus.

Diese Krystalle sind wenig löslich in Eiswasser, leicht löslich in Wasser über 50^0 und vollkommen unlöslich in Alkohol. Ihre Lösung reagiert gegen Phenolphthalein alkalisch. Das Salz verwittert und schmilzt in seinem Krystallwasser unterhalb 46^0. Durch doppelte Umsetzung mit Schwermetall- wie Erdalkali-salzen erhält man die entsprechenden Salze des Phytins alsdann chemisch rein. Aus der Kupfer- und Bleiverbindung läßt sich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht die freie Säure bereiten.

Beim Erhitzen des krystallisierten Natriumsalzes auf 120^0 verliert es sein gesamtes Krystallwasser und hat dann die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_{27}P_6Na_{12}$, die vielleicht in $C_6H_6O_{24}P_6Na_{12} + 3\,H_2O$ aufzulösen ist.

Nach einer französischen Patentschrift von JEAN (32) geschieht die Gewinnung von Phytin durch Auslaugen geeigneter Pflanzenstoffe wie Getreidearten, Getreidekeime, Ölfrüchte, deren Preßkuchen usw., mit einer kalten Lösung von neutralem Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcitrat. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird durch Ansäuern die Nucleinsäure ausgefällt und nach deren Abtrennung das Phytin durch Zusatz von überschüssigem Alkali niedergeschlagen. Dieses Verfahren wird auch zur Reinigung von Phytin vorgeschlagen.

Zur Reinigung unsauberer Salze der Inosit-hexa-phosphorsäure sowie des käuflichen Phytins, das zumeist anorganisches Phosphat und freien Inosit enthält, kann auch ein Verfahren von STARKENSTEIN benutzt werden.

Die Trennung der organischen Phosphorverbindung von anorganischen Phosphaten erreicht man durch Umfällen des Präparats mit konzentrierter Essigsäure. Da aber freier Inosit in Eisessig unlöslich ist, muß bei Anwesenheit dieser

Verbindung vor der Essigsäure-fällung eine Bleifällung eingeschaltet werden. Sowohl Inosit als Inosit-phosphorsäure geben Bleiverbindungen; von ihnen ist die Inosit-blei-verbindung in Essigsäure löslich, das Bleisalz der Inosit-phosphorsäure dagegen unlöslich. Am besten wird daher das käufliche Phytin oder ein unreines Inosit-hexa-phosphat in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen, dann in möglichst wenig Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat wird darauf mit Eisessig und Calciumacetat bis zur beginnenden Fällung versetzt. Wenn es sich nur darum handelt, ein reines Präparat zu erhalten und auf eine quantitative Ausbeute nicht geachtet zu werden braucht, empfiehlt es sich, von einem Nachwaschen des Schwefelwasserstoff-niederschlages abzusehen, um das Filtrat für die nachfolgende Fällung mit Eisessig nicht zu sehr zu verdünnen. Das auf diese Weise gereinigte Präparat wird im Exsiccator über festem KOH zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält ein Calciumsalz, für das keine Formel verzeichnet ist.

e) Inosit-tetra-phosphorsäure-ester (87), $C_6H_6(OH)_2(H_2PO_4)_4$.

Die freie Inosit-tetra-phosphorsäure ist ein Syrup, deren Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalze in Wasser unlöslich sind. Mit einer äquimolekularen Menge inosit-hexa-phosphorsauren Bariums bildet sie krystallisierte saure Bariumdoppelsalze. Die Inosit-tetra-phosphorsäure ist optisch aktiv. Aus dem gleichen Grunde wie die Glycerin-α-phosphorsäure, d. h. die Asymmetrie-zentren, werden an dem an sich optisch-inaktiven Meso-inosit durch die Anordnung der Phosphorsäuregruppen geschaffen. Die freie Säure zeigt die Drehung $[\alpha]_D^{14,5} = -3{,}92^0$, nach Neutralisation mit Natronlauge ist $[\alpha]_D^{14,5} = -7{,}94^0$. Bei sechsstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 130° findet praktisch vollständige Spaltung in Phosphorsäure und inaktiven Inosit statt.

Die Inosit-tetra-phosphorsäure wird nach S. und TH. POSTERNAK (87) aus Getreidekörnern folgendermaßen dargestellt. Die Getreidekörner werden zur Zerstörung der Phosphatase längere Zeit in Alkohol gekocht und dann mit wäßriger Pikrinsäurelösung extrahiert. Bariumacetat fällt 89 % des Phosphors dieses Extraktes aus. Löst man den erhaltenen Niederschlag in der berechneten Menge 10proz. Salzsäure, so krystallisiert bald ein Bariumsalz aus, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° der Formel $Ba_5(C_6H_{12}O_{21}P_5 + 2H_2O)_2$ entspricht. Es ist das gemischte Salz der Inosit-hexa- und der Inosit-tetra-phosphorsäure. Nach Überführung in das Natrium-Calciumsalz gelingt die Trennung, da das Na-Ca-salz der Inosit-hexa-phosphorsäure bedeutend schwerer löslich ist, als das des Tetra-derivates. Das Inosit-tetra-phosphat scheint in der Pflanze durch Hydrolyse des Hexa-phosphorsäure-esters entstanden zu sein, und es bildet sich auch bei Einwirkung von Phytase auf Inosit-hexa-phosphat.

Inosit-penta-phosphorsäure, $C_6H_6(OH)(H_2PO_4)_5$, erhielten ANDERSON und KULP (7) aus einer älteren Probe gepulverten Ahornsamens, während sie in frischen Samen nur Inosit-hexa-phosphorsäure fanden. S. und TH. POSTERNAK (87) nehmen aber an, daß hier dasselbe Gemisch von Tetra- und Hexa-ester vorgelegen hat, das sie aus Getreidekörnern isoliert hatten. Inosit-penta-phosphat wurde von RATHER (91) auch aus einem Baumwollsamenmehl von Baltimore erhalten.

Inosit-tri-phosphorsäure, $C_6H_6(OH)_3(H_2PO_4)_3$, wurde ebenfalls aus Baumwollsamenmehl (91) und von ANDERSON aus Weizenkleie (3) dargestellt.

Noch niedrigere Phosphorsäureester des Inosits wurden von ANDERSON (5) wie auch von POSTERNAK (87) als biochemische Spaltungsprodukte des Phytins gefunden. Der von POSTERNAK durch Spaltung mit Getreidekeimen erhaltene Inosit-tetra-phosphorsäure-ester zeigte optische Aktivität wegen der durch die Veresterung bedingten Asymmetrie, analog der Glycerin-α-phosphorsäures. (S. 548).

Vorkommen und intermediäre Zusammenhänge.

Das Phytin ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Nach RATHER (90) ist die in Korn, Reiskleie und Hafer befindliche Inosit-phosphorsäure zum größten Teil die Inosit-penta-phosphorsäure und nicht Phytinsäure. Die Inosit-phosphate dienen wahrscheinlich als Phosphor-reservestoff.

Durch das Enzym Phytase, das ebenfalls in Pflanzen, besonders in keimenden Samen, weit verbreitet ist, wird das Phytin hydrolysiert und dadurch die Phosphorsäure freigelegt. Phytase ist z. B. aus Reis, Weizen (SUZUKI) und Malz (1, 43) durch Extraktion und Alkoholfällung dargestellt worden. Phytase wurde auch in Hefen (97), Pichia farinosa und Mycoderma A. Takahashi und in dem Pilz Aspergillus oryzae gefunden. Diese Mikroorganismen gedeihen in einem Medium, das Phytin als einzige Phosphorquelle enthält. Bei der Spaltung von Phytin durch Phytase entstehen neben freier Phosphorsäure auch Mono-, Di- und Triphosphate des Inosits, und die S. 573 beschriebene Inosit-tetra-phosphorsäure ist wahrscheinlich auch durch partielle Hydrolyse von Phytin entstanden. Bis 80% (97) des Gesamtphosphors im Phytin konnten durch Phytase abgespalten werden. Die Spaltung (6) erfolgt am schnellsten in 0,1proz. Salzsäure. Mit zunehmender Salzsäurekonzentration nimmt die Spaltung ab. Durch siedendes Wasser, siedende 0,2proz. Salzsäure, kurze Einwirkung von 0,5proz. Salzsäure oder von 0,25proz. Ammoniak wird das Enzym zerstört. Nach RATHER (89) soll erst 1,2 oder höher prozentige Salzsäure zerstörend wirken. Als p_H-Optimum wird von ADLER (1) für Malzphytase 5,5, von LÜERS und SILBEREISEN (43) 5,2—5,3 und von SHIMODA (97) für Phytase aus Mikroorganismen 2,2—4,4 angegeben. Das Temperaturoptimum für Malzphytase liegt bei 48°. Oberhalb dieser Temperatur tritt rasche Zerstörung des Enzyms ein. Phytase aus Mikroorganismen wirkt optimal bei 55—60° (97).

Die Untersuchung der Malzphytase (43) hat weiter ergeben: Anorganische Phosphate wirken bereits in niedriger Konzentration stark hemmend. Zwischen der Fermentkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit herrscht Proportionalität, sofern bei einer Phytinkonzentration von 0,2% und optimalem p_H die Reaktionskonstanten den Wert 0,008 nicht übersteigen. Mit steigender Substratkonzentration verlangsamt sich die Anfangsgeschwindigkeit der Phytinspaltung immer mehr, von etwa 0,2% Phytingehalt an wird sie konstant. Die Affinitätskonstante der Phytase-Phytin-Verbindung beträgt 0,00112.

Versuche an Hafer und Rotklee (26, 103) ergaben, daß Phytin-Phosphor von der Pflanze ausgenutzt wird. Von Hafer wird Phytin-Phosphor schneller assimiliert als anorganisches Phosphat.

Literatur.

(*1*) ADLER, L.: Gewinnung von Phytase aus Malz. Biochem. Ztschr. **75**, 319 (1916). — (*2*) AKAMATSU, S.: Über das Vorkommen von Glycerophosphatase in „Takadiastase". Ebenda **142**, 184 (1923). — (*3*) ANDERSON, R. I.: Concerning the organic phosphoric acid compound of wheat bran IV. The occurrence of inosite triphosphate in wheat bran. Journ. Biol. Chem. **20**, 463 (1915). — (*4*) Concerning Phytin in wheat bran. Ebenda **20**, 493 (1915). — (*5*) The hydrolysis of phytin by the enzyme phytase contained in wheat bran. Ebenda **20**, 475 (1915). — (*6*) The hydrolysis of the organic phosphorus compound of wheat bran by the enzyme phytase. Ebenda **20**, 483 (1915). — (*7*) ANDERSON, R. I., u. W. L. KULP: Occurence of Inosithexaphosphoric acid in the seed of the silver maple (Acer saccharinum). Ebenda **43**, 469 (1920). — (*8*) ANDREADIS, TH.: Untersuchungen über Vorgänge bei der Tabakfermentation. Biochem. Ztschr. **211**, 378 (1929).

(*9*) BAILLY, O.: Über die Konstitution der durch teilweise Hydrolyse des Eier- und Gehirnlecithins entstehenden Glycerinphosphorsäure. Journ. Pharm. (7) **11**, 204 (1915). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1916 II**, 726.) — (*10*) Untersuchungen über die Konstitution der Phosphorsäureester des Glycerins. Ann. de Chimie (9), **6**, 96 (1916). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1917 I**, 308.) — (*11*) BARRENSCHEEN, H. K., u. W. ALBERS: Über die Rolle der Phosphorylierung im intermediären Kohlehydratstoffwechsel der Pflanze. Biochem. Ztschr. **197**, 261 (1928). — (*12*) BARRENSCHEEN, H. K., u. J. PANY: Über die Rolle der Phosphorylierung im intermediären Kohlehydratstoffwechsel der Pflanze II. Ebenda **219**, 364 (1930). (**12***a*) BODNAR, I.: Biochemie des Phosphorsäurestoffwechsels der höheren Pflanzen. Ebenda **165**, 1 (1925).

(*13*) CLARKE, G.: Phytin und Phytinsäure. Journ. Chem. Soc. London **105**, 535 (1914). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1914 I**, 1769.)

(*13a*) DJENAB, K. u. C. NEUBERG, Über die Saccharophosphatase der Hefen, Biochem. Ztschr. **82**, 391 (1917).

(*14*) EULER, H. u. B. v.: Über die Spaltung organischer Phosphorsäureester. Ztschr. f. physiolog. Ch. **92**, 292. 1914. — (*15*) EULER, H. v., u. K. MYRBÄCK: Gärungs-Co-Enzym (Co-Zymase) der Hefe V. Über die Aufgabe der Co-Zymase bei den Gärungen. Ebenda **139**, 15. 1924. — (*16*) EULER, H. v., K. MYRBÄCK u. D. RUNEHJELM: Über enzymatisch entstehende Hexosephosphate. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**, Nr 49, 1. (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1928 I**, 2416.) — (*17*) EULER, H. v., u. F. NORDLUND: Über die enzymatische Synthese des Fructosezymophosphates, Ztschr. f. physiol. Ch. **116**, 229. 1921. — (*18*) EMBDEN, G., u. M. ZIMMERMANN: Über die Chemie des Lactacidogens, IV. Mitt. Ebenda **141**, 225 (1924).

(*19*) FERNANDEZ, O., u. A. PIZARROSO: Fermente der Ölsamen. Glycerophosphatase. Anales soc. espanola Fis. Quim. **26**, 118 (1928). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1928 II**, 60.) — (*20*) FISCHER, E., u. E. PFÄHLER: Über Glycerinaceton und seine Verwendbarkeit zur Reindarstellung von α-Glyceriden; über eine Phosphorsäureverbindung des Glykols, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53 II**, 1606 (1920). — (*21*) FISKE, C. H., u. Y. SUBBAROW: The colorimetric determination of Phosphorus. Journ. Biol. Chem. **66**, 375 (1925). — (*22*) FROMAGEOT, CL.: Über den Kohlehydratabbau durch Bacterium coli. Die Isolierung von Methylglyoxal. Biochem. Ztschr. **216**. 467 (1929).

(*23*) GRIMBERT L., u. O. BAILLY: Sur un procédé de diagnose des monoéthers glycerophosphoriques et sur la constitution du glycerophosphate de sodium cristallisé. C. r. **160**, 207 (1915).

(*24*) HARDEN, A., u. F. R. HENLEY: The equation of alcoholic fermentation. II. Biochem. Journ. **23**, 230 (1929). — (*25*) HARDEN, A., u. R. ROBISON: A new phosphoric ester produced by the aid of yeast juice. Proc. Roy. Soc. **30**, 16 (1914). — (*26*) HECK, A. F., u. A. L. WHITING: Die Assimilation von Phosphor aus Phytin durch Rotklee. Soil Science **24**, 17 (1927). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1927 II**, 1357.) — (*29*) HEUBNER, W.: Einige Beobachtungen über Phytin. Biochem. Ztschr. **64**, 409 (1914). — (*30*) HEUBNER, W., u. H. STADLER: Über eine Titrationsmethode zur Bestimmung des Phytins. Ebenda **64**, 422 (1914).

(*31*) INOUYE, K.: Die p_H-Abhängigkeit der Glycerophosphatase. Journ. Biochemistry **10**, 133 (1928). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1929 I**, 1702.)

(*32*) JEAN, F.: Gewinnung und Reinigung von Nucleinsäure und Phytin. Patentschrift. (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1929 I**, 1050.) — (*33*) JWASAKI, K.: Über den Mechanismus der Vergärung des Dioxyacetons. Biochem. Ztschr. **203**, 237 (1928).

(*34*) KAGEURA, N.: Einwirkung des Bacterium lactis aerogenes und des Bacterium coli auf Hexose-mono-phosphorsäure. Biochem. Ztschr. **190**, 181 (1927). — (*35*) KARRER, P., u. H. SALOMON: Über die Glycerinphosphorsäure aus Lecithin. Helv. chim. acta **9**, 3 (1926). — (*35a*) KING, I., R. R. MCLAUGHLIN u. W. TH. I. MORGAN: The Methylation of Hexose-monophosphoric Ester. Biochem. Journ. **25**, 310 (1931). — (*36*) KOBAYASHI, H.: Über die Glycerophosphatase. Journ. Biochemistry **6**, 261. (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1926 II**, 2444.) **8**, 205 (1927) (Zit. ebenda **1928 I**, 2410.) — (*37*) KOBEL, M., u. M. SCHEUER: Über den Kohlehydratumsatz im Tabakblatt. Nachweis von Methylglyoxal als Zwischenprodukt im Stoffwechsel grüner Blätter. Biochem. Ztschr. **216**, 216 (1929). — (*38*) Die Bilanz der vierten Vergärungsform bei der zellfreien Gärung. Ebenda **229**, 238 (1930).

(*39*) LEVENE, P. A., u. A. L. RAYMOND: Hexosediphosphate. Journ. Biol. Chem. **80**, 633 (1928). — (*40*) Hexosemonophosphate (ROBISON). Ebenda **81**, 279 (1929). — (*41*) LIPMANN, F.: Versuche zum Mechanismus der Fluoridwirkung. Biochem. Ztschr. **196**, 3 (1928), — (*42*) LÜERS, H., u. L. MALSCH: Über Phosphatasen im Malz. Wchschr. f. Brauerei **46**. 143 u. 153 (1929). — (*43*) LÜERS, H., u. K. SILBEREISEN: Über die Phytase des Malzes. Ebenda **44**, 263, 273 (1927). — (*44*) LUNDSGAARD, E.: Die Monojodessigsäurewirkung auf die enzymatische Kohlehydratspaltung. Biochem. Ztschr. **220**, 1 (1930). — (*45*) LOHMANN, K., u. L. JENDRASSIK: Kolorimetrische Phosphorbestimmungen im Muskelextrakt. Ebenda **178**, 419 (1926).

(*46*) MANDEL, I. A., u. C. NEUBERG: Erkennung und Bestimmung von Metalloiden in organischen Verbindungen. Biochem. Ztschr. **71**, 202 (1915). — (*47*) MANNING, R. J.: Decomposition of hexosephosphates by Bacterium coli communis Escherich. Journ. Biochemistry **21**, 349 (1927). — (*48*) MAYER, P.: Über den Einfluß verschiedener Kohlehydrat-phosphorsäureester auf die Angärung des Traubenzuckers. Biochem. Ztschr. **186**, 313 (1927). — (*49*) Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Arsenat und organischen Arsensäureabkömmlingen auf die alkoholische Zuckerspaltung. Ebenda **193**, 176 (1928). — (*50*) MEYERHOF, O.: Über die enzymatische Milchsäurebildung im Muskelextrakt. III. Ebenda **183**, 207 (1927), — (*51*) Zur Kinetik der zellfreien Gärung. Ztschr. f. physiol. Ch. **102**, 185 (1918). — (*52*) MEYERHOF, O., u. K. LOHMANN: Über die Charakterisierung der Hexose-mono-phosphorsäuren und ihr Verhalten bei der zellfreien Gärung. Naturwissenschaften **14**, 1277 (1926). — (*53*) Über die enzymatische Milchsäurebildung im Muskelextrakt. Die

Spaltung der Hexose-mono-phosphorsäuren. Biochem. Ztschr. **185**, 113 (1927). — (*54*) Meyerhof, O., u. J. Suranyi: Über die Dissoziationskonstanten der Hexose-di-phosphorsäure und der Glycerinphosphorsäure. Ebenda **178**, 427 (1926). — (*55*) Moldawski, B.: Über Inosit aus Phytin und einige seiner Ester. Journ. Chim. de l'Ukraine **1**, 408 (1925). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1926 I**, 640.) — (*56*) Morgan, W. Th. I., u. R. Robison: Constitution of Hexosediphosphoric Acid. II. Journ. Biochemistry **22**, 1270 (1928).

(*57*) Němec, A.: Über die Verbreitung der Glycerophosphatase in den Samenorganismen. Biochem. Ztschr. **93**, 94 (1919). — Zur Kenntnis der Glycerophosphatase der Pflanzensamen I, II. Ebenda **137**, 570; **138**, 198 (1923). — Glycerophosphatasewirkung von Pflanzensamen und Fermentsynthese. Ebenda **202**, 229 (1928). — (*58*) Neuberg, C.: Überführung der Fructose-di-phosphorsäure in Fructose-mono-phosphorsäure. Ebenda **88**, 432 (1918). — (*59*) Neuberg, C., u. O. Dalmer: Krystallisierte Salze einiger physiologisch wichtiger Zucker-Phosphorsäure-Verbindungen. Ebenda **131**, 188 (1922). — (*60*) Neuberg, C., E. Färber, A. Levite u. E. Schwenk: Über die Hexose-di-phosphorsäure usw. Ebenda **83**, 244 (1917). — (*61*) Neuberg, C., u. A. Gottschalk: Über Apozymase und Cozymase. Zur Lehre von der Phosphorylierung. Ebenda **161**, 244 (1925). — (*62*) Neuberg, C., u. M. Kobel: Die Bildung der Brenztraubensäure als Durchgangsglied bei der alkoholischen Zuckerspaltung. Ihre Isolierung als Hauptprodukt der Gärung. Ebenda **216**, 493 (1929). — Über den Verlauf der Brenztraubensäurebildung. Ebenda **219**, 490 (1930). — (*63*) Die desmolytische Bildung von Methylglyoxal durch Hefenenzym. Ebenda **203**, 463 (1928). — Weiteres über die Vorgänge bei der desmolytischen Bildung von Methyglyoxal durch Hefe. Ebenda **210**, 466 (1929). — (*63a*) Vorführung der Methylglyoxal- und Brenztraubensäurestufe bei der alkoholischen Zuckerspaltung als Demonstrationsversuch. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1986 (1930). — Weiteres über die Bildung von Methylglyoxal sowie Brenztraubensäure durch Hefen unter der Wirkung verschiedener plasmolytischer Stoffe. Biochem. Ztschr. **229**, 433 (1930). — (*64*) Die Isolierung von Methylglyoxal bei der Milchsäuregärung. Ebenda **207**, 232 (1929). — (*64a*) Die Bildung von Methylglyoxal durch Enzym der gekeimten Samen. Ebenda **229**, 433 (1930). — (*65*) Über den Abbau von Aminosäuren und Aminopurinen durch Methylglyoxal und verwandte Substanzen. Ebenda **185**, 477; **188**, 197 (1927). — (*66*) Über die biochemische Umwandlung von Dioxyaceton in Hexosen auf dem Gärungswege usw. Ebenda **203**, 452 (1928). — (*67*) Über die Vorgänge im frischen und getrockneten Tabakblatt vor und während der Fermentation. Ebenda **179**, 459 (1926). — (*67a*) Studien an Tabakenzymen. Ebenda **229**, 455 (1930). — (*68*) Über die Wirkung wechselnder Mengen Arseniat auf die Phosphorylierung. Ebenda **174**, 493 (1926). — (*69*) Vergleichende Versuche über die Vergärung von Hexose-di-phosphorsäure, Glykose, Fructose, Saccharose sowie Invertzucker usw. Ebenda **166**, 488 (1925); **174**, 480; **179**, 451 (1926). — Phosphorylierung und alkoholische Zuckerspaltung. Liebigs Ann. **465**, 272 (1928). — (*70*) Weiteres über die Reaktion einzelner Zuckerarten mit verschiedenen Aminosäuren usw. Biochem. Ztschr. **174**, 464 (1926). — Verhalten der Hexosen sowie Hexosen-mono-phosphorsäureester zu Serum und Aminosäuren. Ebenda **182**, 273 (1927). — Über die Erscheinungen beim Zusammentreffen von Dipeptid bzw. Pepton mit Zucker, Hexose-di-phosphat sowie Methylglyoxal. Ebenda **200**, 459 (1928). — (*71*) Weiteres zur Phosphorylierung des Zuckers. Ebenda **160**, 464 (1925). — (*72*) Zur Frage der künstlichen und natürlichen Phosphorylierung des Zuckers. Ebenda **155**, 499 (1925). — (*72a*) Über den Mechanismus des Abbaus von Zucker durch das Termobacterium mobile Lindner. Ebenda **243**, 451 (1931). — (*73*) Neuberg, C., u. J. Leibowitz: Arseniataktivierung und die Spezifität der Phosphatase. Ebenda **191**, 460 (1927). — (*74*) Über die enzymatische Umwandlung von Hexose-di-phosphat in Hexose-mono-phosphorsäureester und die enzymatische Synthese von Hexose-di-phosphat aus Hexose-mono-phosphat. Ebenda **187**, 481 (1927). — (*75*) Über die partielle Dephosphorylierung der Hexose-di-phosphorsäure durch Hefe. Ebenda **191**, 450 (1927). — (*76*) Untersuchungen über das durch Gärung gewonnene Hexose-mono-phosphat. Ebenda **184**, 489 (1927). — (*77*) Neuberg, I. St., u. C. Ostendorf: Über das besondere Verhalten der d-Mannose bei der biochemischen Phosphorylierung. Ebenda **221**, 154 (1930). — (*78*) Neuberg, C., u. E. Reinfurth: Über die Beziehungen der Hexose-mono-phosphorsäure zur Hexose-di-phosphorsäure. Ebenda **146**, 589 (1924). — (*79*) Neuberg, C., u. S. Sabetay: Über lösliche und unlösliche Salze der Hexose-di-phosphorsäure. Ebenda **161**, 240 (1925). — (*80*) Neuberg, C., u. M. Scheuer: Nachweis und Isolierung des biochemisch gebildeten Methylglyoxals als Dioxim. Monatshefte f. Chemie **53**, **54**, 1031 (1929). — Neue Art des Nachweises von Methylglyoxal bei der biochemischen Spaltung des Zuckers. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 3068 (1930). — (*81*) Neuberg, C., F. Weinmann u. M. Vogt: Synthese von Glycerinsäure-mono-phosphorsäure Biochem. Ztschr. **199**, 248 (1928). — (*82*) Noguchi, J.: Über die Hexose-mono-phosphatase der Takadiastase. Ebenda **143**, 190 (1923). — (*83*) Nilsson, R.: Studien über den enzymatischen Kohlehydratabbau. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **10** A, Nr. 7, 1 (1930).

(*84*) Pi-Suñer Bayo, C.: Gewinnung von Methylglyoxal bei der Spaltung von Zucker durch Hefenmacerationssaft. Biochem. Ztschr. **213**, 489 (1929). — (*85*) Posternak, S.: Sur deux sels cristallisés du principe phospho-organique de réserve des plantes vertes. C. r. **168**, 1216 (1919). — (*86*) Sur la synthèse de l'éther hexa-phosphorique de l'inosite etc. Ebenda **169**, 138 (1919). — (*87*) Posternak, S., u. Th.: Sur un éther inositotetraphosphorique naturel optiquement actif. Ebenda **186**, 261 (1928). — Sur la configuration de l'inosite inactive. Helv. chim. Acta **12**, 1165 (1929).

(*89*) Rather, Y. B.: Die Bestimmung des Phytinphosphors in Pflanzenprodukten. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2506 (1917). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1918 I**, 571.) — (*90*) Die Natur der Inositphosphorsäuren einiger wichtiger Nährstoffe. Ebenda **40**, 523 (1918). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1918 II**, 124.) — (*91*) Über die Inositphosphorsäuren des Baumwollsamenmehls. Ebenda **39**, 777 (1917). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1921 I**, 32.) — (*92*) Rippel, A.: Bemerkungen über die quantitative Bestimmung des Phytins in Pflanzenauszügen. Biochem. Ztschr. **103**, 163 (1920). — (*93*) Robison, R.: A new phosphoric ester produced by the action of yeast juice on hexoses. Biochem. Journ. **16**, 809 (1922). — (*94*) Robison, R., u. J. King: Hexosemonophosphoric Esters. Ebenda **25**, 323 (1931). — (*95*) Robison, R., u. W. Th. J. Morgan: The phosphoric esters of alcoholic fermentation. Ebenda **24**, 119 (1930). — (*96*) Trehalosemonophosphoric ester isolated from the products of fermentation of sugars with dried yeast. Ebenda **22**, 1277 (1928).

(*97*) Shimoda, Ch.: On the occurance of Phytase in some Yeasts and Aspergillus orizae. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk., II. Abt., **71**, 232 (1927). — (*98*) Simon, E.: Über das zymatische System und die Wirkungen der Essigbakterien. Biochem. Ztschr. **224**, 276 (1930). — (*99*) Suzuki, B., u. T. Maruyama: Glycerophosphoric Acid synthesized by Glycerophosphatase. Proceedings Imp. Academy **6**, 67 (1930).

(*100*) Tychowski, A., u. M. Kobel: Über eine schnell verlaufende Umwandlung von Hexose-di-phosphat in Lactat unter dem Einfluß des typischen Milchsäurebildners Bacillus Delbrücki. Biochem. Ztschr. **209**, 134 (1929).

(*100a*) Veibel, St.: Über die Vorgänge bei der Phosphorylierung von Zucker durch Hefe, insbesondere über die Veränderungen während der Periode der totalen Phosphorylierung. Biochem. Ztschr. **239**, 350 (1931). — (*101*) Virtanen, A. J.: Enzymatische Studien an Milchsäurebakterien II. Ztschr. f. physiol. Ch. **138**, 136 (1924). — Über die Milchsäuregärung I. Ebenda **143**, 71 (1925). — (*102*) Vogt, M.: Über Glycerinsäure-mono-phosphorsäure. Biochem. Ztschr. **211**, 1 (1929).

(*103*) Whiting, A. L., u. A. F. Heck: Die Assimilation von Phytin-Phosphor bei Hafer. Soil Science **22**, 477 (1926). (Zit. nach Chem. Zentralblatt **1927 I**, 1687.)

(*105*) Yamasaki, I.: Über das desmolytische System von Torula colliculosa. Biochem. Ztschr. **218**, 468 (1930).

(*106*) Zetzsche, F., u. F. Aeschlimann: Untersuchungen über organische Phosphorverbindungen. Helv. chim. Acta **9**, 708 (1926).

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Phytin[1].

Von **C. Wehmer, W. Thies** und **M. Hadders**, Hannover.

Von allgemeiner Verbreitung in *Samen*, besonders angegeben für folgende Pflanzen:

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus Cembra* L., Zirbelkiefer (Same). — *Picea excelsa* Lk., Fichte (Same).

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Frucht, Keime); *Inositphosphorsäure.* — *Oryza sativa* L., *Reis* (Frucht, Embryo, Kleie); *Inositpentaphosphorsäure.* — *Avena sativa* L., Hafer (fettes Öl der Frucht); *Inositpentaphosphorsäure.* — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht und Spelzen). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Frucht, Embryo, Kleie); *l-Inosittetraphosphorsäureester* (Korn), *Inosittriphosphorsäure* und *Inositmonophosphorsäure* (Kleie).

Fam. **Liliaceae:** *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Zwiebel); *Inositdiphosphorsäure.*

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (Samen); *Inositpentaphosphorsäure.*

Fam. **Fagaceae:** *Castanea vesca* Gaertn., Edelkastanie (Blätter); zweifelhaft.

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Samen, *Hanföl*); *Inositphosphorsäure.*

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. *var. Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel).

[1] Literaturnachweise s. Fußnote 1 auf S. 245.

Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl (Same). — *B. nigra* KOCH (*Sinapis nigra* L.), Schwarzer Senf (Samen). — *B. juncea* HOOK. f. et TH. (*Sinapsis j.*), Indischer Senf (Samen).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samen). — *L. albus* L., Weiße Lupine (Samen). — *Ervum Lens* L., Linse (Samen). — *Vicia Faba* L., Pferdebohne (Samen). — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (Samen). — *P. arvense* L., Ackererbse (Samen). — *Lathyrus sativus* L., Platterbse (Samen). — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Samen).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Joannesia princeps* VILL. (Samen).
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Samen); *Inositpentaphosphorsäure* und *Inosithexaphosphorsäure*.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Samen).
Fam. **Malvaceae:** *Gossypium-Species*, Baumwollstrauch (Samen); neben *Inositriphosphorsäure* und *Inositpentaphosphorsäure*.
Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* ROXB.) (Blätter); neben *Inosit*.
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (Samen).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucumis sativus* L., Gurke (Samen). — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen).
Fam. **Compositae:** *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Samen). — *Dahlia variabilis* DESF., Dahlie (Knollen).
Pilze (Ascomycetes): Fam. *Aspergillaceae*: *Aspergillus*-Arten.

6. Allgemeines über „Lipoide".

Von **ALFRED WINTERSTEIN**, Heidelberg.

a) Definition.

Im Hinblick auf die Begriffsverwirrung, die bezüglich der Bezeichnung „Lipoide" herrscht, ist es angezeigt, die Verhältnisse betreffend die Nomenklatur klarzulegen.

Der Name „Lipoide" wurde vor 70 Jahren durch KLETZINSKI (28) für den unverseifbaren Anteil des Äther- und Alkoholextraktes tierischen Gewebes geprägt. Später führte OVERTON (47) im Zusammenhang mit seinen Arbeiten über Narkose den Begriff „Lipoid" neu ein, er verstand darunter die in tierischen und pflanzlichen Zellen vorkommenden *fettähnlichen*, in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform usw., löslichen Substanzen. Seither ist der Begriff „Lipoid" so häufig umdefiniert worden, daß es oft schwer fällt, zu erkennen, was darunter verstanden werden will. LEATHES (33) betrachtet die Bezeichnung „Lipoide" als „einen Mantel für Unwissenheit, in welchen man all das hineinstecken kann, wovon man wenig oder gar nichts weiß".

BANG (3) faßte den Begriff weiter als OVERTON, unter Lipoidstoffen verstand er „die Zellbestandteile, welche durch Äther oder ähnliche Lösungsmittel extrahiert werden können". Noch weiter geht CZAPEK (13), er nennt alle bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffe des Zellinhaltes, die im Gegensatz zu seinen wasserlöslichen *Hydroiden* nicht in Wasser, dagegen in organischen Lösungsmitteln löslich sind, Lipoide. LÖWE (39) hingegen umgrenzt den Lipoidbegriff sehr eng, er rechnet nur jene Substanzen hinzu, welche in organischen Lösungsmitteln kolloidal löslich sind. CRAMER (11) versteht unter Lipoiden nur Phosphatide und Cerebroside, LEVINE (37) gar nur die Sterine und ätherischen Öle.

Weitere Komplikationen brachte die Einführung der Bezeichnung „*Lipine*" in die englische Literatur. LEATHES (33) verstand darunter Derivate von Fettsäuren, welche Stickstoff aber keinen Phosphor enthalten. ROSENBLOOM und GIES (53) erweiterten den Begriff wieder und verstehen darunter organische Verbindungen, die in konzentrierter Salzlösung unlöslich, in heißem Alkohol und

Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl (Same). — *B. nigra* KOCH (*Sinapis nigra* L.), Schwarzer Senf (Samen). — *B. juncea* HOOK. f. et TH. (*Sinapsis j.*), Indischer Senf (Samen).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samen). — *L. albus* L., Weiße Lupine (Samen). — *Ervum Lens* L., Linse (Samen). — *Vicia Faba* L., Pferdebohne (Samen). — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (Samen). — *P. arvense* L., Ackererbse (Samen). — *Lathyrus sativus* L., Platterbse (Samen). — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Samen).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Joannesia princeps* VILL. (Samen).
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Samen); *Inositpentaphosphorsäure* und *Inosithexaphosphorsäure*.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Samen).
Fam. **Malvaceae:** *Gossypium-Species*, Baumwollstrauch (Samen); neben *Inositriphosphorsäure* und *Inositpentaphosphorsäure*.
Fam. **Asclepiadaceae:** *Gymnema silvestre* R. Br. (*Asclepias geminata* ROXB.) (Blätter); neben *Inosit*.
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (Samen).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucumis sativus* L., Gurke (Samen). — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen).
Fam. **Compositae:** *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Samen). — *Dahlia variabilis* DESF., Dahlie (Knollen).
Pilze (Ascomycetes): Fam. *Aspergillaceae*: *Aspergillus*-Arten.

6. Allgemeines über „Lipoide".

Von **ALFRED WINTERSTEIN**, Heidelberg.

a) Definition.

Im Hinblick auf die Begriffsverwirrung, die bezüglich der Bezeichnung „Lipoide" herrscht, ist es angezeigt, die Verhältnisse betreffend die Nomenklatur klarzulegen.

Der Name „Lipoide" wurde vor 70 Jahren durch KLETZINSKI (28) für den unverseifbaren Anteil des Äther- und Alkoholextraktes tierischen Gewebes geprägt. Später führte OVERTON (47) im Zusammenhang mit seinen Arbeiten über Narkose den Begriff „Lipoid" neu ein, er verstand darunter die in tierischen und pflanzlichen Zellen vorkommenden *fettähnlichen*, in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform usw., löslichen Substanzen. Seither ist der Begriff „Lipoid" so häufig umdefiniert worden, daß es oft schwer fällt, zu erkennen, was darunter verstanden werden will. LEATHES (33) betrachtet die Bezeichnung „Lipoide" als „einen Mantel für Unwissenheit, in welchen man all das hineinstecken kann, wovon man wenig oder gar nichts weiß".

BANG (3) faßte den Begriff weiter als OVERTON, unter Lipoidstoffen verstand er „die Zellbestandteile, welche durch Äther oder ähnliche Lösungsmittel extrahiert werden können". Noch weiter geht CZAPEK (13), er nennt alle bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffe des Zellinhaltes, die im Gegensatz zu seinen wasserlöslichen *Hydroiden* nicht in Wasser, dagegen in organischen Lösungsmitteln löslich sind, Lipoide. LÖWE (39) hingegen umgrenzt den Lipoidbegriff sehr eng, er rechnet nur jene Substanzen hinzu, welche in organischen Lösungsmitteln kolloidal löslich sind. CRAMER (11) versteht unter Lipoiden nur Phosphatide und Cerebroside, LEVINE (37) gar nur die Sterine und ätherischen Öle.

Weitere Komplikationen brachte die Einführung der Bezeichnung „*Lipine*" in die englische Literatur. LEATHES (33) verstand darunter Derivate von Fettsäuren, welche Stickstoff aber keinen Phosphor enthalten. ROSENBLOOM und GIES (53) erweiterten den Begriff wieder und verstehen darunter organische Verbindungen, die in konzentrierter Salzlösung unlöslich, in heißem Alkohol und

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Äther löslich sind. In ihrer Klassifikation führen die Autoren u. a. auch den Begriff *Chromolipine* ein. Levine (37) unterscheidet zwischen echten Lipinen (Fette, Wachse, Phosphatide, Fettsäuren, Alkohole, organische Basen) und Lipoiden (Sterine und ätherische Öle).

Zur Unterscheidung der Glyceridfette von anderen, im biologischen Sinne fettartigen Stoffen, wurde durch Fournier (20) neben „Lipine" auch die Benennung „*Lipoine*" eingeführt. Für Lipoine und Lipoide wurde die gemeinschaftliche Bezeichnung „*Liposen*" vorgeschlagen. Auf die Unzweckmäßigkeit der verschiedenen Einteilungen und die Begriffsverwirrung hat in neuerer Zeit Escher (19) mit besonderem Nachdruck hingewiesen.

Im Jahre 1925 wurde die Bezeichnung „*Lipide*" durch „The Committee on the Reform of the Nomenclature of Biological Chemistry" am internationalen Chemikerkongreß in Cambridge vorgeschlagen und eingeführt. Sando (56) hält diese Bezeichnung für recht zweckmäßig und findet die von Bloor (5) eingeführte Klassifikation im wesentlichen für geeignet. Sando ist der Auffassung, daß ein großer Teil der Konfusion vermieden werden könnte, wenn die Pflanzenphysiologen und Biochemiker im allgemeinen das Bloorsche Schema anwenden würden.

Nach Bloor versteht man unter „Lipiden" wasserunlösliche, äther- oder alkohollösliche Substanzen, welche entweder Ester von Fettsäuren darstellen oder mit Fettsäuren Ester bilden können. Den Totalätherextrakt sollte man nach Sando als „*Rohlipid*" bezeichnen.

b) Klassifikation nach Bloor (1925).

Lipide. Charakterisiert durch: 1. Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Fettlösungsmitteln wie Äther, Chloroform, Benzol. 2. Aktuelle oder potentielle Beziehungen zu Fettsäuren als Ester. 3. Verwendung im Organismus.

Einfache Lipide. Ester von Fettsäuren mit verschiedenen Alkoholen.

Fette.

Wachse.

Zusammengesetzte Lipide. Ester von Fettsäuren mit Alkoholen in Verbindung mit einer weiteren Komponente.

Phospholipide. Lecithin, Kephalin, Sphingomyelin.

Glycolipide. Kohlehydrat- und stickstoffhaltig, phosphorfrei.

Aminolipide, Sulfolipide usw. noch nicht hinreichend definierbar.

Abgeleitete Lipide. Aus obigen Substanzen durch Verseifung entstanden.

Fettsäuren.

Sterine.

Höhere Alkohole usw.

Anscheinend setzt sich der Name „Lipide" weder in der englischen noch in der deutschen Literatur durch, von Anderson (1) werden die ätherlöslichen Bestandteile der Bakterien weiterhin als Lipoide bezeichnet. In der neuesten deutschen Literatur besteht wieder Uneinigkeit in der Anwendung des Wortes Lipoid.

Magistris (41) faßt den Begriff Lipoid eng und schließt die meist dazu gerechnete Gruppe der Fette aus, einerseits, weil die Fette in ihren biologischen Eigenschaften und zum Teil auch in ihrer chemischen Konstitution von den Phosphatiden verschieden seien, andererseits aus dem Bedürfnis heraus, bei der ohnehin gegebenen Größe des Gebietes die Grenzen möglichst eng zu fassen.

Degkwitz (14) hält sich 1931 aus prinzipiellen Gründen wieder an die Definition von Bang und zählt u. a. auch Vitamine und Hormone zu den Lipoiden.

Daß ein Ätherextrakt aus pflanzlichem Material eine große Anzahl von Stoffen enthält, die in keiner der bis jetzt bekannt gewordenen Klassifizierungen der „Lipoide" zu finden sind, geht aus folgender Tabelle hervor (10):

Zusammensetzung des Ätherextraktes von Kohlblättercytoplasma.
(220 g Extrakt aus 220 kg Blättern.)

	in g	in %
Farbstoffe:		
Chlorophyll (α und β)	20,5	9,3
Carotin	1,1	0,5
Xanthophyll	1,7	0,8
Phosphorhaltige Substanzen:		
Calciumsalze der Phosphatidsäuren	40,6	18,4
Unbekannte Calciumsalze (Calciumphosphat, Fettsäuren?)	11,3	5,0
Unbekannte Eisen-Phosphorverbindung	6,7	3,0
Fette und Wachse:		
Palmitin-, Stearin-, Linol- und Linolensäure	38,3	17,5
Glycerin	2,8	1,3
Unverseifbares:		
Gesättigte Fraktion, hauptsächlich Nonacosan und Di-n-tetradecylketon	27	12,3
Ungesättigte Fraktion:		
Sterine	9,8	4,5
Unbekannte Verbindungen, wahrscheinlich Alkohole und Kohlenwasserstoffe	29,2	13,3
Verluste	31	14,1
	220	100

Aus anderem Pflanzenmaterial werden noch wesentlich komplizierter zusammengesetzte Ätherextrakte gewonnen (ätherische Öle, Alkaloide usw.). In den Ätherextrakten einer großen Anzahl gelber Blüten finden wir in beträchtlichen Mengen Helenien (30), d. i. der Palmitinsäureester von Xanthophyll, welcher als Farbwachs nach den allermeisten Definitionen zu den Lipoiden zu rechnen wäre, während bei den anderen Carotinoiden wie Carotin usw. bezüglich der Zuordnung zum mindesten Zweifel bestehen müßten. Auch das Chlorophyll wäre nach verschiedenen Definitionen zu den Lipoiden zu rechnen.

Es ist auf alle Fälle verfehlt, in pflanzenchemischen Arbeiten schlechthin von „Lipoid" zu sprechen. Zum mindesten ist in jedem Falle das Lösungsmittel anzugeben, mit welchem die „Lipoidfraktion" (Rohlipoid!) gewonnen wurde. Die Menge Extraktes, die mit verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen werden kann, schwankt nämlich in weiten Grenzen.

Nimmt man das Gewicht des durch 15stündige Extraktion mit Äther aus trockenem Hafer gewonnenen Extraktes mit 100 an, so ergibt sich für den Petrolätherextrakt der Wert 97,07; Tetrachlorkohlenstoff 104,24; Chloroform 109,78; Aceton 112,71; Benzol 113,15 und absoluter Alkohol 127,93.

Da, wie oben ausgeführt, die aus verschiedenen Pflanzen mit Fettlösungsmitteln erhältlichen Extrakte noch wesentlich komplexer zusammengesetzt sind, als diejenigen aus tierischem Material, sehen wir davon ab, uns streng an irgendeine der gegebenen Definitionen der „Lipoide" zu halten. Für die Pflanzenchemie wäre es nach unserem Dafürhalten am zweckmäßigsten, den Begriff „Lipoid" ganz aufzugeben und nur von *„Ätherextrakt"*, *„Chloroformextrakt"* usw. zu sprechen. Will man das Wort „Lipoide" doch beibehalten, so sind *die Totalextrakte unter allen Umständen als „Rohlipoide" zu bezeichnen.*

Ein weiterer Ausbau der von CHIBNALL und CHANNON (10) angegebenen Zergliederung des Ätherextraktes dürfte sich als sehr zweckmäßig erweisen. Als Hauptgruppen kämen danach „Acetonlösliches" und „Acetonunlösliches" sowie „Verseifbares" und „Unverseifbares" in Betracht.

c) Quantitative Bestimmung.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Bei der Darstellung der Extrakte ist besonderes Augenmerk auf Art und Reinheit des Lösungsmittels zu richten. Trotzdem Petroläther am wenigsten Substanzen extrahiert, die nicht unter die verschiedenen Definitionen „Lipoid" fallen, wird bei den meisten Bestimmungsmethoden Äther zur Extraktion verwendet.

Lösungsmittel: Als Lösungsmittel kommen Petroläther, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol in Betracht. In nachfolgender Tabelle machen wir vor allem auf die Löslichkeit von Wasser in den Lösungsmitteln aufmerksam.

Physikalische Eigenschaften der Fettlösungsmittel.

Lösungsmittel	K. P. °	spez. Gew.	Dampfdruck bei		Verdampfungswärme		Löslichkeit	
			20° mm Hg	30° mm Hg	cal/g	cal/mol	Lösungsmittel in Wasser	Wasser in Lösungsmittel
Petroläther .	—	—	—	—	—	—	bei 22° 0,227 % (Petroläther v. spez. Gew. 0,6646)	bei 22° 0,50 %
n-Pentan .	36,3	0,6454	420,2	610,9	85,0	—	—	—
n-Hexan . .	68,6	0,6794	120,0	185,4	79,2	7,80	—	—
Äther	34,6	0,7191	538,0	915,0	84,5	6,26	bei 20° 1,22 % bei 30° 1,25 %	bei 20° 6,48 % bei 30° 5,04 %
Chloroform .	61,0	1,4989	158,4	240,0	61,4	7,35	bei 20° 0,62 %	bei 20° 0,1 %
Tetrachlorkohlenstoff .	76,7	1,6319	91,3	141,1	46,4	7,14	bei 20° 0,08 %	—
Alkohol . . .	78,3	0,7093	44,0	78,06	216,5	—	—	—

Petroläther (Siedepunkt 40—60°). Oxysäuren und deren Glyceride sind schwer löslich in Petroläther. Glyceride der höheren Fettsäuren sind schwerer löslich als die der niederen, reines Tristearin z. B. ist ziemlich schwer löslich, geht jedoch in Gegenwart anderer Fette leicht in Lösung. Petroläther löst im Vergleich zu anderen Fettlösungsmitteln weniger Harze und Farbstoffe, Carotin und Chlorophyll sind leicht, Xanthophyll ist sehr schwer löslich.

Äther. Lecithin als solches ist leicht löslich in Äther, es gelingt jedoch in manchen Fällen, wie z. B. bei den Leguminosensamen, bei weitem nicht, durch Extraktion mit Äther die gesamten Phosphatide zu erfassen. In diesen und ähnlichen Fällen muß das Material zuerst mit Alkohol und der Verdampfungsrückstand des Alkohols mit Äther extrahiert werden. Für die quantitative Bestimmung ist frisch über Natrium destillierter Äther zu verwenden.

Tetrachlorkohlenstoff hat gegenüber den anderen Lösungsmitteln den Vorteil der Unbrennbarkeit, den Nachteil, daß es schwerfällt, die letzten Reste Lösungsmittel aus dem Extrakt zu entfernen, ferner wird Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart kleiner Mengen Wasser unter Bildung von Salzsäure zersetzt, wodurch Fette gespalten werden können.

Chloroform. Wird nach der Ätherextraktion eine solche mit Chloroform angeschlossen, so findet man häufig einen zweiten oft recht beträchtlichen Extrakt (s. S. 588). Nach der ROSENFELDschen (55) Bestimmungsmethode wird das Material zuerst mit Alkohol behandelt, dann mit Chloroform extrahiert und die Destillationsrückstände mit Äther ausgezogen. KUMAGAWA und SUTO (31) zeigten, daß in diesem Falle der Alkohol die vollständigere Extraktion bewirkt und nicht das Chloroform.

Alkohol. Die Extraktion mit Alkohol liefert in allen Fällen die größte Menge Extrakt. Die alkoholischen Auszüge können außer den „Lipoiden" auch Kohlehydrate, Glykoside, Saponine, Harze, Alkaloide, Proteine usw. enthalten. Beim Kochen mit Alkohol werden die Phosphatide zum Teil zerstört, Fettsäuren können

teilweise verestert werden. EMERSON und DUMAS (18) fanden, daß beim Eindampfen einer 0,3proz. alkoholischen Palmitinsäurelösung die Säure vollständig verestert wurde.

2. Bestimmungsmethoden.

Folgende Methoden sind für die quantitative Bestimmung der „Lipoide" in tierischem und pflanzlichem Material angegeben worden.

I. Gruppe. Extraktion unter milden Bedingungen. Schütteln mit Äther, Petroläther oder Trichloräthylen nach LOGES (40), SCHÜTTE (59), MONHAUPT (43), GRIMME (23), NEUMANN (45), sowie PHILIPS (50) und GROSSFELD (24). Ätherextraktionsmethode von SOXHLET, BÖMER (6), mit Verbesserungen angewandt und als *„Official Method"* anerkannt durch die amerikanische „Association of Official Agricultural Chemists" (66), LEHMANN (34), VÖLTZ (62). Petrolätherextraktionsmethode von GLIKIN (22), LEPPER und WATERMAN (36); Tetrachlorkohlenstoffmethode von BRYANT (8), Alkohol-Äther-, Alkohol-Petroläther- oder Alkohol-Chloroform-Methoden von BOGDANOW (7), FRANK (21), VOIT (63), NOEL-PATON (46), HERTWIG (25), ROSENFELD (55), und die modifizierte KOCHsche Methode (29) mit Verbesserungen von APPLEMANN (2), CULPEPPER, FOSTER und CALDWELL (12), JONES (27), WALSTER (64).

Methoden von PFLÜGER (49), PALMQUIST (48), POLENSKE (51), WEIBULL (65) mit Säurevorbehandlung. Vorbehandlung mit ammoniakalischem Alkohol nach RASK und PHELPS (52), Pepsinverdauungsmethode von DORMEYER (16), SCHLESINGER (58), BEGER (4), MÜLLER (44) und DIESSELHORST (15).

II. Gruppe. Gewinnung der Fettsäuren nach Verseifung. LIEBERMANN und SZÉKELY (38), LEATHES (33), ROSENTHAL und TROWBRIDGE (54), KUMAGAWA und SUTO (31), KUMAGAWA (32), SHIMIDZU (57), INABA (26), LEMLAND (35), TERROINE (61).

Nicht alle der genannten Methoden sind auf pflanzliches Material übertragen worden, wir beschränken uns im folgenden auf die detaillierte Beschreibung von drei Methoden.

3. Offizielle Methode der „Association of Official Agricultural Chemists" Washington D. C. (66).

Prinzip. Zwei oder mehr Gramm sorgfältig getrockneten und gemahlenen Materials werden 16 Stunden mit absolutem Äther extrahiert, der Äther verdampft, 30 Minuten bei 100° getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und gewogen. Das halbstündige Trocknen wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.

Allgemeine Bemerkungen. Besondere Aufmerksamkeit ist dem Trocknen des Materials zu schenken. Wenn an der Luft und bei höherer Temperatur getrocknet wird, erleiden die Phosphatide und andere ungesättigte Verbindungen partielle Zersetzung. Diese kann weitgehend hintangehalten werden durch Trocknen im Vakuum oder in Kohlendioxydatmosphäre.

Gewisse Ungenauigkeiten sind auf den Umstand zurückzuführen, daß oft ein Teil der Phosphatide mit Äther nicht extrahierbar ist. SCHULZE und STEIGER (60) sowie MAXWELL (42) zeigten, daß die Phosphatide der Leguminosensamen erst durch eine Nachextraktion mit Alkohol vollständig erfaßt werden. Daß durch einfache Ätherextraktion von Pflanzenmaterial nicht immer alle an und für sich in Äther löslichen Stoffe gewonnen werden können, haben auch HERTWIG (25) sowie RASK und PHELPS (52) gezeigt.

Ausführung. Zur Extraktion verwendet man zweckmäßig einen Soxhletapparat mit Normalschliff, auf welchen sowohl der Extraktionsaufsatz als auch ein absteigender Kühler paßt. Die Menge des zu verwendenden Materials beträgt

in der Regel 2—10 g oder auch mehr, sie ist abhängig von der Menge extrahierbarer Substanz. Das Material wird bei 60° im Vakuum getrocknet und fein gemahlen. Danach wird es in eine Schleicher-Schüll-Extraktionshülse gebracht und diese in der Weise in den Extraktor eingefügt, daß der obere Rand etwa 1 cm unter dem Überlauf liegt. Die Hülse wird durch Unterstellen eines kurzen Glasrohres in die richtige Höhe gebracht. Durch diese Anordnung wird eine gute Extraktion gewährleistet.

Der Kolben wird samt Siedesteinchen im Trockenschrank getrocknet, im Schwefelsäureexsiccator abgekühlt und mit einem möglichst gleichschweren Kolben als Gegengewicht gewogen. Man fügt 50—150 g frisch über Natrium destillierten Äther in den Kolben und so viel in den Extraktor, daß eben der Überlauf erreicht wird. Der Kühler wird mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Um Einsickern von Wasser in den Kolben zu vermeiden, bringt man am unteren Ende des Kühlers zweckmäßig eine Stoffmanschette an, noch besser verwendet man einen Soxhletapparat, welcher zum Auffangen des Kondenswassers eine Glasmanschette mit seitlichem Abfluß trägt.

In manchen Fällen ist es zur Erzielung einer vollständigen Extraktion erforderlich, nach einer gewissen Extraktionszeit das Material nochmals zu zerkleinern. Man zerreibt zu diesem Zweck die Substanz mit der Hälfte ihres Gewichtes Quarzsand und reibt den Mörser mit fettfreier Watte aus. Die erforderliche Extraktionszeit muß von Fall zu Fall experimentell bestimmt werden. Manche Pflanzen sind schon nach 4 Stunden erschöpft, in der Regel ist die Extraktion nach 16 Stunden beendet.

Das Lösungsmittel wird am absteigenden Kühler abdestilliert, die letzten Reste werden durch einen Kohlendioxydstrom entfernt. Der Kolben wird 30 Minuten bei 100° getrocknet, im Schwefelsäureexsiccator abgekühlt, gewogen und das Trocknen in gleicher Weise bis zur Gewichtskonstanz wiederholt.

Der auf diese Weise gewonnene Extrakt wird in der Literatur oft als „Fett" oder „Rohfett" bezeichnet, zweckmäßiger spricht man einfach von „Ätherextrakt" oder „Rohlipoid".

4. Modifizierte Kochsche Methode.

Die ursprüngliche Methode wurde von W. Koch (29) für die Analyse tierischen Gewebes eingeführt. Später ist sie von F. C. Koch und einigen amerikanischen Pflanzenphysiologen verbessert worden (56).

Die Kochsche Bestimmungsmethode zerfällt in zwei Teile:

Prinzip der I. Bestimmung. Eine Menge von 50—150 g frischen Pflanzenmaterials wird in soviel kochenden 95proz. Alkohol eingetragen, daß eine Endkonzentration von mindestens 80% Alkohol erhalten bleibt. (Wasserbestimmung im Pflanzenmaterial!). Man kocht 15 Minuten, läßt erkalten, filtriert und extrahiert den Rückstand nochmals mit Alkohol, dann mit Äther und wiederum mit Alkohol. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wasserfreiem Äther ausgezogen und zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausführung. Das frische Pflanzenmaterial wird rasch zerkleinert, gut gemischt und zwei Proben von 50—150 g in soviel kochenden Alkohol gebracht, daß dessen Konzentration nicht unter 80% fällt. Um die Enzymtätigkeit aufzuheben, wird 15 Minuten gekocht. Das auf diese Weise vorbehandelte Material kann vor der weiteren Untersuchung längere Zeit stehenbleiben, immerhin empfiehlt es sich, die Proben hin und wieder zu erhitzen.

Man bringt das vorextrahierte Material nach Filtration in eine Schleicher-Schüll-Hülse und extrahiert im Soxhlet während 4—12 Stunden mit 95proz. Alkohol. Der Alkoholextraktion wird eine solche mit Äther angeschlossen und

zwar wird je nach der Beschaffenheit des Materials 1—12 Stunden extrahiert. Nach der Ätherextraktion wird das Material vom Lösungsmittel befreit, fein gemahlen und nochmals im Extraktionsapparat 12—24 Stunden mit 95proz. Alkohol ausgezogen. Die Extrakte werden vereinigt, allfällig an den Gefäßwandungen haftendes Material wird mit wenig Chloroform in Lösung gebracht. Die vereinigten Extrakte werden so rasch als möglich im Vakuum konzentriert, das Konzentrat in einen kleinen Saugkolben übergeführt, weiter konzentriert und im Exsiccator vollständig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird unter gelindem Erwärmen im 40° warmen Wasserbad mehrmals mit Äther behandelt, die ätherischen Auszüge in einen gewogenen Kolben filtriert und, wie in obigem Verfahren beschrieben, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Prinzip der II. Bestimmung. Eine zweite Pflanzenprobe wird in gleicher Weise wie oben angegeben mit Alkohol aufgekocht, der Rückstand mit Alkohol, Äther, Wasser und wiederum mit Alkohol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden konzentriert und der Rückstand mit Wasser angerührt. Die wäßrige Emulsion wird nach Zusatz von Salzsäure mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform verdampft und der Rückstand zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausführung. Man verfährt bis und mit der Ätherextraktion in gleicher Weise wie in Bestimmung I. Dann wird das Material fein pulverisiert und mit etwa 100 cm^3 Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Nun fügt man soviel 95proz. Alkohol hinzu, daß eine Konzentration von 85% erreicht wird und erhitzt nochmals einige Zeit. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand wiederum 12—24 Stunden mit 95proz. Alkohol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf dem Wasserbad bei 75° zur Syrupkonsistenz eingedampft[1]. Der Rückstand wird mit Wasser geschüttelt und die Emulsion in einen mit Glasstopfen versehenen Maßzylinder gebracht, dessen Größe so bemessen ist, daß auf 100 g Ausgangsmaterial ein Volumen von 1 l kommt. Die an den Wandungen des Verdampfungsgefäßes haftende Substanz wird mit 20—25 cm^3 Chloroform herausgelöst und dieses in den Zylinder gebracht. Der Zylinder wird bis zur Marke mit so viel verdünnter Salzsäure aufgefüllt, daß auf 1 l Flüssigkeit etwa 10 cm^3 konz. Salzsäure entfallen. Man schüttelt 2 Stunden, stellt 24 Stunden in den Eisschrank, wobei die wäßrige Schicht klar wird. Letztere wird bei schwachem Vakuum abgesaugt, bei richtigem Arbeiten gelingt es, fast vollständig von der untenstehenden Chloroformschicht abzutrennen. Die „Lipoide" finden sich im Chloroform, an den Wandungen des Zylinders, sowie auf dem Filter. Man löst in wenig Chloroform, filtriert durch ein mit wenig Natriumsulfat beschicktes Filter in einen gewogenen Kolben, wäscht mit Chloroform nach und verfährt weiter wie oben angegeben. Durch die Behandlung mit Salzsäure können die Phosphatide partiell gespalten werden. In vielen Fällen ist es wünschenswert, Phosphor und Stickstoff zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird der Destillationsrückstand in heißem 95proz. Alkohol gelöst und in den Maßzylinder gebracht. Man füllt mit 95proz. Alkohol bis zur Hälfte und mit absolutem bis zu $^2/_3$ des Zylindervolumens. Nun erhitzt man auf dem Wasserbad, bis die Lösung vollständig klar geworden ist, füllt rasch mit 95proz. Alkohol bis zur Marke und pipettiert mit einer vorgewärmten Pipette einen aliquoten Teil heraus. In vielen Fällen wird man zweckmäßig an Stelle der Salzsäure-Chloroformbehandlung eine direkte Extraktion der wäßrigen Emulsion mit Äther vorziehen. Man schüttelt mit Äther aus, bis nichts mehr in diesen übergeht (in der Regel 4mal), wäscht die vereinigten ätherischen Lösungen mit Wasser und bringt in bekannter Weise zur Trockne.

[1] Von hier an sind einige Änderungen zu treffen, wenn man in derselben Pflanzenprobe außer den „Lipoiden" noch andere Substanzen bestimmen will (s. Literaturzitat 56).

Allgemeine Bemerkungen. Der Hauptvorteil der KOCHschen Methode liegt in der Verwendung frischen Materials, da autolytische Vorgänge auf ein Minimum herabgesetzt werden. Wenn auch durch das Kochen mit Alkohol eine partielle Zersetzung bzw. Autoxydation ungesättigter Verbindungen eintreten wird, so ist die hierbei bewirkte Veränderung jedenfalls doch geringfügiger als beim Trocknen an der Luft. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß in ein und derselben Pflanzenprobe neben den „Lipoiden" noch andere Bestandteile bestimmt werden können. Daß die Alkoholbehandlung eine vollständigere Extraktion der Phosphatide bewirkt, ist schon auf S. 582 erörtert worden. Ein Nachteil der I. Bestimmung besteht darin, daß die durch den Alkohol extrahierten Kohlehydrate bei Anwesenheit von Phosphatiden in den Äther übergehen können. Bei der II. Bestimmung ist dies nicht der Fall. Im Gegensatz zu SANDO (56) sind wir der Auffassung, daß die Behandlung mit Salzsäure einen zerstörenden Einfluß auf die Phosphatide (Abspaltung der Stickstoffkomponente) ausübt.

5. KUMAGAWA-SUTO-Methode (31).

Prinzip. Das frische oder getrocknete Material oder eine alkoholische Lösung desselben wird mit Lauge verseift. Nach dem Ansäuern wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft, der Rückstand in absolutem Äther aufgenommen, wieder verdampft und der Rückstand in Petroläther gelöst. Durch eine Bestimmung des Unverseifbaren erhält man den Wert für reine Fettsäuren. Multiplikation mit dem Faktor 1,046 ergibt approximativ die Menge der ursprünglich vorhandenen neutralen Glyceride.

Ausführung. Man geht entweder von frischem, von trockenem Material oder von einem alkoholischen Extrakt aus. 10 g frisches Material werden mit 7 cm^3 Natronlauge vom spez. Gew. 1,5, 2—5 g trockenes Material mit 25 cm^3 5-n-Natronlauge behandelt. Man erhitzt in einem 100-cm^3-Becherglas, welches mit einem Uhrglas mit Loch bedeckt wird, 2 Stunden auf dem Wasserbad. Das noch warme Gemisch wird in einen 250-cm^3-Scheidetrichter übergeführt und das Becherglas mit wenig warmem Wasser ausgespült. Man säuert mit konz. Salzsäure unter Kühlung an, schüttelt mit 70—100 cm^3 und hierauf mehrmals mit 10 cm^3 Äther aus. Bildet sich eine Zwischenschicht, so wird diese in 5 cm^3 n-Natronlauge gelöst, die alkalische Lösung mit 30 cm^3 Äther ausgeschüttelt, der Äther zur Hauptfraktion und die alkalische Lösung zur salzsauren Lösung gegeben. Hierauf wird nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit etwas Wasser gewaschen, zur Trockne gebracht und der Rückstand in absolutem Äther aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Verdampfen wird 1—2 Stunden bei 50° getrocknet. Der noch warme Rückstand wird mit 30—40 cm^3 Petroläther übergossen, 1 Stunde stehen gelassen, von einem harzigen Niederschlag abfiltriert und bei 50° im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man die sog. „Rohfettsäuren".

Bei stärkereichem Pflanzenmaterial kann nicht direkt verseift werden, es muß vielmehr ein alkoholischer Extrakt dargestellt werden. Man extrahiert in einem Heißextraktor nach KUMAGAWA und SUTO (31), versetzt mit 8 cm^3 Natronlauge (spez. Gew. 1,5), kocht 1 Stunde und verfährt zur Gewinnung der „Rohfettsäuren" wie oben angegeben.

Zur Trennung vom Unverseifbaren wird der Rückstand in 70 cm^3 Petroläther gelöst und in einem Scheidetrichter mit 30 cm^3 $^1/_5$ n absolut alkoholischer Kalilauge versetzt. Nach einmaligem Durchschütteln entsteht eine klare Lösung. Man versetzt mit 30 cm^3 Wasser, läßt die untenstehende 50proz. alkoholische Lösung ab und schüttelt sie mit 30—50 cm^3 Petroläther aus. Die vereinigten petrolätherischen Lösungen werden verdampft, der Rückstand zur Ent-

fernung letzter Reste von Fettsäuren in wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von 0,5 cm³ $^1/_{10}$-n-alkoholischer Lauge gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, 30 Minuten bei 100° getrocknet und der Rückstand mit heißem Petroläther ausgezogen. Man filtriert in einen gewogenen Kolben und trocknet bei 100° zur Gewichtskonstanz. Man erhält auf diese Weise die Menge des Unverseifbaren. Durch Subtraktion vom Gewicht der „Rohfettsäuren" erhält man den wahren Wert für die Fettsäuren. Multiplikation mit dem Faktor 1,046 ergibt das Gewicht der neutralen Glyceride (KUMAGAWA und SUTO). Der Faktor liefert nur einen approximativen Wert, da er auf Grund der Annahme, daß alle Fette als Triglyceride von Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure vorliegen, gewonnen wurde.

Nach dieser Methode werden die flüchtigen Fettsäuren nicht erfaßt. Die Autoren stellten fest, daß nach der Methode von LIEBERMANN und SZÉKELY (38) für die niederen Fettsäuren ein zu hoher, für die höheren ein zu niederer Wert gefunden wird.

Im folgenden geben wir zwei Beispiele zur Darstellung von „Lipoidfraktionen" aus Pflanzenmaterial.

d) Darstellung der ätherlöslichen Substanzen aus Kohlblättern.

In ihren klassischen Arbeiten über die ätherlöslichen Bestandteile der Kohlblätter weisen CHIBNALL und CHANNON (10) darauf hin, daß infolge mangelhafter Methodik wenig über die Fettstoffe bzw. die Zusammensetzung des Ätherextraktes grüner Blätter bekannt ist. Die allgemein übliche Methode der Alkoholextraktion frischen Materials führt nicht zum Ziel, da zur Gewinnung hinreichender Substanzmengen große Mengen Ausgangsmaterial und damit sehr große Mengen Alkohol erforderlich sind. Beim Zerkleinern und Trocknen gewissen Pflanzenmaterials, wie beispielsweise der Kohlblätter, können die Phosphatide und Glyceride ungesättigter Fettsäuren durch Oxydation weitgehend zerstört werden.

Der von CHIBNALL und CHANNON zur Gewinnung von Ätherextrakt eingeschlagene Weg — über ein Cytoplasma — dürfte für die Erforschung des ätherlöslichen Anteils von wasserreichem Pflanzenmaterial von größter Bedeutung werden.

Darstellung des Cytoplasmas. Nach Entfernung der dicken Mittelrippen werden die Blätter grob zerhackt, mit dem gleichen Volumen destilliertem Wasser versetzt, fein zerhackt und durch feine Seide gequetscht. Der Rückstand wird wieder mit Wasser angerührt, weiter zerkleinert und nochmals durch Seide gepreßt. Der grüne Preßsaft wird auf 70° erhitzt, wobei das Cytoplasma koaguliert. Man kühlt so rasch als möglich ab, wobei sich ein grüner amorpher Niederschlag absetzt, der sich leicht durch Filtration von der überstehenden braunen Flüssigkeit trennen läßt. Das Cytoplasma wird in festem Filterleinen in einer Buchnerpresse einem langsam ansteigenden Druck bis zu 400 kg/cm² ausgesetzt, bis keine Flüssigkeit mehr abfließt. Die dunkelgrüne harte Preßmasse läßt sich trotz eines Wassergehaltes von 40 % leicht pulverisieren und ohne vorheriges Trocknen im Soxhlet mit Äther extrahieren. Die Ätherextraktion ist praktisch nach 40 Stunden beendet. Eine nachfolgende Extraktion mit Alkohol, wie sie in vielen Fällen zur vollständigen Gewinnung der Phosphatide erforderlich ist (SCHULZE und STEIGER 60), kann in diesem Falle vernachlässigt werden, da die Ausbeute an Extrakt kaum erhöht wird. Da der Äther etwas Wasser enthält, in welchem sich anorganische Salze und Aminoverbindungen lösen, wird der Ätherextrakt im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Äther ausgezogen.

Die zu verschiedenen Zeiten gepflückten Blätter ergaben Cytoplasmen folgender Zusammensetzung: 57,2—66,4% Proteine, 19,3—22,6% ätherlösliche Substanzen, 3,4—10,5% Asche, 7,1—13% unbestimmt. Der Prozentgehalt an Proteinen und ätherlöslichen Substanzen war in einer Reihe von Analysen sehr konstant, das Verhältnis beider zueinander betrug ungefähr 3 : 1. Die Menge des Ätherlöslichen ist recht beträchtlich, sie beträgt etwa 20% des Cytoplasmas.

Zur Trennung des ätherlöslichen Anteils wird zuerst ein Teil der Lösung mit 4 Teilen Aceton versetzt. In Aceton unlöslich waren 41—44%. Die Hälfte dieser 1. Fraktion bestand aus Phosphatidsäuren (s. Phosphatide), diese bleiben beim Auskochen mit Aceton ungelöst, während höhere Kohlenwasserstoffe und Ketone (Nonacosan, Di-n-tetradecylketon) in siedendem Aceton löslich sind. Neben den Phosphatidsäuren bleibt eine phosphorhaltige stickstoffreie Eisenverbindung ungelöst.

Das Filtrat der 1. Fraktion wurde im Vacuum zur Trockne verdampft und die Jod- und Verseifungszahl des Rückstandes bestimmt. Die gefundene hohe Jodzahl und niedere Verseifungszahl konnte durch das Vorhandensein beträchtlicher Mengen Unverseifbaren erklärt werden (16—24,5%). Die Verseifung wurde in zwei Stufen durchgeführt, die erste in üblicher Weise mit alkoholischer Kalilauge, die zweite mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nach DRUMMOND, CHANNON und COWARD (17). Fettsäuren wurden zu 15,0—23,2% gefunden, deren Jodzahl 173,5—206, deren Säurezahl 197—209 betrug. Im unverseifbaren Anteil wurden nach der WINDAUSschen Digitoninmethode 2,65—3,8% Sterine nachgewiesen. Die Trennung des Unverseifbaren gelang den Autoren nur teilweise und zwar durch Destillation im Hochvakuum, wobei eine beträchtliche Menge Phytol sowie ein höherer Kohlenwasserstoff gefunden wurde. Die Bestimmung des Chlorophylls erfolgte nach WILLSTÄTTER. Für die Bestimmung der Carotinoide empfehlen wir ihrer Zersetzlichkeit wegen die Verwendung einer besonderen Probe (s. Carotinoide).

Aus der auf S. 580 wiedergegebenen Tabelle erkennen wir, daß es den Autoren gelungen ist, den ätherlöslichen Anteil weitgehend zu zerlegen und zu identifizieren, die Verluste bei den verschiedenen Trennungsoperationen betragen nur 14%.

e) Darstellung der Lipoide aus Mycobacterium phlei.

Das von CHARGAFF, PANGBORN und ANDERSON (9) zur Gewinnung der Lipoide aus Mycobacterium phlei (von Phleum pratense) angewandte Verfahren wurde von ANDERSON (1) erstmals für die Untersuchung der Tuberkelbacillen angewandt.

Das Mycobacterium phlei ähnelt den Tuberkelbacillen und ist wie alle säurefesten Bakterien durch hohen Lipoidgehalt ausgezeichnet. Mit ausschlaggebend für die Erfolge, die die genannten Autoren in ihren Untersuchungen aufzuweisen haben, war die Anwendung sehr großer Mengen Ausgangsmaterials. Zur Isolierung der Lipoide standen den Forschern jeweils mehrere Kilogramme trockener Bakterien zur Verfügung.

Das Mycobacterium phlei wurde in 1600 Literflaschen, welche je 200 cm^3 Nährsubstrat enthielten, 4 Wochen lang gezüchtet.

1. Alkohol-Ätherextraktion.

Die Bakterien werden auf großen Buchnerfiltern filtriert und mit Wasser gewaschen. Das feuchte Material wird sofort in ein Gemisch von 95proz. Alkohol-Äther 1 : 1 gebracht. Das Lösungsmittel war in diesem Falle auf drei 20-Literflaschen und eine 8-Literflasche verteilt worden. Alkohol und Äther sind kurz

vor Gebrauch über Kaliumhydroxyd zu destillieren und mit Kohlendioxyd zu sättigen. Die Luft muß bei allen Operationen so vollkommen als irgend möglich durch Kohlendioxyd verdrängt werden. Die Flaschen werden 4 Wochen an einem dunklen Ort aufbewahrt und häufig durchgeschüttelt. Dann läßt man sedimentieren, hebert ab, filtriert durch Buchnerfilter und wäscht den Bakterienrückstand mit Alkohol-Äthergemisch und dann mit Chloroform nach.

Der Äther wird bei etwa 30° durch einen Strom von Kohlendioxyd verjagt und der größte Teil des Alkohols im Vakuum bei einer Temperatur von etwa 35° unter Durchleiten von Kohlendioxyd verdampft. In der verbleibenden Lösung sind die Lipoide zum größten Teil suspendiert, sie werden mit Äther ausgeschüttelt.

Trennung in acetonlöslichen und acetonunlöslichen Anteil. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und im Kohlendioxydstrom konzentriert (300 cm^3). Auf Zusatz des gleichen Volumens Aceton entsteht eine braune ölige Fällung. Die klare überstehende Lösung wird abgegossen und der Rückstand sorgfältig mit Aceton ausgewaschen. Das Waschaceton wird mit der Mutterlauge vereinigt. Letztere wird weiter konzentriert und nochmals mit Aceton versetzt, wobei insbesondere nach Abkühlen auf 0° eine weitere Fällung gewonnen werden kann. Der Niederschlag wird nach Waschen mit Aceton mit dem ersten vereinigt. Die Mutterlaugen werden im Vakuum eingeengt und unter Durchleiten von Kohlendioxyd vollständig zur Trockne gebracht. Das aus den 1600 Kulturen von Mycobacterium phlei gewonnene acetonlösliche „Fett" wog 87,4 g (Fraktion T_2) und enthielt nur eine Spur Phosphor. Verseifungszahl 231,8, Säurezahl 62,7, Jodzahl 72,3.

Der in Aceton unlösliche Anteil besteht aus Phosphatiden und Wachs. Er wird in Äther gelöst (100 cm^3) und die klare bernsteinfarbene Lösung mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Das Umfällen ist 5—10mal zu wiederholen. Zum Schluß löst man in wenig Äther und gießt in das fünffache Volumen eiskalten Acetons, wobei ein gelbes amorphes Pulver ausfällt. Die Substanz wird auf einem Buchnerfilter gesammelt, mit Aceton gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure in Kohlendioxydatmosphäre getrocknet. Das auf diese Weise aus Mycobacterium phlei gewonnene Phosphatid stellte ein gelbes Pulver dar (18,7 g Fraktion T_1), welches bei 180—190° schmolz. Die Substanz enthielt 2,8% Phosphor und 0,22% Stickstoff.

Chloroformextraktion. Nach der Alkohol-Ätherextraktion werden die Bakterien mit 4 l Chloroform versetzt und bei Zimmertemperatur 4 Wochen stehen gelassen. Man filtriert durch ein Buchnerfilter und setzt den Bakterienrückstand nochmals mit 4 l Chloroform an. Die vereinigten Chloroformextrakte werden durch eine Chamberlandkerze unter Kohlendioxyddruck filtriert. Das hellrote Filtrat wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand stellte eine rötlichbraune, wachsartige Masse dar, sie wog 146,6 g = chloroformlösliches Rohwachs (Fraktion T_4).

2. Alkohol-Ätherextraktion.

Nach der Chloroformextraktion stellen die Bakterien eine zähe, schwer pulverisierbare Masse dar. Diese wird mit Alkohol-Äthergemisch 1 : 1 (5 l) angerührt, durch ein Buchnerfilter filtriert und mit Alkohol-Äther nachgewaschen. Nach Filtrieren durch eine Chamberlandkerze und Trocknen über Natriumsulfat wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wog 11,8 g (Fraktion T_5).

Extraktion mit salzsaurem Alkohol-Äther. Der Bakterienrückstand wog nach diesen drei Extraktionen 2780 g. Bakterien, welche nur durch die oben angegebenen milden Methoden extrahiert werden, enthalten noch beträchtliche

Mengen Lipoide. Zur Gewinnung derselben werden z. B. 10 g Trockensubstanz 4 Stunden mit 200 cm^3 eines Alkohol-Äthergemisches 1 : 1, welches 1% Salzsäure enthält, 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird weitgehend verdampft, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Dabei werden noch etwa 10% ätherlösliche Anteile gewonnen. Durch Kochen mit Alkali erhält man noch etwa 1% des Trockengewichtes an Fettsäuren.

In den nachfolgenden Tabellen ist eine Bilanz über die verschiedenen Extrakte, sowie ein Vergleich der Lipoide verschiedener säurefester Bakterien wiedergegeben.

Zusammensetzung des Mycobacterium phlei.

Fraktion	Substanz	Gewicht g	%
T—1	Phosphatide	18,7	0,59
T—2	Acetonlösliches Fett	87,4	2,75
T—3	Polysaccharide	124,0	3,90
T—4	Chloroformlösliches Wachs . . .	146,6	4,61
T—5	Gelbes Wachs	11,8	0,37
T—6	Trockener Bakterienrückstand . .	2783,1	87,70
T—7	Pigment	1,7	0,05
	Totalgewicht von 1602 Kulturen	3173,3	100,00

Zusammensetzung verschiedener säurefester Bakterien.

Substanz	Tuberkelbacillen			Mycobacterium phlei
	Mensch %	Vogel %	Rind %	%
Phosphatide	6,54	2,26	1,53	0,59
Acetonlösliches Fett	6,20	2,19	3,34	2,75
Chloroformlösliches Wachs	11,03	10,79	8,52	4,98
Totallipoide	23,78	15,26	13,40	8,37
Polysaccharide	0,87	1,02	1,09	3,90
Trockener Bakterienrückstand . . .	75,01	83,71	85,50	87,70

Aus der letzten Tabelle erkennen wir, daß bezüglich des Lipoidgehaltes bedeutende Unterschiede zwischen pathogenen und nichtpathogenen Bakterien bestehen. Über die Weiterverarbeitung der verschiedenen Lipoidfraktionen siehe die Arbeiten von ANDERSON und Mitarbeitern (1).

Literatur.

(*1*) ANDERSON: Journ. Biol. Chem. **74**, 523 (1927) bis XXIII. Mitt. Journ. Biol. Chem. **90**, 45 (1931). — (*2*) APPLEMAN: Maryland Agr. Exp. Stat. Bull. **183**, 181 (1914).

(*3*) BANG: Chemie und Biochemie der Lipoide. Wiesbaden 1911. — (*4*) BEGER: Chem.-Ztg **26**, 112 (1902). — (*5*) BLOOR: Chem. Reviews **2**, 243—300 (1925). — (*6*) BÖMER: ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, T. **6**, S. 330. 1925. — (*7*) BOGDANOW: Pflügers Arch. d. Physiol. **68**, 431 (1897). — (*8*) BRYANT: Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 568 (1904).

(*9*) CHARGAFF, PANGBORN u. ANDERSON: Journ. Biol. Chem. **90**, 46 (1931). — (*10*) CHIBNALL u. CHANNON: Biochem. Journ. **21**, 225 (1927); **23**, 168 (1929). — (*11*) CRAMER: ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon **3**, 250. 1911. — (*12*) CULPEPPER, FOSTER u. CALDWELL: Journ. Agricult. Research **7**, 17 (1916). — (*13*) CZAPEK: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**, 207 (1919).

(*14*) DEGKWITZ: Ergebn. d. Physiol. **32**, 821 (1931). — (*15*) DIESSELHORST: Pflügers Arch. d. Physiol. **134**, 496 (1910). — (*16*) DORMEYER: Ebenda **65**, 90 (1897). — (*17*) DRUMMOND, CHANNON u. COWARD: Biochem. Journ. **19**, 1047 (1925).

(*18*) EMERSON u. DUMAS: Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 949 (1909). — (*19*) ESCHER: Korresp.bl. Schweiz. Ärzte **1919**, Nr 43.

(*20*) FOURNIER: Comptes rendus de la Soc. de biol. **76**, 446 (1914). — (*21*) FRANK: Ztschr. f. Biologie **35**, 549 (1897).

(*22*) GLIKIN: Pflügers Arch. d. Physiol. **95**, 107 (1903). — (*23*) GRIMME: Chem. Rev. Fett- u. Harzind. **19**, 1 (1912). — (*24*) GROSSFELD: Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel **45**, 147 (1923).

(*25*) HERTWIG: Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**, 91 (1923).

(*26*) INABA: Biochem. Ztschr. **8**, 348 (1908).

(*27*) JONES: Bot. Gaz. **69**, 127 (1920).

(*28*) KLETZINSKI, zit. nach ROSENHEIM: Biochem. Journ. **4**, 331 (1909). — (*29*) KOCH: Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1329 (1909). — (*30*) KUHN u. WINTERSTEIN: Naturwissenschaften **18**, 754 (1930). — (*31*) KUMAGAWA u. SUTO: Biochem. Ztschr. **8**, 212 (1908). — (*32*) KUMAGAWA: ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **5**, 477. 1930.

(*33*) LEATHES Monograph on biochemistry. London: Longmans, Green & Co. 1925. — (*34*) LEHMANN: Pflügers Arch. d. Physiol. **97**, 419 (1903). — (*35*) LEMLAND: Bull. Soc. Chim. Biol. **3**, 134 (1921). — (*36*) LEPPER u. WATERMAN: Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**, 705 (1924). — (*37*) LEVINE: Journ. Chem. Education **2**, 181 (1925). — (*38*) LIEBERMANN u. SZÉKELY: Pflügers Arch. d. Physiol. **108**, 481 (1905). — (*39*) LÖWE: Ztschr. Neur. **7**, 1 (1911). — (*40*) LOGES: Landw. Vers.-Stat. **64**, 28 (1906).

(*41*) MAGISTRIS: Ergebn. d. Physiol. **31**, 165 (1930). — (*42*) MAXWELL: U. S. Dep. Agricult. Bur. Chemistry Bull. **28**, 95 (1890). — (*43*) MONHAUPT: Chem.-Ztg **46**, 881 (1922). — (*44*) MÜLLER: Fühlings landw. Ztg **52**, 767 (1903).

(*45*) NEUMANN: Landw. Vers.-Stat. **80**, 701 (1913). — (*46*) NOEL-PATON: Journ. Physiol. **19**, 167 (1896).

(*47*) OVERTON: Studien über die Narkose. Jena 1901.

(*48*) PALMQUIST: Landw. Vers.-Stat. **69**, 461 (1908). — (*49*) PFLÜGER: Pflügers Arch. d. Physiol. **51**, 229 (1892). — (*50*) PHILIPS: Analyst **41**, 122 (1916). — (*51*) POLENSKE: Arb. Kais. Gesundh.-Amt **33**, 563 (1910).

(*52*) RASK u. PHELPS: Journ. Ind. and Engin. Chem. **17**, 187 (1925). — (*53*) ROSENBLOOM u. GIES: Biochem. Bull. **1**, 51 (1911). — (*54*) ROSENTHAL u. TROWBRIDGE: Journ. Biol. Chem. **20**, 711 (1915). — (*55*) ROSENFELD: ABDERHALDENS Biochemische Arbeitsmethoden **2**, 238. 1910.

(*56*) SANDO: Plant Physiology **3**, 155 (1928). — (*57*) SHIMIDZU: Biochem. Ztschr. **28**, 237 (1910). — (*58*) SCHLESINGER: Inaug.-Dissert., Breslau 1900. — (*59*) SCHÜTTE: Pure Products **3**, 287 (1907). — (*60*) SCHULZE u. STEIGER: Ztschr. f. physiol. Ch. **13**, 365 (1889).

(*61*) TERROINE: Ann. science agronom. **43**, 325 (1926).

(*62*) VÖLTZ: Pflügers Arch. d. Physiol. **97**, 606 (1903). — (*63*) VOIT: Ztschr. f. Biologie **35**, 555 (1897).

(*64*) WALSTER: Bot. Gaz. **69**, 97 (1920). — (*65*) WEIBULL: Ztschr. f. angew. Ch. **1894**, 199. — (*66*) WILEY: Principles and practices of agricultural analysis. 3 Bde. The Chemical Publishing Co. Eastom Pa. Official and tentative methods of analyses of the Association of Official Agricultural Chemists, Washington D. C. 1925.

7. Fette und Wachse.

Von **H. P. KAUFMANN**, Münster i. W.

Mit 14 Abbildungen.

Die große Bedeutung der Fette als Energiespender und Energiereserve im pflanzlichen Stoffwechsel ist bekannt (s. „Biologische Fettsynthese“ von G. KLEIN, S. 674). Sie kommen in verschiedenen Teilen der Pflanze, am häufigsten und in größter Menge in den Samen vor. Die Wachse sind weit weniger häufig in größerer Menge in der Natur zu finden. Sie stellen Sekrete einer großen Anzahl von Pflanzen dar, finden sich als feiner Wachshauch auf Früchten und lassen sich aus Wurzeln, Zweigen und Blättern der verschiedensten Pflanzen in kleiner Menge extrahieren. Die Ansammlung ist nur bei wenigen Pflanzen so groß, daß eine Gewinnung lohnt, wie bei dem Wachsstaub auf den Blättern von Fächerpalmen (Karnaubawachs) oder bei dem in einer Menge von 2—3% in Euphorbiaceen enthaltenen Candelilawachs.

(*22*) GLIKIN: Pflügers Arch. d. Physiol. **95**, 107 (1903). — (*23*) GRIMME: Chem. Rev. Fett- u. Harzind. **19**, 1 (1912). — (*24*) GROSSFELD: Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel **45**, 147 (1923).

(*25*) HERTWIG: Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **7**, 91 (1923).

(*26*) INABA: Biochem. Ztschr. **8**, 348 (1908).

(*27*) JONES: Bot. Gaz. **69**, 127 (1920).

(*28*) KLETZINSKI, zit. nach ROSENHEIM: Biochem. Journ. **4**, 331 (1909). — (*29*) KOCH: Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1329 (1909). — (*30*) KUHN u. WINTERSTEIN: Naturwissenschaften **18**, 754 (1930). — (*31*) KUMAGAWA u. SUTO: Biochem. Ztschr. **8**, 212 (1908). — (*32*) KUMAGAWA: ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **5**, 477. 1930.

(*33*) LEATHES Monograph on biochemistry. London: Longmans, Green & Co. 1925. — (*34*) LEHMANN: Pflügers Arch. d. Physiol. **97**, 419 (1903). — (*35*) LEMLAND: Bull. Soc. Chim. Biol. **3**, 134 (1921). — (*36*) LEPPER u. WATERMAN: Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **8**, 705 (1924). — (*37*) LEVINE: Journ. Chem. Education **2**, 181 (1925). — (*38*) LIEBERMANN u. SZÉKELY: Pflügers Arch. d. Physiol. **108**, 481 (1905). — (*39*) LÖWE: Ztschr. Neur. **7**, 1 (1911). — (*40*) LOGES: Landw. Vers.-Stat. **64**, 28 (1906).

(*41*) MAGISTRIS: Ergebn. d. Physiol. **31**, 165 (1930). — (*42*) MAXWELL: U. S. Dep. Agricult. Bur. Chemistry Bull. **28**, 95 (1890). — (*43*) MONHAUPT: Chem.-Ztg **46**, 881 (1922). — (*44*) MÜLLER: Fühlings landw. Ztg **52**, 767 (1903).

(*45*) NEUMANN: Landw. Vers.-Stat. **80**, 701 (1913). — (*46*) NOEL-PATON: Journ. Physiol. **19**, 167 (1896).

(*47*) OVERTON: Studien über die Narkose. Jena 1901.

(*48*) PALMQUIST: Landw. Vers.-Stat. **69**, 461 (1908). — (*49*) PFLÜGER: Pflügers Arch. d. Physiol. **51**, 229 (1892). — (*50*) PHILIPS: Analyst **41**, 122 (1916). — (*51*) POLENSKE: Arb. Kais. Gesundh.-Amt **33**, 563 (1910).

(*52*) RASK u. PHELPS: Journ. Ind. and Engin. Chem. **17**, 187 (1925). — (*53*) ROSENBLOOM u. GIES: Biochem. Bull. **1**, 51 (1911). — (*54*) ROSENTHAL u. TROWBRIDGE: Journ. Biol. Chem. **20**, 711 (1915). — (*55*) ROSENFELD: ABDERHALDENS Biochemische Arbeitsmethoden **2**, 238. 1910.

(*56*) SANDO: Plant Physiology **3**, 155 (1928). — (*57*) SHIMIDZU: Biochem. Ztschr. **28**, 237 (1910). — (*58*) SCHLESINGER: Inaug.-Dissert., Breslau 1900. — (*59*) SCHÜTTE: Pure Products **3**, 287 (1907). — (*60*) SCHULZE u. STEIGER: Ztschr. f. physiol. Ch. **13**, 365 (1889).

(*61*) TERROINE: Ann. science agronom. **43**, 325 (1926).

(*62*) VÖLTZ: Pflügers Arch. d. Physiol. **97**, 606 (1903). — (*63*) VOIT: Ztschr. f. Biologie **35**, 555 (1897).

(*64*) WALSTER: Bot. Gaz. **69**, 97 (1920). — (*65*) WEIBULL: Ztschr. f. angew. Ch. **1894**, 199. — (*66*) WILEY: Principles and practices of agricultural analysis. 3 Bde. The Chemical Publishing Co. Eastom Pa. Official and tentative methods of analyses of the Association of Official Agricultural Chemists, Washington D. C. 1925.

7. Fette und Wachse.

Von **H. P. KAUFMANN**, Münster i. W.

Mit 14 Abbildungen.

Die große Bedeutung der Fette als Energiespender und Energiereserve im pflanzlichen Stoffwechsel ist bekannt (s. „Biologische Fettsynthese“ von G. KLEIN, S. 674). Sie kommen in verschiedenen Teilen der Pflanze, am häufigsten und in größter Menge in den Samen vor. Die Wachse sind weit weniger häufig in größerer Menge in der Natur zu finden. Sie stellen Sekrete einer großen Anzahl von Pflanzen dar, finden sich als feiner Wachshauch auf Früchten und lassen sich aus Wurzeln, Zweigen und Blättern der verschiedensten Pflanzen in kleiner Menge extrahieren. Die Ansammlung ist nur bei wenigen Pflanzen so groß, daß eine Gewinnung lohnt, wie bei dem Wachsstaub auf den Blättern von Fächerpalmen (Karnaubawachs) oder bei dem in einer Menge von 2—3% in Euphorbiaceen enthaltenen Candelilawachs.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

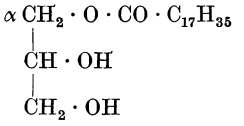
A. Allgemeine Chemie der Fette und Wachse.

a) Fette.

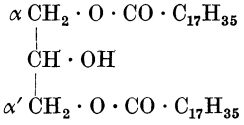
Fette stellen in chemischem Sinne *Ester* vor. Als *Alkohol* tritt uns *nur* das *Glycerin* entgegen. Seine Eigenschaften sind in dem Kapitel „Alkohole" von V. FALKENHAUSEN und C. NEUBERG, S. 205, eingehend besprochen. An der Veresterung beteiligt sind *Fettsäuren*; hier muß auf die Bearbeitung von J. SCHMIDT (S. 362) verwiesen werden. Unter den gesättigten Fettsäuren sind vorwiegend *Palmitinsäure* und *Stearinsäure*, seltener *Arachinsäure*, *Behensäure* und *Lignocerinsäure* vertreten. In einigen Gruppen von Fetten finden wir aber auch reichlich niedriger molekulare Säuren wie *Buttersäure*, *Capryl-* und *Capronsäure*, *Myristin-* und *Laurinsäure*. Von den ungesättigten Säuren überwiegt die *Ölsäure*. Sie ist in fast allen Fetten mit der doppelt ungesättigten *Linolsäure* vergesellschaftet; außerdem enthalten sehr viele flüssige Fette die dreifach ungesättigte *Linolensäure*. Diese Säuren sind bei Zimmertemperatur flüssig. Es existieren aber auch bei Zimmertemperatur feste ungesättigte Säuren in den Pflanzen, z. B. *Petroselinsäure* (6,7-Ölsäure) im Petersiliensamen- und Epheusamenöl oder *Erucasäure* in den Cruciferenölen.

Die Bindung dieser Säuren an Glycerin kann in verschiedener Art stattfinden. Je nachdem *eine*, *zwei* oder *drei* Hydroxylgruppen des Glycerins mit Fettsäure verestert sind, unterscheiden wir *Mono-*, *Di-* und *Triglyceride*.

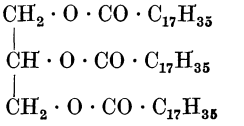
Beispiel:



Glycerin-α-monostearin



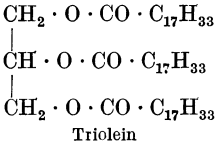
Glycerin-$\alpha \cdot \alpha'$-distearin



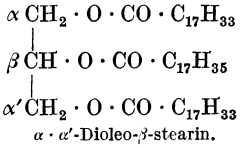
Glycerin-tristearin.

Eine weitere Verschiedenheit wird durch Anwesenheit mehrerer Säuren und die Möglichkeit der Stellungsisomerie gegeben. Zunächst können in den *Di- und Triglyceriden* die *gleichen* Säuren mit Glycerin verbunden sein: *einsäurige Glyceride*. Sind *mehrere Säuren* an den *gleichen Glycerinrest* gebunden, so spricht man von *gemischtsäurigen Glyceriden*. Daneben wird die Bezeichnung *mehrfache Glyceride* im Gegensatz zu den *einfachen Glyceriden* gebraucht.

Beispiel:



Triolein



$\alpha \cdot \alpha'$-Dioleo-β-stearin.

Stellungsisomer können Glyceride sein, in denen die Säurereste an verschiedenen Kohlenstoffatomen des Glycerins haften. Die endständigen Kohlenstoffatome werden mit α und α', die mittleren mit β bezeichnet.

Mono- und Diglyceride scheinen normalerweise in natürlichen Fetten nicht vorzukommen, sondern Zersetzungsprodukte zu sein. Einsäurige Glyceride sind seltener als mehrsäurige Glyceride.

Die Menge der bei Zimmertemperatur festen bzw. flüssigen Fettsäuren und die Art der Bindung derselben im Glyceridmolekül bedingt die *Konsistenz* der Fette. Sind überwiegend flüssige Säuren vorhanden, so ist das betreffende Fett bei Zimmertemperatur flüssig, im anderen Falle fest. Geringe Temperaturänderungen bedingen jedoch einen Übergang von fest zu flüssig oder umgekehrt,

und da in *chemischer* Hinsicht in bezug auf den Aufbau prinzipielle Unterschiede nicht bestehen, so ist die Bezeichnung „*Öle*" für die flüssigen Naturprodukte und „*Fette*" für die festen wissenschaftlich streng genommen nicht berechtigt. Die Bezeichnung „*fette Öle*" wird häufig als Unterschied gegenüber den ätherischen Ölen benutzt. Sie zeigt, daß man besser täte, nur von Fetten zu sprechen, also auch die bei Zimmertemperatur flüssigen „Öle" in diesen Begriff einzubeziehen.

Mehrfach ungesättigte Säuren haben die Eigenschaft, zu „trocknen", d. h. in dünner Schicht durch komplizierte Oxydations- und Polymerisationsvorgänge zu einem Film zu erhärten. Da diese Eigenschaft auch den Glyceriden zukommt, wird häufig auch von *trocknenden* und *nicht trocknenden* Ölen gesprochen[1].

Sowohl die Veresterung von Fettsäuren und Glycerin als auch der umgekehrte Vorgang, der als Spaltung oder fälschlich als „Verseifung" bezeichnet wird, sind wissenschaftlich und technisch durchgeführt und eingehend studiert worden. Für die Durchführung der Analyse spielt naturgemäß nur die Spaltung zur Erkennung der Komponenten eine Rolle.

Neben den neutralen Glyceriden finden sich in den Fetten in wechselnden, meist geringen Mengen, die freien Säuren. Außerdem sind in den natürlichen Fetten eine Reihe von Begleitstoffen — unter dem Ausdruck „Unverseifbares" zusammengefaßt — von Bedeutung: *Farbstoffe* (Lypochrome), *Riechstoffe*, *Sterine*. Letztere sind trotz ihres geringen Vorkommens charakteristisch für *tierische* und *pflanzliche* Fette. In ersteren finden wir die *Cholesterine* und in letzteren die *Phytosterine*; hierauf gründet sich der später erwähnte Nachweis von tierischen und pflanzlichen Fetten. Die in tierischen Fetten häufig vorkommenden *Kohlenwasserstoffe* sind in pflanzlichen Fetten selten.

b) Wachse.

Trotz sicherlich vorhandener biogenetischer Beziehungen unterscheiden sich die *Wachse* von den Fetten in charakteristischer Weise durch die Abwesenheit von Glycerin. An dessen Stelle treten verschiedene *hochmolekulare Alkohole*, wie *Cetyl-*, *Ceryl-*, *Myricyl-* und *Lignoceryl*-Alkohol (s. Kapitel *Alkohole*, S. 235 u. 249 ff.). Neben den bekannten Fettsäuren sind eigenartige *Wachsfettsäuren* wie *Cerotinsäure*, *Melissinsäure* usw. vertreten. Im Gegensatz zu den Fetten sind *Alkohole* und *Säuren* in großer Menge in *freiem Zustand* vorhanden, daneben beträchtliche Mengen von „Unverseifbarem".

Da das vorliegende Buch nur die Pflanzen*analyse* zum Gegenstand hat, muß auf eine eingehendere Behandlung der allgemeinen Chemie der Fette und Wachse und der Synthese verzichtet werden.

B. Analyse.

Die große Mannigfaltigkeit der in Fetten und Wachsen vorkommenden Bestandteile, sowie die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung durch die üblichen Methoden, wie Krystallisation und Destillation, macht die Fettanalyse zu einem überaus schwierigen Kapitel. Infolgedessen können fettanalytische Arbeiten ohne Erfahrung und spezielle Ausbildung kaum erfolgreich durchgeführt werden. In der nachfolgenden Schilderung sind die tierischen Fette nur vereinzelt erwähnt, technisch veränderte Fette (gehärtete Fette, Firnisse usw.) finden keine Berücksichtigung.

[1] Über einen Versuch der Klassifizierung von Fetten auf Grund des botanischen Ursprungs siehe HALDEN (28).

Infolge der Schwierigkeit der Durchführung einer systematischen Fettanalyse hat sich im praktischen Gebrauch ein System der Analyse herausgebildet, bei dem nur bestimmte Bestandteile oder Gruppen derselben bzw. bestimmte Gruppen innerhalb des Moleküls erfaßt werden. Hierauf gründen sich die „*Kennzahlen*" der Fette. Es wird z. B. die Summe der vorhandenen freien Säuren, die Menge des zur vollständigen Verseifung eines Glycerids notwendigen Alkalis oder die von den ungesättigten Bestandteilen gebundene Menge Halogen bestimmt. Dieses Kennzahlensystem beherrscht noch heute die in der Praxis übliche Fettanalyse, die systematische Analyse wird als wissenschaftliche Aufgabe angesehen. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß durch Vertiefung unserer Kenntnisse und Verfeinerung unserer Methoden auch im täglichen Gebrauch eine exakte, die Einzelbestandteile erfassende Analyse durchführbar wird.

Die Einteilung der Fettanalyse geschieht heute nach verschiedenen Gesichtspunkten. Nachstehend wird versucht, sie für den nicht speziell auf dem Fettgebiet tätigen Forscher durch eine Gruppierung in *Vorproben, qualitativen* und *quantitativen* Nachweis zu erleichtern. In bezug auf die umfassende Betrachtung der Fettanalyse muß auf die Spezialwerke verwiesen werden.

Schema der Analyse der Fette.

I. *Vorarbeiten und Vorproben.*

A. Beweis der Fettnatur.

1. Histologischer Nachweis.
2. Isolierung zum Vorversuch und Prüfung
   a) physikalisch (Geruch, Geschmack, Konsistenz, Löslichkeit, LIGHTFOODsche Probe),
   b) chemisch (Erhitzungsprobe, Acroleinprobe, Verseifungsprobe, qualitativer Nachweis der Elemente).

B. Erkennung der Herkunft und Art des Fettes.

1. Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette.
2. Spezielle Reaktionen von Tierfetten
   a) von Landtieren (Milchfett, Eieröl),
   b) von Seetieren (eigentliche Trane, Fischöle, Leberöle).
3. Spezielle Prüfungen auf Pflanzenfette
   a) auf Samenöle,
   b) auf Fruchtfleischöle,
   c) auf trocknende Öle,
   d) Reaktionen einzelner Öle.

C. Prüfung auf Anwesenheit artfremder Substanzen.

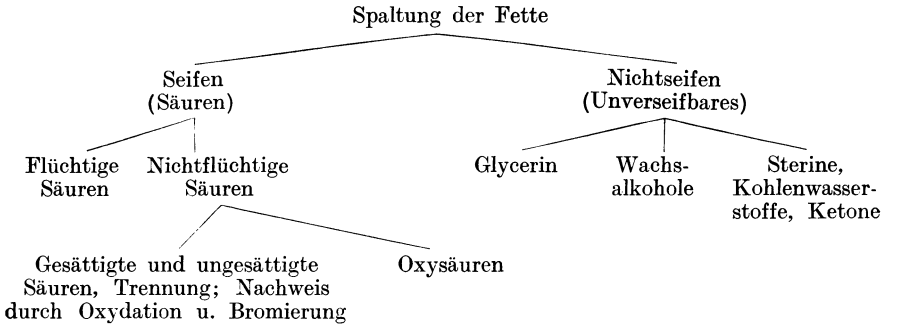
II. *Analysengang* (evtl. nach geeigneter Ausbringung und Vorbereitung).

A. Physikalische Konstanten.

1. Spezifisches Gewicht.
2. Konsistenz und Zähigkeit.
3. Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt.
4. Farbe.
5. Refraktion und Dispersion.
6. Optisches Drehungsvermögen.
7. Löslichkeitsbestimmungen.

B. Qualitative Analyse.

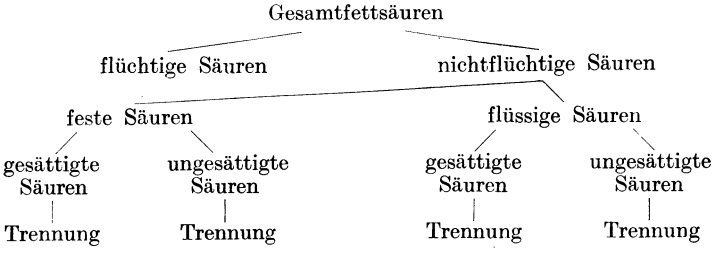
1. Zur Bestimmung der Einzelbestandteile und Bausteine.



2. Qualitative Bestimmung der Glyceride (Mono-, Di-, Triglyceride, gemischte Glyceride).

C. Quantitative oder angenähert quantitative Analyse.

1. Elementaranalyse.
2. Quantitative Bestimmungen
   a) des Gesamtfettes,
   b) der Gesamtmenge des „Unverseifbaren",
   c) der Gesamtfettsäuren,
   d) des Glycerins.
3. Ermittlung der Kennzahlen.
   Säurezahl (freie Säuren).
   Verseifungszahl (freie und gebundene Säuren).
   Esterzahl (Neutralfett).
   HEHNER-Zahl (wasserunlösliche Säuren).
   REICHERT-MEISSLsche Zahl (flüchtige wasserlösliche Säuren).
   POLENSKE-Zahl (flüchtige wasserunlösliche Säuren).
   KIRSCHNER-Zahl.
   A-Zahl (Cocos- und Palmkernölsäuren).
   B-Zahl (Buttersäure).
   Acetylzahl (Hydroxylgehalt).
   Hydroxylzahl (Hydroxylgehalt).
   Jodzahl.
   Hydrierzahl (ungesättigte Säuren).
   Rhodanzahl.
   Hexabromidzahl (α-Linolensäure).
   Thermo- und Bromthermozahl.
4. Bestimmung einzelner Bestandteile nebeneinander
   a) durch Auswertung der Kennzahlen (Säurezahl, Verseifungszahl, Lactone, Hexabromidzahl, Jodzahl, Rhodanzahl),
   b) durch annähernd quantitative Trennung auf präparativem Wege.



5. Bestimmung einzelner Anteile des Unverseifbaren.

Vorarbeiten und Vorproben.

a) Beweis der Fettnatur.

1. Histologischer Nachweis.

Die Feststellung von Fetten innerhalb der Pflanzenteile, insbesondere die Bestimmung ihrer örtlichen Lagerung in den einzelnen Zellen, geschieht auf dem Wege des *histologischen Nachweises*. Die Methodik der histochemischen Reaktionen ist weitgehend ausgebaut (s. G. KLEIN).

Histochemischer Nachweis.

(Histochemisch findet man wohl in jeder Pflanzenzelle Fetttröpfchen, sehr viel aber in allen Fettspeicherorganen, besonders Früchten, Samen, Knollen, Zwiebeln und manchen Rinden, ebenso bei Bakterien und Pilzen, und zwar flüssig oder fest (amorph oder krystallisiert).

Nachweis. Die einzelnen Fette lassen sich als solche nicht unterscheiden; es gibt nur allgemeine Gruppenreaktionen auf *Lipoide*. Von den ätherischen Ölen (s. Bd. 3) unterscheiden sie sich dadurch, daß sie nicht flüchtig und in Alkohol (mit Ausnahme von Ricinusöl) und Eisessig unlöslich sind.

Färbungen. Fette absorbieren gewisse Farbstoffe und färben sich dadurch an. Legt man fetthaltige Schnitte in eine Lösung von Sudan III (0,01 g Sudan in 5 cm³ 96proz. Alkohol und 5 cm³ Glycerin) oder Scharlachrot (ebenso bereitet), so färben sich alle Fette, allerdings auch Wachse und Harze, intensiv rot.

Verseifung. Nur charakteristisch für Fette ist ihre Verseifbarkeit als Glyceride mit Alkalien. Dabei werden die Fettsäuren frei und krystallisieren als Alkalisalze aus.

Die Schnitte werden in das Verseifungsreagens (1 Volumen konzentrierte wäßrige Kalilauge + 1 Volumen konzentriertes Ammoniak) gelegt, mit Deckglas bedeckt und nun 24 Stunden in der feuchten Kammer oder mit Paraffinöl umrandet stehengelassen. Die Öltropfen sind dann in aus Krystallnadeln bestehende Massen umgewandelt, die besonders durch ihre Brechung im Polarisationsmikroskop zu erkennen sind (Abb. 137).

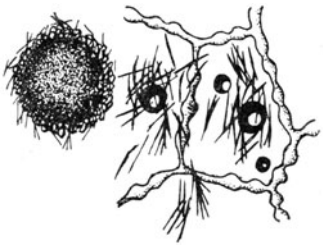


Abb. 137.
Links: Fetttröpfchen aus dem Endosperm von Coffea verseift.
Rechts: Endospermzellen. Fetttröpfchen in Verseifung.
(Nach MOLISCH.)

Fallen sowohl Verseifung wie Färbung positiv aus, so hat man sicher Fett oder Fettsäuren vor sich.

Es sei nur erwähnt, daß man beim Verseifen gelegentlich (Paprikafruchtscheidewände, Cocosöl usw.) statt der krystallinischen Kugeln gerade und gerollte Fadengebilde (flüssige Krystalle) erhält, die als Myelinformen bezeichnet werden (LEDITZNIG).

Wachse. Viele Pflanzenorgane, Blätter, Stengel und Früchte zeigen einen weißlichen Überzug, der nicht benetzbar ist und sich abwischen läßt.

Diese Überzüge (Pflaume, Traube, Feige usw.) werden als Wachs bezeichnet, wiewohl vielfach nicht chemisch echte Wachse, sondern echte Fette oder ein Gemisch von Fetten mit freien Fettsäuren oder Wachsen vorliegen.

Sie sind entweder aus Körnchen (Blätter von Tulpe, Kohl, Unterseite von Tannennadeln), Stäbchen (Stengel von Zuckerrohr oder Schilf, Blätter von Musa) oder dickeren Krusten zusammengesetzt (Blätter von Thujaarten, von Copernicia cerifera, 15 mm dick, Stamm der Wachspalme, Ceroxylon, bis 5 cm dick).

Neben diesen Wachsauflagerungen kommt gelegentlich auch Wachs in der Zelle und ganzen Geweben angehäuft vor. In den Früchten von Rhus- und Myristicaarten, im Stengel von Balanophoraarten in mächtigen Ablagerungen.

Nachweis. Sie lassen sich beim Erwärmen abschmelzen, auf warmes Glas abdrücken (Abzüge), vielfach als weißer Belag, aber häufig auch krystallisiert sublimieren und aus einem Tröpfchen Äther vom Präparat (abgezogene Epidermis) in Nadelbüscheln usw. umkrystallisieren.)

2. Isolierung zum Vorversuch und Prüfung auf Fettnatur.

Zum *chemischen* Nachweis ist es meist notwendig, das Fett aus den zu untersuchenden Pflanzenteilen abzuscheiden. Dies geschieht in der Technik in größtem Maßstabe durch *Pressung*, durch *Ausschmelzen*, *Auskochen* oder durch *Extraktion*. Während für die *quantitative* Untersuchung der Fette ausschließlich eine erschöpfende *Extraktion* mit einem spezifischen Fettlösungsmittel in Frage kommt, können für die *Vorproben* auf Fette auch die anderen Methoden angewendet werden. Man preßt z. B. in einer Handpresse das zu untersuchende Material aus und beobachtet, ob fettige Bestandteile austreten, oder man nimmt eine grobe Zerkleinerung des Untersuchungsmaterials vor, kocht in einem Fettlösungsmittel am Rückflußkühler (Äther, Benzol, Chloroform u. a., s. weiter unten), filtriert und dampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab.

Der Fettcharakter des auf die eine oder andere der genannten Methoden isolierten Materials kann an verschiedenen Anhaltspunkten erkannt werden. Jedem vertraut ist die ölige, schmalzige oder talgige Konsistenz, die eigentümliche Schlüpfrigkeit beim Zerreiben zwischen den Fingern, die auch beim Schmecken mit der Zunge auftritt, während ein ausgesprochener Geschmack oder Geruch — abgesehen von einzelnen Fällen — im allgemeinen den Fetten nicht zukommt. Flüssige oder geschmolzene Fette ziehen sich leicht in die Poren trockener Körper, erzeugen z. B. auf Papier einen durchscheinenden Fleck (Fettfleck), der weder durch Waschen mit Wasser noch durch Erwärmen entfernt werden kann. Charakteristisch für die Fette ist weiterhin ihr geringes spezifisches Gewicht (0,87—0,97) und ihre nahezu vollständige Unlöslichkeit in Wasser (eine Probe schwimmt auf Wasser). Ebenso sind die meisten Fette in *kaltem* Alkohol, Eisessig und wäßriger Chloralhydratlösung schwer löslich, während sich z. B. die *ätherischen* Öle in diesen größtenteils lösen. Ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Fette besitzen Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und seine Homologen, gechlorte Kohlenwasserstoffe, mit einigen Ausnahmen auch Pentan und Petroläther.

Eine eigenartige Wirkung der Fette, die mit ihrem außerordentlich großen Ausbreitungsvermögen auf einer reinen Wasseroberfläche im Zusammenhang steht, bildet die Grundlage zu der Probe von LIGHTFOOD, die auch bei Anwesenheit geringster Fettspuren noch positiv ausfällt: Ein Campherstückchen, das man nicht mit den Fingern berührt haben darf, gerät, auf reines Wasser gebracht, in lebhafte rotierende Bewegung (Camphertanz). Diese Rotation hört sofort auf, wenn eine Spur Fett auf die Wasseroberfläche gebracht wird, z. B. wenn sie mit einer Nadelspitze berührt wird, die über das Kopfhaar gestrichen wurde; Zusatz von Alkali bringt die Bewegung wieder hervor.

Zur eindeutigen Identifizierung eines Stoffes als Fett genügen die bisher genannten äußeren und physikalischen Merkmale noch nicht, Gewißheit über den Fettcharakter einer Substanz erhält man vielmehr erst durch die folgenden Reaktionen.

Erhitzungsprobe. Während die Fette im allgemeinen bis etwa 250° C erhitzt werden können, ohne sich zu verändern oder zu verflüchtigen, tritt bei weiterer

Überhitzung eine Zersetzung ein unter Bildung einer Anzahl flüchtiger Zersetzungsprodukte aus Fettsäuren und Glycerin, unter denen vornehmlich das aus dem Glycerin stammende *Acrolëin* durch seinen stechenden und zu Tränen reizenden Geruch sich augenfällig bemerkbar macht.

Noch zuverlässiger als die eben genannte ist die eigentliche „*Acrolëinprobe*": Man erhitzt im Glührörchen mit etwa der doppelten Menge *Kaliumbisulfat* bis zum lebhaften Aufschäumen der Masse. Bei Anwesenheit von Glyceriden tritt der schon beschriebene charakteristische Acrolëingeruch deutlich auf. Verschärft wird die Reaktion, wenn man die Dämpfe, die beim Erhitzen einer Mischung von etwa 1 g Substanz mit 10 g Sand entstehen, in etwa 3 cm^3 SCHIFFsches Reagens (220 cm^3 gesättigte wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd + 3 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure + 30 cm^3 0,1 proz. Fuchsinlösung) einleitet, die bald rot werdende Lösung 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und 5 Minuten abkühlen läßt. Acrolëin bewirkt Auftreten einer indigoblauen Färbung. *Ammoniakalische Silberlösung* wird durch Acrolëin bereits in der Kälte reduziert. *Wachse* geben die Acrolëinprobe nicht.

Verseifungsprobe. Man erhitzt einige Tropfen Substanz mit einigen Kubikzentimetern alkoholischer Kalilauge und kocht den Alkohol weg. War die Probe ein reines Fett, so löst sich der Rückstand in Wasser; beim Ansäuern mit Mineralsäuren fallen die Fettsäuren als klumpige Masse aus, die bei längerem Kochen in ein klares Öl übergeht und sich in Alkali oder Ammoniak wieder löst. Lösungen von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen setzen sich mit den Lösungen der fettsauren Alkalien (Seifen) derart um, daß die schwerlöslichen Erdalkali- oder Schwermetallsalze der Fettsäuren ausfallen.

In einigen Fällen gibt auch der *qualitative Nachweis einzelner Elemente* einen Hinweis auf die Art des Fettes. Hier ist vor allem der *Schwefel* zu nennen, der für die Cruciferenöle (Rüböl, Senföl u. a.) charakteristisch ist. Der qualitative Nachweis erfolgt am besten mittels der *Heparreaktion*:

Durch Erhitzen schwefelhaltiger organischer Substanzen mit metallischem Natrium entsteht Schwefelnatrium; bringt man dieses auf eine Silbermünze und befeuchtet mit 1 Tropfen Wasser, so entsteht ein schwarzer Fleck.

Ein Bestandteil mancher Fette ist der *Phosphor*, der sich meist als Phosphorsäureester (Lecithine, Phosphatide und deren Zersetzungsprodukte) in geringer Menge vorfindet (s. hierzu das Kapitel „Phosphatide" von E. H. WINTERSTEIN und A. WINTERSTEIN, S. 677). Die Ausführungsform der qualitativen Prüfung ist der quantitativen Bestimmung analog und dort beschrieben (S. 628).

Über den qualitativen Nachweis von Fetten unter Hervorhebung von Mikromethoden berichtet A. NIETHAMMER: Biochem. Ztschr. **209**, 447 (1929); **217**, 436 (1930).

b) Erkennung der Herkunft und Art des Fettes.

1. Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette.

Wenn auch bei der vorliegenden Analyse der Fette nur die pflanzlichen Ursprungs von Interesse sind, so erscheint es doch wichtig, die Unterschiede *tierischer* und *pflanzlicher* Fette kurz zu schildern. Die Unterscheidung gelingt auf Grund der verschiedenartigen Reaktionen der im „Unverseifbaren" enthaltenen Sterine: In tierischen Fetten finden wir *Cholesterin*, in pflanzlichen ausschließlich *Phytosterin*.

Die Sterine geben eine ganze Anzahl mehr oder weniger charakteristischer *Farbreaktionen*. (Zur Anstellung dieser Reaktionen ist es notwendig, die Rohsterine — das Unverseifbare — nach der auf S. 630 beschriebenen Methode zu isolieren.) (Siehe auch Beitrag DALMER, Phytosterine, S. 792 ff.)

Reaktion nach HAGER-SALKOWSKI. Einige Zentigramme Substanz werden in Chloroform gelöst, mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 versetzt und umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Cholesterin oder Phytosterin färbt sich die Chloroformschicht blutrot und geht allmählich in Kirschrot bis Purpur über, während die Schwefelsäureschicht eine grüne Fluorescenz aufweist. Gießt man die Chloroformlösung in eine flache Schale, so schlägt die anfänglich rote Farbe über Blau und Grün schließlich in ein blasses Gelb um.

Reaktion nach LIEBERMANN. Man löst etwas Substanz in etwa 2 cm^3 Chloroform und gibt 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Bei Anwesenheit von nur Spuren Cholesterin entsteht eine grüne Färbung, bei Anwesenheit von mehr Cholesterin tritt zunächst eine Rosafärbung auf, die ziemlich bald in Blau und später in Blaugrün übergeht.

Reaktion nach NEUBERG. Einige Milligramm Cholesterin, in etwa 1,5 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, werden zu einigen Tropfen einer 2proz. Rhamnoselösung oder einer δ-Methylfurfurollösung zugegeben und das Ganze mit etwa 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet; an der Berührungsstelle entsteht ein himbeerfarbener Ring.

Die ebengenannten Reaktionen sind nicht eindeutig und fallen auch bei Anwesenheit von Harzsäuren und Harzölen positiv aus. Schärfer sind nach WHITBY die Reaktionen, die man unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd erhält:

Man löst z. B. 1—2 mg Sterin in 2 cm^3 Chloroform, gießt die Lösung zu etwa der gleichen Menge einer Formalinschwefelsäurelösung (1 Vol. Formalin + 5 Vol. konzentrierte Schwefelsäure) und schüttelt durch. Die Chloroformschicht erscheint kirschrot und wird, von der Schwefelsäureschicht abgegossen, auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid blau. Die untere Schicht besitzt eine braunrote Färbung bei grüner Fluorescenz. Harzsäuren geben hierbei keine charakteristische Reaktion.

Für die Unterscheidung von Cholesterin und Phytosterin wird von WHITBY die folgende Probe vorgeschlagen: Einige Milligramm Sterin werden mit 1 Tropfen Essigsäureanhydrid auf einem Porzellanscherben erhitzt, bis die Masse geschmolzen und vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit ist. Nach dem Abkühlen wird mit 1 Tropfen konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, wobei mit Cholesterin bald eine Blau- bis Blaugrünfärbung auftritt, während Phytosterin die Reaktion weniger scharf zeigt.

Den sichersten Hinweis für die Unterscheidung von Cholesterin und Phytosterin liefert die *Phytosterinacetatprobe* nach BÖMER, verbunden mit der mikroskopischen Untersuchung der reinen Sterine. Die Isolierung erfolgt zweckmäßigerweise nach der auf S. 672 beschriebenen Digitonidmethode. Bei der Krystallisation von Cholesterin und Phytosterin aus alkoholischer Lösung finden sich schon rein äußerlich makroskopisch sichtbar charakteristische Merkmale für das Vorliegen des einen oder des anderen. Cholesterin krystallisiert aus verdünnten Lösungen vom Rande aus und bildet bei fortschreitender Verdunstung des Alkohols schließlich eine dünne, stark glänzende Krystallhaut; bei stärkeren Konzentrationen wird die ganze Lösung von den sehr dünnen, kaum sichtbaren tafelförmigen Krystallen durchsetzt. Phytosterin krystallisiert aus verdünnten Lösungen ebenfalls vom Rande aus, aber in langen, ziemlich dicken Nadeln, aus konzentrierten Lösungen gleichmäßig durch die ganze Masse in äußerst feinen Nädelchen.

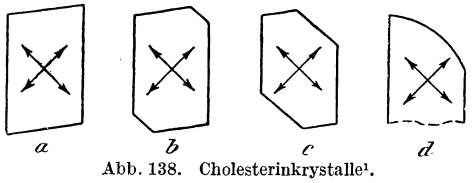


Abb. 138. Cholesterinkrystalle[1].

Noch charakteristischer werden die Unterschiede bei der Prüfung der Krystalle unter dem Mikroskop, wozu man vorteilhaft ein Polarisationsmikroskop wählt.

Reines Cholesterin zeigt die in Abb. 138 wiedergegebenen Formen: scheinbar rhombische Tafeln, die häufig stark miteinander verwachsen sind und deren Auslöschungsrichtungen — wie die eingezeichneten Pfeile zeigen — nahezu diagonal verlaufen.

[1] Diese und die folgenden Abbildungen sind entnommen aus GRÜN: Analyse der Fette und Wachse 1 (24).

Die reinen Phytosterinkrystalle sind leicht von den ebengenannten zu unterscheiden. In den ersten Fraktionen bilden sich meist dicke beiderseitig zugespitzte Nadeln aus (Abb. 139a), weniger häufig abgeschrägte Formen (Abb. 139b). Die weiteren Fraktionen zeigen dicke rechteckige oder sechseckige Tafeln von der Form der Abb. 139c, d, g, h, während die Formen Abb. 139e und f seltener sind. Die Auslöschungsrichtungen verlaufen parallel und senkrecht zu den Längskanten.

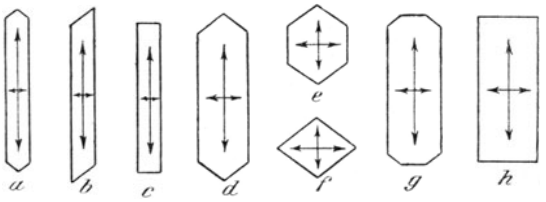


Abb. 139. Phytosterinkrystalle.

Gemische von Cholesterin mit sehr wenig Phytosterin führen oft zu eigenartigen Mischformen der Krystalle, wie sie in Abb. 140a—c angedeutet sind. Man kann auf diese Weise noch geringe Mengen Pflanzenfett in tierischen Fetten nachweisen, nicht aber umgekehrt, da bei Anwesenheit größerer Mengen Phytosterin die charakteristische Form der Cholesterinkrystalle völlig verlorengeht und beide Sterine in der für Phytosterin charakteristischen Art krystallisieren.

In solchen Fällen gestattet die *Phytosterinacetatprobe* nach BÖMER, wie sie auf S. 727 beschrieben ist, noch eine sichere Unterscheidung der beiden Stoffe.

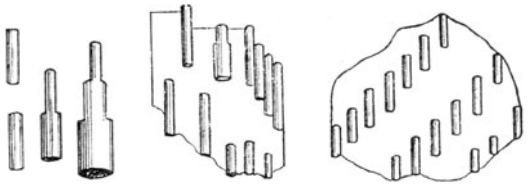


Abb. 140. Mischformen von Cholesterin und Phytosterin.

Nicht unbedingt zuverlässig, aber als Hinweis auf die Natur eines pflanzlichen Fettes brauchbar ist die *Reaktion nach* WELMANS:

1 g des Fettes wird in 5 cm³ Chloroform gelöst und mit 2 cm³ Phosphormolybdänsäurelösung und einigen Tropfen Salpetersäure geschüttelt. Bei Gegenwart von Pflanzenfett oder Dorschlebertran nimmt die wäßrige Lösung eine smaragdgrüne Farbe an, die auf Zusatz von Alkali in Blau übergeht.

Das Reagens wird in folgender Art bereitet: Eine Ammoniummolybdatlösung wird mit Natriumphosphat gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und hierauf in der Wärme mit Natriumcarbonatlösung aufgenommen. Die so hergestellte Lösung wird zur Trockne gedampft und der Rückstand bis zur Blaufärbung erhitzt. Nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure wird nochmals erhitzt und zum Schluß mit siedendem Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert, die Lösung auf einen Gehalt von 10 % gebracht und, wenn nötig, filtriert.

In Abänderung der WELMANSschen Probe bereitet SERGER das Reagens stets frisch, und zwar durch 2 Minuten langes Schütteln von 0,1 g feingepulvertem Natriummolybdat mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Für die Ausführung der Probe werden ungefähr 5 g Fett in 10 cm³ Äther gelöst, mit 1 cm³ des Reagens unterschichtet und hierauf kurz durchgeschüttelt. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wird die untere Schicht grün bis blaugrün. Bei ranzigen oder gebleichten Pflanzenfetten versagt die Reaktion.

2. Spezielle Reaktionen von Tierfetten.

Für die Zwecke der ersten Orientierung sind eine Anzahl von Farbreaktionen gebräuchlich. Da in den meisten Fällen die Bestandteile der Fette, durch die sie verursacht werden, nicht genügend erkannt sind, ist ihr Wert nur ein bedingter. Es bedürfen deshalb die so gewonnenen Hinweise stets der Bestätigung durch den eigentlichen Analysengang.

Bei den Tierfetten sind es besonders die Seetierfette und unter diesen die Leberöle, deren Farbreaktionen noch häufig angewandt werden, so z. B. die

Reaktion von TORTELLI *und* JAFFE (1 Teil Fett in 6 Teilen Chloroform + 1 Teil Eisessig gelöst, dazu 40 Tropfen einer frisch bereiteten 10proz. Lösung von Brom in Chloroform), die bei Tranen eine länger anhaltende Grünfärbung hervorruft.

3. Spezielle Prüfungen auf Pflanzenfette.

a) Samenöle und Fruchtfleischöle. Zur Unterscheidung der Samenöle von den Fruchtfleischölen (z. B. Olivenöl) dient die

BELLIER*sche Reaktion.* 1 Vol. farblose Salpetersäure (spez. Gew. 1,383) wird bei höchstens 35° C mit 1 Vol. Öl und 1 Vol. einer gesättigten (1,5 %) Lösung von Resorcin (oder Phloroglucin) in Benzol vorsichtig überschichtet und einmal kräftig durchgeschüttelt. Samenöle liefern sofort, spätestens nach 5 Sekunden (anderenfalls gilt die Reaktion nicht als positiv) eine rasch vorübergehende rot- bis blauviolette Färbung, die beim Absetzen in die Benzolschicht übergeht, während die Säure eine grüne Farbe annimmt. Fruchtfleischöle bleiben farblos. Bei alten und ranzigen Samenölen kann die Reaktion ebenfalls negativ ausfallen.

b) Prüfung auf trocknende Öle. Nach ihrem Verhalten gegenüber dem Luftsauerstoff unterscheidet man *trocknende*, *schwach trocknende* und *nicht trocknende* Öle.

Abgesehen von katalytischen Einflüssen bestimmter Stoffe, die den Trockenprozeß sowohl verzögern als auch beschleunigen können, ist das Trocknungsvermögen der Öle weitgehend abhängig von ihrem Gehalt an mehrfach ungesättigten Säuren — vor allem Linolensäure. Die *Hexabromidzahl* (S. 662) und die weiteren für diese Säuren charakteristischen Kennzahlen (Jodzahl, Rhodanzahl, s. S. 666) erlauben deshalb auch eine Beurteilung der Trocknungseigenschaften eines Öles. Auch die *Polymerisation* kann benutzt werden, in erster Linie zum Nachweis von *Holzölen*. Diese enthalten die *Eläostearinsäure*:

$$CH_3(CH_2)_3 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH.$$

Die praktische Bestimmung des Trocknungsvermögens eines Öles geschieht in der Weise, daß man die Trockendauer bestimmt, d. h. die Zeit, die ein Öl, in sehr dünner Schicht ausgebreitet, braucht, um zu erhärten, einen Film zu bilden.

Die bei diesem Prozeß auftretende maximale Gewichtszunahme, ausgedrückt in Prozenten der angewandten Ölmenge, wird *Sauerstoffzahl* des Öles genannt. Man kann die beiden eben genannten Bestimmungsmethoden in einer Operation durchführen, wenn man das von WEGER und LIPPERT ausgearbeitete *Glastafelverfahren* benutzt:

Man verteilt einige Tropfen des zu prüfenden Öles möglichst gleichmäßig auf einer vorher gewogenen, sauberen und trockenen Glasplatte von etwa 75 cm^2 Fläche und 2 mm Dicke, wobei man an einem Rande einen etwa fingerbreiten Streifen frei läßt. Die Tafel wird hierauf mit dem freien Rande nach oben, unter 30° geneigt, aufgestellt und 10 Minuten stehenlassen, wobei das überschüssige Öl abläuft und von einem daruntergelegten Filtrierpapier aufgesaugt wird. Nachdem die Ränder sorgfältig mit Filtrierpapier abgetrocknet sind, wird die Tafel mit dem freien Rand nach unten gewogen. Die weitere Aufbewahrung soll an einem staubfreien und vor direktem Sonnenlicht geschützten Ort geschehen, der eine mittlere Temperatur von 15° C besitzt. Die Tafeln werden genau wie zu Anfang wieder geneigt aufgestellt, die Schichtseite am besten nach unten, und bleiben stehen, bis das Öl einen harten nicht mehr an den Fingern klebenden Film gebildet hat, wozu bei stark trocknenden Ölen wenige Tage, bei schwach trocknenden mehrere Wochen erforderlich sind. Für die Bestimmung der Sauerstoffzahl werden die Tafeln in bestimmten Zeitabständen gewogen, bis ein deutliches Maximum der Gewichtszunahme sichergestellt ist.

c) Reaktionen einzelner Öle. Aus der Fülle der Reaktionen, die zum Nachweis einzelner Fette vorgeschlagen worden sind, sollen nur einige näher beschrieben werden.

Pfirsich- und Aprikosenkernöl werden mittels der

Reaktion von BIEBER erkannt und nachgewiesen. Praktisch hat die Probe Bedeutung für den Nachweis von Aprikosenkernöl als Verfälschung von Mandelöl, da Pfirsichkernöl kein Artikel des Handels ist.

Man stellt sich ein Gemisch her aus gleichen Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser, gibt 1 Teil davon zu 5 Teilen Öl und schüttelt um; die ölige Schicht färbt sich zunächst rosa, später orange, während Mandelöl unverändert seine Farbe beibehält.

Sesamöl. Die Reaktion auf Sesamöl, die BAUDOUIN*sche Reaktion*, ist insofern ziemlich zuverlässig, als der Träger der Reaktion, das *Sesamol*, neuerdings von BERTRAM eingehend untersucht und isoliert worden ist. Sesamol gibt mit Furfurol und Salzsäure eine intensive Rotfärbung. Man gibt gleiche Volumina Öl und konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zusammen (5—10 cm^3), fügt einige Tropfen einer 2proz. alkoholischen Furfurollösung zu und schüttelt kräftig um; bei Gegenwart von nur 1 % Sesamöl färbt sich die wäßrige Schicht noch deutlich rosa.

Zur Anstellung der SOLTSIEN*schen Reaktion auf Sesamöl* löst man 1 Vol. Öl in dem doppelten Volumen Benzin, Siedepunkt 70—80°, und setzt 1 Vol. BETTENDORFsches Reagens (konzentrierte Zinn-2-chloridlösung mit Chlorwasserstoff gesättigt) zu. Hierauf wird bis zur gleichmäßigen Mischung geschüttelt, in 40° warmem Wasser absitzen lassen und, so weit die untere Schicht reicht, in Wasser von 80° C getaucht, wobei sich die untere Schicht bei Gegenwart von Sesamöl rot färbt.

Baumwollsamenöl gibt die HALPHEN*sche Reaktion*:

Gleiche Volumteile des zu untersuchenden Öles, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1 % Schwefel gelöst enthalten soll, werden in siedender gesättigter Kochsalzlösung 10—15 Minuten erhitzt. Bei Gegenwart von Cottonöl tritt nach etwa 5 Minuten eine orange bis rote Färbung ein, die nach 15 Minuten ihre volle Farbtiefe erreicht hat.

Rüböl. Zum Nachweis von Rüböl oder anderen Cruciferenölen, vor allem im Olivenöl, verwendet man die auf dem Schwefelgehalt der Cruciferenöle basierende SCHNEIDER*sche Reaktion*:

Man löst einige Kubikzentimeter Öl in etwa dem doppelten Volumen Äther, fügt 20 bis 30 Tropfen einer alkoholischen Silbernitratlösung zu, schüttelt kräftig um und läßt 12 Stunden unter Lichtabschluß stehen. Die Gegenwart von Rüböl verrät sich durch Schwarzfärbung der ganzen Masse bzw. der Silbernitratschicht. Gut gereinigte Rüböle geben die Reaktion nicht, andererseits ruft Baumwollsamenöl eine ähnliche Dunkelfärbung hervor.

Über eine Anzahl neuerer, jedoch noch nicht hinreichend erprobter Farbreaktionen s. A. GRÜN (24).

c) Prüfung auf Anwesenheit artfremder Substanzen.

Das durch Auspressen oder Extrahieren aus den fetthaltigen Pflanzenteilen erhaltene Rohfett ist meist nicht völlig rein. Es sind je nach der Art des Ausbringens noch Stoffe in ihm enthalten, die als artfremd bezeichnet werden müssen. Diese Stoffe können im Fett suspendiert sein und sind dann leicht durch Filtration (Faserteile) oder Trocknung (Wasser) zu entfernen. Schwieriger ist die Entfernung der Stoffe, die im Fett gelöst oder emulgiert sind. Falls man die Extraktion mit Petroläther vornimmt, ist die Gefahr, daß Nichtfette gelöst werden, im allgemeinen gering. Als vorzügliches und infolge seines niedrigen Siedepunktes (32° C) leicht zu beseitigendes Lösungsmittel ist weiterhin *Pentan* zu empfehlen. Wendet man Äther an, so werden mitunter Begleitstoffe herausgelöst, so z. B. das Theobromin bei der Extraktion des Kakaofettes aus dem Kakaopulver.

Als häufige Begleiter der aus Pflanzenteilen gewonnenen Fette treten *Harze* und *Harzsäuren*, wenn auch meist in geringer Menge, auf. Zu ihrer Erkennung wird die Probe nach LIEBERMANN-STORCH-MORAWSKI benutzt:

1—2 g des nach S. 630 isolierten Unverseifbaren werden im Reagensglas mit 1 cm^3 Essigsäureanhydrid unter Umschütteln schwach erwärmt. Fügt man nach dem Erkalten 1 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 hinzu, so tritt noch bei Gegenwart von 1 mg Harz eine vorübergehende rotviolette Färbung auf, die dann bräunlich fluorescierend wird, wodurch eine Unterscheidung von den eine ähnliche Reaktion gebenden Sterinen (S. 598) möglich ist. Genaueres wird aus der quantitativen Behandlung (S. 671) erkennbar (s. auch das Kapitel „Harze" von DISCHENDORFER, Bd. 3).

Größere Mengen Harz sind meist bereits am Geruch des erhaltenen Fettes erkennbar, ebenso ein Gehalt an ätherischen Ölen, die sich durch Destillation mit Wasserdampf beseitigen lassen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß gegebenenfalls auch niedrige Fettsäuren bei dieser Operation übergehen können. Bei Darstellung der freien Fettsäuren über den Weg der Alkaliseifen fallen die ätherischen Öle durch ihre Unverseifbarkeit auf (S. 614, siehe auch THOMAS, Ätherische Öle, Bd. 3).

Eiweiß- und Schleimstoffe sind bei gepreßten Fetten häufig zu beobachten und auch bei extrahierten nicht völlig abwesend. Sind sie in merklicher Menge vorhanden, so flocken sie bei raschem Erhitzen des Öles auf 250° aus („Brechen" der Öle). Für das Gelingen der Reaktion sind Spuren Feuchtigkeit notwendig. Es wird deshalb empfohlen, vor Anstellung der Reaktion in das hierzu benutzte Reagensglas zu hauchen. Durch Raffination mit sehr wenig Natronlauge, mitunter schon durch intensives Schütteln mit schwach erwärmtem Wasser, schließlich durch Behandlung mit Adsorptionsmitteln, wie Bleicherde und Kohle, können sie weitgehend entfernt werden.

Ständige Begleiter der Fette sind außer den auf S. 598 bereits behandelten *Sterinen* weiterhin die *Farb-* und *Geschmackstoffe,* über deren chemische Natur zum Teil noch sehr wenig bekannt und deren Isolierung sehr mühevoll ist.

Im allgemeinen ist die Menge dieser artfremden Stoffe bei aus pflanzlichem Material extrahierten Fetten gering. Sie wird bei der später geschilderten Bestimmung des „Unverseifbaren" gemeinsam mit den Sterinen und Phosphatiden erfaßt (S. 630). Auf die Gegenwart von technischen Verunreinigungen, wie z. B. Seifen, wird in der vorliegenden Pflanzenanalyse keine Rücksicht genommen.

Analysengang.

Abscheidung des Fettes und Vorbereitung zur Analyse.

An Hand der geschilderten Vorproben kann man bereits entscheiden, ob ein Fett vorliegt und meist auch bereits erkennen, ob dieses die Neigung zum Trocknen hat. Für die folgende Darstellung der Fette zum Zwecke der analytischen Untersuchung ist gerade der letztgenannte Umstand von erheblicher Bedeutung insofern, als in dem Falle, daß ein trocknendes, d. h. sehr sauerstoffempfindliches Öl vorliegt, tunlichst alle Operationen der Isolierung unter völligem Luftausschluß vorgenommen werden sollen.

Das zu untersuchende pflanzliche Material muß zunächst zerkleinert werden. Dies geschieht durch Zerschneiden, Zerstoßen, Zerreiben, Pulvern, je nach Art des Rohstoffes. Bei fettreichen Pflanzenteilen erscheint es zweckmäßig, zunächst eine grobe Zerkleinerung vorzunehmen, um Fettverluste hierbei zu vermeiden. Stehen nur geringe Mengen Untersuchungsmaterial zur Verfügung, so nimmt man die Zerkleinerung in der Reibschale vor, bei zähem und fettreichem Material unter Zusatz etwa der gleichen Menge reinem Quarzsand. Bei stark wasserhaltigem Material ist es ratsam, dieses mit entwässertem Natriumsulfat oder gebranntem Gips zu verreiben. Handelt es sich um eine quantitative Ausbringung des Fettes, so müssen Verluste vermieden werden. Fettreste, die an der Wandung der Reibschale und am Pistill haften, werden mit Hilfe eines ätherbefeuchteten Wattebausches entfernt. Letzterer wird dann mit extrahiert.

Nach dem Zerkleinern soll die Probe unmittelbar der Extraktion unterworfen werden. Längeres Aufbewahren kann einmal zu Verlusten führen, weiter aber zu chemischen Veränderungen Anlaß geben, wie sie die Oxydation durch den Luftsauerstoff oder bei einigen Stoffen auch die Spaltung unter der Einwirkung von Fermenten zur Folge hat.

Unter den Extraktionsapparaten (s. auch das Kapitel „Trennungsmethoden" von H. KLEINMANN, Bd. 1, S. 126) sind diejenigen vorzuziehen, bei denen das Extraktionsgut durch den aufsteigenden Dampf des Lösungsmittels erwärmt wird. Dies ist z. B. in dem Extraktionsapparat nach GRÄFE (Abb. 141) der Fall, der kaum einer näheren Erklärung bedarf, ebenso wie die noch zweckmäßigere Kombination von SOXHLETschem und GRÄFEschem Extraktor der Abb. 142. Ein sehr sauberes und angenehmes Arbeiten ermöglichen die mit Glasfritten ausgestatteten SCHOTTschen Extraktionsapparate, welche die Verwendung besonderer Extraktionshülsen überflüssig machen (Abb. 143).

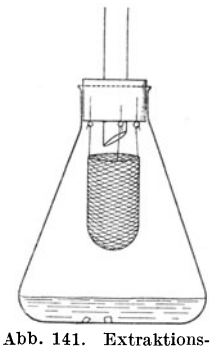


Abb. 141. Extraktionsapparat nach GRAEFE.

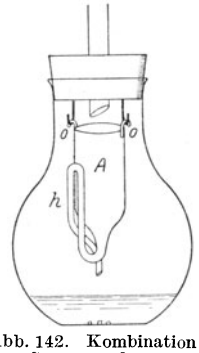


Abb. 142. Kombination von SOXHLETschem und GRAEFEschem Extraktor.

Ausführung der Extraktion. Soll die Extraktion im Soxhlet ausgeführt werden, wie dies meist geschieht, so wird das grob zerkleinerte Material in eine Extraktionshülse gefüllt, und zwar nur so weit, daß oben ein 1—2 cm hoher Raum verbleibt, der mit einem Bausch entfetteter Watte ausgefüllt wird, um so das Wegschwemmen feinster Substanzteilchen zu verhindern. Hierauf wird die gefüllte Hülse in den Extraktionszylinder so eingesetzt, daß ihr oberer Rand sich etwa 1 cm unterhalb der höchsten Stelle des Abflußheberrohres befindet. Nötigenfalls wird die Hülse durch Unterschichten von Glasperlen oder entfetteter Watte in die gewünschte Lage gebracht. Der Extraktionskolben wird nun zu etwa einem Drittel mit der Extraktionsflüssigkeit angefüllt, der mit Rückflußkühler versehene Extraktionszylinder aufgesetzt und in den letzteren noch so viel Lösungsmittel gegeben, daß die Substanz vollkommen damit bedeckt ist. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad, mitunter auch — bei höher siedenden Lösungsmitteln — auf dem Drahtnetz, wird die Flüssigkeit zum schwachen Sieden erhitzt, das erstmalig wenigstens 2—4 Stunden fortgesetzt werden soll. Nach dieser Zeit wird die Extraktion abgebrochen, das Lösungsmittel aus der Hülse abfließen gelassen und der Extraktionsrückstand durch Trocknung vom anhaftenden Lösungsmittel befreit (bei trocknenden Ölen muß diese Operation im inerten Gasstrom geschehen). Zwecks völliger Extraktion wird nunmehr der Inhalt der Hülse in einer Reibschale mit etwa der halben Menge trockenem, zuvor mit Salzsäure ausgekochtem Quarzsand fein verrieben und hierauf nochmals 2—4 Stunden in der gleichen Weise wie oben der Extraktion unterworfen. Bei dieser Arbeitsweise ist in den meisten Fällen eine praktisch quantitative Extraktion der Fettstoffe erreicht. Es folgt die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation, wonach die letzten Reste am besten durch Einleiten von Kohlendioxyd in das auf dem siedenden Wasserbad befindliche Kölbchen vertrieben werden.

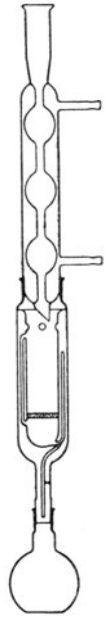


Abb. 143. Extraktionsapparate nach PRAUSNITZ mit Glasfritte.

Wenn Verdacht auf ein trocknendes Öl vorliegt, so ist es ratsam, schon beim Abdestillieren des Lösungsmittels einen indifferenten Gasstrom (Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Leuchtgas) durch die Apparatur zu leiten. Zum Schluß bringt man den Rundkolben an die Wasserstrahlpumpe und saugt auf dem siedenden Wasserbad die letzten Reste des Lösungsmittels ab. Das so gewonnene Fett muß, wenn es Neigung zum Trocknen hat, in einem Gefäß mit dicht schließendem Stopfen aufbewahrt werden. Mit der weiteren Untersuchung darf in keinem Falle gezögert werden.

Ein besonderes der Extraktion vorausgehendes Aufschlußverfahren erfordern sehr fettarme Pflanzenteile, wie beispielsweise Mehl aus Körnerfrüchten, Holz u. dgl. In diesen ist das Fett von dicken widerstandsfähigen Zellwänden eingeschlossen („maskiert"), die meist durch Kochen mit Salzsäure zerstört werden, um so dem hierauf angewandten Fettlösungsmittel den Zugang zum Fett zu ermöglichen. Man kocht das zerkleinerte Untersuchungsmaterial, je nach dem Zerteilungsgrad, einige Minuten bis 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure vom spez. Gew. 1,15 (1 : 1) und schüttelt nach dem Erkalten mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Petroläther aus; bei sehr fein zerriebenen Stoffen kann man auf diese einfache Weise schon nahezu das gesamte Fett extrahieren. Bei grobstückigerem Material und für exakte Bestimmungen wird man die salzsaure Lösung für sich ausschütteln und die aufgeschlossene Substanz nach dem Trocknen oder nach dem Vermischen mit einem der schon genannten wasserentziehenden Stoffe extrahieren, wozu als Extraktionsmittel, gerade bei Holz und anderen schwer aufschließbaren Pflanzenteilen, häufig ein Benzol-Alkohol-Gemisch verwendet wird. Der so gewonnene Extrakt kann natürlich nicht ohne weiteres als Fett angesprochen werden und muß nach dem Verjagen des Lösungsmittels nochmals mit Petroläther ausgezogen werden.

Die Behandlung mit heißer Salzsäure führt nicht nur zur Zerstörung der Zellwände und zum Abbau von Eiweißkörpern, sondern kann auch an der Fettsubstanz selbst nicht unerhebliche Veränderungen hervorrufen. Schonender ist die Aufschlußmethode von STREET, die stets dann angewandt wird, wenn es sich nicht nur um eine reine Bestimmung des Fettes handelt, sondern eine weitergehende exakte Untersuchung der Fettsubstanz erfolgen soll:

5 g der fein gepulverten Substanz werden mit einem Gemisch, bestehend aus 10 cm^3 95proz. Alkohol, 2 cm^3 konzentriertem Ammoniak und 3 cm^3 Wasser, übergossen und 2 Minuten in einem Kölbchen mit Steigrohr zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung zerdrückt und dreimal mit je 25 cm^3 Äther durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wird mit Petroläther aufgenommen, filtriert und eingedampft. Der nunmehrige Rückstand wird als Fett angesprochen.

Wie schon mehrfach betont wurde, sind die auch bei der Extraktion mit Äther oder Petroläther erhaltenen Stoffe nicht allein Fett im chemischen Sinne. Es sind ihnen eine ganze Reihe anderer Stoffe (Harze, ätherische Öle, Farbstoffe u. a.) in geringer Menge zugesellt, die bei einer exakten quantitativen Analyse nicht vernachlässigt werden dürfen. In der fettchemischen Praxis hat sich für die obenerwähnten Produkte die Bezeichnung Ätherextrakt, Petrolätherextrakt usw., je nach Art des verwendeten Lösungsmittels, eingebürgert.

1. Physikalische Konstanten.

Die Ermittlung der physikalischen Konstanten gibt für die Durchführung der Analyse wichtige Anhaltspunkte. Ihre exakte Bestimmung ist für die Identifizierung und Charakterisierung eines Fettes ebenso unerläßlich und von Bedeutung wie die Ermittlung der chemischen Konstanten. (Den nachfolgenden Ausführungen sind die einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie, bearbeitet und herausgegeben von der wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung [Wizöff], Berlin, zugrunde gelegt.)

a) Spezifisches Gewicht. Spezifisches Gewicht ist in der Fettuntersuchung stets das Verhältnis zwischen dem Gewicht (in Gramm) eines Volumens Fett oder Öl von bestimmter Temperatur (t^0) einerseits und dem Gewicht des gleichen Volumens Wasser von 4° C andererseits.

Es wird angegeben als d_t.

Für Umrechnungen des spezifischen Gewichts von einer Temperatur auf eine andere kann innerhalb weniger Grade Abweichung (möglichst nur $\pm 2^0$) von der Bezugstemperatur eine mittlere Korrektion von $\pm 0{,}0007$ für je 1^0 Temperaturdifferenz benutzt werden; z. B. ist $d_{20} = d_{22} + 2 \cdot 0{,}0007$.

Eine Umrechnung der Dichte auf den luftleeren Raum ist nur bei Präzisionsbestimmungen angängig und im allgemeinen nicht üblich.

Die praktische Durchführung der Bestimmung geschieht nach den im Kapitel „Allgemeine physikalische Methoden" von J. MATULA, Bd. 1, S. 324 beschriebenen Methoden.

Als Normaltemperaturen gelten für flüssige Fette 20^0 C, für feste Fette 40, 60, 80 oder 100^0 C.

Flüssige Fette. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels der *Senkspindel* (*Aräometer*) (s. Bd. 1, S. 326) liefert im allgemeinen eine Genauigkeit von einer Einheit der dritten Dezimale. Die Ablesung erfolgt bei hellen Ölen in Höhe des ebenen Flüssigkeitsspiegels, bei dunklen am oberen Wulstrande; im letzteren Falle ist eine Korrektur anzubringen, und zwar sollen, wenn die Skala kürzer ist als 16 cm, 0,0015, wenn sie dagegen länger ist 0,0010 zu dem abgelesenen Wert hinzugefügt werden.

Ebenfalls nur auf drei Dezimalen genau ist die Bestimmung mittels der MOHR*schen Waage.*

Für genaue Bestimmungen bis auf eine Einheit der vierten Dezimale kommen ausschließlich *Pyknometer* in Anwendung, sowohl in der üblichen Flaschenform als auch in der verbesserten Form nach SPRENGEL-OSTWALD (s. Bd. 1, S. 325).

Feste Fette. Das spezifische Gewicht fester Fette *oberhalb* ihres Schmelzpunktes wird in der gleichen Weise wie bei flüssigen Fetten ermittelt, und zwar fast ausschließlich mit Hilfe des SPRENGEL-OSTWALDschen Pyknometers.

Das Pyknometer wird bei einer Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkt des Fettes und der Bestimmungstemperatur liegt, durch Ansaugen mit dem geschmolzenen Fett vollständig gefüllt und bei der höheren Bestimmungstemperatur temperiert; die Fettfüllung wird dann in üblicher Weise auf die Strichmarke eingestellt.

Beispiel:

Ermittelt:

a = Leergewicht des Pyknometers.
b = Gewicht des Pyknometers mit Wasser von 40^0.
$b - a = W$ = Wasserwert bei 40^0.
s = spezifisches Gewicht des Wassers bei 40^0.
$\frac{W}{s} = c$ = Wasserwert bei 4^0.
d = Gewicht des Pyknometers mit Öl (40^0).
$d - a$ = Gewicht der Ölfüllung (40^0).

Berechnet: $d_{40} = \frac{d - a}{c}$.

Das spezifische Gewicht fester Fette unterhalb ihres Schmelzpunktes, also bei der Normaltemperatur von 20^0 C, wird in der etwas abgeänderten, für feste Stoffe üblichen Art bestimmt:

Das Pyknometer wird mit Hilfe einer kleinen Pipette etwa zu einem Drittel mit dem aufgeschmolzenen Fett gefüllt und gewogen. Nach dem Erstarren des Fettes (auf die völlige Vertreibung der Luft, evtl. durch nochmaliges Aufschmelzen, ist besonders zu achten) wird das Pyknometer vollends mit Wasser gefüllt und bei 20^0 temperiert.

Gegeben:

a = Leergewicht des Pyknometers.
b = Wasserwert (4^0).

c = Gewicht des Pyknometers mit Fett.
d = Gewicht des Pyknometers mit Fett und Wasser (20°).
$c - a$ = Gewicht der Fettfüllung.
$d - c$ = Gewicht des aufgefüllten Wassers (20°).
s = spezifisches Gewicht des Wassers bei 20°.
$\frac{d-c}{s}$ = Gewicht des aufgefüllten Wassers (4°).
$b - \frac{d-c}{s}$ = Gewicht des verdrängten Wassers (4°).

Berechnet: $d_{20} = \frac{c-a}{b - \frac{d-c}{s}}$.

Handelt es sich um die Frage, ob das spezifische Gewicht eines festen Fettes oder vor allen Dingen eines Wachses innerhalb bestimmter Grenzen liegt, so wird hierfür noch häufig die *Alkoholschwimmethode* angewendet, die allenfalls eine Genauigkeit von einer Einheit der dritten Dezimale erlaubt. Man schmilzt das zu untersuchende Wachs bei möglichst tiefer Temperatur auf und läßt es an einem Glasstab tropfenweise in Alkohol fallen. Man erhält so völlig runde Perlen, die 24 Stunden auf Fließpapier abtrocknen sollen. Nach dieser Zeit werden je einige der Reihe nach in vorrätige Mischungen von Alkohol und Wasser gegeben, deren spezifisches Gewicht bekannt ist. Es wird nun beobachtet, in welcher Mischung die Perlen am leichtesten schweben; dieser Mischung wird dann noch so viel Wasser zugesetzt, daß die luftfreien Perlen vollkommen in der Schwebe erhalten bleiben und hierauf nochmals das spezifische Gewicht der Lösung mittels der MOHRschen Waage bestimmt.

Obwohl das spezifische Gewicht eine bei einheitlichen Stoffen wichtige Konstante darstellt, ist es bei so komplex zusammengesetzten Stoffen wie den Fetten — wenngleich es auch bei diesen für ein und dieselbe Art nur innerhalb enger Grenzen schwankt — doch nicht charakteristisch genug und von rein zufälligen Faktoren zu sehr abhängig, als daß es zur Identifizierung eines Fettes genügte. Immerhin erlaubt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Neutralfettes und der daraus isolierten Fettsäuren in Verbindung mit der weiter unten beschriebenen Verseifungszahl des Fettes wichtige Hinweise für die analytische Untersuchung.

Nach Untersuchungen von LUND ist die Differenz aus dem Litergewicht des Fettes D_g und dem Litergewicht der daraus dargestellten Fettsäuren D_f proportional der Verseifungszahl V des Fettes:

$$D_g - D_f = k \cdot V.$$

Die Proportionalitätskonstante k wurde mit 0,109—0,115 bestimmt, als Mittelwert wird 0,112 angenommen. Größere Abweichungen vom Mittelwert lassen auf einen Gehalt an Oxysäuren (Ricinusöl), zyklischen Säuren (Chaulmoograöl) oder Holzöl schließen. Für Wachse ist $D_g - D_f$ negativ, so daß bei kleinem k bzw. negativem k ein Wachsgehalt der Fette wahrscheinlich ist.

Die spezifischen Gewichte der Fette bewegen sich zwischen 0,913 und 0,975, die spezifischen Gewichte der flüssigen Wachse sind niedriger, etwa 0,876—0,884, während die spezifischen Gewichte der festen Wachse bedeutend höher liegen und bei einigen das spezifische Gewicht des Wassers erreichen.

b) Konsistenz und Zähigkeit. Über die Bestimmung des *Konsistenzgrades* eines Fettes ist bereits unter den Vorproben (S. 596) einiges gesagt worden, ein exaktes Maß hierfür besteht nicht. Für die Anforderungen der Technik sind besondere genormte Apparate und Ausführungsvorschriften ausgearbeitet worden, von denen nur die von KISSLING und eine neuere von FINCKE erwähnt werden sollen.

Ebenso besitzt die Bestimmung der *Zähigkeit* vorwiegend technisches Interesse, vor allem für die Wertbestimmung von Ölen, die als Schmiermittel Verwendung finden sollen.

Die Definition der Maßeinheiten sowie die Methoden der Untersuchung und die hierfür notwendigen Apparate sind in dem Kapitel „Allgemeine physikalische Methoden" Bd. 1, S. 329, ausführlich beschrieben und bedürfen kaum einer Ergänzung.

In der Fettanalyse kommt hauptsächlich das Viscosimeter nach ENGLER in der verbesserten Ausführungsform nach UBBELOHDE oder nach HOLDE in Anwendung; als Maßeinheiten werden häufig empirische Einheiten, Viscositätsgrade, benutzt wie ENGLER-*Grad*, REDWOOD-*Grad* usw.

Hingewiesen werden soll in diesem Zusammenhang schließlich auch auf die Bestimmung der *Oberflächenspannung*, die aber für die Untersuchung der Fette selbst geringes Interesse besitzt, da sie bei allen bisher untersuchten Ölen nahezu denselben Wert, nämlich 0,033 g je Zentimeter, ausweist.

Erhöhte Bedeutung besitzt dagegen diese Konstante in der Seifenindustrie bei der Bestimmung der Oberflächenspannung von Seifenlösungen.

c) Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt. *Schmelzpunkt.* Die Bestimmung des Schmelzpunktes, d. h. des Temperaturgrades, bei dem eine feste Substanz in den flüssigen Zustand übergeht, besitzt in der Fettanalyse nicht den praktischen Wert, den sie sonst bei organischen Verbindungen hat. Bei den natürlichen Fetten, die ja ein Gemenge von Glyceriden der verschiedenartigsten Zusammensetzung darstellen, deren Schmelzpunkte oft ziemlich weit auseinanderliegen, kann von einem eigentlichen Schmelzpunkt kaum gesprochen werden. Es besteht vielmehr ein mehr oder weniger ausgedehnter Temperaturbereich, über den hin sich die Änderung vom festen in den flüssigen Zustand erstreckt. Diese Erscheinung ist durch die Bildung von Mischkrystallen, eutektischen Gemischen und Verbindungen hinreichend zu erklären. Aber auch isolierte, chemisch einheitliche Glyceride zeigen häufig keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern weisen eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Alter und von der Vorbehandlung auf. Sie zeigen die Erscheinung des „doppelten Schmelzens", die nach unserer heutigen Auffassung ihre Ursache nur im Bestehen zweier verschieden stabiler Modifikationen haben kann. So schmilzt z. B. das aus einem Lösungsmittel auskrystallisierte Tristearin normalerweise bei 71,6—73,2° C; läßt man aber dieses bei 71,6° schmelzende Tristearin rasch erstarren, und bestimmt nun den Schmelzpunkt, so findet man, daß es jetzt schon bei 55,5° C völlig klar wird, bei weiterem Erhitzen jedoch sich wieder trübt und fest wird, um dann erst wieder bei 71,6° zu schmelzen. Verschiedene andere Glyceride ergeben ähnliche Befunde.

Für die Bestimmung des Schmelzpunktes von Glyceriden sind deshalb nach Möglichkeit nur aus Lösungsmitteln krystallisierte und gut getrocknete, wenigstens 24 Stunden alte Präparate zu verwenden. Auf alle Fälle sollte die Art der Vorbehandlung stets angegeben werden.

Der Schmelzpunkt eines Fettes oder Fettsäurengemisches kennzeichnet den Endpunkt des Schmelzintervalles, d. h. die Temperatur des völligen Klarwerdens. H. FINCKE (20) unterscheidet einen „Fließschmelzpunkt" und einen „Klarschmelzpunkt".

Die *Ausführung* der Bestimmung erfolgt nach den in Bd. 1, Abschnitt 9 (MATULA), S. 327, gegebenen Richtlinien, in denen auch etwa notwendige Korrekturen beschrieben sind. Zur Verwendung kommen etwa 1 mm weite Capillarröhrchen, in welche die Substanz eingefüllt wird. Geschieht das Einfüllen im flüssigen Zustand, so sind die Proben wenigstens 24 Stunden auf Eis zu lagern, bevor die

Bestimmung ausgeführt wird. Das am Thermometer mittels eines Gummiringes befestigte Röhrchen befindet sich in einem Reagensglas als Luftbad, das seinerseits in ein mit Wasser oder Glycerin gefülltes Becherglas eingehängt wird. Die Erwärmung soll so erfolgen, daß die Temperatur in 1 Minute um höchstens 1^0 ansteigt.

Verfügt man über eine hinreichende Substanzmenge, so kann die Bestimmung des Schmelzpunktes in Anlehnung an die „Einheitsmethoden" durchgeführt werden:

Möglichst etwa 15 cm^3 Fett werden in ein Reagensglas (18 mm weit, ca. 20 cm lang) gefüllt und in einem Becherglas mit Schwefelsäure, die gerührt wird, langsam erwärmt, wobei die Temperatur der Badflüssigkeit nicht mehr als $0{,}3^0$ über der Fettemperatur liegen darf. Das Fett wird mit einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer langsam bis zum Klarschmelzen gerührt.

Vor der Prüfung sind die Proben mindestens 24 Stunden lang in Eis oder in einer Kältemischung zu lagern.

Erstarrungspunkt. Die verschiedenen Unzulänglichkeiten, die sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes sowohl der reinen Fettsäuren und der reinen Glyceride als auch der eigentlichen Fette ergeben, haben dazu geführt, den Erstarrungspunkt als in vielen Fällen besser definierte und reproduzierbare Konstante zu ermitteln, und zwar vornehmlich an den aus den Fetten durch Verseifung gewonnenen Fettsäuren, da die Fette selbst häufig keinen einheitlichen Erstarrungspunkt aufweisen.

Bei chemisch einheitlichen Stoffen fallen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt zusammen. Während bei gleichmäßiger Erwärmung eines solchen Stoffes ein Punkt erreicht wird, bei dem die Temperatur trotz zugeführter Wärme eine Zeitlang stehenbleibt, da die aufgenommene Wärme zur Überführung in den flüssigen Zustand verbraucht wird (den wir als Schmelzpunkt bezeichnen), tritt beim gleichmäßigen Abkühlen eines geschmolzenen Stoffes der umgekehrte Fall ein. Die Temperatur fällt zunächst ganz regelmäßig ab, bis die Substanz anfängt auszukrystallisieren, von diesem Augenblick an bleibt die Temperatur konstant, bis die ganze Masse erstarrt ist, um dann weiter gleichmäßig abzufallen. Bei Stoffen, die zur Unterkühlung neigen, tritt infolge der frei werdenden latenten Schmelzwärme eine plötzliche Temperaturerhöhung auf, die im Erstarrungspunkt ihr Maximum erreicht.

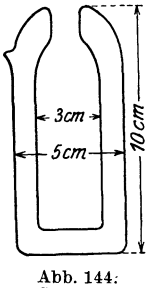


Abb. 144: SHUKOFF-Kölbchen.

Für die prakische Durchführung der Bestimmung sind verschiedene Ausführungsformen in Gebrauch, von denen nur die verbreitetste nach SHUKOFF beschrieben werden soll.

Das Gefäß, welches zur Aufnahme des Fettes dient, das sog. SHUKOFF-Kölbchen, besteht aus einem doppelwandigen gut evakuierten WEINHOLDschen Gefäß, dessen Abmessungen aus der Abb. 144 hervorgehen, das jedoch auch in jeder anderen beliebigen Größe hergestellt werden kann.

Das Fett wird durch ein doppeltes, trockenes Filter im Heißwassertrichter oder Trockenschrank in das saubere SHUKOFF-Kölbchen filtriert, bis dies fast voll gefüllt ist. Mit einem festschließenden Kork wird das Thermometer, das in $^1/_{10}{}^0$ geteilt sein soll, so befestigt, daß die Kugel in die Mitte des Gefäßes kommt. Nun läßt man das geschmolzene Fett auf etwa 5^0 über den erwarteten Erstarrungspunkt abkühlen und schüttelt es dann bis zur deutlichen Trübung, wobei man den Kork fest drückt. Darauf stellt man das Gefäß ruhig hin und beobachtet das meist sofortige Ansteigen der Temperatur.

Das Maximum, bei dem die Temperatur gewöhnlich einige Minuten anhält, ist der *Erstarrungspunkt.*

Tropfpunkt. Fette, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt aufweisen, können durch ihren *Tropfpunkt* charakterisiert werden.

Der für diese Bestimmung gebräuchliche Tropfpunktprüfer nach UBBELOHDE besteht aus einem Einschlußthermometer *a* (Abb. 145), das mit der zylindrischen Metallhülse *b* fest verbunden ist; diese besitzt bei *c* eine Öffnung. Der untere Teil des Apparates *e* besteht in einer 10 mm langen Glashülse mit einer unteren Öffnung von 3 mm Durchmesser. Die eben genannte Glaskappe wird mit dem zu prüfenden Fett unter Vermeidung des Einschließens von Luftblasen gefüllt, glatt abgestrichen und äußerlich gesäubert. Das so gefüllte Glasgefäß wird nunmehr so tief in die in ihrem unteren Teil federnd ausgebildete Metallhülse *b* hineingeschoben, als es die drei Sperrstifte *d* gestatten. (Sehr harte Fette werden in geschmolzenem Zustand in die auf eine Glasplatte gestellte Kappe pipettiert und der Apparat noch vor ihrem völligen Erstarren zusammengesetzt.) Das aus der Kappe austretende Fett wird unten glatt abgestrichen, das Thermometer in einem etwa 4 cm weiten Reagensglas durch einen Korkring befestigt und in einem Wasser- oder Paraffinbad erwärmt, so daß der Temperaturanstieg 1° je Minute beträgt.

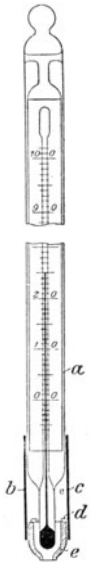


Abb. 145. Tropfpunktapparat nach UBBELOHDE.

Bevor der erste Tropfen fällt, bildet sich an der Öffnung der Kappe eine gewölbte Fläche der erweichenden Substanz aus, eine sog. Kuppe; dieser Punkt gilt als *Fließpunkt.* Er liegt gewöhnlich 5° unterhalb des Tropfpunktes, kann jedoch besonders bei sehr lang gelagerten Proben, bis zu 50° und mehr darunter liegen.

Die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen abfällt, gilt als *Tropfpunkt.*

Die Prüfungen auf Kältebeständigkeit (Kältepunkt) und Entflammbarkeit (Flammpunkt und Brennpunkt) haben rein technisches Interesse und sollen in diesem Zusammenhang nur Erwähnung finden.

d) Farbe. *Colorimetrie.* Die Bestimmung der Farbe eines Fettes ist für seine analytische Charakterisierung meist nur von untergeordneter Bedeutung, zumal die eigentlichen Träger der Farbe (s. S. 610) nicht in den Fettsubstanzen selbst, sondern in den Begleitstoffen gesucht werden müssen und im allgemeinen durch geeignete Maßnahmen (Adsorption) leicht entfernt werden können.

Eine praktische Bedeutung hat die colorimetrische Bestimmung vor allem für die Wertprüfung verschiedener Handelsöle und daraus hergestellter Produkte gewonnen, so für Baumwollsamenöl und insbesondere für Erzeugnisse, die in der Firnis- und Lackindustrie Verwendung finden sollen.

Die Methodik der colorimetrischen Bestimmung ist in Bd. 1, Abschnitt 10 (KLEINMANN), S. 378 ausführlich beschrieben; für die Prüfung von Ölen vielfach angewandt wird das Tintometer von LOVIBOND.

Fluorescenz. Die für analytische Zwecke immer mehr in Anwendung kommende Untersuchung im kurzwelligen Licht der Quecksilberdampflampe (Analysenlampe) ist auch zur Identifizierung der einzelnen Fette herangezogen worden. Abgesehen von einigen Ölen, wie z. B. dem warm gepreßten Kürbiskernöl, das bereits im gewöhnlichen Lichte starke Fluorescenz zeigt, lassen sich jedoch bei den normalerweise im Tageslicht nicht fluorescierenden Ölen auch bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht keine besonderen Kennzeichen feststellen, dagegen ist die Fluorescenz eines bestimmten Fettes im ultravioletten Licht weitgehend abhängig von seiner Vorbehandlung. So besitzt beispielsweise extrahierte Kakaobutter im Vergleich zu gepreßter Kakaobutter eine derart beträchtlich stärkere Fluorescenz, daß es möglich ist, auf Grund der photometrischen

Auswertung dieser Erscheinung noch wenige Prozente Extraktionsbutter in Preßbutter nachzuweisen. Auch für die Erkennung von Mineralölen und Harzölen in Pflanzenfetten leistet die Fluorescenzanalyse wichtige Dienste.

Spektroskopie und Spektrographie. Analysiert man die Farbe der pflanzlichen Fette exakt mit Hilfe des Spektroskops (Bd. 1, Abschn. 10, KLEINMANN, S. 364), so kann man ganz charakteristische Absorptionsbanden feststellen (im Rot bei $\lambda = 652$—$665\ m\mu$, im Grün bei $\lambda = 535\ m\mu$), die allerdings wiederum nicht in dem Fett selbst, sondern den in geringen Mengen sich vorfindenden Begleitstoffen, in diesem Falle vor allen Dingen dem Chlorophyll, zugeschrieben werden müssen.

DOUMER unterscheidet auf Grund ihres spektroskopischen Verhaltens 4 Gruppen pflanzlicher Öle:

1. Chlorophyllspektrum: Olivenöl, Hanföl, Nußöl.
2. Keine Absorption: Mandelöl, Ricinusöl.
3. Absorption aller chemisch wirksamen Strahlen: Leinöl, Rüböl, Senföl.
4. Verschiedene Spektren: Mohnöl, Erdnußöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl.

Die Arbeiten liegen lange zurück und sind nicht unwidersprochen geblieben. Da für die obengenannte Einteilung die — mit wenigen Ausnahmen — mehr oder weniger zufällig vorhandenen Begleitstoffe maßgebend sind, deren Menge zudem weitgehend von der Art der Vorbehandlung abhängig ist, kommt ihr nur noch historische Bedeutung zu. Weit mehr Interesse — auch für die analytische Praxis — besitzt die spektrographische Untersuchung der Absorption im Ultraviolett, im Gebiet der Wellenlängen von 200—$400\ m\mu$, deren Erforschung für die Konstitution organischer Verbindungen viele wertvolle Aufschlüsse bereits geliefert hat. In jüngster Zeit haben MANECKE und VOLBERT diese Methode zur Strukturbestimmung von Fettsäuren und ihren Estern benutzt. Sie fanden im Absorptionsspektrum charakteristische Unterschiede zwischen den einfach, zweifach und dreifach ungesättigten Fettsäuren der C_{18}-Reihe, ebenso konnten sie aus dem Verlauf der Absorptionskurve der Eläostearinsäure mit Sicherheit folgern, daß diese drei Doppelbindungen enthält.

e) Refraktion und Dispersion. *Refraktion.* Die Bestimmung des Brechungskoeffizienten gehört zu den unentbehrlichen Operationen in der Fettanalyse. Sie genügt häufig allein oder in Verbindung mit den wichtigsten anderen physikalischen Konstanten zur Identifizierung und Reinheitsprüfung vieler Fette.

Die Ausführung geschieht in der üblichen Weise mittels der hierfür gebräuchlichen Instrumente (Refraktometer nach ABBÉ, Eintauchrefraktometer, PULFRICH-Refraktometer, Butterrefraktometer), die entweder den Brechungsindex direkt abzulesen gestatten oder für technische Zwecke mit einer besonderen Skala versehen sind und hat den großen Vorzug, nur wenige Tropfen Substanz zu erfordern und in kürzester Zeit sehr genaue Bestimmungen zu liefern. Die Konstruktion und Handhabung der Apparate sind in dem Kapitel „Optische Methoden" (s. o.) erläutert.

Als Bestimmungstemperatur sollen nach Möglichkeit einheitlich 20, 40, 60 oder 100^0 C gewählt werden. Wird eine andere Bestimmungstemperatur benutzt, so lassen sich die erhaltenen Werte, sofern die Bestimmungstemperatur nicht mehr als $\pm 5^0$ von einer der genannten Bezugstemperaturen abweicht, auf diese umrechnen, indem man für jeden Grad der Einstellungstemperatur unterhalb der Bezugstemperatur 0,00036 Einheiten vom abgelesenen Wert abzieht, im entgegengesetzten Falle hinzuzählt.

Die Refraktion eines bestimmten pflanzlichen Fettes ist eben sowie seine chemische Zusammensetzung keine strenge Konstante, sie beträgt z. B. für

Leinöl 1,484—1,487. Dieser Befund schmälert keineswegs die Bedeutung der Refraktion für die Analyse, er zeigt vielmehr, daß zwischen chemischer Zusammensetzung und Brechungsexponent eines Fettes bestimmte Beziehungen bestehen, denn auch die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fette bewegt sich innerhalb oft weiter Grenzen, die durch klimatische und andere Einflüsse bedingt sind. Der Brechungskoeffizient ist in erster Linie eine Funktion des Molekulargewichtes der das betreffende Fett aufbauenden Glyceride bzw. Fettsäuren. Mit steigender Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome findet eine Zunahme statt, bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen sind es vor allem die Doppelbindungen, also ein erhöhter Gehalt an ungesättigten Säuren derselben Reihe, die das Lichtbrechungsvermögen erhöhen, ebenso wirken in das Molekül eingeführte Hydroxylgruppen.

Die Fettsäuren haben im allgemeinen eine geringere Refraktion als ihre Glyceride, es folgen ansteigend die Triglyceride, Diglyceride und mit höchstem Brechungsindex die Monoglyceride.

Fette mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren — Cocosfettgruppe — zeigen die niedrigsten Werte, umgekehrt Fette mit einem beträchtlichen Gehalt an hochmolekularen Säuren — Leinöl, Ricinusöl, Harzöle — die höchsten Werte. Ein Gehalt an freien Säuren erniedrigt die Refraktion eines Fettes.

Ferner besteht häufig bei frischen neutralen Fetten ein Parallelismus zwischen Refraktion und Jodzahl, hohen Jodzahlen entsprechen hohe Refraktionswerte, kleinen Jodzahlen geringe Refraktionen. Die Proportionalität dieser beiden Konstanten ist für ein bestimmtes Fett so streng, daß in der Fetthärtungsindustrie die Betriebskontrolle des Härtungsverlaufes fast ausschließlich refraktometrisch durchgeführt wird.

Die Alterung und auch die Erwärmung bewirken insbesondere bei stark trocknenden Ölen eine Zunahme des Brechungsvermögens, eine Erscheinung, die wahrscheinlich auf eine Oxydation, vielleicht teilweise auch Polymerisation zurückzuführen ist.

Dispersion. Die *mittlere Dispersion* $= \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$, die ein Maß für die Farbenzerstreuung der untersuchten Probe liefert, sollte auch für die Untersuchung der Fette in weit höherem Maße herangezogen werden, als dies bisher geschehen ist. In Verbindung mit der Refraktion liefert sie bereits zwei Konstanten zur Identifizierung eines Fettes und bedarf, sofern die Refraktion im Refraktometer nach ABBÉ gemessen wird, keiner besonderen Bestimmung, sondern lediglich einer Ablesung.

f) Optisches Drehungsvermögen. Die polarimetrische Untersuchung von Fetten, Wachsen und ihren Einzelbestandteilen erfolgt in der Weise, wie dies in dem Beitrag „Polarisation" von H. KLEINMANN Bd. 1, S. 341 ausgeführt ist, wo auch die gebräuchlichen Polarimeter abgebildet sind.

Trübe Fette müssen vor der Untersuchung filtriert werden, stark dunkle Fette durch Tierkohle oder FULLER-Erde entfärbt werden. Die beobachtete Drehung der Polarisationsebene ist bei optisch aktiven Fetten meist nur gering, man verwendet deshalb flüssige Fette im unverdünnten Zustand, feste in ihrer konzentrierten Chloroformlösung. Besondere Bestimmungen für die Ausführung der Bestimmung bestehen nicht.

Obwohl alle gemischten Glyceride ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweisen, das zu optisch aktiven Formen — mit einer allerdings nur geringen Drehung — führen müßte, sind solche in der Natur bislang noch nicht vorgefunden worden. Dagegen gibt es Fette, die auf Grund der optischen Aktivität ihrer Säuren drehen:

Ricinusöl	$[\alpha]_D = +6{,}4^0$	Stillingiaöl	$[\alpha]_D = -6^0\,45'$
Ricinolsäure	$+6{,}76^0$	Lukraboöl	$+42{,}5^0$
Chaulmoograöl	$+52^0$	Krebaoöl	$+51{,}8^0$
Chaulmograsäure	$+62{,}1^0$	Tamanafett	$+54$—$64{,}5^0$
Hydnocarpusöl, gepreßt .	$+57{,}7^0$	Moratifett	$+74{,}8$—$79{,}1^0$
Hydnocarpussäure	$+68{,}1^0$	Moratattifett . . .	$+49^0$
		Gorlisamenöl . . .	$+48{,}8^0$

Häufig wird die Drehung eines Fettes durch einen geringen Gehalt an optisch-aktiven Begleitstoffen, z. B. Sterinen, hervorgerufen; sie beträgt dann, im 200-mm-Rohr gemessen, meist nur Bruchteile eines Bogengrades:

Leinöl	$[\alpha]_D = +6'$	Rüböl	$[\alpha]_D = -5'$ bis $-10'$
Erdnußöl	$-7'$ bis $+24'$	Sesamöl . . .	$+1{,}03^0$ bis $+1{,}42^0$

Nur Sesamöl weist hier eine etwas stärkere Drehung auf infolge seines Gehaltes an hochaktivem Sesamin, dessen Aktivität die der Sterine noch übertrifft.

Sesamin	$[\alpha]_D = +68^0\,36'$	Brassicasterin	$[\alpha]_D = -64^0\,25'$
Sitosterin	$-23^0\,14'$	Stigmasterin	$-45^0\,01'$

g) Löslichkeitsbestimmung. Zur qualitativen Unterscheidung der Fette sind diejenigen Lösungsmittel nicht brauchbar, die mit den Fetten in jedem Verhältnis mischbar sind; als solche kommen in Frage Äther, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff und andere gechlorte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzol und seine Homologen, weiterhin auch Schwefelkohlenstoff. Die Löslichkeit einer Substanz in diesen Stoffen kann wohl Anhaltspunkte dafür geben, ob ein Fett vorliegt oder nicht (s. S. 596), erlaubt jedoch keinerlei Rückschlüsse auf die qualitative Zusammensetzung des letzteren. Etwas differenzierter ist die Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan usw. oder in Gemischen aus solchen, wie Petroläther usw. Wohl sind auch in diesen Mitteln die meisten Fette leicht löslich, jedoch zeigen bereits hochschmelzende Fette eine beschränkte Löslichkeit, während Fette mit einem hohen Gehalt an Glyceriden von Oxysäuren, wie Ricinusöl, zwar anfangs eine geringe Menge Petroläther zu lösen vermögen, bei weiterer Zugabe von Lösungsmittel sich aber wieder entmischen.

Beschränkte Löslichkeit besitzen Alkohol und Eisessig, die deswegen wiederholt für die Zwecke der qualitativen Fettanalyse herangezogen worden sind. Vollständig löslich in kaltem Alkohol sind bisher nur Ricinusöl und Traubenkernöl. Alle übrigen Fette lösen sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig. Die Löslichkeit steigt mit wachsendem Gehalt an Glyceriden der niedrig molekularen Fettsäuren (Cocosgruppe) einerseits und ganz allgemein mit steigendem Gehalt an freien Fettsäuren, von denen namentlich die ungesättigten die Löslichkeit begünstigen. Auch das Alter der Fette ist nicht ohne Einfluß auf ihre Alkohollöslichkeit. Derartige Löslichkeitsbestimmungen unterliegen bei Naturfetten starken Schwankungen und haben daher geringeres analytisches Interesse.

Von den freien Fettsäuren sind die flüssigen in jedem Verhältnis mit Alkohol mischbar, bei den festen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht ab.

Bei Bestimmung der Löslichkeit im gleichen Volumen Eisessig vom spez. Gew. 1,0562 (bei 15°) unterscheidet man nach VALENTA 3 Gruppen von Fetten:

1. Fette, die bei Zimmertemperatur (14—20° C) vollständig löslich sind: Ricinusöl.

2. Fette, die sich im gleichen Volumen Eisessig im Temperaturintervall von 23° bis zum Siedepunkt des verwendeten Eisessigs vollständig oder nahezu vollständig lösen: alle Fette mit Ausnahme von 1. und 3.

3. Fette, die auch in siedendem Eisessig nur unvollkommen löslich sind: Cruciferenöle, z. B. Rüböl.

Innerhalb der zweiten Gruppe ist nach VALENTA eine weitere Differenzierung möglich durch Bestimmung der *kritischen Lösungstemperatur.*

Es werden zu diesem Zwecke gleiche Volumina Fett und Eisessig im Reagensglas unter Schütteln bis zur völligen Lösung erwärmt. Darauf wird ein Thermometer eingeführt und als kritische Lösungstemperatur der Punkt bezeichnet, bei dem, infolge der Entmischung der beiden Komponenten, eine Trübung auftritt.

Die von den einzelnen Forschern gefundenen Werte weichen zum Teil erheblich voneinander ab, ein Umstand, der durch die starke Abhängigkeit dieser Konstanten einmal vom Säuregrad der untersuchten Probe, zum anderen vom Wassergehalt des Lösungsmittels bedingt ist und einer allgemeinen Anwendung dieser Untersuchungstechnik hindernd im Wege steht.

Auch die von CRISMER ausgearbeitete Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur der Glyceride in Alkohol dürfte kaum Allgemeininteresse beanspruchen.

Mit weniger Fehlerquellen behaftet scheint die Ausführung der Untersuchung an den freien Fettsäuren zu sein, die ebenfalls in Vorschlag gebracht worden ist.

2. Qualitative Analyse.

Die wichtigste Grundlage der qualitativen Analyse ist die Bestimmung der in den Fetten und Wachsen vorkommenden Säuren und Alkohole. Daneben kann man die Begleitstoffe nach besonderen Methoden erkennen. In zweiter Linie ist dann die Art der Bindung von Säure und Alkohol, besonders die Analyse der Glyceride, von Belang.

Die grundlegende Operation der Erkennung von Säuren und Alkoholen ist die hydrolytische Spaltung, die sog. Verseifung. Auch wenn die Komponenten bereits teilweise in freiem Zustand vorliegen, wird man diesen Weg beschreiten, da qualitative Unterschiede in bezug auf gebundene und freie Bestandteile von Glyceriden und Wachsen in der Regel nicht vorhanden sind. Die Menge der nichtgebundenen Säure wird durch die später zu besprechende „Säurezahl", die Menge der Alkohole bzw. der vorhandenen freien Hydroxylgruppen durch die „Acetylzahl" erfaßt.

Spaltung von Fetten und Wachsen durch Verseifung.

Zur Verseifung wird im Prinzip nur die hydrolytische Spaltung mit Hilfe von Kalilauge oder Natronlauge durchgeführt, die je nach der Schwierigkeit des Vorganges durch Zusätze verschiedener organischer Lösungsmittel befördert werden kann.

Bei nichttrocknenden Fetten kann der Verseifungsprozeß in offenen Gefäßen durch Zusatz konzentrierter Kalilauge unter kräftigem Umrühren, zweckmäßigerweise unter Zusatz von etwas Alkohol, durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird das zu untersuchende Fett in einer nicht zu flachen Porzellan- oder Nickelschale auf dem Wasserbad geschmolzen und auf je 10 g Fett 6—8 cm^3 Kalilauge vom spez. Gew. 1,4 (ca. 550 g KOH im Liter) und 5 cm^3 Alkohol zugegeben. (Bei leicht verseifbaren Fetten genügt ein geringerer Alkoholzusatz oder er ist ganz überflüssig.) Die Masse wird nunmehr anfänglich auf dem Wasserbad, später auf dem Sandbad oder auf der Heizplatte unter stetem Rühren erhitzt, bis sie völlig eingedickt ist und nicht mehr nach Alkohol riecht, oder man erhitzt nur, bis die Masse homogen geworden ist und läßt dann über Nacht stehen. Die gebildeten Seifen werden in etwa der zehnfachen Menge Wasser gelöst und zur Vertreibung der letzten Alkoholreste noch ca. $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die Weiterbehandlung erfolgt nach S. 614.

Bei halbtrocknenden und trocknenden Fetten erfolgt die Spaltung unter Anwendung eines indifferenten Gasstromes. Das Fett wird in einen Rundkolben

eingefüllt und die halbe bis gleiche Menge Alkohol zugefügt. Der Kolben ist mit Rückflußkühler versehen und hat weiterhin ein bis auf den Boden reichendes Einleitungsrohr für Wasserstoff, Stickstoff oder Leuchtgas. Nachdem durch etwa viertelstündiges Einleiten eines dieser Gase die Luft aus dem Kolben vertrieben ist, läßt man durch den Rückflußkühler die entsprechende Menge Kalilauge zufließen und erhitzt auf dem Wasserbad. Die bald einsetzende heftige Reaktion kann durch Berieseln des Kolbens mit Wasser gemildert werden. Nachdem die erste Reaktion nachläßt, wird weitere 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf am absteigenden Kühler der Alkohol abdestilliert, wobei der Gasstrom nicht unterbrochen werden soll. Die nahezu trockenen Seifen werden dann mit heißem luftfreien Wasser aufgenommen und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen.

Bei einigen Fetten und bei den Wachsen verläuft im allgemeinen die Spaltung schwieriger, so daß einige selbst nicht durch reine alkoholische Lauge bei 100° vollständig verseift werden. Man nimmt deswegen die Verseifung mit *alkoholischer Lauge* unter Zusatz von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie *Toluol* oder *Xylol* auf dem Sandbad vor, oder man verwendet statt einer äthylalkoholischen Kalilauge eine *amylalkoholische*. Nach beendeter Verseifung werden die hochsiedenden Lösungsmittel durch auf 130° überhitzten Wasserdampf verjagt.

Zeitraubender, aber besonders im Falle empfindlicher Fette und auch bei schwer verseifbaren Fetten und Wachsen anwendbar, ist die *kalte Verseifung* nach HENRIQUES mit normaler alkoholischer Kalilauge, wobei sich das Fett in der 8—10fachen Menge Petroläther gelöst befindet und, mit einem großen Überschuß normaler alkoholischer Kalilauge versetzt, nach 12—24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur vollkommen verseift ist.

Nach den eben beschriebenen verschiedenen Arten erhält man die Alkaliverbindungen der Fettsäuren (Seifen) neben gebildeten Alkoholen und unverseifbaren Bestandteilen. Zweckmäßig extrahiert man nun zunächst zum qualitativen Nachweis diese Stoffe aus der Seifenlösung. Es werden daher die Seifenlösungen — bei trocknenden Fetten im indifferenten Gasstrom — erhitzt. Darauf folgt eine mehrmalige Extraktion mit Äther oder Petroläther. In Lösung gehen das „Unverseifbare" und die Wachsalkohole, während das Glycerin der Fette in der Seifenlösung bleibt. Letztere wird nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Fettsäuren abscheiden.

Unter den Fettsäuren können in selteneren Fällen mit Wasserdampf flüchtige Säuren vorliegen, z. B. bei den Fetten der Cocosöl- und Palmkerngruppe. Um diese für den qualitativen Nachweis zu erfassen, unterzieht man zunächst das nach dem Ansäuern erhaltene Produkt einer Wasserdampfdestillation. Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Cyprylsäure und Caprinsäure gehen dabei fast restlos über und finden sich in dem Destillat gelöst oder darauf schwimmend vor. Da die höher molekularen Fettsäuren nur in verschwindendem Maße mit Wasserdämpfen flüchtig sind, kann die Wasserdampfdestillation ohne Bedenken so lange fortgesetzt werden, bis das Destillat völlig geruchlos ist und sich beim Abkühlen nicht mehr trübt. Somit sind die Säuren in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil zerlegt worden.

Die *qualitative Trennung der flüchtigen Säuren*, die auch an anderen Stellen der Pflanzenanalyse eine Rolle spielt, wird in dem Kapitel von J. SCHMIDT, S. 362, eingehend behandelt; die *quantitative* Bestimmung dieser Säuren in einer für die Fettanalyse charakteristischen Weise wird in dem späteren Kapitel der Kennzahlen besprochen.

Die bei der Wasserdampfdestillation in dem Kolben zurückbleibenden nichtflüchtigen Säuren werden nach Überführung in einen Schütteltrichter mit

Äther extrahiert, wobei zweckmäßig die abgelassene wäßrige Schicht nochmals mit dem organischen Lösungsmittel ausgezogen wird. Die vereinigten ätherischen Lösungen bleiben nun mit frisch geglühtem Natriumsulfat längere Zeit, am besten über Nacht, stehen. Dann verjagt man den Äther und beseitigt die letzten Reste durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter Anwendung eines guten Vakuums.

Trennung der nichtflüchtigen Säuren. Das so gewonnene Gemisch der Fettsäuren kann aus gesättigten und ungesättigten Bestandteilen zusammengesetzt sein; daneben spielen in vereinzelten Fällen Oxysäuren eine Rolle, z. B. beim Ricinusöl.

Die in pflanzlichen Fetten vorkommenden ungesättigten Säuren sind überwiegend flüssig, die nichtflüchtigen gesättigten Säuren fest. Man pflegt deshalb zunächst eine Zerlegung der Säuren in einen festen und einen flüssigen Anteil vorzunehmen. Von den außerordentlich zahlreichen Methoden, die zu diesem Zwecke ausgearbeitet worden sind, beruhen die Mehrzahl auf Löslichkeitsunterschieden der verschiedenen Metallsalze in bestimmten organischen Lösungsmitteln und nur einige auf Löslichkeitsunterschieden der Fettsäuren selbst. Am gebräuchlichsten von den erstgenannten Methoden ist die Trennung über die *Bleisalze*. Von den verschiedenen Methoden der Überführung und Trennung derselben soll hier die Arbeitsweise nach TWITCHELL (84) genauer beschrieben werden.

Sie beruht darauf, daß in kaltem 95proz. Alkohol die Bleisalze der festen Säuren nahezu unlöslich sind und deshalb zuerst ausfallen, wenn man die alkoholische Lösung der Fettsäuren allmählich mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung versetzt. Vorteilhaft ist es hierbei, nur so viel Bleiacetatlösung zuzugeben, als der erwarteten Menge fester Säuren entspricht, und die Fällung unter erneuter Bleiacetatzugabe zu wiederholen. Im anderen Falle ist der erhaltene Niederschlag häufig von sehr zäher Beschaffenheit und daher schwer filtrierbar. Bei festen Fetten werden etwa 2—3 g Fettsäuren, bei flüssigen Fetten maximal 10 g Fettsäuren, in etwa 30 cm^3 95proz. Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit einer zum Sieden erhitzten Lösung von ca. 1,5 g Bleiacetat in 70 cm^3 95proz. Alkohol versetzt. Beim allmählichen Abkühlen scheiden sich die Bleisalze der festen Säuren aus. Man läßt mehrere Stunden bei 15° C, am besten über Nacht, stehen und filtriert hierauf ab. Das Filtrat wird durch Zusatz von 5 Tropfen Schwefelsäure auf Anwesenheit von Blei geprüft. Ist kein Blei zugegen, so muß die Fällung wiederholt werden, da andernfalls die Gefahr besteht, daß noch größere Mengen fester Säuren im Filtrat enthalten sind. Die Bleisalze werden mit verdünnter Salpetersäure zerlegt, mit Äther aufgenommen und bis zur neutralen Reaktion gegen Methylorange mit Wasser gewaschen, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt.

In der Mehrzahl der analytischen Fettuntersuchungen wird durch Zerlegen in feste und flüssige Säuren gleichzeitig eine solche in gesättigte und ungesättigte erzielt. Es gibt jedoch Ausnahmen. Als solche kommen die bei Zimmertemperatur festen ungesättigten Säuren in Betracht, z. B. Erucasäure, Eläostearinsäure, isomere Ölsäuren, wie Petroselinsäure, u. a. Diese Säuren befinden sich nach der Trennung über die Bleisalze zum Teil in der alkohollöslichen Fraktion, zum Teil in der alkoholunlöslichen Fraktion der Bleisalze. Für den vorliegenden Fall besonders störend ist die Anwesenheit dieser ungesättigten Säuren in der Fraktion der festen Säuren. Ihr qualitativer Nachweis und ihre Charakterisierung neben den gesättigten Säuren ist jedoch möglich und soll weiter unten (s. S. 619) ausführlich behandelt werden. Zunächst sei angenommen, daß es durch die Bleisalztrennung gelungen ist, eine annähernd quantitative Scheidung nicht nur der festen und flüssigen, sondern auch der gesättigten und ungesättigten Säuren herbeizuführen.

Weniger scharf ist die Trennung der festen Säuren von den flüssigen auf dem Wege der fraktionierten Krystallisation der freien Säuren in Petroläther oder Aceton.

Nach FACHINI und DORTA löst man das Gemisch der freien Säuren in so viel Petroläther (Siedepunkt 30—50° C) — nötigenfalls unter Erwärmen —, daß die Lösung etwa 1 % feste Säuren enthält und läßt zunächst auf 0° abkühlen. Es scheidet sich die Hauptmenge

der festen Säuren ab, die allerdings bei der Filtration nur schwer und mit ziemlichen Verlusten von den anhaftenden flüssigen Säuren getrennt werden kann. Das Filtrat scheidet bei weiterem Abkühlen auf —40 bis —45° innerhalb 1 Stunde die letzten Reste feste Säuren aus und ist nach der Filtration durch eine geeignete Kältenutsche praktisch frei von festen Säuren. Durch Verjagen des Lösungsmittels im indifferenten Gasstrom können so die reinen flüssigen Säuren erhalten werden.

Die Abtrennung der festen Säuren mittels *Aceton* wird vorwiegend dort angewandt, wo es sich um die Isolierung der festen Säuren aus einem Gemisch mit einem hohen Gehalt an solchen handelt. Man verreibt zu diesem Zwecke das Fettsäurengemisch bei 0° mit der gleichen Menge 95proz. Aceton und saugt auf einer entsprechend gekühlten Nutsche ab. Der Niederschlag wird mit wenig Aceton von 0° gewaschen und zur Reindarstellung der festen Säuren aus Aceton nochmals umkrystallisiert. Das Filtrat ist in diesem Falle nicht frei von festen Säuren, besonders, wenn Palmitinsäure und ihre niederen Homologen zugegen waren. Wird der Hauptwert der Trennung auf ein von festen Säuren freies Filtrat gelegt, so nimmt man die fraktionierte Fällung in der zehnfachen Menge 95proz. Aceton bei 0° in analoger Weise vor.

Liegen größere Mengen Untersuchungsmaterial vor, so kann eine exakte Trennung der *gesättigten* von den *ungesättigten Säuren* nach der *Bromestermethode* von GRÜN und JANKO erfolgen.

Man führt das zu untersuchende Fett durch Umesterung in die Methyl- oder Äthylester über und lagert an diese Brom an, wobei nur die Ester der ungesättigten Säuren mit Brom reagieren. Unterwirft man hierauf das Gemisch der Ester einer fraktionierten Destillation im Vakuum, so lassen sich die Ester der gesättigten Säuren praktisch quantitativ von denen der ungesättigten Säuren trennen, da ihre Siedepunkte weit unterhalb der letztgenannten liegen.

Die Einzelheiten der Durchführung sind aus der einschlägigen Literatur zu ersehen.

Liegen nur kleinste Substanzmengen vor, so kann man versuchen, mit mikrochemischen Färbemethoden Aufschluß zu erhalten (s. auch S. 595). Ein gewisser Nachteil dieser Färbemethoden ist ihre übergroße Empfindlichkeit, so daß bei Untersuchung von Gemischen bereits Spuren eines positiv reagierenden Bestandteils genügen, um die für ihn charakteristische Reaktion zu geben; ein Umstand, der sie für Reinheitsprüfungen besonders geeignet macht.

Säurefuchsin und Scharlach, etwas weniger Anilinblau und Eosin, färben nur gesättigte Säuren an, während die ungesättigten Säuren diese Farbstoffe nicht annehmen. Dagegen zeigen die ungesättigten Säuren mit Methylgrün einen charakteristischen Farbenumschlag nach Rotblau bis Violett. — Die Intensität der Färbung wächst bei den gesättigten Säuren im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht und fällt dann wieder bei den bei Zimmertemperatur festen Säuren im selben Sinne.

Ausgesprochen spezifische Reaktionen sind selten, so wird Buttersäure nur durch Bismarckbraun und Azur angefärbt, die höheren Homologen Valeriansäure und Capronsäure außer diesen durch Dahliaviolett, die folgenden Glieder der Reihe auch durch Malachitgrün, Methylgrün, Methylenblau und Neutralrot.

Zahlreiche andere Methoden der Trennung der flüssigen von den festen Säuren finden sich in der Spezialliteratur zusammengestellt, auf die hier nur hingewiesen werden kann (GRÜN [24] und J. GROSSFELD [21]).

Qualitative Erkennung der gesättigten Säuren. Die Zerlegung der gesättigten Säuren zum Zwecke der qualitativen Analyse der einzelnen Komponenten ist eine mühsame und zeitraubende Arbeit. Man versucht zunächst, durch *Krystallisation* aus verschiedenen Lösungsmitteln Fraktionen von bestimmten Säuren zu erhalten. Weiter ist die Trennung mit Hilfe der *fraktionierten Fällung von Metallsalzen* und der *Destillation im hohen Vakuum*, gegebenenfalls nach Überführung in die Methyl- oder Äthylester und nachfolgender Charakterisierung durch die Siedepunkte, gebräuchlich.

Fraktionierte Krystallisation. Eine fraktionierte Krystallisation ist nicht immer möglich. Dafür sind nicht nur die Löslichkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Säuren nicht genügend ausgeprägt, sondern auch durch Assoziation der Moleküle und Mischkrystallbildung erschwert. Besonders ausgeprägt ist die

letztgenannte Erscheinung bei nahe benachbarten Komponenten einer homologen Reihe, z. B. bei Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$) und Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$), die eine Doppelverbindung der scheinbaren Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ bilden.

Hat man genügende Mengen an Untersuchungsmaterial zur Verfügung, so soll der Versuch einer fraktionierten Krystallisation nicht unterlassen werden. Als Lösungsmittel kommen vor allem in Betracht *Alkohol* verschiedener Konzentration, *Aceton* und *Petroläther* bei verschiedenen Temperaturen.

Arachin- und Lignocerinsäure können durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton relativ leicht von ihren niederen Homologen und von den ungesättigten Säuren getrennt werden. Man löst die aus 20 g Fett erhaltenen freien Säuren (unter schwachem Erwärmen) in 150 cm³ Aceton und läßt tropfenweise Wasser zufließen, bis 1 Tropfen eine leichte Trübung erzeugt. Nach einigem Stehen bei etwa 15° fallen die hochmolekularen Säuren krystallinisch aus. Sie werden abfiltriert und zwecks Reinigung aus Alkohol (spez. Gew. 0,883) umkrystallisiert.

Fraktionierte Fällung von Salzen. Die Beobachtung, daß die Löslichkeit der Metallsalze der Fettsäuren in der homologen Reihe mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, hat bereits in den Anfängen der Fettanalyse dazu geführt, auf dieser Erscheinung Methoden zur Trennung der einzelnen Glieder der Reihe aufzubauen. Das Prinzip ist bei allen das gleiche: man versetzt die Lösung des zu untersuchenden Fettsäurengemisches mit einem Metallsalz — angewandt werden meist die Acetate —, dessen Menge zur vollständigen Umsetzung nicht ausreicht; es fallen dann zunächst die Salze der hochmolekularen Säuren aus. Von den verschiedenen Verfahren hat nur die Methode der fraktionierten Fällung der Magnesium- oder Bariumsalze in Alkohol weitere Verbreitung gefunden, die deswegen allein beschrieben werden soll.

In einer Vorprobe wird zunächst festgestellt, ob eine einheitliche Säure oder ein Gemisch mehrerer homologer Säuren vorliegt. Etwa 1 g der freien Säuren wird in so viel heißem Alkohol gelöst, daß auch beim Abkühlen auf Zimmertemperatur keine Entmischung stattfindet. Man erwärmt nochmals und fügt in heißem Zustand etwa zwei Siebentel der angewandten Substanzmenge an Bariumacetat, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzu. Liegt der Schmelzpunkt der Substanz über 53°, so verwendet man statt Bariumacetat ein Fünftel bis ein Viertel des Substanzgewichtes an Magnesiumacetat, gelöst in Alkohol. Nach kurzem Stehen wird filtriert, der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure (oder Schwefelsäure) zerlegt, mit Petroläther oder Äther aufgenommen, die Lösung der Fettsäuren mit Wasser mineralsäurefrei gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Natron- oder Kalilauge eingedampft und dann in der gleichen Weise zerlegt und weiter behandelt. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes (s. S. 607) und des Molekulargewichtes (s. S. 624) der so erhaltenen Fraktionen kann festgestellt werden, ob eine einheitliche Substanz vorliegt — in welchem Falle die beiden genannten Konstanten bei beiden Fraktionen identisch sein müssen — oder ob ein Gemisch mehrerer Säuren vorliegt, also Schmelzpunkt und Molekulargewicht bei den beiden Fraktionen Unterschiede aufweisen.

Ist letzteres der Fall, so folgt die eigentliche fraktionierte Fällung, für die fast ausschließlich Magnesiumacetat verwendet wird.

1—2 g der freien Säuren werden in derselben Weise wie beim Vorversuch in heißem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von $^1/_{40}$—$^1/_{30}$ der Einwaage an Magnesiumacetat versetzt. Man läßt kurze Zeit stehen, filtriert vom Niederschlag ab, neutralisiert die im Filtrat befindliche freie Essigsäure durch tropfenweises Zugeben von Ammoniak und wiederholt die Fällung in dieser Weise 6—7 mal. Die einzelnen Fällungen und das schließlich verbleibende Filtrat werden, wie schon bei der Vorprobe geschildert, zerlegt und die Schmelzpunkte der einzelnen Proben bestimmt. Proben gleicher Schmelzpunkte werden vereinigt und zur mittleren Molekulargewichtsbestimmung verwendet.

Eine vollständige Trennung kann meist nicht erreicht werden, da auch bei dieser Methode die gleichen Übelstände auftreten wie bei der fraktionierten Krystallisation der freien Säuren; jedoch lassen sich aus den Anfangs- und Endfraktionen in den meisten Fällen durch anschließende fraktionierte Krystallisation der freien Säuren wenigstens zwei Komponenten in reinem Zustand isolieren.

Fraktionierte Destillation. Zur erfolgreichen Durchführung einer fraktionierten Destillation sind genügend große Substanzmengen erforderlich, damit man die einzelnen Fraktionen nochmals rektifizieren kann. Wegen ihrer größeren Beständigkeit und ihres niedrigeren Siedepunktes zieht man bei der Destillation die Methyl- und Äthylester meist den freien Säuren vor, obwohl die Weiterverarbeitung und Identifizierung der letzteren einfacher und weniger zeitraubend sich gestaltet. Die Destillation wird ausschließlich im Vakuum ausgeführt[1].

Siedepunkte.

Name	Freie Säure	Methylester	Äthylester
Ameisensäure . .	bei 760 mm 100,8°	bei 760 mm 32,5°	bei 760 mm 54,4°
Essigsäure . . .	„ 760 „ 118,1°	„ 760 „ 57,5°	„ 760 „ 77,1°
Propionsäure . .	„ 760 „ 141,0°	„ 760 „ 79,9°	„ 760 „ 98,8°
n-Buttersäure . .	„ 748,7 „ 163,2°	„ 760 „ 102,3°	„ 760 „ 119,9°
	„ 25 „ 75°	„ 40 „ 45°	—
i-Buttersäure . .	„ 760 „ 155,5°	„ 760 „ 93,0°	„ 760 „ 110,1°
n-Valeriansäure .	„ 760 „ 185,4°	„ 760 „ 127,3°	„ 736,5 „ 144,6°
	„ 15 „ 86—88°	—	—
i-Valeriansäure .	„ 760 „ 174,1°	„ 760 „ 116,7°	„ 760 „ 134,3°
n-Capronsäure .	„ 746 „ 205°	„ 760 „ 150,0°	„ 738 „ 166,9—167,3°
	„ 25 „ 113—114°	„ 40 „ 70—71,5°	—
n-Caprylsäure . .	„ 761,7 „ 236—237°	„ 760 „ 192—194°	„ 760 „ 205,8°
	„ 25 „ 139°	„ 25 „ 95—98°	—
n-Caprinsäure . .	„ 753 „ 267—269°	„ 760 „ 223—224°	„ 758,3 „ 244,6°
	„ 10 „ 146°	„ 15 „ 114,5—116°	—
Laurinsäure . .	„ 15 „ 176°	„ 10 „ 134—136°	„ 760 „ 269°
	„ abs. Vak. 102°	—	„ abs. Vak. 79° (25 mm Steighöhe)
Myristinsäure . .	—	„ 751 „ 295°	„ 760 mm 295°
	„ 15 mm 196,5°	„ 15 „ 167—168°	—
	„ 2 „ 162,5—163,5°	„ 5 „ 146—146,5°	„ abs. Vak. 102° (25 mm Steighöhe)
	„ abs. Vak. 121—122°	—	—
Palmitinsäure . .	„ 760 mm 339—356° (Zersetzung)	„ 747 „ 415—418°	—
	„ 15 mm 215°	„ 15 „ 196°	„ 10 mm 184,5—185,5°
	„ abs. Vak. 122°	„ 2 „ 152,5—153°	„ abs. Vak. 122° (25 mm Steighöhe)
Daturinsäure . .	„ 15 mm 223—225°	—	—
Stearinsäure . .	„ 760 „ 359—383° (Zersetzung)	„ 747 „ 442—443°	—
	„ 15 mm 232°	„ 15 „ 214—215°	„ 10 mm 199—201°
	„ abs. Vak. 154,5—155,5°	„ 2 „ 172°	„ 0 „ 139° (25 mm Steighöhe)
Arachinsäure . .	„ 760 mm 328° (Zersetzung)	„ 100 „ 284°	„ 100 mm 295—297°
	—	„ 10 „ 215—216°	—
Behensäure . . .	„ 60 mm 306°	—	—
	„ 15—16 mm 262—265°	„ 5 „ 224—225°	„ 5 „ 230—231°
Lignocerinsäuren aus Buchenholzteer . . .	—	—	„ 15—20 mm 305—310°

Die obige Tabelle gilt nur für die Destillation der reinen Substanzen. Liegt in der flüssigen Phase ein Gemisch mehrerer Stoffe vor, so destillieren auch die einheitlichen Fraktionen häufig bei einer anderen als der oben angegebenen

[1] Eine besondere Apparatur zur Destillation der Fettsäuren im Vakuum beschreibt A. GRÜN (24), S. 231.

Temperatur. Die starke Abhängigkeit von dem bei der Destillation herrschenden Druck, zu der als weitere Fehlerquelle bei der Destillation im Hochvakuum die Abhängigkeit von der Steighöhe der Dämpfe hinzukommt, macht die Bestimmung des Siedepunktes wenig geeignet zur Identifizierung der einzelnen Fraktionen. Es ist daher üblich, für den letztgenannten Zweck die Bestimmung des Schmelzpunktes (s. S. 607) heranzuziehen, evtl. nach einer weiteren Fraktionierung und Reinigung auf dem vorher beschriebenen Wege der fraktionierten Fällung der Magnesiumsalze oder der fraktionierten Krystallisation der freien Säuren.

Qualitative Trennung der ungesättigten Säuren. Gegenüber den gesättigten Fettsäuren unterscheiden sich die ungesättigten Säuren in ihrem chemischen Verhalten vor allem durch die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen, die bei Einwirkung von Halogen, Sauerstoff oder Wasserstoff zum Ausdruck kommt. Vornehmlich ist es die Jodzahl (s. S. 647), die auf das Vorhandensein ungesättigter Säuren hinweist und deren Bestimmung hier in die qualitative Analyse eingeschaltet werden kann. Für die Charakterisierung der einzelnen Säuren sind die *Bromanlagerungsprodukte*, die *Oxydationsprodukte* und bei einigen auch die *Umlagerungsprodukte in stereoisomeren Formen* von Wichtigkeit, während eine Trennung zunächst durch fraktionierte Krystallisation bestimmter Salze angestrebt werden sollte.

Trennung über Metallsalze. Die *festen ungesättigten Säuren* werden zusammen mit den festen gesättigten Säuren nach der Bleisalzmethode (s. S. 615) abgeschieden. Zeigt die Fraktion der festen Säuren eine nennenswerte Jodzahl, so ist die Gegenwart fester ungesättigter Säuren erwiesen. Genannt werden sollen:

die *Erucasäure*, die als Verbindung mit 22 Kohlenstoffatomen durch ihre niedrige Verseifungszahl auffällt und bei der Bromierung die bei 46—47° C schmelzende 13,14-Dibrombehensäure liefert;

die *α-Eläostearinsäure* läßt sich bei Gegenwart kleiner Mengen Jod oder Schwefel durch Belichtung im Sonnenlicht oder unter der Analysenlampe in die bei 71° schmelzende *β*-Eläostearinsäure überführen;

die *Taririnsäure* liefert ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 125°;

die *Hydnocarpussäure* und die *Chaulmoograsäure* besitzen ein charakteristisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +68°$ bzw. $+62°$.

Aus dem nach der Bleisalzmethode erhaltenen Gemisch der *flüssigen ungesättigten Säuren* kann die *Ölsäure* auf dem Wege über die *Lithiumsalze* weitgehend entfernt werden. Man löst zu diesem Zwecke 100 g der erhaltenen flüssigen Säuren in 250 cm³ absolutem Alkohol und neutralisiert mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd, gelöst in 250 cm³ Wasser. Die bei längerem Stehen sich abscheidenden Krystalle bestehen hauptsächlich aus Lithiumoleat und können abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen werden. Das Filtrat enthält die Lithiumsalze der stärker ungesättigten Säuren neben in Lösung gebliebenem Lithiumoleat.

Eine Anreicherung der Fraktion der mehrfach ungesättigten Säuren kann auch mit Hilfe der *Bariumsalze* geschehen. Man führt die wie oben erhaltenen flüssigen Säuren in ihre Bariumsalze über und löst diese unter Erwärmen in einem Gemisch von 95% Benzol und 5% 95proz. Alkohol, so daß eine in der Wärme klare Lösung entsteht. Nach längerem Stehen bei etwa 10° hat sich die Hauptmenge des ölsauren Bariums abgeschieden, während die Bariumsalze der Linol- und Linolensäure auch in der Kälte in Lösung bleiben. Auch wasserhaltiger Äther ist als Lösungsmittel vorgeschlagen worden.

Man erhält auf diese Weise nach dem Ansäuern und Aufnehmen mit Äther oder Petroläther unter Beachtung der auf S. 603 beschriebenen Vorsichtsmaß-

nahmen (auch die Krystallisation der Salze soll nach Möglichkeit in geschlossenen Gefäßen geschehen) zum wenigsten zwei Fraktionen — bei Wiederholung der Operation oder bei geeigneter Fraktionierung durch Veränderung der Krystallisationsdauer oder der Temperatur auch mehr —, aus denen man dann einzeln die für die Identifizierung der Säuren notwendigen Derivate darstellen kann.

Oxydation (Hydroxylierung) nach HAZURA. Bei vorsichtiger Oxydation, am besten mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, liefern die ungesättigten Säuren Oxyfettsäuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen wie die Ausgangssäuren, in der Weise, daß sich an jede Doppelbindung zwei Hydroxylgruppen anlagern. Die so erhaltenen Oxyfettsäuren unterscheiden sich, sowohl was ihre Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien anbetrifft als auch in ihren Schmelzpunkten, ziemlich charakteristisch, so daß hierdurch eine qualitative Erkennung der einzelnen Säuren ermöglicht wird.

Man verseift 30 g der vom Unverseifbaren befreiten flüssigen Säuren mit 36 cm^3 Kalilauge vom spez. Gew. 1,27 und löst die Seife allmählich mit 2 l Wasser. Nach dem Abkühlen läßt man unter Rühren 2 l 1,5proz. Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahl einfließen (eine Kühlung der Reaktionsmasse durch Einwerfen von sauberen Eisstücken ist meist von Vorteil). Nach 10 Minuten wird der ausgeschiedene Braunstein durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch Zugabe von Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure zur Lösung gebracht. Die völlig entfärbte, sauer reagierende Lösung enthält die Hexaoxystearinsäuren (Linusinsäure und Isolinusinsäure) gelöst, während die Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) und die Dioxystearinsäure ausfallen.

Der bei der nachfolgenden Filtration erhaltene Rückstand wird getrocknet und zunächst mit Petroläther (Siedepunkt 30—50°) behandelt. Hierbei gehen die nicht angegriffenen Säuren in Lösung und können abfiltriert werden. Der Filterrückstand, der jetzt nur noch Dioxy- und Tetraoxystearinsäure enthält, wird im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen, wobei hauptsächlich die Dioxystearinsäure gelöst wird, während die Tetraoxystearinsäure kaum angegriffen wird. Durch Umkrystallisieren des unlöslichen Rückstandes aus 30proz. Alkohol kann die reine Tetraoxystearinsäure, die Sativinsäure, vom Schmelzpunkt 174° erhalten werden, während die ätherische Lösung nach Verjagen des Lösungsmittels und anschließender Krystallisation aus 96proz. Alkohol die reine Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 136,5° liefert.

Erwähnt werden muß, daß außer der Sativinsäure vom Schmelzpunkt 174° noch isomere Tetraoxysäuren existieren, die andere Schmelzpunkte haben. Bekannt ist eine α-Sativinsäure vom Schmelzpunkt 163°, weiterhin Tetraoxystearinsäuren vom Schmelzpunkt 177° (aus Telfairiasäure und aus dem Öl der Luzernensamen), vom Schmelzpunkt 152° (aus Baumwollsamenöl- und Schweineschmalzlinolsäure) und vom Schmelzpunkt 156—157° (aus Chrysaliaöl, Sojabohnenöl und Mowrahbutter).

Das saure Filtrat, in dem noch auf Linusinsäure zu prüfen ist, wird mit Lauge neutralisiert und auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein brauner flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert wird. Durch Extraktion mit Äther werden die bei der Oxydation entstandenen Spaltstücke niedrigerer Kohlenstoffkette herausgelöst. Es hinterbleiben Linusinsäure und Isolinusinsäure, die durch Umkrystallisieren zunächst aus absolutem Alkohol, dann aus Wasser, das die Isolinusinsäure leichter löst, in reinem Zustand erhalten werden. Die Identifizierung der Säuren erfolgt durch Bestimmung des Schmelzpunktes:

Linusinsäure	Schmelzpunkt 203—205°
Isolinusinsäure	„ 173—175°.

Zur weiteren Charakterisierung kann die Bestimmung des Molekulargewichtes mit Hilfe der Neutralisationszahl (s. S. 665) und die Bestimmung der Acetylzahl (s. S. 645) herangezogen werden.

Statt, wie oben beschrieben, die Oxydation an den isolierten flüssigen Säuren vorzunehmen, kann man nach FAHRION auch das durch Verseifung aus dem Fett erhaltene Gemisch fester und flüssiger Säuren direkt verwenden: 10 g Fett werden mit 10 g Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol wie üblich verseift, die Seife zur Trockene gedampft und hierauf in 1 l Wasser gelöst. Die Weiterbehandlung erfolgt wie oben.

Enthält ein Gemisch von Fettsäuren nur geringe Mengen von mehrfach ungesättigten Säuren, so liegt die Gefahr vor, daß die Tetra- und Hexaoxysäuren bei der Oxydation verloren gehen bzw. sich der Beobachtung entziehen. Es ist daher ratsam, in den Fällen, in denen bei der quantitativen Analyse die sog. innere Jodzahl (s. S. 655) den Wert für Ölsäure

(rund 90) übersteigt, die qualitative Analyse bei negativem Befund zu wiederholen. Zu diesem Zweck trennt man den größten Teil der Ölsäure mit Hilfe der Lithium- oder Bariumsalze in der bereits beschriebenen Weise ab und oxydiert das nunmehr an Linolsäure und Linolensäure angereicherte Gemisch der Fettsäuren aufs neue nach HAZURA, zweckmäßig mit einer gerade zureichenden Menge Kaliumpermanganat.

Außer der Oxydation mit Permanganat kommt eine solche auch mit CAROschem Reagens, *Persulfat* in saurer Lösung, in Anwendung. Hierbei entstehen jedoch stereoisomere Formen der bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen Oxysäuren. Während die Oxydation der Ölsäure mit Permanganat die bei 127° schmelzende Dioxystearinsäure liefert, erhält man bei der Oxydation von Ölsäure mittels Persulfat die isomere *Dioxystearidinsäure* vom Schmelzpunkt 100°. Umgekehrt erhält man aus Elaidinsäure mit Permanganat die Dioxystearidinsäure, bei der Oxydation mit CAROschem Reagens jedoch die Dioxystearinsäure.

Über die Einwirkung von Persäuren auf ungesättigte Fettsäuren und eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Ungesättigtheit von Fettsäuren mittels Peressigsäure siehe W. C. SMIT: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 539, 675, 686, 691 (1930).

Bromierung nach HAZURA. Bei der Bromierung geben die ungesättigten Säuren charakteristische Additionsprodukte, die unrichtigerweise aber allgemein als „Bromide" bezeichnet werden, und zwar lagern sich an jede Doppelbindung zwei Bromatome an. Aus Ölsäure entsteht Dibromstearinsäure oder „Ölsäuredibromid", aus Linolsäure Tetrabromstearinsäure oder „Linolsäuretetrabromid" usw. Die entstehenden Bromadditionsprodukte der einzelnen Säuren lassen sich auf Grund ihrer Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln trennen. Die meisten „Bromide" lösen sich leicht in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. In Petroläther schwer löslich sind die Bromide von α-Linolsäure, Ricinolsäure, Eläostearinsäure, fast völlig unlöslich in Petroläther ist das Bromierungsprodukt der α-Linolensäure, das auch in kaltem Äther nur schwer löslich ist und deshalb zur quantitativen Bestimmung dieser Säure dient (s. auch Hexabromidzahl, S. 662).

Die Ausführungsform der Bestimmung ist die gleiche wie für quantitative Zwecke und auf S. 670 ausführlich beschrieben.

Elaidinierung. Die Elaidinierung, die außer bei α-Eläostearinsäure (s. S. 619) bisher nur bei einfach ungesättigten Säuren und deren Glyceriden beobachtet wurde, besteht in einer Umlagerung der Säure in ihre stereoisomere Form mit höherem Schmelzpunkt und geringerer Löslichkeit. Sie tritt vornehmlich unter der Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Stoffe ein und kann sowohl an den unbehandelten Fetten als auch an den daraus gewonnenen Fettsäuren durchgeführt werden.

10 g Öl, 5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,38—1,41) und 1 g Quecksilber werden im Reagensglas bei etwa 25° 3 Minuten geschüttelt. Nach 20 Minuten langem Stehen wird abermals 1 Minute geschüttelt. Öle mit hohem Ölsäuregehalt und einem geringen Gehalt an mehrfach ungesättigten Säuren werden nach kürzerer oder längerer Zeit vollkommen fest, während andere nur eine Verfärbung nach Rot aufweisen.

Empfohlen wird für den gleichen Zweck auch das Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung aus gleichen Raumteilen Fett und Aceton.

Vorteilhafter erscheint es, die Elaidinierungsprobe im Rahmen des vorliegenden Analysenganges an den bei der Bleisalztrennung erhaltenen flüssigen Säuren nach der Vorschrift von HOLDE durchzuführen.

Die auf eine Temperatur von 30—35° gebrachten Fette werden mit 30proz. Salpetersäure unterschichtet und so lange mit Natriumnitritkryställchen versetzt, bis die Ölschicht unter der Einwirkung der nitrosen Dämpfe erstarrt. Das so erhaltene schmutziggrüne Rohprodukt wird mit Wasser bis zum Verschwinden der NO_3'-Reaktion gewaschen und durch Aufkochen mit Tierkohle in petrolätherischer Lösung und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Sind nur geringe Mengen elaidinierbarer Olefinsäuren in der untersuchten Probe vorhanden, so können die elaidinierten Säuren nach der Bleisalzmethode von den flüssig gebliebenen getrennt und nach der Zerlegung durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Die Schmelzpunkte der reinen Elaidinierungsprodukte sind in der nachfolgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

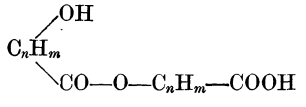
Säure	Elaidinierungsprodukt	Schmelzpunkt ° C.
Hypogäasäure	Gaidinsäure	39
Ölsäure	Elaidinsäure	44,4
Petroselinsäure	Petroselaidinsäure	54
Erucasäure	Brassidinsäure	60
Ricinolsäure	Ricinelaidinsäure	53

Oxysäuren. In natürlichen Fetten sind Oxysäuren bisher nur in Ausnahmefällen beobachtet worden, dagegen entstehen sie, wenn meist auch nur in geringen Mengen, fast immer bei längerem Lagern von Ölen unter Luftzutritt.

Das Vorhandensein größerer Mengen Oxysäuren, vorwiegend von ungesättigten, wie sie im Ricinusöl und im Traubenkernöl vorkommen, gibt sich bereits durch die Löslichkeit der unveränderten Glyceride in kaltem Alkohol zu erkennen (s. S. 612). Außerdem wurden Oxysäuren in Wachsen gefunden, und zwar sind es dort vor allem gesättigte Säuren, die außer bei Ricinusöl in Fetten bisher nicht beobachtet wurden, so die *Sabininsäure* und die *Juniperinsäure*. Einen wichtigen Hinweis auf die Gegenwart auch geringer Mengen Oxysäuren gibt die Bestimmung der Acetylzahl (s. S. 645), die in Zweifelsfällen durchgeführt werden muß.

Die präparative Isolierung der Oxysäuren gründet sich auf ihre Unlöslichkeit in Petroläther, der zweckmäßig durch Pentan ersetzt wird. Die im Gemisch mit anderen Fettsäuren erhaltenen festen Oxysäuren bleiben bei Behandlung mit warmem Pentan, vorteilhaft im SOXHLETT-Apparat, zurück. Liegen mehrere Oxysäuren vor, so müssen sie durch fraktionierte Krystallisation in der bei der HAZURA-Oxydation beschriebenen Weise getrennt werden.

Eine besondere Eigenschaft der freien Oxysäuren muß noch hervorgehoben werden, nämlich die Neigung, unter Wasseraustritt innere Ester zu bilden, sog. *Estolide*. So vereinigen sich im einfachsten Falle 2 Mol Oxysäure zu einem inneren Ester der Formel



wobei 1 Mol Wasser frei wird. Häufig bleibt dieser Vorgang nicht bei den sog. „Disäuren" stehen, sondern geht weiter, so daß sehr hochmolekulare Komplexe entstehen, wie sie sich, z. B. aus Sabininsäure und Juniperinsäure gebildet, in den Coniferenwachsen finden. Estolide machen sich bei der Verseifung durch ihre schwere Verseifbarkeit bemerkbar. Verseift man ein Gemisch aus Glyceriden und Estoliden mit einer nur zur Verseifung der ersteren ausreichenden Alkalimenge, so bleiben die letzteren völlig unangegriffen, eine Methode, die zur Isolierung der Estersäuren dienen kann. Erst bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Lauge, zweckmäßig unter Zusatz von Benzol oder Toluol, tritt Verseifung ein. Aus der Seifenlösung können dann die freien Fettsäuren unter Vermeidung von zu langem Erhitzen abgeschieden werden, im anderen Falle tritt eine rückläufige Estolidbildung ein.

Die Charakterisierung der Estolide erfolgt entweder durch Vereinigung von Hydroxylzahl und Neutralisationszahl (s. S. 665) oder am einfachsten durch Bestimmung des Molekulargewichts nach RAST, die bei Verbindungen bis

zum Molekulargewicht 1000 recht befriedigende Werte liefert und auch bei höheren Molekulargewichten noch einen Anhalt für die Größenordnung bietet. (Über die Ausführung der Bestimmung s. Bd. 1, S. 263.)

Lactone sind in natürlichen Fetten bisher noch nicht aufgefunden worden.

Unverseifbare Bestandteile. *a) Glycerin.* Das bei der Spaltung der Fette (s. S. 613) freiwerdende Glycerin verbleibt nach der Isolierung der Fettsäuren in der wäßrigen Mutterlauge. Diese wird bei höchstens 80° auf dem Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. An dem Rückstand können die bereits auf S. 597 beschriebenen Reaktionen zur Identifizierung angestellt werden. Kommt es auf die Isolierung eines reinen Glycerins an, so wird man in Anlehnung an das für quantitative Zwecke von SHUKOFF und SCHESTAKOFF ausgearbeitete Extraktionsverfahren vorgehen.

b) Wachsalkohole. Wie schon auf S. 614 beschrieben, erhält man durch Extraktion der bei der Verseifung entstehenden alkalischen Lösung mit Äther oder Petroläther die sog. *unverseifbaren Bestandteile*, von denen in erster Linie die Wachsalkohole und Sterine interessieren, wogegen die Kohlenwasserstoffe und Harzöle (s. S. 601) wegen ihrer geringen Menge nur eine untergeordnete Rolle spielen und Ketone in pflanzlichen Fetten und Wachsen noch nicht sicher nachgewiesen sind.

Anhaltspunkte für die qualitative Zusammensetzung des Unverseifbaren ergibt sein Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid.

Die Substanz wird mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Es kann eintreten

1. völlige Auflösung und nach dem Abkühlen keine Abscheidung: Hinweis auf niedrige Wachsalkohole oder olefinische Alkohole;

2. völlige Auflösung in der Hitze, beim Erkalten Abscheidung: hochschmelzende aliphatische Alkohole bzw. Sterine;

3. unvollkommene Auflösung in der Hitze: Kohlenwasserstoffe.

Die Lösung, nach 1, 2 oder 3 erhalten, wird mit Wasser gefällt und filtriert, der Rückstand gewaschen und mit heißem 95proz. Alkohol zur Lösung gebracht. Die sehr schwer löslichen Sterinacetate fallen beim Erkalten der Lösung aus, im Filtrat werden die Wachsalkohole durch Wasser gefällt.

Weitere Methoden, die auch zur quantitativen Trennung der einzelnen Bestandteile des Unverseifbaren dienen, sind später beschrieben (s. S. 672).

Sollen bei der Untersuchung von Wachsen größere Mengen Wachsalkohole von den geringen Mengen etwa vorhandener Kohlenwasserstoffe getrennt werden, so bedient man sich mit Vorteil der Destillationsmethode von GRÜN und WITTKA.

Das vorliegende Gemisch von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wird zunächst mit überschüssigem Stearinsäureanhydrid oder Stearinsäurechlorid erhitzt, wobei die Alkohole quantitativ verestert werden, während die Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden. Diese letztgenannten können infolge ihres niedrigen Siedepunktes im Hochvakuum abdestilliert werden, die hochsiedenden Stearinsäureester bleiben zurück und werden in der üblichen Weise verseift. Durch Extraktion der Seifenlösung kann man die Alkohole für die weitere Untersuchung in ziemlich reinem Zustand erhalten.

Die qualitative Erkennung und Charakterisierung der Sterine ist bereits auf S. 598 beschrieben. Näheres siehe in dem Kapitel „Phosphatide", S. 677ff.

Qualitative Bestimmung der Glyceride.

Der oben beschriebene Analysengang gibt die Möglichkeit, die einzelnen Bestandteile der Fette und Wachse zu erkennen und zu isolieren, ohne aber etwas darüber auszusagen, in welcher Weise diese in den ursprünglichen Fetten

zu den eigentlichen Bausteinen, den Glyceriden, verkettet sind. Der Natur des Glycerins als eines dreiwertigen Alkohols entsprechend unterscheidet man einmal zwischen *Mono-*, *Di-* und *Triglyceriden*, je nachdem *eine*, *zwei* oder *drei* Hydroxylgruppen verestert sind und weiterhin — in praxi vor allem bei den Triglyceriden —, welche die Hauptmenge der Fettkomponenten ausmachen, zwischen *einsäurigen* und *mehrsäurigen* Glyceriden.

Monoglyceride sind in der Natur bisher noch nicht aufgefunden worden, dagegen ist das Vorkommen von *Diglyceriden* durchaus nicht selten. Vorwiegend in Fetten aus beschädigten Samen sollen sie sich finden.

Bei der Analyse der Fette handelt es sich nur um den Nachweis von Diglyceriden neben Triglyceriden, der gewöhnlich mit Hilfe der *Hydroxylzahl* (s. Bd. 1, Abschnitt 6, LIEB, S. 191) erbracht wird und auch quantitativ ausgewertet werden kann.

Rascher führt die *Molekulargewichtsbestimmung* nach RAST zum Ziele (s. Bd. 1, Abschnitt 6, LIEB, S. 263).

Beispiel:

Substanz	Molekulargewicht
Tristearin	890
Distearin	624
60 % Distearin + 40 % Tristearin	731

Eine Methode zur einfachen Isolierung der Di- und Triglyceride ist nicht bekannt.

Hohes wissenschaftliches und auch praktisches Interesse beansprucht die präparative Erfassung der verschiedenen Triglyceride, deren Konstitution für den Charakter und die Eigenschaften eines Fettes in weitaus überwiegendem Maße bestimmend ist. Wenn schon die Isolierung der einzelnen Fettsäuren als eine mühevolle Aufgabe bezeichnet wurde, so gilt dies in noch erhöhterem Maße für die Gewinnung der verschiedenen Triglyceride, sofern eine systematische Ermittlung *sämtlicher* in einem Fett vorkommenden Komponenten erstrebt wird. In vielen Fällen beschränkt man sich deswegen auf die Sicherstellung der Hauptbestandteile bzw. die Gewinnung der schwerst schmelzbaren Glyceride, die mitunter als spezifische Bestandteile bestimmter Fette auch analytisches Interesse beanspruchen.

Die Methoden für die Darstellung reiner Triglyceride aus den natürlichen Fetten sind im wesentlichen dieselben, wie sie für die Abtrennung der reinen Fettsäuren beschrieben worden sind, und es gelten auch hier die dort gemachten allgemeinen Betrachtungen (s. S. 616). Außer der *fraktionierten Destillation im Hochvakuum*, die aber nur beschränkte Anwendung finden kann, kommen noch zwei Verfahren in Frage, nämlich die *fraktionierte Krystallisation* aus verschiedenen Lösungsmitteln und die *Darstellung von Halogenadditionsprodukten*, die für die Isolierung von Glyceriden der ungesättigten Säuren mit Erfolg angewendet werden kann.

Die *Destillation im Kathodenlichtvakuum*, die von KRAFFT zur Isolierung von Trilaurin aus dem Lorbeerfett und von Trimyristin aus Muskatbutter benutzt wurde, ist auch von BÖMER zur Trennung von Glyceridgemischen herangezogen worden; so geht z. B. Caprylolauromyristin aus Cocosöl unter den gewählten Bedingungen unzersetzt bei 255—260° über, Trimyristin bei 290—300°, Tripalmitin bei 310—320°. Eine Destillation der Glyceride von Stearinsäure, Ölsäure und den höheren Homologen ohne eintretende Zersetzung scheint aber nicht möglich zu sein, auch ist es nach unseren neueren Erkenntnissen über den Vorgang der *Umsäuerung* der Glyceride sehr wahrscheinlich, daß selbst bei niedrigeren als den oben angegebenen Temperaturen ein Austausch der Säuren zwischen den verschiedenen Glyceriden des Ausgangsfettes

stattfinden kann und daß danach die durch Destillation gewonnenen Glyceride weder ihrer Menge noch ihrer Konstitution nach notwendigerweise in der gefundenen Form im natürlichen Fett vorgelegen haben müssen.

Die *fraktionierte Krystallisation* stellt die allgemeinste Methode zur Isolierung reiner Glyceride dar. Die Fraktionierung wird erreicht entweder bei Verwendung eines einzigen Lösungsmittels durch Veränderung der Temperatur — so konnten HOLDE und STANGE durch fraktionierte Krystallisation der ätherischen Lösung von Olivenöl bei —40 bis 45° ein festes Glycerid isolieren — oder man arbeitet bei konstanter Temperatur und erreicht die Fraktionierung durch Kombination verschiedener Lösungsmittel, im einfachsten Fall von zweien, von denen das erstere ein ausgeprägtes Fettlösungsvermögen besitzt, das zweite nur ein geringes. Endlich kann man auch beide Methoden vereinigen, indem man in bestimmten Lösungsmittelkombinationen durch Temperaturveränderung auf eine schrittweise Ausfällung hinarbeitet. Die Verwendung von Lösungsmittelgemischen ist die in der Mehrzahl der Fälle erprobte Methode zur Fraktionierung; es finden hierfür Verwendung Gemische von Äther-Alkohol, Chloroform-Äther, Chloroform-Aceton u. a. m. Zweckmäßig erscheint es auch, die Kombination der Lösungsmittel derart zu wählen, daß das eine leichter flüchtig ist als das andere. Durch Absaugen des niedriger siedenden oder durch Hindurchleiten eines indifferenten Gases kann man leicht eine fraktionierte Fällung erreichen. Die praktische Durchführung der Methode erfordert beträchtliche Substanzmengen und soll in der Art, wie sie BÖMER entwickelt hat, kurz beschrieben werden.

1—2 kg werden je nach ihrem Gehalt an festen Glyceriden in der doppelten bis dreifachen Menge Äther, Chloroform, Benzol oder einem anderen Fettlösungsmittel gelöst. Aus dieser Lösung scheidet man entweder durch stufenweise Erniedrigung der Temperatur oder durch Verminderung des Lösungsvermögens mittels Alkoholzusatzes 3—4 Fraktionen aus. Die einzelnen Fraktionen werden in der gleichen Weise nochmals untergeteilt und die innerhalb eines Intervalls von 5° schmelzenden Unterfraktionen vereinigt. Soll eine Abscheidung von gesättigten Triglyceriden erfolgen, so behandelt man die ölsäurehaltigen Fraktionen in Chloroformlösung mit WIJSscher Jodlösung, wobei diese Halogen anlagern. Die Fraktion der gesättigten Glyceride wird dann so lange aus Äther umkrystallisiert, bis sie keine Halogenkupferreaktion mehr gibt. Es liegen dann nur noch gesättigte Glyceride vor, die durch eine erschöpfende Krystallisation weiter zerlegt werden. Man verwendet zu diesem Zwecke nur so viel Lösungsmittel, daß nach einmal eingetretener Lösung der größte Teil der Substanz beim Abkühlen wieder ausgeschieden wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden scharf abgesaugt und in der gleichen Art weiter zerlegt. Man wiederholt diese Operation so oft, bis überhaupt keine Krystalle mehr ausgeschieden werden, was nach etwa 30maligem Umkrystallisieren der Fall ist. Für jede Fraktion wird der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle und der durch Verjagen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle bestimmt. Besitzen mehrere aufeinanderfolgende Fraktionen mit den zugehörigen Eindampfrückständen und unter sich identische Schmelzpunkte, so kann man annehmen, daß ein einheitliches Glycerid vorliegt, das dann als das *schwerstlösliche Glycerid* bezeichnet wird. Sind in den Mutterlaugen der ersten Fraktionen noch weitere gesättigte Glyceride enthalten, so werden diese durch weitere Fraktionierung der ersten Fraktionen in derselben schon beschriebenen Weise erhalten.

Von den noch mehrmals aus Benzol umkrystallisierten reinen Glyceriden werden der Schmelzpunkt und die übrigen zu ihrer Identifizierung notwendigen Kennzahlen bestimmt.

Die *Darstellung von Halogenadditionsprodukten* zum Zwecke der Isolierung von Glyceriden ungesättigter Säuren haben erstmalig R. HENRIQUES und H. KÜNNE am Oleodistearin erfolgreich durchgeführt.

Sie behandelten die Chloroformlösung des Glycerids in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise (s. S. 651) mit HÜBLscher oder WALLERscher Jodlösung und fügten nach sechsstündigem Stehen zu der klaren Flüssigkeit allmählich Alkohol, wobei nach kurzer Zeit das Chlorjodoleodistearin in Form feiner Nadeln ausfiel, das durch Umkrystallisieren aus Ätheralkohol weiter gereinigt wurde. Die Regenerierung des freien Glycerids gelang durch etwa einstündiges Kochen mit Anilin oder Chinolin in einer Ausbeute von 75—80 %.

Bewährt hat sich die Isolierung der Halogenderivate auch bei den Glyceriden der mehrfach ungesättigten Säuren. So konnten EIBNER und SCHMIDINGER das Bromderivat des α-Dilinolen-α-Monolinolsäureglycerids in guter Ausbeute aus Leinöl nach der folgenden Vorschrift gewinnen.

3 g Leinöl werden in 40 cm^3 Äther gelöst, bis auf -10^0 gekühlt und während einer halben Stunde Brom bis zur bleibenden Färbung tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur nicht über -5^0 steigen soll. Die Verbindung scheidet sich in kurzer Zeit ab. Nach mehrstündigem Stehen bei -10 bis -5^0 wird die überstehende gelbe Lösung abdekantiert. Der durch mehrmaliges Dekantieren mit gut gekühltem Äther, oder besser einer Mischung von Äther mit Alkohol oder Aceton, erhaltene Niederschlag wird scharf abgesaugt und in noch feuchtem Zustand in heißem Aceton gelöst, aus dem er beim Erkalten wieder ausfällt. Die so gereinigte Substanz wird getrocknet und ist nach dem Wiederauflösen in Chloroform und Ausfällen mit Aceton analysenrein.

Aus den Mutterlaugen von der Gewinnung der gebromten Glyceride lassen sich noch weitere Verbindungen isolieren, deren Gewinnung jedoch schwierig ist, da die entstandenen Produkte von öligem bis harzigem Charakter sind.

Die Reinheitsprüfung und Identifizierung der erhaltenen Bromderivate gründet sich neben der Bestimmung des Schmelzpunktes auf die quantitative Ermittlung des Halogengehaltes.

Sehr interessante Arbeiten über die Struktur von Fettglyceriden sind kürzlich von T. P. HILDITCH (31) durchgeführt worden. Durch Oxydation mittels wasserfreien Kaliumpermanganats in Aceton- oder Eisessiglösung gelingt eine Trennung der natürlichen Triglyceride in zwei Gruppen:

1. völlig gesättigte Triglyceride,
2. gemischte gesättigt-ungesättigte oder völlig ungesättigte Glyceride.

Im Verlauf der Oxydation werden nämlich alle Glyceride mit ungesättigten sauren Gruppen zu niederen Säurederivaten aufgespalten, also auch solche, die als gemischte Glyceride von gesättigten und ungesättigten Säuren anzusehen sind, während nur die völlig gesättigten Glyceride unangegriffen erhalten bleiben. Die Hauptschwierigkeit in der experimentellen Durchführung der Methode liegt nach dem Verfasser in der quantitativen Isolierung der völlig gesättigten Anteile, die als zeitraubend und viel Geduld erfordernd bezeichnet wird.

Interessant sind die Schlußfolgerungen, die der Verfasser hinsichtlich der Glyceridstruktur aus den experimentellen Befunden zieht:

Es besteht ein ausgeprägter Unterschied zwischen dem allgemeinen Aufbau der *pflanzlichen Samenfette* einerseits und den pflanzlichen Fetten aus dem *Fruchtfleisch* (Pericarp) andererseits. (Tierische Fette und Milchfette besitzen in dieser Hinsicht Ähnlichkeit mit der zweiten Gruppe.)

In der Gruppe der *Samenfette* verteilen sich die Säuren im ganzen *gleichmäßig* auf die Glycerinmoleküle, ein Umstand, der das Auftreten von reinen einsäurigen Glyceriden abhängig macht lediglich von der Zahl und Menge der vorhandenen einzelnen Säuren.

In der Gruppe der Fruchtfleischfette ist die Verteilung weit weniger regelmäßig, entspricht jedoch andererseits auch wieder nahezu dem, was die Wahrscheinlichkeitsrechnung erfordert, nämlich Zusammentreten von jeweils drei Fettsäuremolekülen aus der Mischung einer Vielzahl von Molekülen einer größeren Anzahl von Fettsäuren.

In allen Fällen werden einfache Glyceride nicht häufig in größerer Menge beobachtet, und es besteht eine ausgesprochene Neigung zur Bildung gemischtsäuriger Glyceride, die, je nach Umständen, zwei oder drei verschiedene Fettsäuregruppen enthalten.

3. Quantitative oder angenähert quantitative Analyse.

α) *Elementaranalyse.*

Die quantitative Bestimmung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff nach den Methoden der organischen Elementaranalyse (s. Bd. 1, Abschnitt 5, LIEB, S. 149) vermag bei der Untersuchung der Fette und der daraus dargestellten Glyceride und Fettsäuren nur in den seltensten Fällen maßgebliche Aufschlüsse zu geben, da die meisten Fette hinsichtlich ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes nur unwesentlich differieren. Ein Blick auf die untenstehende Zusammenstellung, in der neben der prozentualen Zusammensetzung der für die Hauptmenge der Fette in Betracht kommenden Fettsäuren und Glyceride auch die Elementarzusammensetzung einiger Naturfette (nach BENEDIKT-ULZER) angegeben ist, zeigt, daß die Differenzen im Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zwischen den einzelnen Fettstoffen kaum den experimentellen Fehler überschreiten; im Gegensatz hierzu zeigen die in der letzten Spalte aufgeführten Jodzahlen sehr erhebliche Verschiedenheiten.

Immerhin ist die Elementaranalyse auch bei der Untersuchung der Fette, sofern es sich um daraus hergestellte reine Verbindungen handelt, nicht zu entbehren. Für die Ausführungsform ergeben sich keine besonderen Vorschriften, sie weicht in keinem Punkte von der allgemein üblichen ab.

Name	Bruttoformel	Mol.-Gew.	% C	% H	% O	Jodzahl
Palmitinsäure . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	256,26	74,92	12,59	12,49	—
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284,29	75,98	12,76	11,26	—
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27	76,52	12,14	11,34	89,93
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280,25	77,07	11,51	11,42	181,14
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	278,24	77,63	10,87	11,50	273,70
Tripalmitin	$C_{51}H_{98}O_6$	806,81	75,9	12,2	11,9	—
Tristearin	$C_{57}H_{110}O_6$	890,91	76,8	12,4	10,8	—
Triolein	$C_{57}H_{104}O_6$	884,83	77,3	11,85	10,85	86,06
Trilinolein	$C_{57}H_{98}O_6$	878,78	77,8	11,3	10,9	173,31
Trilinolenin	$C_{57}H_{92}O_6$	872,73	78,4	10,6	11,0	261,78
Rindertalg	—	—	76,5	11,9	11,6	43
Schweinefett . . .	—	—	76,5	11,9	11,6	57
Leinöl	—	—	76,8	11,1	12,1	178
Rüböl	—	—	78,0	12,0	10,0	106
Kakaobutter . . .	—	—	78,0	12,3	9,7	36

Von Interesse ist in manchen Fällen eine quantitative Bestimmung von *Stickstoff*, *Schwefel* und *Phosphor*, deren qualitativer Nachweis bereits auf S. 597 behandelt wurde.

Stickstoff. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs erfolgt gewöhnlich nach KJELDAHL (s. Bd. 1, S. 167) oder auch durch Verbrennung nach DUMAS (s. Bd. 1, S. 162).

Schwefel. Die sonst für die Schwefelbestimmung in organischen Substanzen am meisten gebrauchte Methode nach CARIUS kommt bei der Untersuchung der Fette kaum in Anwendung, wegen des nur geringen Schwefelgehaltes dieser Stoffe, der beträchtlich hohe Einwaagen an organischer Substanz erfordert.

Empfehlenswert ist die Methode von LIEBIG. In einer geräumigen Silber- oder Nickelschale werden etwa gleiche Teile sulfatfreien Kaliumhydroxyds und Kaliumnitrats unter Zugabe einiger Tropfen Wasser zusammengeschmolzen und die Masse erkalten lassen. Hierauf fügt man die abgewogene Fettmenge hinzu und erhitzt zunächst vorsichtig bis zum abermaligen Schmelzen der Masse und dann stärker — unter öfterem Umrühren mit einem Silberdraht — bis zur völligen Oxydation der organischen Substanz. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure an und bestimmt die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise als Bariumsulfat.

ALLEN benutzt zur Bestimmung des Schwefels in Ölen den nebenstehend skizzierten Apparat, der sich vor allem für die Schwefelbestimmung in Mineralölen eingebürgert hat.

Die Methode wurde von HEUSLER, KISSLING und ENGLER weiter ausgebaut und verbessert. Etwa 5 g Fett (genau einwägen) werden mit ca. 45 g Alkohol in das Lämpchen *A* eingewogen. Von dieser Mischung wird ein — durch Differenzwägung — bestimmter Teil in der nebenstehenden Apparatur verbrannt. Das von der Hülse *a* gehaltene Dochtende befindet sich etwa 9 cm über dem Gefäßboden. Die zur Verbrennung notwendige Luft tritt durch die beiden Röhrchen der Metallkapsel *d* ein und wird zusammen mit den Verbrennungsgasen aus dem Zylinder *B* durch das an letzteren angeschmolzene Rohr *b* in das Absorptionsgefäß *C* mittels eines bei *c* angesetzten Aspirators (Wasserstrahlpumpe) hinübergesaugt. Das Absorptionsgefäß *C* wird mit Glasperlen und etwa 20 cm^3 Absorptionsflüssigkeit beschickt. Als Absorptionsflüssigkeit eignet sich 3proz. Wasserstoffperoxydlösung oder eine wäßrige verdünnte Kaliumhypobromidlösung, dargestellt durch Auflösen von wenig Brom in einer Kaliumcarbonatlösung und nachträgliches Entfärben dieser Lösung mittels Durchleiten von Luft. Das in den Verbrennungsgasen befindliche Schwefeldioxyd wird im Absorptionsgefäß zu Schwefelsäure oxydiert, deren Menge in der üblichen Weise als Bariumsulfat gravimetrisch ermittelt wird.

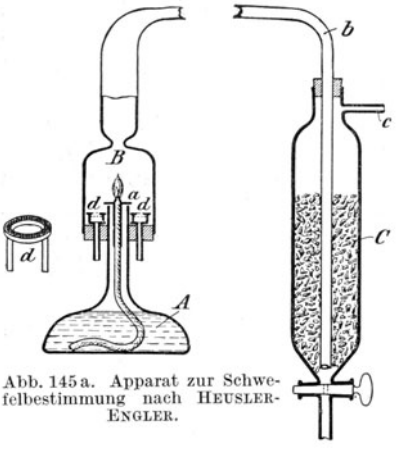


Abb. 145a. Apparat zur Schwefelbestimmung nach HEUSLER-ENGLER.

Phosphor. Die Bestimmung des Phosphors, bzw. der gebundenen Phosphorsäure, in lecithinhaltigen Fetten erfolgt in der gleichen Weise wie die Bestimmung des Schwefels nach LIEBIG durch Oxydation der organischen Substanz mittels Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd, Auflösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nach SCHMITZ als Ammoniummagnesiumphosphat.

Die gefundene Menge Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$), mit dem Faktor 7,25 multipliziert, ergibt die Menge des vorhandenen Lecithins ($C_{44}H_{90}NPO_9$), sofern die Abwesenheit anderer Phosphorsäurederivate im untersuchten Fett sichergestellt ist. Ist letzteres nicht der Fall, so sollte der Phosphorgehalt nur als Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) angegeben werden.

Aschegehalt[1]. Der Gehalt der Fette an nichtflüchtigen anorganischen Bestandteilen, insbesondere Metalloxyden, deren Summe im *Aschegehalt* bestimmt wird, ist normalerweise sehr gering, fast stets weit unter 0,5 %.

3—5 g Fett (vorher filtriert), bei aschearmen Produkten entsprechend mehr, werden im Porzellan oder Quarztiegel allmählich abgeschwelt, bis ein kohliger Rückstand bleibt. Mit Rücksicht auf die Gegenwart flüchtiger Alkalisalze wird der kohlige Rückstand vor dem Glühen mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung durch ein aschefreies Filter filtriert und das Filter gründlich nachgewaschen. Filter und Kohle werden für sich verascht. Schwer verbrennliche Kohle verascht sich leicht nach Befeuchten mit Wasserstoffperoxyd (aschefrei) oder durch kurzes Glühen in einer Mischung von Luft und wenig Sauerstoff, die durch einen ROSE-Tiegeldeckel in den Tiegel geleitet wird. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die wäßrige Lösung zurückgegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bei mäßiger Rotglut verascht.

Bei der Veraschung größerer Fettmengen oder wasserhaltiger Proben wird ein aus aschefreiem Filtrierpapier gedrehter Docht in das Öl getaucht und angezündet. Die Erhitzung wird derart geregelt, daß der Tiegelinhalt ruhig abbrennt. Der Brennrückstand wird wie oben verascht.

Die Prüfung der Asche erstreckt sich nach dem Vorgang der anorganischen Analyse in erster Linie auf Alkalien und Erdalkalien, weiterhin auf Eisen, Nickel, Kupfer usw.

[1] Deutsche Einheitsmethoden (97).

β) Quantitative Bestimmungen.

Bestimmung des Gesamtfettes. Die Vorbereitung der Pflanzenteile sowie die Ausbringung des Fettes aus denselben zum Zwecke der quantitativen Bestimmung des Gesamtfettes geschieht in der gleichen Weise, wie sie für qualitative Zwecke bereits auf S. 602 beschrieben wurde. Vor allem soll an dieser Stelle nochmals auf die dort beschriebenen mannigfachen Vorsichtsmaßregeln und Vorkehrungen hingewiesen werden.

Bestimmung des Petrolätherextraktes. Der Petrolätherextrakt besteht in der Hauptsache aus *Fett* (Glyceriden, freien Fettsäuren), dem das natürliche Unverseifbare und unwesentliche Mengen anderer petrolätherlöslicher Stoffe beigemengt sind.

Bei der Bestimmung des Petrolätherextraktes bleiben etwa vorhandene größere Mengen von Glyceriden fester Oxysäuren oder dieser selbst (seltener Fall) ungelöst zurück. In solchen Fällen wird die Extraktion nach Trocknung des Extraktionsgutes mit trockenem Äther oder einem anderen Fettlösungsmittel durchgeführt. Der getrocknete Ätherextrakt wird zweckmäßig nochmals mit Petroläther extrahiert und der dabei in der Extraktionshülse verbleibende Rückstand für sich untersucht.

Verfahren. Von dem nach S. 602 grob zerkleinerten Untersuchungsmaterial werden etwa 10 g ungetrocknet abgewogen, nach und nach in einen Mörser gebracht und, falls nötig, mit einer Reibkeule weiter zerkleinert. Stoffe, deren Öl erhebliche Mengen Linolensäureglyceride enthält (z. B. Leinssaat, Sonnenblumenkerne), sind mit Seesand zu verreiben, der mit Salzsäure gereinigt und ausgeglüht worden ist. Der Inhalt der Reibschalen wird quantitativ in eine Extraktionshülse übergeführt. Schale und Reibkeule sind wiederholt mit einem mit Petroläther getränkten Wattebausch sorgfältig zu reinigen, der ebenfalls in die Hülse gebracht wird.

Die Extraktion muß sich unmittelbar an die Zerkleinerung der Substanz anschließen, da der Säuregehalt in zerkleinertem Material schnell ansteigt. Zur Extraktion wird ein Durchtropfextraktionsapparat und Petroläther benutzt, der zwischen 45 und 55° C siedet und bei 60° keinen Rückstand hinterläßt.

Für die Schnelligkeit und Gründlichkeit der Extraktion ist wesentlich, daß das warme Lösungsmittel ständig die Substanz durchspült und sogleich abtropft. Im allgemeinen genügen dann 6 Stunden zur Extraktion (unter Umständen in zwei Stufen, s. unten). Besonders bewährt haben sich Apparate vom Typ des TWISSELMANNschen (Hersteller A. Dargatz, Hamburg 8); damit wird schon in 2—3 Stunden vollständige Extraktion erzielt. Falls nur Apparate nach dem SOXHLET-Prinzip zur Verfügung stehen, muß mit wesentlich längerer Extraktionsdauer als 6 Stunden gerechnet werden. Die erschöpfende Extraktion ist dann durch eine Verdampfungsprobe festzustellen.

Nach vierstündiger Extraktion wird die Hülse mit dem Rückstand $^1/_2$ Stunde bei 100° C getrocknet, der Rückstand mit Seesand zerrieben und noch 2 Stunden zum zweitenmal mit Petroläther extrahiert.

Aus dem Extrakt wird der Petroläther abgetrieben, der Rückstand 1 Stunde lang im Vakuum bei 70° C getrocknet und danach gewogen. Das Gewicht des Petrolätherextraktes ist als konstant anzusehen, wenn es sich nach nochmaliger viertelstündiger Trocknung um höchstens 0,1 % ändert.

Ätherextrakt. Wird die Extraktion mit Äther durchgeführt, so wird die ätherische Lösung nach beendeter Extraktion $^1/_2$ Stunde lang im ERLENMEYER-Kolben mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Natriumsulfat wird unter mehrmaligem Ausschütteln mit ebenfalls über entwässertem Natriumsulfat oder über Natrium getrocknetem Äther und Dekantieren fettfrei gewaschen.

Man treibt die Hauptmenge Äther auf dem Wasserbade ab, bläst einige Male, am besten mit einem Handgebläse, auf den Rückstand, wodurch sich der Rest des Lösungsmittels in kurzer Zeit verflüchtigt, und erzielt durch kurze Trocknung Gewichtskonstanz, das ist maximal 0,1 % Gewichtsänderung in je viertelstündiger Trocknungsdauer.

Sind flüchtige Fettsäuren vorhanden, z. B. bei Anwesenheit von Palmkern-, Cocosfett und dergleichen, so trocknet man bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Leicht

oxydierbare Fette (trocknende, halbtrocknende und dergleichen) werden im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet. Die stark abgekürzte Trocknungsdauer bei dem obigen Verfahren erübrigt jedoch meistens ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit die Benutzung von inertem Gasstrom oder Vakuumtrockenvorrichtungen.

Bestimmung des Unverseifbaren. *Erläuterung.* Das Unverseifbare umfaßt die natürlichen unverseifbaren Stoffe (Sterine, Wachsalkohole, Kohlenwasserstoffe) sowie die mit Wasserdampf nicht flüchtigen organischen Stoffe wie Mineralöle u. dgl.

Prinzip. Das Fett wird verseift, die Seifenlösung oder die getrocknete Seife mit Äther oder Petroläther mehrmals ausgezogen, aus den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand getrocknet und gewogen.

Ausführung. Besteht der Verdacht auf Vorhandensein flüchtiger organischer Stoffe (ätherischer Öle u. dgl.), so können diese zunächst mit Wasserdampf entfernt werden oder gleichzeitig bestimmt werden. Bei von Wasser und flüchtigen Fettsäuren freien Fetten gibt auch die Bestimmung des Trockenverlustes bei 100° C Aufschluß über den Gehalt an solchen flüchtigen Bestandteilen.

Flüchtige Stoffe. An flüchtigen Stoffen können in Fetten vorhanden sein: Wasser, Lösungsmittel, flüchtige Fettsäuren, ätherische Öle.

a) Gewichtsverlust bei 100°. Bei dieser Bestimmung sind Produkte, die flüchtige Säuren enthalten (Cocosöl, Palmkernöl, Babassuöl und dergleichen) auszuschalten. Die Bestimmung ergibt den Gehalt an Wasser und anderen bis 100° flüchtigen Stoffen.

Man erwärmt etwa 5 g Fett und 20 g ausgeglühten Quarzsand in einer mit Glasstab tarierten flachen Schale allmählich im Luftbad auf 100°, rührt öfters um und trocknet bis zur Gewichtskonstanz (höchstens 0,1 % Gewichtsänderung bei viertelstündigen Trocknungen). Bei Gegenwart oxydabler Stoffe (Leinöl, Perillaöl und dergleichen) trocknet man im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom.

b) Gewichtsverlust bei 60° im Vakuumtrockenschrank. Diese Bestimmungsweise ist bei Produkten, die flüchtige Säuren enthalten (Cocosöl, Palmkernöl usw.) anzuwenden. Sonst wie unter *a*).

c) Destillation mit Wasserdampf (Wasserdampfdestillation). Bei dieser Bestimmung, die in bekannter Weise mit 30—50 g Substanz vorgenommen wird, werden durch den Wasserdampf die flüchtigen Fettsäuren, Lösungsmittel usw. abgetrieben. Die wasserunlöslichen Destillate werden in einer graduierten Vorlage aufgefangen.

Wenn flüchtige Fettsäuren mitdestilliert sind (erkennbar an trüben Ausscheidungen des Destillats), wird ihre Menge durch Titration des Destillats unter Zusatz einer gemessenen Menge Alkohol ermittelt. Ihre Berechnung erfolgt mit hinreichender Genauigkeit unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes 144 der Caprylsäure.

Unabhängig von der Art des Fettes kann das Unverseifbare als Ätherlätherextrakt nach FAHRION (Methode *a*) quantitativ erfaßt werden; die Petroläthermethode nach SPITZ-HÖNIG (Methode *b*) wird nur beibehalten, weil sie in manchen Fällen leichter zum Ziele führt; für Wachse kommt ausschließlich die Methode *c* in Anwendung.

a) Äthylätherextrakt (FAHRION). 5 g Fett werden mit 12—15 cm³ alkoholischer 2 n-Kalilauge in einer Schale auf dem Sandbade verseift, wobei das Gemisch unter vorsichtigem Erwärmen bis zur Trockne gerührt wird. Die Seife wird mit etwa 50 cm³ warmem Wasser unter Nachspülen mit etwa 10 cm³ Alkohol in einen Scheidetrichter gebracht, die abgekühlte Seifenlösung mit 50 cm³ Äthyläther ausgeschüttelt und dies ein- bis zweimal mit je 25 cm³ Äther wiederholt. Sollten sich die Schichten nicht glatt absetzen, so läßt man einige Kubikzentimeter Alkohol am Rande des Scheidetrichters herabfließen.

Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 12 cm³ n/1-Salzsäure und 8 cm³ Wasser unter Zusatz von Methylorange gewaschen und nach dem Abziehen der Säureschicht mit 3 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge und 7 cm³ Wasser entsäuert. Nach einigem Stehen wird die alkoholische Schicht abgezogen und die ätherische Lösung destilliert. Der Ätherextrakt wird bei 100° getrocknet, bis sich das Gewicht in viertelstündigem Trocknen nur mehr um höchstens 0,1 % ändert.

b) Petrolätherextrakt (SPITZ-HÖNIG). 5 g Fett werden mit 12—15 cm³ alkoholischer 2 n-Kalilauge etwa 20 Minuten unter Rückfluß verseift, mit ebensoviel Wasser versetzt und, falls dabei Ausscheidungen auftreten, nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit etwa 50proz. Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens zweimal mit je 50 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol oder konzentrierter Kalilauge beseitigt.

Die vereinigten Petrolätherauszüge sind zunächst mit 50proz. Alkohol, dem etwas Alkali zugefügt wird, und dann zur Entfernung mitgerissener Seifenreste wiederholt mit je 25 cm³ 50proz. Alkohol zu waschen, bis diesem zugesetztes Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Die petrolätherische Lösung wird wie oben weiterbehandelt.

c) Bestimmung in Wachsen (DONATH). Für die Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Wachsen sind die eben beschriebenen Methoden meist unbrauchbar, einmal wegen der schlechten Löslichkeit der Kaliumsalze der hochmolekularen Wachssäuren in Wasser und der geringen Löslichkeit der Wachsalkohole in Petroläther, zum anderen aber, weil die Kalisalze einiger der dort vorkommenden Säuren in Petroläther nicht unmerklich löslich sind, wodurch ein höherer Gehalt an Unverseifbarem vorgetäuscht werden kann. In solchen Fällen liefert die Extraktion der trocknen Seifen mit Aceton, Chloroform oder auch Petroläther brauchbare Ergebnisse.

Angewandt wird meist das von DONATH ursprünglich für die Bestimmung von Paraffin in Stearin ausgearbeitete Verfahren in etwas modifizierter Form.

6 g Substanz werden mit alkoholischer Kalilauge — zweckmäßig amylalkoholische Lauge oder unter Zusatz von Xylol — verseift, zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die wäßrige Seifenlösung wird mit Essigsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator genau neutralisiert und hierauf bei höchstens 60° mit Calciumchlorid- oder Bariumchloridlösung gefällt. Um den Niederschlag pulvriger zu machen und das nachfolgende Filtrieren zu erleichtern, setzt man häufig nach dem Neutralisieren vor der Fällung mit Calciumchlorid etwas Sodalösung zu. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, fein gepulvert und, gegebenenfalls unter Zusatz von reinem Quarzsand, im Soxhlet mit einem der obengenannten Lösungsmittel extrahiert, unter denen besonders Aceton bevorzugt wird. (In diesem Falle muß die Extraktionsapparatur mit Glasschliffen ausgerüstet sein, da Kork und Gummi zu stark angegriffen werden.) Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Extrakt darf beim Verbrennen nur Spuren von Asche hinterlassen, anderenfalls sind Seifen in Lösung gegangen, deren Menge aus der Menge des hinterbleibenden Metalloxyds annähernd berechnet werden kann und bei der Bestimmung des Unverseifbaren in Abzug zu bringen ist.

Bestimmung der Gesamtfettsäuren. *Erläuterung.* Die Gesamtfettsäuren eines Fettes bestehen aus den normalen und oxydierten Fettsäuren, denen Harzsäuren beigemengt sein können. Diese sind dann besonders zu bestimmen (s. Bd. 3, Abschnitt DISCHENDORFER).

Verfahren. Die Bestimmung der Gesamtmenge der Fettsäuren geschieht fast immer in Verbindung mit der Bestimmung des Unverseifbaren (s. S. 630).

a) Gesamtfettsäuren einschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren[1]. Die nach Abtrennung des Unverseifbaren erhaltenen alkoholischen Seifenlösungen und

[1] Als Oxysäuren gelten nach den „Einheitsmethoden" stets die nach Verfahren *c* abscheidbaren „oxydierten" Säuren meist unbekannter Konstitution, während die hydroxylhaltigen Fettsäuren demgegenüber als „Hydroxy- (Fett-) Säuren" oder „Oxyfettsäuren" bezeichnet werden.

Waschwässer werden vereinigt und eingedampft, bis der Alkohol völlig verjagt ist, darauf mit heißer verdünnter Salzsäure zersetzt und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter bis zur Erschöpfung mit insgesamt 50—100 cm^3 Äthyläther ausgeschüttelt. Die mit 10proz. Kochsalzlösung neutral gewaschene Ätherlösung wird wie bei Bestimmung des Ätherextraktes (s. S. 629) weiterbehandelt.

b) Gesamtfettsäuren (ausschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren). Sollen die petrolätherunlöslichen Oxysäuren von der Bestimmung der Gesamtfettsäuren ausgeschlossen werden, so wird die Ausschüttelung gemäß *a* nicht mit Äther, sondern mit Petroläther vorgenommen.

Der vorgewärmte Petroläther wird in dünnem Strahl unter gutem Umschwenken hinzugegeben, wobei sich die petrolätherunlöslichen Oxysäuren in braunen Flocken ausscheiden und an die Gefäßwand setzen oder zu Klumpen zusammenballen. Nach dem Ablassen des Petroläthers und Sauerwassers durch ein Filter wird das Gefäß und das Filter sorgfältig mit Petroläther nachgewaschen, die petrolätherische Lösung abgetrennt und wie die ätherische Gesamtfettlösung weiterbehandelt.

c) Petrolätherunlösliche Oxysäuren. Die Menge der Oxysäuren ergibt sich als Differenz der nach *a* und *b* erhaltenen Mengen Fettsäuren, kann aber auch direkt auf folgende Art ermittelt werden:

Die nach *b* abgeschiedenen petrolätherunlöslichen Oxysäuren werden mit warmem Alkohol aus dem Gefäß und Filter herausgelöst, im Scheidetrichter zur Entfernung von Mineralsäure usw. mit Wasser gewaschen und nach Verjagen des Lösungsmittels bei 100° getrocknet und gewogen.

Unter Umständen kommt man bei *b* und *c* leichter zum Ziel, wenn man die nach *a* abgeschiedenen Gesamtfettsäuren mit warmem Petroläther aufnimmt. Die in einen gewogenen Kolben filtrierte petrolätherische Lösung enthält die „petrolätherlöslichen Fettsäuren"; die „petrolätherunlöslichen Fettsäuren" werden aus dem Gefäß und Filter wie oben mit Alkohol oder Chloroformalkohol herausgelöst und bestimmt.

Erhebliche Mengen der nach *b* und *c* abgeschiedenen Oxysäuren sind zur Entfernung etwa eingeschlossener Mengen normaler Fettsäuren nochmals zu verseifen und abzuscheiden; ebenso sind die Oxysäuren aus dem Sauerwasser nach Verseifung des Trockenrückstandes zu isolieren[1].

Bestimmung des Glycerins. Der Glyceringehalt eines Fettes kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden, von denen in diesem Zusammenhang nur einige der gebräuchlichsten ausführlich behandelt werden sollen.

Berechnung des Glyceringehaltes aus der Esterzahl. Das einfachste Verfahren, den Glyceringehalt eines Fettes zu bestimmen, besteht in seiner rechnerischen Ermittlung aus der sog. *Esterzahl* (s. S. 639), wobei die folgende Gleichung zugrunde gelegt wird:

$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5(OR)_3} + 3KOH = \underset{\text{Kaliseife}}{3ROK} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

R ist ein beliebiger Fettsäurerest. Die Gleichung liefert nur bei Abwesenheit von Mono- und Diglyceriden sowie anderen als Glycerinestern verläßliche Werte und ist deshalb nur beschränkt anwendbar (s. S. 665).

Bestimmung des Glyceringehaltes durch Extraktion. Eine Methode zur direkten Bestimmung des Glycerins in Fetten, die zwar nicht als Präzisionsmethode angesprochen werden kann, aber immerhin für viele Zwecke hinreicht, ist das Extraktionsverfahren nach SHUKOFF und SCHESTAKOFF, das vor den übrigen

[1] Die Oxyfettsäuren des Ricinusöles können nach diesem Verfahren nicht bestimmt werden. Hierfür kommt die Acetylzahlbestimmung in Betracht (s. **1**, Abschnitt 6, LIEB, S. 198).

Bestimmungsmethoden den Vorzug besitzt, daß man das isolierte Glycerin in Substanz gewinnt und weiter untersuchen kann.

8—10 g des zu untersuchenden Fettes werden in bekannter Weise mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol wird verjagt, die Seife in heißem Wasser gelöst und die Fettsäuren werden mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Man läßt sie erstarren, nötigenfalls nach Zugabe von Hartparaffin, und filtriert durch ein angefeuchtetes Filter. Durch mehrmaliges Umschmelzen auf Wasser werden die Fettsäuren von den anhaftenden Resten Glycerinwasser befreit und darauf filtriert. Die vereinigten Filtrate werden, nachdem sie mit Pottasche alkalisch gemacht worden sind, auf dem Wasserbad bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupdecke eingedampft. Vermischt man die eingedickte Flüssigkeit mit 20 g entwässertem Natriumsulfat, so erhält man eine trockene pulverige Masse, die im Soxhlet mit getrocknetem, frisch destilliertem Aceton 4 Stunden lang extrahiert wird (Kork- und Gummiverbindungen sind unbedingt zu vermeiden, da diese von Aceton stark angegriffen werden). Sollte nach dem Abdestillieren des Acetons das Glycerin auf seiner Oberfläche noch Fetttröpfchen zeigen, so werden diese durch Abspülen mit niedrig siedendem Petroläther (Pentan) entfernt. Es folgt nunmehr die Trocknung des im Extraktionskölbchen befindlichen Glycerins bei einer Temperatur von 75—80° C, wozu etwa 4 Stunden erforderlich sind. Die Temperatur soll 80° keinesfalls übersteigen, weshalb man die Thermometerkugel zweckmäßigerweise unmittelbar über dem Boden des Gefäßes anbringt. Nach dem Erkalten wird das Kölbchen mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen und gewogen.

Das erhaltene Glycerin ist mitunter etwas bräunlich gefärbt, aber vollkommen aschefrei und über 99prozentig.

Bestimmung des Glycerins durch Überführen in Isopropyljodid. Durch Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure auf Glycerin wird nach folgender Gleichung *Isopropyljodid* gebildet:

$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2 .$$

Isopropyljodid reagiert mit Silbernitrat unter Bildung eines Komplexsalzes der Formel Ag_2JNO_3 oder $Ag_3J(NO_3)_2$, das bei längerem Kochen mit Wasser in Silbernitrat und Silberjodid zerfällt.

20 g Fett werden mit alkoholischer Kalilauge verseift (besser nur mit starker wäßriger Lauge), die Fettsäuren mit Eisessig abgeschieden (Schwefelsäure oder Salzsäure dürfen nicht verwendet werden). Der Vorgang des Verseifens und des Abscheidens der Fettsäuren wird am besten nochmals wiederholt. Die Glycerinwässer und Waschwässer werden vereinigt und auf ein Volumen von nicht unter 50 cm³ eingeengt, in ein 100-cm³-Meßkölbchen übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. 5 cm³ dieser Lösung werden in das Siedekölbchen *A* des beigezeichneten von STRITAR verbesserten Apparates nach ZEISEL-FANTO (Abb. 146) pipettiert und 15 cm³ höchstkonzentrierte Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,90—1,96) und einige Siedesteinchen hinzugefügt.

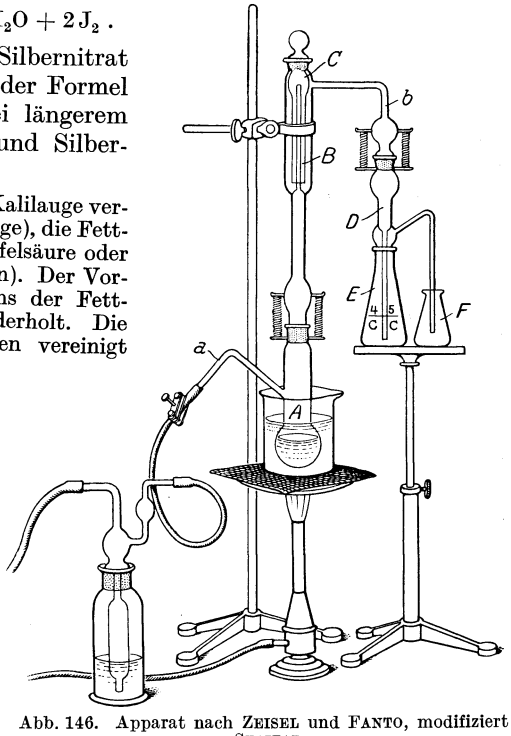


Abb. 146. Apparat nach ZEISEL und FANTO, modifiziert von STRITAR.

Das so beschickte Kölbchen *A* wird an den Teil *B* der Apparatur angeschlossen und durch die ganze Apparatur ein langsamer Kohlendioxydstrom hindurchgeführt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes, der vor Eintritt in das Kölbchen bei *a* noch eine mit verdünnter Sodalösung beschickte Waschflasche passiert hat, soll 3 Blasen in der Sekunde betragen; sie ist bereits vor Beginn des Versuches einzuregulieren. In dem waschflaschenartig ausgebildeten Teil *B* befindet sich eine Aufschlämmung von 0,5 g rotem Phosphor in 5 cm³ Wasser, um Jod und Jodwasserstoff zurück-

zuhalten, eine Füllung genügt für mehrere Bestimmungen. An die Reinheit des Phosphors werden besondere Anforderungen gestellt. Man kocht nötigenfalls mehrere Stunden mit verdünnter Natronlauge, wäscht mit heißem Wasser, dann mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Äther, Alkohol und Wasser gut aus und bewahrt das so gereinigte Produkt in lufttrocknem Zustand auf. Die bei *B* von Jod und Jodwasserstoff befreiten Isopropyljodiddämpfe gelangen durch *b* in die Vorlage *E*, die mit 45 cm³ einer Silbernitratlösung beschickt ist (40 g $AgNO_3$ in 100 cm³ Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol auf 1000 cm³ aufgefüllt), und werden darin fast stets quantitativ absorbiert, die sich anschließende mit 5 cm³ derselben Silberlösung gefüllte kleine Vorlage *F* dient als Sicherheitsvorlage, um bei stürmischem Reaktionsverlauf die letzten Reste Isoropyljodid zu absorbieren.

Nach Zusammenstellen der Apparatur wird mittels eines Glycerinbades die Temperatur zunächst auf 110—115° C (Badtemperatur) gehalten, bis die Reaktion im wesentlichen beendet ist. Nach etwa 1 Stunde dürfte dieser Endpunkt in den meisten Fällen erreicht sein; häufig erkennt man ihn am Zusammenballen des in *E* ausgeschiedenen Jodsilbers und Klarwerden der anfänglich trüben Silberlösung, vor allem, wenn man dieser zu Anfang einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt hatte. Nach Erreichung dieses Punktes soll noch wenigstens 1 Stunde bei einer auf 130—140° C erhöhten Badtemperatur weitererhitzt werden.

Nach beendeter Reaktion wird der Inhalt der Vorlage in ein Becherglas übergespült und auf ein Volumen von ca. 450 cm³ gebracht; die in dem kleinen Kölbchen *F* befindliche Flüssigkeit wird auf das zehnfache Volumen verdünnt und, falls hierbei eine Trübung auftritt, mit der Hauptmenge vereinigt. Man fügt einige Kubikzentimeter Salpetersäure hinzu, erhitzt auf dem Wasserbad noch wenigstens 1 Stunde, bringt das ausgeschiedene Jodsilber auf einen Glasfiltertiegel und trocknet bei 120° bis zur Gewichtskonstanz.

Berechnung:

Einwaage: a g Fett
Auswaage: b g AgJ

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{b \cdot 0{,}3921 \cdot 20 \cdot 100}{a} = \frac{784{,}2 \cdot b}{a}.$$

Fehler bei der Bestimmung können entstehen durch ungenügende Reinigung des Phosphors, ungenügende Konzentration der Jodwasserstoffsäure und zu geringe Einwirkungsdauer, weiterhin durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen, Spuren von Alkoholen, soweit sie mit wäßrigem Jodwasserstoff flüchtige Alkyljodide bilden; besonders störend wirkt in dieser Beziehung Trimethylenglykol, das aber bei der Glycerinbestimmung in Fetten kaum in Frage kommt.

Im ganzen kann die Methode als recht zuverlässig bezeichnet werden; die relativ hohen Kosten für Reagenzien werden durch Benutzung des sog. Halbmikroverfahrens auf etwa $^1/_{10}$ der ursprünglichen reduziert, ohne daß die Genauigkeit der Methode dadurch beeinträchtigt wird[1].

Stehen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung, so ist die Methode von WILLSTÄTTER zu empfehlen:

Etwa 0,2 g Fett werden im Zersetzungskolben des ZEISEL-FANTOschen Apparates abgewogen, mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure, spezifisches Gewicht mindestens 1,8, versetzt und in der gleichen Weise wie oben weiterbehandelt. Liegen neben Triglyceriden auch Di- und Monoglyceride vor, so ist die letztgenannte Methode nicht mehr zuverlässig.

Glycerinbestimmung nach dem Bichromatverfahren. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung wird Glycerin quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt, gemäß der Gleichung:

$$3C_3H_8O_3 + 7K_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 = 9CO_2 + 7Cr_2(SO_4)_3 + 7K_2SO_4 + 40H_2O.$$

[1] Die hierzu notwendige Apparatur liefert die Firma Paul Haack, Wien IX. Mikrobestimmung von Glycerin in Fetten mit der Methode von ZEISEL-FANTO siehe B. FLASCHENTRÄGER C. **1930 I**, 3736.

Nimmt man die Oxydation mit einer gemessenen Menge Kaliumbichromatlösung vor, so kann nach beendeter Oxydation der Überschuß des Oxydationsmittels jodometrisch zurückgemessen werden.

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl + 6\,KJ = 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 6\,J$$
$$6\,J + 6\,Na_2S_2O_3 = 6\,NaJ + 3\,Na_2S_4O_6\,.$$

Vorbereitung der Probe. Etwa 10 g Fett werden genau abgewogen und in der üblichen Weise verseift. Die Seife wird in etwa 250 cm³ heißem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt; nach dem Abkühlen wird das Glycerinwasser von den Fettsäuren durch ein angefeuchtetes Filter abdekantiert. Die Fettsäuren werden nochmals verseift, hierauf die Seifen in der gleichen Weise zerlegt; das Glycerinwasser wird durch das schon benutzte Filter filtriert. Dann wäscht man die Fettsäuren mit Wasser und engt die vereinigten Filtrate ein. Nach nötigenfalls nochmaliger Filtration wird in einen 250-cm³-Meßkolben übergespült, mit Kalilauge vorsichtig neutralisiert und mit einer Aufschlemmung von frischbereitetem Silbercarbonat versetzt (140 cm³ 0,4proz. Silbernitratlösung werden mit 5 cm³ n/1 Sodalösung gefällt, der Niederschlag wird 2—3mal mit Wasser gewaschen und dekantiert). Das mit Silbercarbonat versetzte Flüssigkeitsgemisch wird wiederholt umgeschüttelt und nach 10 Minuten vorsichtig mit basischer Bleiacetatlösung gefällt (10 g Bleioxyd werden 1 Stunde lang mit 100 cm³ 10proz. Bleiacetatlösung gekocht und nach dem Erkalten filtriert). Wenn der Niederschlag abgesetzt ist, darf die darüberstehende klare Flüssigkeit nicht mehr durch Bleilösung getrübt werden, sonst muß noch mehr Bleilösung zugegeben werden; im allgemeinen reichen 5 cm³ aus. Das Gemisch wird dann auf 250 cm³ aufgefüllt und nach kräftigem Umschütteln stehengelassen, bis die obere Lösung einigermaßen klar ist. Die Lösung wird durch ein trockenes, gehärtetes Filter filtriert. Die ersten, meist trüben Anteile des Filtrats sind zu verwerfen. 25 cm³ klares Filtrat werden dann in einen mit Bichromatschwefelsäure gereinigten 300-cm³-ERLENMEYER-Kolben pipettiert und zur Ausfällung des Bleiüberschusses mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Die Schwefelsäure, die auch weiter unten bei dem Oxydationsprozeß gebraucht wird, soll das spez. Gew. 1,23 haben und wird durch Mischen von 315 g konzentrierter Schwefelsäure und 684 g Wasser erhalten.

Die eben beschriebene vorbereitende Behandlung hat den Zweck, ein von anderen reduzierenden organischen Substanzen möglichst befreites Glycerin dem nun folgenden Oxydationsprozeß zu unterwerfen.

Oxydation. Zum Inhalt des ERLENMEYER-Kolbens werden 25 cm³ „Bichromatschwefelsäure zur Glycerinbestimmung" gegossen. Diese Bichromatschwefelsäure wird aus etwa 75 g analysenreinem, bei 110—120° getrocknetem Kaliumbichromat mit 150 cm³ konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, indem man das Salz in wenig Wasser löst, langsam die Schwefelsäure zugibt und bei 15° auf 1000 cm³ auffüllt. Die Bichromatlösung wird am besten aus der Bürette abgelassen.

Die Fehler, die sich aus dem verhältnismäßig hohen Ausdehnungskoeffizienten der Bichromatlösung ergeben können, sind wegen des stets auszuführenden Blindversuches belanglos. Es ist aber darauf zu achten, daß der Stand der Bichromatlösung in der Bürette stets nach gleichmäßigen Zeiträumen abgelesen wird.

Zu dem Gemisch der Glycerin- und Bichromatlösung werden 50 cm³ Schwefelsäure (spez. Gew. 1,23, s. oben) gegossen, die gleichzeitig zum Nachwaschen der Kolbenwandungen usw. dienen können. Der ERLENMEYER-Kolben wird mit einem kleinen Rundkolben oder Becherglaschen bedeckt und 2 Stunden lang in ein siedendes Wasserbad gestellt.

Genau in der gleichen Weise wird ein Blindversuch ausgeführt. Es muß ausdrücklich bemerkt werden, daß die Kontrollbestimmung von Anfang an mit einer neuen Einwaage anzusetzen ist.

Titration. Das abgekühlte Oxydationsgemisch wird in einen 500-cm³-Meßkolben umgefüllt, temperiert und bis zur Marke aufgefüllt. In einem 500-cm³-Becherglas od. dgl. werden 20 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung und die gleiche Menge etwa 20proz. Salzsäure gemischt. Falls die Jodkaliumlösung etwas gelb gefärbt ist, muß sie in allen Versuchen (Haupt- und Blindprobe) annähernd genau abgemessen werden. Zu der Mischung werden 50 cm³ der aufgefüllten Oxydationsflüssigkeit gegossen, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und, wie üblich, mit n/10-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der Blindversuch dient zur Titerstellung der Bichromatlösung.

Berechnung.

Gegeben:

e = Einwaage (unter Berücksichtigung der oben eingehaltenen Verdünnungsverhältnisse 1 : 10 : 100),

a = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Thiosulfatlösung beim Blindversuch,

b = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Thiosulfatlösung beim Hauptversuch.

Berechnet:

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{6{,}576 \cdot (a - b)}{e}.$$

Fehlerquellen. Nicht fällbare organische Verunreinigungen werden mit oxydiert und es wird zuviel Glycerin gefunden. Hierher gehören gewisse Oxysäuren und Stickstoffverbindungen aus Eiweißabbauprodukten und ähnliche Körper, die alle Bichromat verbrauchen. Derartige Stoffe sind vornehmlich in tierischen Abfallfetten und Seetierölen zu finden, in pflanzlichen Fetten dürften sie kaum eine Rolle spielen, so daß bei der Analyse dieser Stoffe nach der Bichromatmethode im allgemeinen recht gute Ergebnisse erwartet werden dürfen.

Glycerinbestimmung nach dem Acetinverfahren. Dieses Verfahren, das zur Gehaltsbestimmung von Handelsglycerinen als internationale Standardmethode anerkannt ist, kann auch zur Glycerinbestimmung in Fetten Anwendung finden. Die Methode beruht auf der Überführung des Glycerins in *Triacetin* durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} + 3\,CH_3 \cdot COOH = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OCO \cdot CH_3 \\ | \\ CH \cdot OCO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot OCO \cdot CH_3 \end{array} + 3\,H_2O.$$

Das gebildete Triacetin wird mit Natronlauge verseift, und der Alkaliverbrauch auf Glycerin umgerechnet:

$$C_3H_5(OCOCH_3)_3 + 3\,NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,CH_3COONa.$$

Die Gegenwart organischer Fremdstoffe beeinträchtigt die Genauigkeit des Verfahrens nicht, sofern dieselben keine esterifizierbaren Hydroxylgruppen enthalten.

Vorbereitung der Probe. 12—15 g Fett werden in der bereits mehrfach beschriebenen Weise verseift, die Seife wird mit Schwefelsäure zersetzt und das Glycerinwasser abfiltriert. Das Filtrat wird mit Bariumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbad bei höchstens 80° eingeengt, bis die Hauptmenge des Wassers entfernt ist; das zur Acetylierung kommende Glycerin soll einen Reinglyceringehalt von wenigstens 50 % aufweisen. Zweckmäßigerweise dampft man bis zur Sirupkonsistenz ein. Das so erhaltene Rohglycerin wird mit absolutem Alkohol erschöpfend ausgezogen, die Lösung durch ein Filter in ein Acetylierungskölbchen gegossen, mit Alkohol nachgespült, worauf nach Zusatz einiger Bimssteinstückchen der Alkohol auf dem Wasserbad völlig abgedunstet wird. Der Rückstand im Kölbchen soll 1,25—1,5 g wiegen und kann direkt zur Acetylierung benutzt werden.

Als Acetylierungskolben werden kugel- oder eiförmige Kolben mit eingeschliffenem, 75—100 cm langem Kühlrohr und 150—200 cm^3 Inhalt benutzt.

Die *Reagenzien* müssen folgende Eigenschaften zeigen:

Das *Essigsäureanhydrid* wird frisch destilliert und darf sich während des blinden Versuches nur schwach färben. Eine einwandfreie Anhydridprobe soll nicht mehr als 0,1 cm^3 n/1-Natronlauge zur Verseifung der Verunreinigungen beanspruchen, wenn ein blinder Versuch mit 7,5 cm^3 Essigsäureanhydrid ausgeführt wird.

Das *Natriumacetat* wird in einer Platin-, Quarz- oder Nickelschale geschmolzen, ohne daß es verkohlt. Dann ist es rasch zu pulvern und in einer dichtschließenden Flasche, außerdem im Exsiccator, aufzubewahren.

Die *Natronlaugen* sind mit kohlensäurefreiem (gekochtem) Wasser herzustellen, ausgeschiedenes Carbonat wird durch Filtrieren abgetrennt. Es wird eine etwa n/2- und eine genau eingestellte n/1-Lauge gebraucht.

Verfahren. Das in dem Acetylierungskolben befindliche Glycerin wird mit 3 g Natriumacetat und 7,5 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang zum gelinden

Sieden erhitzt. Wenn der Kolbeninhalt nicht gelöst bleibt, kann dem mit 1 bis 2 Tropfen Wasser abgeholfen werden. Nach dem Abkühlen gießt man 50 cm³ gekochtes, etwa 80° warmes Wasser in das Kühlrohr und bringt den Kolbeninhalt durch Erwärmen auf höchstens 80° zur Lösung. Nach dem Erkalten wird das Innere des Kühlrohres nochmals mit Wasser ausgespült, das Rohr aus dem Kolben genommen und sein Schliff ebenfalls abgespült. Der Kolbeninhalt einschließlich der Spülwässer wird durch ein mit Säure und reichlich Wasser gewaschenes Filter in einen Jenaer Literkolben filtriert, das Filtrat mit kaltem, vorher gekochtem Wasser gründlich gewaschen und die Lösung mit 2 cm³ Phenolphthaleinlösung versetzt. Man neutralisiert sorgfältig und vorsichtig — zuletzt tropfenweise — mit n/2-Natronlauge auf schwach rötlichgelbliche Färbung. Nach dem Zusatz von 50 cm³ oder einem größeren, genau gemessenen Überschuß n/1-Natronlauge wird die Lösung unter Rückfluß 15 Minuten lang schwach im Sieden gehalten, dann möglichst schnell abgekühlt und mit n/1-Mineralsäure bis zum Farbumschlag nach Rötlichgelb zurücktitriert. Zweckmäßig wird zum Vergleich eine ähnlich gefärbte Indicatorlösung danebengehalten, damit bei der Titration stets wieder die gleiche Endfarbe getroffen wird. Die Indicatorlösung darf in diesem Endstadium der Titration nicht neu zugegeben werden, da sonst die ausgesprochene Rosafärbung wiederkehrt.

Mit den gleichen Reagenzienmengen und unter den gleichen Bedingungen wie beim Hauptversuch ist ein Blindversuch auszuführen.

Berechnung:

Gegeben: e = Einwaage,
a = verbrauchte Kubikzentimeter n/1-Lauge beim Hauptversuch,
b = verbrauchte Kubikzentimeter n/1-Lauge beim Blindversuch.

Berechnet:
$$\% \text{ Glycerin} = \frac{0{,}396 \cdot (a - b)}{e}.$$

γ) *Ermittlung der Kennzahlen.*

Die chemischen Kennzahlen sind an den filtrierten, entwässerten und alkali- bzw. mineralsäurefreien Proben zu ermitteln. Sämtliche Bestimmungen werden mindestens doppelt ausgeführt.

Säurezahl, Gehalt an freien Säuren (Neutralisationszahl). *Die Säurezahl (SZ.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Absättigung der in 1 g Fett enthaltenen Menge freier Fettsäuren nötig sind.*

Man stellt zunächst ein Lösungsmittel aus Reinbenzol und mindestens 90proz. Alkohol her (2 : 1), dem ein geeigneter Indicator zugesetzt wird (z. B. 1% Phenolphthalein oder Thymolphthalein, 0,75% Alkaliblau 6B). Nach genügendem Absitzen, falls möglich über Nacht, wird die blanke Lösung filtriert.

1—3 g Fett werden in dem Titrationsgefäß[1] abgewogen; bei säurearmen Stoffen wird entsprechend mehr eingewogen. Nach Zugabe von 40 cm³ des Lösungsmittels wird das Fett durch Umschwenken und, falls nötig, durch gelindes Erwärmen gelöst. Unter ständigem Schwenken des Kolbens wird dann nach kurzem Abkühlen möglichst rasch mit alkoholischer n/10-Kalilauge titriert, bis der Farbumschlag eintritt. Bei säurereichen Produkten kann auch mit alkoholischer n/2-Lauge gearbeitet werden[2].

[1] Als Titrationsgefäß dient ein geeigneter Jenaer Kolben. Zweckmäßig ist, besonders bei dunkleren Stoffen, ein mit seitlichem Henkelrohr versehener ERLENMEYER-Kolben (möglichst 300 DENOG 11). In dem Ansatzrohr ist der Farbumschlag leichter zu erkennen.

[2] Die Verwendung *alkoholischer* Lauge ist nur dann unbedingt erforderlich, wenn die Probe schwerlösliche Säuren (z. B. Wachssäuren) enthält. In allen anderen Fällen kann die alkoholische Lauge durch wäßrige ersetzt werden, zumal das Arbeiten mit alkoholischer

In einer Blindprobe wird der Alkaliverbrauch des Lösungsmittels in gleicher Menge, wie sie vorher benutzt worden ist, festgestellt. Auf diese Weise wird die stets unsichere Neutralisation des Lösungsmittels vor der Titration vermieden.

Anmerkung. Bei ganz dunklen Ölen, bei denen auch mit dem besonderen Titrationskolben der Indicatorumschlag schwer zu erkennen ist, werden die freien Säuren mehrmals mit einer bestimmten Menge Alkohol ausgezogen und in dem meistens weniger gefärbten alkoholischen Auszug titriert. Zur Blindprobe ist wieder die gleiche Menge Lösungsmittel zu benutzen.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage in Gramm,
a = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Lauge beim Hauptversuch,
b = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Lauge beim Blindversuch.

Berechnet: $$\text{SZ.} = \frac{5{,}611 \cdot (a - b)}{e}.$$

Bei Verwendung von n/2-Lauge ist der Faktor 28,055 (statt 5,611).

Die Säurezahl ist in keinem Falle eine für eine bestimmte Fettart charakteristische Konstante. Sie gibt lediglich einen Anhaltspunkt für die in dem untersuchten Fett vorhandenen freien Fettsäuren, deren Menge unter Zugrundelegung eines mittleren Molekulargewichtes daraus berechnet werden kann (s. hierzu S. 665). Die Menge der in einem Fett vorhandenen freien Fettsäuren ist weitgehend abhängig von Alter und Lagerung der zur Untersuchung kommenden Probe; das Auftreten größerer Mengen freier Säuren in natürlichen Pflanzenfetten ist mit wenigen Ausnahmen die Folge encymatischer Spaltungen unter dem Einfluß der Atmosphärilien.

Die Säure- oder Neutralisationszahl einer reinen Fettsäure oder von Fettsäuregemischen ist im Gegensatz zu dem eben Gesagten eine Konstante, die zur Reinheitsprüfung und zur Molekulargewichtsbestimmung eines einheitlichen Fettsäurepräparates dienen kann und bei Fettsäuregemischen zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes Anwendung findet (s. S. 639).

Verseifungszahl. *Die Verseifungszahl (VZ.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd nötig sind, um die in 1 g Fett enthaltenen freien organischen Säuren abzusättigen und die Ester und Lactone zu verseifen.*

Die Bereitung der alkoholischen Kalilauge geschieht durch Auflösen von etwa 30 g mit Alkohol gereinigtem Kaliumhydroxyd in 1 l *reinem* (mindestens 90proz.) Alkohol mittels Kochen am Rückflußkühler. Bei Verwendung von unreinem Alkohol färbt sich die Lauge in kurzer Zeit dunkel, wodurch die Titration wesentlich erschwert wird; derartiger Alkohol wird vor der Verwendung zweckmäßig unter Zusatz von wenig Permanganat und Calciumcarbonat nochmals destilliert. Die so bereitete Lauge wird nach eintägigem Stehen filtriert und in einer braunen mit Natronkalkrohr verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Etwas einfacher stellt man sich die Lauge her durch Lösen von 30 g Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von 1 g Bariumhydroxyd und Auffüllen mit absolutem Alkohol zum Liter. Nach eintägigem Stehen wird filtriert. Wasserhaltige Lauge verseift langsamer als absolutalkoholische.

Von gewöhnlichen Fetten werden etwa 2 g in einen Kolben aus Jenaer Glas (150—300 cm^3) eingewogen und 25 cm^3 n/2-Lauge hinzugefügt. Aus der gleichen Pipette läßt man die gleiche Menge n/2-Lauge in einen ebensolchen Kolben fließen und setzt damit einen Blindversuch an. Nach Zugabe einiger Siedesteinchen wird

Lauge mancherlei Unbequemlichkeiten mit sich bringt, z. B. Inkonstanz des Titers der Lösung, ungenaues Ablesen in der Bürette. Verwendet man *wäßrige* Lauge zur Titration, so muß die Menge des zur Lösung verwendeten Alkohols, der allein oder in Mischung mit Benzol oder auch Äther verwendet wird, mindestens das Fünffache der gebrauchten Laugenmenge sein, damit die Hydrolyse der beim Titrieren entstehenden Seifenlösung zurückgedrängt wird.

der Kolben mit einem Rückflußkühler verbunden und $^1/_2$ Stunde *im* stark siedenden Wasserbad gekocht. (Das Hineingelangen von Korkstückchen in die Lösung ist peinlichst zu vermeiden; bei Präzisionsbestimmungen sind Kolben mit aufgeschliffenem Kühler zu verwenden.)

Ohne erkalten zu lassen, wird der Überschuß an Alkalihydroxyd sofort unter ständigem Umschütteln in der warmen Seifenlösung mit n/2-Salzsäure zurücktitriert. Als Indicator wird Phenolphthalein verwendet, bei dunklen Fetten Alkaliblau.

Schwer verseifbare Fette und Wachse werden in einem höher siedenden Lösungsmittel, wie Petroleumbenzin (Siedebeginn 100°), Toluol, Xylol, Amylalkohol u. ä., gelöst und durch wenigstens einstündiges Erhitzen am Rückflußkühler verseift. Bei manchen Stoffen, vor allen solchen, die innere Ester von Oxysäuren in größerer Menge enthalten, führt erst mehrstündiges Erhitzen in der eben genannten Weise zum Ziel. Bei derartigen Produkten soll die Verseifung mit Natriumalkoholat empfehlenswerter sein.

11,5 g Natrium werden in $^1/_2$ l absulutem Alkohol unter Kühlung gelöst und mit Alkohol auf 1 l aufgefüllt. Die in den Verseifungskolben eingewogene Probe wird zunächst in 20 cm³ hochsiedendem Benzin gelöst und 25 cm³ der n/2-Natriumalkoholatlösung hinzugefügt. Nach einstündigem Kochen wird in der üblichen Weise mit n/2-Salzsäure zurücktitriert.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage in Gramm,
a = verbrauchte Kubikzentimeter n/2-Salzsäure in der Blindprobe,
b = verbrauchte Kubikzentimeter n/2-Salzsäure in der Hauptprobe.

Berechnet:
$$\text{VZ.} = \frac{28{,}055 \cdot (a - b)}{e}.$$

Aus der Verseifungszahl läßt sich das *mittlere Molekulargewicht* der Fettsäuren (M. Mol.-Gew.) eines Fettes nach folgender Gleichung berechnen:

$$\text{M. Mol.-Gew.} = \frac{56110}{\text{VZGs.}}.$$

Dies ist auch unmittelbar aus den Titrationswerten, ohne Umweg über die VZGs., möglich:

Gegeben:

e = Einwaage an Gesamtfettsäuren,
a = verbrauchte Kubikzentimeter n/10- bzw. n/2-Kalilauge bei der VZ.-Bestimmung.

Berechnet: $\text{M. Mol.-Gew.} = \frac{10000 \cdot e}{a}$ bei Verwendung von n/10-Lauge

bzw. $= \frac{2000 \cdot e}{a}$ bei Verwendung von n/2-Lauge.

Esterzahl. *Die Esterzahl (EZ.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g Fett enthaltenen Fettsäureester nötig sind.*

Bei neutralen Fetten und Wachsen ist die Esterzahl mit der Verseifungszahl identisch. Bei säurehaltigen Fetten ergibt sich die Esterzahl bei Abwesenheit von inneren Estern und Anhydriden als Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl und wird daher im allgemeinen nicht besonders bestimmt.

Zur direkten Bestimmung werden zweckmäßig Säure- und Verseifungszahl hintereinander an ein und derselben Einwaage bestimmt. Man wägt 2—4 g der zu untersuchenden Probe ein, löst in Alkohol oder einem der oben angegebenen Lösungsmittelgemische (s. S. 637), titriert mit alkoholischer Lauge bis zur neutralen Reaktion, setzt dann, wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl (s. S. 638) einen gemessenen Überschuß n/2 alkoholische Lauge hinzu, kocht und titriert wie üblich mit Salzsäure zurück.

Bei Abwesenheit innerer Ester bildet die Esterzahl einen Maßstab für den Gehalt eines Fettes an echtem Neutralfett, d. h. an Glycerinestern von Fettsäuren. (Die rechnerische Auswertung ist auf S. 665 behandelt.)

HEHNER-Zahl. *Die HEHNER-Zahl (HZ.) gibt an, welche Menge wasserunlösliche Fettsäuren und nichtflüchtige unverseifbare Bestandteile aus 100 Teilen Fett erhalten werden.*

a) Methode nach HEHNER, modifiziert von DALICAN.

10 g Fett werden in einem 250-cm³-Kolben geschmolzen und unter Zusatz von 80 cm³ Alkohol mit 6 g Natriumhydroxyd, gelöst in 6—8 cm³ Wasser, verseift. Nach 30—40 Minuten ist die Verseifung beendet. Nach dem völligen Verjagen des Alkohols werden die Seifen in etwa 150 cm³ heißem Wasser gelöst und danach die Fettsäuren mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) abgeschieden. Der Kolben wird noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad belassen, bis die Fettsäuren klar obenauf schwimmen. Nunmehr nimmt man den Kolben vom Wasserbad und läßt erkalten. Nach 2 Stunden wird der Fettsäurekuchen mit dem Glasstab zerstoßen und das Sauerwasser durch ein angefeuchtetes Filter gegeben. Zu den im Kolben verbleibenden Fettsäuren fügt man 250 cm³ siedendes Wasser in zwei Anteilen hinzu, so daß nach dem ersten Zugeben der Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt werden kann. Man läßt wiederum $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad stehen, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben, und läßt hierauf erkalten. Nach dem Wiedererstarren der Fettsäuren wird das Sauerwasser durch das gleiche Filter dekantiert. Man wiederholt diese Operation so oft (8—10mal), bis das Sauerwasser gegen Lackmus neutral reagiert. Nunmehr wird die Hauptmenge der Fettsäuren aus dem Kolben in ein kleines gewogenes Porzellanschälchen gebracht; die letzten Reste werden durch Ausspülen des Kolbens mit heißem Wasser aus diesem entfernt und auf dem Filter gesammelt. Wenn das Filter stets feucht gehalten wurde, kann die kleine darauf befindliche Menge Fettsäuren leicht abgelöst und mit der Hauptmenge vereinigt werden. Im Schälchen befindet sich jetzt die Gesamtmenge der wasserunlöslichen Fettsäuren. Man schmilzt auf dem Wasserbad zusammen, etwa austretende Wassertröpfchen werden entfernt und einige Tropfen Alkohol hinzugefügt (nicht mehr); dann wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Man trocknet im Kohlensäureschrank oder in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Diese kann schon nach 1—$1^1/_2$ Stunden eintreten, mitunter ist aber auch eine längere Trocknungsdauer notwendig. Bei Fetten der Cocosölgruppe und anderen, die Fettsäuren mittleren Molekulargewichts enthalten, kann hierbei eine schon merkliche Verflüchtigung eintreten. In solchen Fällen wird man bei Präzisionsbestimmungen die Fettsäuren in Form ihrer Alkalisalze zur Wägung bringen.

Die eben beschriebene Methode ist reichlich zeitraubend; rascher durchführbar, wenn auch nicht ganz so exakt, ist die

Wachskuchenmethode nach HAGER. Eine tiefe Porzellanschale wird mitsamt einem Glasstab tariert. Hierauf werden 10—20 g Fett eingewogen und wie oben verseift. Aus der wäßrigen Seifenlösung werden die Fettsäuren mit 50 bis 100 cm³ n/1-Schwefelsäure abgeschieden. Der Inhalt der Schale wird noch so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Fettsäureschicht klar geworden ist. Nunmehr wird eine genau gewogene Menge (10—20 g) Wachs, Ceresin, Paraffin oder Stearin eingerührt. Nach dem Erkalten wird der am Glasstab haftende Kuchen aus der Schale gehoben, abgespült und so oft mit reinem Wasser umgeschmolzen, bis dieses neutral reagiert, was nach viermaligem Umschmelzen meist der Fall ist. Um einzelne Fettsäureteilchen zurückzuhalten, werden die

Waschwässer durch ein Filter gegossen. Die auf dem Filter verbleibenden Teilchen werden mit wenig Äther herausgelöst, in die Schale gespült; der Äther wird auf dem Wasserbad verdampft, der Kuchen in die Schale zurückgegeben, zunächst 1 Stunde lang bei 70° und dann, nach Zusatz von wenig Alkohol, eine zweite Stunde bei 100° im Kohlensäureschrank getrocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen. Das Gewicht der zugesetzten Wachsmenge ist von der Auswaage in Abzug zu bringen.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage (Gramm Fett),
a = Auswaage (Gramm Fettsäuren).

Berechnet: $$\text{HZ.} = \frac{100 \cdot a}{e}.$$

Die HEHNER-Zahl liefert ein Maß für die Menge der in einem Fett vorhandenen wasserunlöslichen Fettsäuren und damit auch der wasserlöslichen Fettsäuren. Normalerweise ist der Gehalt an letzteren in natürlichen Fetten gering, die HEHNER-Zahlen der meisten Fette liegen um 95. Nur wenige, wie Palmkernfett und Cocosöl, weisen größere Mengen löslicher Säuren auf, ihre HEHNER-Zahlen liegen zwischen 80 und 90.

Für die Untersuchung von Wachsen kommt die Bestimmung der HEHNER-Zahl nicht in Betracht, da sowohl die sauren wie auch die basischen Bestandteile der Wachse, die Säuren und die Wachsalkohole in Wasser kaum löslich sind; es würden sich HEHNER-Zahlen über 100 ergeben.

Eine strenge Scheidung in *wasserlösliche* und *wasserunlösliche* Fettsäuren, wie sie aus der Definition der HEHNER-Zahl herausgelesen werden kann, ist bei der Analyse der Fette nicht immer möglich. Besonders groß kann der durch die begrenzte Löslichkeit gewisser Fettsäuren in Wasser bedingte Fehler werden, wenn größere Mengen Caprin- und Laurinsäure zugegen sind.

REICHERT-MEISSL-Zahl. *Die* REICHERT-MEISSL-*Zahl gibt an, wieviel Kubikzentimeter n/10-Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhältlichen, mit Wasserdampf flüchtigen* **wasserlöslichen** *Fettsäuren nötig sind.*

Eine quantitative Abtrennung der in einem Fett vorhandenen mit Wasserdampf flüchtigen und wasserlöslichen Fettsäuren ist nur in den seltensten Fällen möglich. Es besteht keine scharfe Grenze zwischen flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren einerseits und zwischen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Säuren andererseits.

Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf nimmt innerhalb der Fettsäurereihe zunächst mit wachsendem Molekulargewicht zu, während die Löslichkeit in Wasser stetig abnimmt.

WIEGNER und MAGASANIK (90) stellten Versuche an über die Flüchtigkeit der einzelnen Säuren mit Wasserdampf an Säure-Wassergemischen mit einem Gehalt von weniger als 2% Säure. Sie destillierten jeweils bis auf die Hälfte ab und bestimmten die prozentual übergegangene Säuremenge im Destillat.

Es waren übergegangen:

Ameisensäure	22,7 %	n-Valeriansäure	82,4 %
Essigsäure	36,6 %	n-Capronsäure	88,2 %
Propionsäure	58,5 %	n-Caprylsäure	94,8 %
n-Buttersäure	72,8 %	n-Caprinsäure	97,7 %

Die Flüchtigkeit von Laurinsäure und Myristinsäure ist sehr gering, aber auch Palmitinsäure und Stearinsäure sind noch spurenweise flüchtig.

Die Löslichkeit nimmt mit steigender Kohlenstoffzahl gesetzmäßig ab; die Anfangsglieder bis C_4 sind mit Wasser völlig mischbar, von Valeriansäure lösen sich

nur noch 3,7 g in 100 g Wasser, während Caprinsäure in kaltem Wasser kaum löslich ist. In der praktischen Fettanalyse werden diese Verhältnisse durch die wechselseitige Beeinflussung der verschiedenen gleichzeitig anwesenden Säuren in ihrer Löslichkeit noch wesentlich verwickelter und unübersichtlicher. Reproduzierbare Werte können deshalb nur bei Einhaltung einer bis ins einzelne festgelegten Arbeitsvorschrift erhalten werden.

Genau 5 g Fett werden mit 2—4 cm³ Glycerin und 2 cm³ 50proz. Kalilauge in einem Jenaer Rundkolben mit aufgelegtem Rand (möglichst Kurzhalskolben 300, DENOG) über freier Flamme verseift, bis die Flüssigkeit unter ständigem Umschwenken klar wird. Dann läßt man das Verseifungsgemisch auf etwa 80° abkühlen, setzt 90 cm³ frisch ausgekochtes Wasser von etwa gleicher Temperatur hinzu und sofort zu der klaren Seifenlösung 50 cm³ verdünnte Schwefelsäure (25 cm³ konzentrierte Schwefelsäure in 1 l) sowie 0,6—0,7 g Bimssteinpulver oder Kieselgur. Nach sofortigem Verschluß des Kolbens wird in der vorgeschriebenen Apparatur (s. Abb. 147), deren genaue Maße einzuhalten sind, destilliert. Der Kolben steht auf einem flachen Asbestteller mit 6,5 cm breitem Ausschnitt und wird mit der wenig abgestumpften Spitze der voll brennenden freien Flamme erhitzt, so daß in 19—21 Minuten 110 cm³ Destillat übergehen. Sobald genau 110 cm³ überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und die Vorlage durch ein anderes Gefäß ersetzt. Die Vorlage taucht man 10 Minuten lang so tief wie möglich in Wasser von 15° ein. Durch 4—5maliges Umkehren des verschlossenen Kolbens wird das Destillat unter Vermeidung starken Schüttelns gemischt und hierauf durch ein trocknes glattes Filter (8 cm Durchmesser) filtriert. Eine Trübung des Filtrats durch emulgierte feste Säuren läßt sich durch Schütteln mit wenig Kieselgur beseitigen.

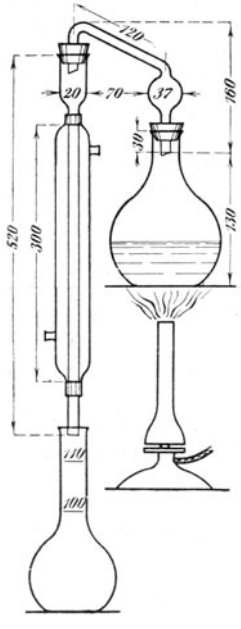


Abb. 147. Apparat zur Bestimmung der REICHERT-MEISSL-Zahl.

100 cm³ des Filtrats werden nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen neutralisierter alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1proz.) mit n/10-Alkalilauge titriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ausgeführt.

Berechnung. Aus dem Laugenverbrauch a beim Hauptversuch und b beim Blindversuch ergibt sich:

$$\text{RMZ.} = 1{,}1 \cdot (a - b).$$

Die REICHERT-MEISSL-Zahl in der eben beschriebenen Ausführungsform der „Wizöff" dient zwar vorwiegend zur Speisefettuntersuchung, insbesondere zum Nachweis und zur Prüfung von Butterfett, wird aber auch sonst zur Untersuchung der Naturfette häufig herangezogen. Erfaßt sie auch nicht die Gesamtmenge der in einem Fett vorhandenen flüchtigen wasserlöslichen Säuren, so liefert sie doch einen Anhaltspunkt über deren ungefähre Menge. Als Säuren kommen neben Buttersäuren und Valeriansäure hauptsächlich Capron-, Caprin- und Caprylsäure in Frage.

Die REICHERT-MEISSL-Zahlen der meisten Fette sind klein, liegen unter 4, etwas höhere REICHERT-MEISSL-Zahlen besitzen die Cocosöle und Palmkernfette, 4—9, während Butterfett eine solche von etwa 30 besitzt.

POLENSKE-Zahl. *Die* POLENSKE-*Zahl (PZ.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter n/10-Alkalilauge zur Neutralisation der aus genau 5 g Fett erhältlichen mit Wasserdampf flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren nötig sind.*

Die Bestimmung der POLENSKE-Zahl wird im Anschluß an die Bestimmung der REICHERT-MEISSL-Zahl vorgenommen. Die Hauptmenge der wasserunlöslichen flüchtigen Säuren befindet sich bereits auf dem Filter (s. oben), nur ein kleiner Teil befindet sich noch im Kühlrohr, in der 110-cm³-Vorlage und in der zweiten Vorlage. Zur völligen Entfernung der wasserlöslichen flüchtigen Säuren wäscht man zunächst nacheinander das Kühlrohr, die zweite und erste Vorlage und das Filter mit je 15 cm³ Wasser aus und darauf zum Herauslösen der wasserunlöslichen flüchtigen Fettsäuren in gleicher Weise mit je 15 cm³ neutralisiertem 90proz. Alkohol. Das Filter darf jedesmal erst nach völligem Ablaufen der Flüssigkeit wieder aufgefüllt werden. Die gesondert aufgefangenen, vereinigten alkoholischen Filtrate werden wie bei Bestimmung der REICHERT-MEISSL-Zahl titriert.

Berechnung. Bei einem Laugenverbrauch von a cm³ n/10-Lauge ergibt sich:

$$PZ. = a.$$

Die Abweichungen für zwei Parallelbestimmungen sollen für

PZ.		bis	2	nicht	mehr	als	10 %
PZ.	von	2 „	5	„	„	„	8 %
PZ.	„	5 „	10	„	„	„	5 %
PZ.		über	10	„	„	„	4 %

betragen.

Eine Kontrollanalyse mit reinem Schweinefett muß PZ. 0,5 bis höchstens 0,65 ergeben.

(Der Einfluß des Barometerstandes auf das Ergebnis der RMZ. und PZ. ist von KIRKHAM untersucht worden. Während die durch die Druckveränderung hervorgerufene Änderung der Siedetemperatur des Wassers die Menge der übergehenden wasserlöslichen Fettsäuren nur unbedeutend beeinflußt, kann die Nichtbeachtung der eben genannten Faktoren bei der Bestimmung der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren zu nicht unerheblichen Fehlern führen. Nach dem genannten Autor ergibt sich für eine Druckänderung von 60 mm bei einer PZ. von 5 eine Abweichung von ca. 10 %, das ist bereits mehr als der höchst zulässige Fehler.)

Bedeutung erlangt hat die POLENSKE-Zahl in der Speisefettuntersuchung und bei der Analyse der Seifen, und zwar dient sie vor allem zum Nachweis von Cocosfetten und Palmkernfetten. Die POLENSKE-Zahlen für Cocosfette betragen 17—18, für Palmkernfett 8—11, während die der übrigen Fette meist kleiner als 1 sind.

KIRSCHNER-Zahl. Die KIRSCHNER-Zahl (KZ.) gibt an, wieviel Kubikzentimeter n/10-Alkalilauge erforderlich sind, um einen unter bestimmten Bedingungen erhaltenen aliquoten Teil derjenigen „REICHERT-MEISSL-Säuren" zu neutralisieren, deren Silbersalze in Wasser löslich sind. Sie ist in erster Linie ein Maß für den Gehalt eines Fettes an Buttersäure, weniger stark wirken sich Valeriansäure und Capronsäure aus, noch höher molekulare Säuren sind ohne Einfluß.

Für die wissenschaftliche Analyse der Pflanzenfette kommt die Bestimmung der KIRSCHNER-Zahl kaum in Frage, da von den bisher untersuchten nur Cocosfett und Palmkernfett eine KZ. von 1—2 aufweisen, alle anderen eine solche von 0,1—0,2. Auf eine genauere Beschreibung dieser für den Nahrungsmittelchemiker wichtigen Bestimmungsmethoden kann in diesem Zusammenhang verzichtet werden.

***A*-Zahl und *B*-Zahl.** Diese speziell für den Gebrauch des Nahrungsmittelchemikers bestimmten Kennzahlen werden stets gemeinsam durchgeführt. Die *A*-Zahl liefert ein Maß für den Gehalt einer Fettmischung an den für die Gruppe der Cocos- und Palmkernfette charakteristischen Fettsäuren, die *B*-Zahl einen Anhaltspunkt für den Gehalt an Buttersäure. Die Kombination beider Kennzahlen ermöglicht es, bei der Speisefettuntersuchung Zusätze von Butterfett einerseits und Cocosfett andererseits zu erkennen und hinreichend genau zu

bestimmen. Bei der allgemeinen wissenschaftlichen Fettanalyse werden durch die letztgenannten Kennzahlen im wesentlichen die gleichen Bestandteile erfaßt, die auch mit Hilfe der REICHERT-MEISSL-Zahl, der POLENSKE-Zahl und der KIRSCHNER-Zahl bestimmt werden können. Vor allem KIRSCHNER-Zahl und *B*-Zahl sind für die meisten Fette identisch, wobei der *B*-Zahl entschieden der Vorzug zu geben ist, da sie in der Ausführung einfacher und im Ergebnis zuverlässiger ist als die erstgenannte.

Die Untersuchungsmethodik besteht zunächst in der Abtrennung der höhermolekularen Fettsäuren mit Hilfe der Magnesiumsalze. Die im wäßrigen Filtrat verbleibenden Säuren werden dann weiter zerlegt, und zwar auf Grund der Löslichkeit ihrer Silbersalze in einen wasserlöslichen Anteil, der vorwiegend aus Silberbutyrat besteht (*B*-Zahl), und in einen wasserunlöslichen Anteil, in dem sich Caprylsäure und deren höhere Homologen vorfinden (*A*-Zahl).

Da die Ausführung der Bestimmung auch für die allgemeine wissenschaftliche Fettuntersuchung insofern nicht ohne Interesse ist, als sie eine gewisse Fraktionierung der Gesamtfettsäuren erlaubt, soll sie nachfolgend in ihren Grundzügen kurz beschrieben werden.

a) Verseifung. 25 g Fett werden in einen 300-cm³-ERLENMEYER-Kolben eingewogen, mit 50 cm³ chlorfreier Glycerinkalilauge (3 Volumteile Glycerin und 1 Volumteil Kalilauge, 750 g KOH zum Liter gelöst) versetzt und über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis die Masse völlig klar ist und nicht mehr schäumt. Man läßt abkühlen, löst in 100 cm³ Wasser und spült quantitativ in einen 500-cm³-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt.

b) Abtrennung der höhermolekularen Säuren. 400 cm³ der Lösung werden in einen 750-cm-ERLENMEYER-Kolben pipettiert; der Kolben wird mit einem seitlich eingekerbten Kork, durch den ein Thermometer so durchgeführt ist, daß seine Kugel in die Flüssigkeit eintaucht, verschlossen und auf 80° erwärmt. Das Thermometer wird nunmehr entfernt und durch eine 200-cm³-Pipette ersetzt, die oben mit Quetschhahn verschlossen ist und mit 80° warmer Magnesiumsulfatlösung (150 g $MgSO_4 . 7\,aq$ im Liter) gefüllt ist. Im Verlauf von etwa 5 Minuten läßt man die Lösung unter Schütteln des Kolbens allmählich zufließen, wobei die Magnesiumsalze der höheren Fettsäuren in gut filtrierbarer Form ausfallen. Bei niederer Temperatur erhält man leicht trübe, schlecht zu filtrierende Lösungen, während bei höherer Temperatur die unlöslichen Magnesiumseifen sich zusammenballen und Anteile der löslichen einschließen. Der Kolben wird dann unter Schütteln auf 20° abgekühlt und, nachdem man ihn mit einem Kork verschlossen hat, noch 5 Minuten lang bei dieser Temperatur kräftig durchgeschüttelt. Er bleibt nun noch 1 Stunde bei 20° stehen, damit sich das Löslichkeitsgleichgewicht einstellt. Schließlich wird der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat, dessen Menge wenigstens 400 cm³ betragen soll, weiter behandelt. Ein Blindversuch, der in der gleichen Weise anzusetzen ist, gilt für alle Bestimmungen, die mit der gleichen Glycerinkalilauge durchgeführt werden.

c) A-Zahl. Man pipettiert 200 cm³ Filtrat in einen 250-cm³-Meßkolben, neutralisiert mit n/2 Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, setzt 20 g chlorfreies Natriumnitrat hinzu und läßt unter ständigem Umschütteln vorsichtig 22,5 cm³ n/5 Silbernitratlösung zufließen. Dabei fallen die wasserunlöslichen fettsauren Silbersalze aus. Man füllt den Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, setzt den Stopfen auf und schüttelt 5 Minuten lang kräftig durch. Nach einstündigem Stehen im Wasserbad von 20° wird filtriert. 200 cm³ Filtrat werden mit 6 cm³ kaltgesättigter Ferriammoniumsulfatlösung und 4 cm³ 40proz. Salpetersäure versetzt und in bekannter

Weise das überschüssige Silbernitrat mit n/10 Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. In der gleichen Art wird das Filtrat des Blindversuchs behandelt.

Berechnung. Bei einem Verbrauch von a cm³ n/10 Ammoniumrhodanidlösung für den Blindversuch und b cm³ n/10 Ammoniumrhodanidlösung für den Hauptversuch ergibt sich die

$$A\text{-Zahl} = a - b.$$

d) B-Zahl. 200 cm³ Filtrat werden wie oben, diesmal in einem 300-cm³-ERLENMEYER-Kolben, mit n/2 Schwefelsäure neutralisiert und mit Wasser auf etwa 250 cm³ aufgefüllt. Nachdem die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 20° gebracht worden ist, werden 2 g Silbersulfat in kleinen Anteilen unter Schütteln zugesetzt. In Analogie zur *A*-Zahl wird der verkorkte Kolben noch 5 Minuten lang kräftig geschüttelt und dann 1 Stunde bei 20° sich selbst überlassen. Hiernach wird filtriert. 200 cm³ des erhaltenen Filtrates werden im POLENSKE-Apparat nach Zugabe von 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure (25 cm³ konzentrierte H_2SO_4 auf 1 l Wasser) und einiger Bimssteinkörner der Destillation unterworfen und genau 200 cm³ Destillat aufgefangen. (Dabei gehen 98 % der vorhandenen Buttersäure über, andere Säuren kommen praktisch nicht in Betracht.) Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit n/10 Natronlauge titriert.

Berechnung. Aus dem Verbrauch von a cm³ n/10 Lauge für den Hauptversuch und b cm³ n/10 Lauge für den Blindversuch errechnet sich die

$$B\text{-Zahl} = a - b.$$

Die Mehrzahl der Fette besitzt *A*- und *B*-Zahlen unter 1, charakteristisch sind Cocosfett mit einer *A*-Zahl von rund 27,5 und einer *B*-Zahl von 2,7, Palmkernfett mit einer *A*-Zahl von 16 und höher und einer *B*-Zahl von 1,8—1,9 im Gegensatz zu dem eben genannten Butterfett mit einer *A*-Zahl von etwa 6,7 und *B*-Zahlen über 33, im Maximum sogar 43.

Acetylzahl. *Die Acetylzahl (AZ.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Bindung der in 1 g acetyliertem Fett gebundenen Essigsäure erforderlich sind.*

Die Acetylzahl stellt ein Maß dar für den Gehalt an freien alkoholischen Hydroxylgruppen. Solche sind in den Mono- und Diglyceriden vorhanden, in den freien Alkoholen (Wachsalkohole, Sterine) und auch in den Oxysäuren. In welchem der beiden Bestandteile der Fette und Wachse sich freie Hydroxylgruppen vorfinden, kann man dadurch entscheiden, daß man einmal die Acetylzahl des Ausgangsproduktes bestimmt, zum andern die Acetylzahl der daraus isolierten Fettsäuren bzw. die der unverseifbaren Bestandteile.

Die Acetylierung vollzieht sich nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH + O\!<\!\begin{matrix} OC \cdot CH_3 \\ OC \cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot O \cdot OC \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOH.$$

Die frei werdende Essigsäure und der Überschuß an Essigsäureanhydrid werden entfernt. Die gebildete Acetylverbindung spaltet man darauf mit einer gemessenen Menge Alkalilauge:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot O \cdot OC \cdot CH_3 + KOH = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot OH + CH_3 \cdot COOK.$$

Zum Schluß wird die überschüssige Lauge mit Säure zurücktitriert.

6—8 g Fett werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Acetylierungskolben gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in ein geräumiges Becherglas od. dgl. gespült und nach Zugabe von 500 cm³ siedendem

Wasser $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten, wobei das Stoßen der Flüssigkeit durch Einleiten eines langsamen Kohlensäurestroms (Capillare) verhindert werden kann. Die wäßrige Schicht wird abgehebert und das Acetylprodukt nochmals mit frischem Wasser gekocht. Im allgemeinen reagiert dann das Wasser schon gegen Lackmus neutral, sonst muß ein drittes Mal 15 Minuten lang mit neuem Wasser gekocht werden.

Das geschmolzene Acetylprodukt wird von der Hauptmenge Wasser befreit, in ein feuchtes Filter gegossen und, nachdem das Wasser abgetropft ist, durch ein doppeltes trockenes Filter filtriert.

Sowohl vom ursprünglichen als auch vom acetylierten Fett werden die Verseifungszahlen bestimmt (s. S. 638).

Berechnung.

Gegeben: V_1 = VZ. des ursprünglichen Produktes,
V_2 = VZ. des acetylierten Produktes.

Berechnet:

$$\text{AZ.} = \frac{V_2 - V_1}{1 - 0{,}00075 \cdot V_1}.$$

Die Bestimmung der Acetylzahl birgt mancherlei Fehlerquellen in sich, so daß vor allem kleine Acetylzahlen mit größter Vorsicht zu bewerten sind. Als häufige Fehlerquellen sollen genannt werden: zu langes Auskochen der acetylierten Substanz und hierdurch bedingte hydrolytische Spaltung der Essigsäureester, wodurch eine Erniedrigung der Acetylzahl bedingt ist; Umesterung der Triglyceride beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, bestehend in einem Austausch der höheren Fettsäuren gegen Essigsäure, eine Reaktion, die unter Umständen eine recht beträchtliche Erhöhung der Acetylzahl herbeiführen kann. Bei der Erhitzung freier Oxysäuren tritt schon in Gegenwart von Wasser sehr leicht innere Esterbildung (Estolide, Lactone) ein; in weitaus verstärktem Maße läuft diese Reaktion in Gegenwart wasserentziehender Mittel, also auch bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, ab und hat eine Erniedrigung der Acetylzahl im Gefolge. Im letztgenannten Falle nimmt man die Bestimmung der Acetylzahl mit Vorteil an den durch Umesterung erhaltenen Methylestern (s. S. 670) der betreffenden Oxysäuren vor.

Größere Acetylzahlen weisen nur wenige Fette auf, die dann zum größten Teil aus Glyceriden von Oxyfettsäuren sich aufbauen. Am bekanntesten sind Ricinusöl und Traubenkernöl.

Für die Charakterisierung der Alkohole, des Glycerins und der Wachsalkohole, bedeutet die Acetylzahl eine der wichtigsten Konstanten, ebenso für die Identifizierung der Oxyfettsäuren und der Mono- und Diglyceride.

Hydroxylzahl. *Die Hydroxylzahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die Essigsäure zu binden, welche in der aus 1 g Fett erhaltenen Menge Acetylprodukt enthalten sind.*

Die Bestimmung der Hydroxylzahl verfolgt den gleichen Zweck wie die der Acetylzahl, die Durchführung ist im Prinzip die gleiche und die Berechnung analog. Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Bestimmungsmethoden beruht darin, daß im Falle der *Acetylzahl* der Verbrauch an Alkali auf 1 g des *Acetylierungsproduktes* bezogen wird, wohingegen im Falle der *Hydroxylzahl* sich der Alkaliverbrauch auf 1 g des *nicht*acetylierten *Ausgangsproduktes* bezieht.

Etwa 2 g Substanz werden in ein Acetylierungskölbchen genau eingewogen und — wie oben — durch etwa einstündiges Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid in das Acetylprodukt übergeführt. Nach Entfernen des Steigrohres wird hierauf das Kölbchen bis an den Hals in ein siedendes Wasserbad oder in ein Dampfbad gestellt und ein kräftiger Luftstrom oder besser ein indifferenter

Gasstrom auf die Flüssigkeitsoberfläche geblasen. Das überschüssige Essigsäureanhydrid und die gebildete freie Essigsäure werden so in längstens einer $^1/_2$ Stunde völlig entfernt. Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit ein wenig Äther, fügt etwa 5 cm^3 Wasser hinzu, neutralisiert mit einigen Tropfen wäßriger Lauge etwa noch vorhandene Spuren von Essigsäureanhydrid und die freien Fettsäuren, verseift mit 50 cm^3 n/2 alkoholischer Kalilauge und titriert in bekannter Weise mit n/2 Säure zurück (W. NORMANN [70]).

Hat man keinen Gasstrom zur Verfügung, so kann man nach der Acetylierung den Kolbeninhalt mit etwas Benzol oder Äther in ein Porzellanschälchen spülen und dann das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade abdampfen, eine Operation, die ebenfalls in längstens einer $^1/_2$ Stunde durchgeführt ist, hiernach spült man mit etwas Äther wieder in den Acetylierungskolben zurück und verfährt weiter wie oben beschrieben.

Das verbrauchte Alkali wird in Milligrammen Kaliumhydroxyd auf 1 g Ausgangssubstanz ausgedrückt. Man erhält so eine Zahl, die angibt, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung des Glycerinesters und des gebildeten Essigesters verbraucht werden. Zieht man von dieser Zahl die gleichzeitig zu bestimmende Verseifungszahl bei neutralen Fetten (s. S. 638) oder die Esterzahl bei säurehaltigen Fetten (s. S. 639) ab, so bleibt eine Zahl übrig, welche angibt, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd den in der ursprünglichen Fettmolekel vorhandenen freien Hydroxylgruppen äquivalent sind, die Hydroxylzahl.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl geht bedeutend rascher vonstatten als die der Acetylzahl, eine ganze Reihe langwieriger und zeitraubender Manipulationen werden dabei vermieden, wodurch die Durchführungsdauer auf etwa 2 Stunden herabgesetzt wird und gleichzeitig die bei umständlichen präparativen Operationen stets unvermeidlichen Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Es wird empfohlen, mit Wasserdampf flüchtige Fettsäuren oder deren Ester vor Bestimmung der Hydroxylzahl zu entfernen, da diese Stoffe anderenfalls beim Abblasen teilweise verlorengehen und das Resultat fälschen.

Jodzahl. *Die Jodzahl (JZ.) gibt an, wieviel Prozent Halogen, als Jod berechnet, eine Substanz unter bestimmten Bedingungen addieren kann.*

Allgemeines. Die in Fetten und Ölen vorkommenden, bei Zimmertemperatur flüssigen Säuren sind vorwiegend ungesättigter Natur. So bedingt im wesentlichen der Gehalt an letzteren die — prinzipiell allerdings nicht gerechtfertigte (s. S. 592) — Unterscheidung in „Fette" und „Öle". Außerdem schafft die *Art* der ungesättigten Säuren weitere Unterschiede: „trocknende", „halbtrocknende" und „nichttrocknende" Öle. Denn je höher der Gehalt an *mehrfach* ungesättigten Säuren bei bestimmter Struktur der Glyceride ist, desto größer ist die Neigung zum „Trocknen". Hier drückt sich die, durch die ungesättigten Bestandteile bedingte, *erhöhte Reaktivität* aus, in Wechselwirkung mit Sauerstoff, Wasserstoff, Halogenen, Schwefel und in der Neigung zur Polymerisation erkennbar. *Biologisch* von Wichtigkeit ist, daß mit der Menge der ungesättigten Bestandteile der Energiewert der Fette in den Sauerstoffwechselprozessen wächst. Wenn z. B. die Pflanze bei dem Reifungsprozeß der Samen Energiereserven schaffen will, wandelt sie gesättigte Säuren in ungesättigte um (IVANOW).

Aus diesen kurzen Andeutungen ist zu erkennen, daß ein Fett durch nichts besser gekennzeichnet ist als durch die Menge und Art seiner ungesättigten Bestandteile. Deren analytischer Nachweis ist also von größter Bedeutung. Von den physikalischen Konstanten erweist sich vor allem die Refraktion (s. S. 610) als von den ungesättigten Säuren abhängig. Der chemische Nachweis bedient sich der *Oxydation* (s. S. 620), der *Wasserstoffanlagerung* (Hydrierzahl, s. S. 657) und vor allem des Verhaltens gegenüber *Halogenen*. Die Einwirkung der letzteren

liefert zunächst durch Identifizierung der präparativ isolierten Bromide eine Handhabe zum *qualitativen* Nachweis der jeweils vorhandenen ungesättigten Säuren (s. S. 670). Weit bedeutsamer jedoch ist eine Konstante, die den *auf titrimetrischem Weg* festgestellten Verbrauch von Halogenen bei der Anlagerung an ungesättigte Bestandteile der Fette anzeigt — die *Jodzahl*. Man bezieht den Halogenverbrauch, gleichgültig, welche Halogene angelagert werden, stets auf Jod und folgt damit nicht nur der historischen Entwicklung, sondern auch Zweckmäßigkeitsgründen (s. z. B. die Auswertung von Jodzahl und Rhodanzahl S. 666).

Die zur Jodzahlbestimmung angewandten Methoden verfolgen durchweg das gleiche Prinzip: Sie lösen das zu untersuchende Fett (je nach Größe der zu erwartenden Jodzahl 0,1—1 g) in geeigneten Lösungsmitteln, in erster Linie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, versetzen mit einem Überschuß der Halogenlösung bekannten Gehaltes, titrieren nach bestimmter Zeit durch Zusatz von wäßrigem Kaliumjodid zurück (seltener wird das Halogen selbst titriert, s. u.) und schließen aus der Differenz auf den Verbrauch an addiertem Halogen. Vielfach wird dabei ein Blindversuch angesetzt.

Die Berechnung geschieht, wenn e die Einwaage, a der Verbrauch an n/10 Thiosulfatlösung für die Blindprobe, b für die Hauptprobe ist, nach der Gleichung

$$\text{JZ.} = \frac{1{,}269 \cdot (a - b)}{e} .$$

Haben wir so in der Jodzahl eine Konstante, durch die der Gehalt von Fetten an ungesättigten Bestandteilen gekennzeichnet wird, so ist diese im Sinne der einleitenden Betrachtungen als *wichtigste Fettkonstante* anzusehen. Von 2 bis über 200 Einheiten schwankend, ist sie oft ein Mittel, Fette zu identifizieren und auf Reinheit zu prüfen. Der Grad der Trockenfähigkeit wird durch die Jodzahl (Öle der Jodzahl unter 100 trocknen kaum, von 100—130 haben wir halbtrocknende, oberhalb 130 meist trocknende Öle) ebenso erkannt, wie die Menge Wasserstoff, die zur Hydrierung benötigt wird.

Auf die Bedeutung der Jodzahl in Gemeinschaft mit der Rhodanzahl wird weiter unten eingegangen werden.

Bei chemisch einheitlichen ungesättigten Stoffen hat man naturgemäß in der Jodzahl ein wichtiges Kriterium der Reinheitsprüfung, da hier die theoretische Jodzahl nach der Formel

$$\text{JZ.} = \frac{\text{Mol.-Gew. Jod (253,84)} \cdot 100 \cdot \text{Zahl der Doppelbindungen}}{\text{Mol.-Gew. des Stoffes}}$$

errechnet werden kann.

Eine Tabelle der Jodzahlen der wichtigsten ungesättigten Säuren und ihrer Glyceride, sowie einer Reihe neuerlich genauer untersuchter natürlicher Fette wird auf S. 661 gegeben.

Wie auch aus dieser Tabelle ersehen werden kann, bewegen sich die Jodzahlen jeder natürlichen Fettart innerhalb bestimmter Grenzen. Dafür sind verschiedene Faktoren verantwortlich zu machen. Klimatische und Bodenverhältnisse sind nicht ohne Einfluß. Wie S. IVANOW zeigen konnte, besitzen die Samenfette aus Pflanzen der gleichen Spezies in südlichen Breitegraden weniger ungesättigten Charakter als in nördlichen Breitegraden. Leinöl aus Saat von Taschkent hatte Jodzahlen von etwa 165, diese Saat, in Moskau angebaut, ergab ein Öl von der Jodzahl 180. Weiterhin ist Alter und Art der Lagerung eines Fettes für diese Divergenz der Jodzahlen mit verantwortlich zu machen. Auf den schädlichen Einfluß des Luftsauerstoffs ist bereits an verschiedenen Stellen hingewiesen worden (s. S. 603).

Methodisches zur Jodzahlbestimmung. Über die Eignung von Halogenen und ihren Verbindungen miteinander (ClJ, BrJ) und die Methodik ihrer Anwendung besteht eine äußerst umfangreiche Literatur (24).

Die wichtigste Aufgabe ist die, an *sämtliche mehrfache Bindungen* der ungesättigten Bestandteile eines Fettes Halogen zu *addieren.* Gleichzeitige *Substitutionsreaktionen* bilden die Hauptschwierigkeit. Sie müssen durch eine *Regelung der Aktivität des Halogens* vermieden werden, derart, daß diese wohl zur Addition ausreicht, Substitutionsreaktionen aber tunlichst ausschließt. Die Aktivität ist neben der des Halogens selbst von folgenden Faktoren abhängig:

1. Konzentration und Dauer der Einwirkung.
2. Art der verwandten Lösungsmittel.
3. Temperatur.
4. Lichtwirkung.
5. Gegenwart von Fremdstoffen.

Demgegenüber stehen die Forderungen der praktischen Analyse. Diese verlangt neben gut reproduzierbaren Werten:

1. Titerbeständige und leicht pipettierbare Lösungen (geringe Flüchtigkeit des Halogens und der Lösungsmittel).
2. Einfachheit der Durchführung der Bestimmung auf Grund leichtverständlicher Reaktionen.
3. Möglichst kurze Dauer der Analyse und weitgehende Unabhängigkeit von der Konzentration des Halogens, da ja die Jodzahl häufig auch der Größenordnung nach nicht bekannt ist.
4. Unabhängigkeit von Schwankungen der Zimmertemperatur und des Tageslichtes.
5. Vermeidung kostspieliger Reagenzien.

Gelingt es nun, in Versuchen mit dem einen oder anderen ungesättigten Stoff oder Fett die theoretischen Forderungen mit den Bedingungen der praktischen Analyse in Einklang zu bringen, so bleibt als weiterer nicht zu vernachlässigender Faktor die *Mannigfaltigkeit der ungesättigten Säuren in den verschiedenen Fetten* in bezug auf ihre Aktivität gegenüber Halogenen. Wir kennen schwer angreifbare Doppelbindungen, so z. B. die „dritte" Doppelbindung der Eläostearinsäure, und andererseits solche Säuren, die zahlreiche Doppelbindungen haben und dabei leicht substituierbar sind. Infolge der Mannigfaltigkeit der ungesättigten Säuren der Fette ist also weiterhin eine *möglichst breite Basis der Anwendbarkeit* einer Jodzahlbestimmungsmethode zu fordern. Wie verhalten sich nun, unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, die einzelnen Halogene?

Chlor. Chlor ist aus verschiedenen Gründen zur Jodzahlbestimmung wenig geeignet. Seine gasförmige Natur bedingt eine umständliche Handhabung, seine Lösungen sind infolge Entweichen des Gases nicht titerbeständig und die Gefahr von Substitutionsreaktionen ist bei Chlor am größten.

Brom. Die Einwirkung von Brom auf Fette ist sehr stürmisch und verläuft unter Bromwasserstoffentwicklung. Durch geeignete Verdünnung des Broms sowohl wie der Fette kann die Reaktion jedoch so weit gemäßigt werden, daß lediglich eine Addition des Halogens an die Doppelbindungen stattfindet.

Nach P. Becker (4) kann die Menge des aufgenommenen Broms gewichtsanalytisch festgestellt werden. Man bestreicht eine gewogene Glasplatte mit dem zu untersuchenden Öl, ermittelt dessen Menge durch Wägung und setzt die Platte in einem Standzylinder Bromdämpfen aus. Nach etwa halbstündiger Einwirkung kommt die Platte zur Vertreibung überschüssigen Broms in einen auf 50—60° erhitzten Trockenschrank. Die nach dem Erkalten festgestellte Gewichtszunahme entspricht der aufgenommenen Brommenge. Th. Sabalitschka (77) hat mit ge-

ringfügigen Änderungen diese Methode übernommen. Er konstatiert einen Einfluß des Lichtes auf den Grad der Bromierung. Bei Ausführung der Operation im Dunklen fand er Zahlen, die mit den auf jodometrischem Weg erhaltenen (HÜBL) gut übereinstimmten; im zerstreuten Tageslicht dagegen etwa durchschnittlich 1% mehr, im Sonnenlicht bedeutend mehr. — H. OSTERMANN (71) hat die Methode an verschiedenen Ölen nachgeprüft und für gut befunden; lediglich beim Ricinusöl und bei technischen Oleinen versagte sie. Jüngst hat H. TOMS (82) eine ähnliche gravimetrische Methode, jedoch mit weit geringeren Ölmengen (0,02 bis 0,03 g) und kurzer Versuchsdauer, mit Erfolg benutzt.

Bei Verwendung von *gelöstem Brom* für die bromometrische Bestimmung der Fette spielt zunächst die Art des Lösungsmittels eine Rolle, und zwar sowohl in bezug auf Haltbarkeit der Lösung als auch in bezug auf die Aktivität des Halogens und ihre Abhängigkeit von den obengenannten Faktoren. Eingehende Untersuchungen in dieser Richtung sind von H. P. KAUFMANN (51) angestellt worden, in denen auch die ältere Literatur zusammengestellt ist. Für die Zwecke der Fettanalyse sind Lösungen von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und anderen Lösungsmitteln in Vorschlag gebracht worden. K. W. ROSENMUND und W. KUHNHENN (74) wenden Lösungen von Pyridinsulfat-Dibromid in Eisessig an. H. P. KAUFMANN (53) benutzt eine Lösung von Brom in einem mit Natriumbromid gesättigten Methylalkohol nach genauerem Studium der Eignung dieser Lösung für die Zwecke der Fettanalyse. Die Herstellung der letztgenannten Lösung ist äußerst einfach, wenn man sich mit getrocknetem Natriumbromid gesättigtes Methanol und eine kleine Bürette mit Brom vorrätig hält. Wenn wasserhaltige Reagenzien benutzt werden, der Titer also schneller abnimmt, so kann ohne Schaden wieder Brom eingetropft werden. Die Lösung ist infolge der geringen Bromtension fast geruchlos und läßt sich gut pipettieren. Die Bromierung kann bei Tageslicht vorgenommen werden und ist bei Fetten hoher Jodzahl in längstens 2 Stunden beendigt. K. H. BAUER und P. MANICKE (2) fanden bei der vergleichsweisen Anwendung verschiedener Methoden mit der KAUFMANNschen Bromlösung nahezu die gleichen Werte wie nach der HANUS-Methode. S. JUSCHKEWITSCH gibt auf Grund umfangreicher Arbeiten über die Jodzahl-Bestimmungsmethoden der Methode von KAUFMANN den Vorzug vor allen übrigen.

Die Verwendung von nascierendem Brom liegt bereits den ältesten Versuchen, Fette durch das Maß der Halogenaddition zu charakterisieren, zugrunde. Das von KNOP (59) im Jahre 1854 angegebene Verfahren ist mit geringen Abänderungen noch heute als Bromatmethode nach WINKLER (93) in Gebrauch. Die vorgeschriebene Menge Fett wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und darauf Brom aus einer wäßrigen Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach beendeter Reaktion fügt man arsenige Säure hinzu und titriert nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure bis zum Auftreten der Gelbfärbung. Besser ist es, die nicht verbrauchte Brommenge mit Kaliumjodidlösung umzusetzen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurückzutitrieren. In einigen Fällen ist auch Natronlauge, schweflige Säure und β-Naphthol zum Zurücktitrieren des Broms benutzt worden.

Jod. MARGOSCHES (63, 65, 66) hat die Aktivität des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber Fetten genau studiert. Es zeigte sich dabei ein besonderes Verhalten der *violetten* Jodlösungen im Vergleich zu den *braunen*. Aus ersteren ist die Jodaufnahme gering; die braunen, also die alkoholischen, essigsauren und wäßrigen Jodlösungen weisen dagegen höhere, teils den richtigen Jodzahlen nahekommende Verbrauchswerte auf. Bei letzteren entsteht auch eine entsprechend größere Menge freier Säure (etwa 50% des Jodverbrauchs

entsprechend), während bei Jod in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Chloroform keine oder eine verhältnismäßig geringe Säurebildung festzustellen ist. Dies erklärt sich daraus, daß aus wäßrigen und alkoholischen, also braunen, Jodlösungen nicht elementares Jod, sondern unterjodige Säure, dem Gleichgewicht $J_2 + HOH \rightleftharpoons JOH + HJ$ entstammend, einerseits J, andererseits OH an die ungesättigten Bindungen angelagert wird. Daß sich derartige Verbindungen tatsächlich bilden, zeigte HOLDE (37) durch präparative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der unterjodigen Säure an Öl-, Eruca- und Linolsäure. Die genannten Untersuchungen führten MARGOSCHES zur Ausarbeitung einer „Schnellmethode" (63, 65—67), bei der das Fett in alkoholischer Jodlösung aufgenommen wird. Dazu fügt man Wasser, schüttelt um, läßt 5 Minuten stehen und titriert direkt mit Thiosulfatlösung zurück. Bei festen Fetten wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad ein klares Auflösen der Einwaage erzielt. Die erhaltenen Werte stimmen mit denen nach der HÜBLschen Methode erhaltenen überein. Auch zur Bestimmung von fettsauren und harzsauren Alkalisalzen eignet sich die Methode, da die Hydrolyse dieser Salze keine störenden Nebenreaktionen hervorruft. Die entstehende Jodwasserstoffsäure neutralisiert sofort die auftretende alkalische Reaktion, und das sich bildende Kaliumjodid wirkt nicht hemmend auf die Anlagerung ein.

Ohne Rücksicht auf Anwendung zur Jodzahlbestimmung hat J. P. K. VAN DER STEUR (82) die Jodaddition ungesättigter Fette und Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln genauer studiert. Er fand, daß die Reaktion von Jodlösungen in Tetrachlorkohlenstoff zu einer Gleichgewichtseinstellung führt, die abhängig ist von der Temperatur. Bei Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei 0^0 zeigten alle untersuchten Öle, Fette und Fettsäuren einen Gang in derselben, mit Ausnahme reiner Elaidin- und Ölsäure. Der große Unterschied in der Gleichgewichtskonstanten der beiden letztgenannten Säuren gestattete ihre Bestimmung nebeneinander in Gemischen mit Hilfe der Jodaddition in Tetrachlorkohlenstofflösung. Erucasäure und Brassidinsäure zeigten ein ähnliches Verhalten; auch hier bedingt die Elaidinkonfiguration ein geringeres Additionsvermögen gegenüber Jod. Da nur reinste Säuren mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff eine Gleichgewichtskonstante ergeben, während unreine Präparate eine Progression der Konstanten zeigen, ist damit auch eine Methode der Reinheitsprüfung ungesättigter Säuren gegeben. Bei Verwendung von *Benzol* als Lösungsmittel fand VAN DER STEUR prinzipiell gleiche Verhältnisse, nur ist die Aktivität des Jods in diesem Fall viel geringer als in Tetrachlorkohlenstoff.

Chlorjod. Im Jahre 1884 hat V. HÜBL (38) eine Lösung von Jod-Quecksilberchlorid in Alkohol zur Bestimmung der „*Jodzahl*" angewandt. Er ist damit — die älteren, noch unvollkommenen bromometrischen Methoden hatten sich in der Fettanalyse nicht eingebürgert — der eigentliche Schöpfer dieser wichtigen Methode geworden. Da der Titer der HÜBLschen Lösung sich schnell ändert, werden alkoholische Lösungen von Jod und von Quecksilberchlorid getrennt aufbewahrt und erst 48 Stunden vor dem Versuch zusammengegeben. Auch ist ein Blindversuch unumgänglich. Der wirksame Bestandteil ist, wie V. HÜBL schon annahm, von EPHRAIM (18) als *Jodmonochlorid* erkannt worden, das sich nach den Gleichungen

$$HgCl_2 + J_2 = HgJCl + JCl \text{ oder } HgCl_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,JCl$$

bildet. Die Unbeständigkeit der Lösung hat ihren Grund darin, daß durch kleine Mengen Wasser, die im Alkohol enthalten sind, eine Hydrolyse eintritt. Bei dieser bildet sich unterjodige Säure, die mit Alkohol reagiert:

I. $JCl + H_2O \rightleftharpoons HOJ + HCl$,
II. $2\,HOJ + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons J_2 + 2\,H_2O + CH_3CHO$.

Das sich nach II. bildende Wasser bedingt den weiteren Ablauf von I., doch verlangsamt die Hydrolyse des Chlorjods mit zunehmender Chlorwasserstoffkonzentration. Deshalb hat Waller (89) vorgeschlagen, der Hüblschen Lösung von vornherein Chlorwasserstoff bzw. konzentrierte Salzsäure zuzusetzen. In der Tat ist die Wallersche Lösung beständiger, gibt aber etwas niedrigere Jodzahlen, eine Erscheinung, die Meigen und Winogradoff (70) darauf zurückführen, daß Doppelbindungen der Fette von dem Halogenwasserstoff beansprucht werden.

Die Hüblsche Lösung ist nicht nur in der Herstellung umständlich und außerdem unbeständig, sondern sie erfordert auch eine lange Einwirkungsdauer. Der Versuch soll wenigstens 6—12 Stunden dauern, der Sicherheit halber aber auf 12—24 Stunden ausgedehnt werden. Die Jodzahlen fallen häufig, besonders bei Verwendung zu alter Lösungen, zu niedrig aus. Man wird also in dem Maße, in dem die Fettchemie über Jodzahlen verfügt, die mit anderen Methoden zuverlässig gewonnen sind, auf die Hüblsche Lösung Verzicht leisten müssen.

Nach der Erkenntnis, daß Chlorjod das wirksame Prinzip der Hüblschen Lösung ist, wurde unter Verzicht auf Quecksilberchlorid und freies Jod nunmehr *Jodmonochlorid* als solches herangezogen. Als verbreitetste Methode sei hier nur die Methode von Wijs genannt, die Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Dieser Vorschlag ist zuerst von Henriques (30) gemacht und von Wijs (94) für die Zwecke der Fettanalyse praktisch erprobt worden. Das Chlorjod wird entweder aus Jodtrichlorid und Jod in Eisessig, zweckmäßig unter Verwendung eines Überschusses von 2% Jod, hergestellt, oder man löst die notwendige Menge Jod in Eisessig und leitet Chlor ein bis die Lösung n/5-JCl enthält.

Die Wijssche Lösung hat gegenüber der Hüblschen Lösung verschiedene Vorteile. Sie ist zunächst sehr titerbeständig und die Einwirkungsdauer — bei Fetten mit der Jodzahl unter 100 $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, mit höherer Jodzahl 1 bis 2 Stunden — wesentlich kürzer. Die erhaltenen Werte sind zuverlässig, besonders wenn man bei der Bereitung einen geringen Zusatz von überschüssigem Jod verwendet. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß in bestimmten Fällen, z. B. bei hydroaromatischen Verbindungen und bei Harzsäuren, Substitution eintritt. Nach Grün und Janko (26) spielt vielleicht auch die Aufspaltung von Brückenbindungen eine Rolle. Bei Cholesterin und Phytosterin erhält man mit Wijsscher Lösung viel zu hohe Werte.

Der *Chemismus* der *Chlorjodanlagerung* (für die Hüblsche sowohl wie für die Wijssche Lösung von Wichtigkeit) ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Die Hauptreaktion ist, wie schon v. Hübl angab, die Anlagerung von Chlorjod:

$$CH=CH+JCl=\underset{Cl}{CH}-\underset{J}{CH}\,.$$

Derartige Jodidchloride sind auch präparativ isoliert worden (Ingle, Boeseken). Wijs glaubte daneben an eine Anlagerung von *unterjodiger Säure* und nachträgliche Umsetzung derselben mit Chlorwasserstoff:

$$CH=CH+HOJ \longrightarrow \underset{OH}{CH}-\underset{J}{CH}$$

$$\underset{OH}{CH}-\underset{J}{CH}+HCl \longrightarrow \underset{Cl}{CH}-\underset{J}{CH}+H_2O\,,$$

doch bewies INGLE (39, 40), daß die Addition von unterjodiger Säure nicht eintritt. MEIGEN und WINOGRADOFF (70) zeigten weiterhin, daß eine Aufspaltung des Chlorjods eintreten und Chlor sich addieren kann:

Bei Zusatz eines ungesättigten Stoffes zur WIJSschen Lösung hellt sich die Lösung auf, da ihr die gelben JCl-Moleküle entnommen werden. Für diese Beobachtung gibt INGLE folgende Deutung:

$$C=C + JCl \longrightarrow \underset{J}{C} - \underset{Cl}{C}$$

$$H_2O \longrightarrow \underset{OH}{C} - \underset{Cl}{C} + HJ; \quad HJ + JCl = J_2 + HCl.$$

BOESEKEN und GELBER (9) fanden, daß diese Reaktion insbesondere bei Stoffen mit einem *konjugierten* System der Doppelbindungen sofort eintritt. Sie entwarfen folgendes Reaktionsschema:

$$C=C-C=C + 2\,JCl \longrightarrow \underset{Cl}{C}-C=C-\underset{Cl}{C} + J_2$$

$$\underset{Cl}{C}-C=C-\underset{Cl}{C} + JCl \longrightarrow \underset{Cl}{C}-\underset{Cl}{C}-\underset{J}{C}-\underset{Cl}{C}.$$

Die *Geschwindigkeit der Anlagerung* ist von Wichtigkeit. Die Addition wird bei einfach ungesättigten Stoffen durch negative Gruppen (COOH, C_6H_5, $COOC_2H_5$, $COCH_3$, COC_6H_5) wohl etwas verzögert, ist aber trotzdem in kurzer Zeit beendet. Das gleiche gilt für Stoffe mit mehreren Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind. Bei *konjugierten Systemen* aber wird die eine Doppelbindung direkt, die andere sehr langsam angegriffen.

Bromjod. Die gleichzeitige Anwendung von *Brom* und *Jod* zur Jodzahlbestimmung hat in der Methode von HANUS (29) die weiteste Verbreitung gefunden. Das sich durch Vereinigung von Brom und Jod bildende *Bromjod* lagert sich an Doppelbindungen der Fette wie folgt an:

$$CH=CH + BrJ - \underset{Br}{CH} - \underset{J}{CH}$$

Jodidbromide der Fettsäuren (Eruca-, Öl- und Linolsäure) sind auch präparativ von HOLDE (36) dargestellt worden. Das Jodmonobromid wird durch Zusammengeben von Jod mit überschüssigem Brom und Abtreiben des Überschusses des letzteren im Kohlendioxydstrom bereitet. Oder man übergießt nach der Vorschrift von RUPP (77) das Jod mit Eisessig, wägt das Brom dazu und füllt mit Eisessig auf. Das Fett wird zuvor in Chloroform gelöst. Je nach der Jodzahl erfolgt in 15—45 Minuten quantitative Anlagerung. Wenig beachtet wurde bisher die große Bedeutung, die die *Qualität des Eisessigs* hat. Wasserhaltiger Eisessig läßt bei Fetten hoher Jodzahl viel schneller den Endwert erreichen als Eisessig von 100%. Erstere Lösungen sind aber weniger titerbeständig. Eingehende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Jodzahl der Eläostearinsäure, nach HANUS bestimmt, von der Gegenwart von Feuchtigkeit, Art der Herstellung der Bromjodlösung und des Einflusses der Belichtung haben D. HOLDE, W. BLEYBERG und M. ABDUL-AZIZ angestellt (37).

Fehlerquellen der Jodzahlbestimmung. Die wahre Jodzahl. Auf die wichtigste Fehlerquelle, die Substitution, wurde bereits hingewiesen. Sie ist bei einigen Methoden, insbesondere solchen, die Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel benutzen, von der Belichtung in hohem Maße abhängig. Bei natürlichen Fetten

spielt auch — worauf bisher nicht immer in ausreichendem Maße Rücksicht genommen wurde — die Substitution des *Unverseifbaren* eine große Rolle. Schwankungen von 1—2 Einheiten bei Anwendung verschiedener Methoden bei dem gleichen Fett beobachtet, sind häufig auf diese Fehlerquelle zurückzuführen. Bei Fetten mit hohem Gehalt an Unverseifbaren können so ganz erhebliche Unterschiede entstehen. Faßt man z. B. das *Phytosterin* als Bestandteil des Unverseifbaren ins Auge, so ist in der Fettanalyse diejenige Jodzahlmethode vorzuziehen, die auch richtige Jodzahlen dieses Stoffes liefert. Auch bei Fettsäuren und ihren Estern ist Substitution möglich, ebenso bei *freiem Glycerin*. Bei Oxysäuren kann durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure Halogen eintreten.

Eine wissenschaftlich besonders interessante Erscheinung ist die *Wiederabspaltung* von Halogen. Sie ist von BOESEKEN (9) als „Zurücklaufen" der Jodzahl bezeichnet und an einheitlichen ungesättigten Verbindungen genau studiert worden. BOESEKEN und GELBER (9) machten darauf aufmerksam, daß falsche Jodzahlen oft auf *Folgereaktionen* zurückzuführen sind, die im Verlauf der Prozesse eintreten, welche nach der Addition zur Messung des aufgenommenen Halogens vorgenommen werden müssen (Zusatz von Wasser, Kaliumjodid- und Thiosulfatlösung, Arbeiten im *Zweiphasensystem*).

Es ist in manchen Fällen nicht leicht, die richtige Jodzahl zu ermitteln. Deshalb kann die Aufgabe erwachsen, *addiertes* und *substituiertes Halogen* nebeneinander nachzuweisen. Es gibt verschiedene Methoden, die *„genaue Jodzahl"* oder *„wahre Jodzahl"* aus der Differenz zwischen dem Gesamtverbrauch an Halogen und dem bei der Substitution verbrauchten Anteil zu bestimmen.

Nach MEIGEN und WINOGRADOFF (70) bestimmt man zunächst mit einer n/5-Lösung von *Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff* in üblicher Weise die Jodzahl, und zwar in einem 500-cm³-Meßkolben. Nach dem Zurücktitrieren mit Natriumthiosulfat wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und die Halogenwasserstoffsäure in einem aliquoten Teil acidimetrisch mit n/10-Kalilauge oder jodometrisch nach Zusatz von Kaliumjodat bestimmt. Daraus berechnet man in üblicher Weise das bei der Substitution verbrauchte Halogen als Jod und zieht von dem ursprünglich gefundenen Gesamtverbrauch ab.

MCILHINEY (61) arbeitet mit einer Lösung von *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff. In den Hals des benutzten Titriergefäßes ist ein Hohlstopfen eingeschliffen, der einen GEISSLER-Hahn und ein rechtwinklig gebogenes Ansatzrohr trägt. Die Substanz (0,25—1 g) wird 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst; dann setzt man 20 cm³ einer n/3-Bromlösung im gleichen Lösungsmittel hinzu und läßt im Dunklen 18 Stunden stehen. Ein Blindversuch wird in gleicher Weise angesetzt. Durch Einstellen des Gefäßes in eine Kältemischung erzeugt man nun ein Vakuum, taucht den seitlichen Ansatz in Wasser und saugt durch Öffnen des Hahnes etwa 25 cm³ Wasser ein. Schließt man nun den Hahn und schüttelt um, setzt 10proz. Kaliumjodidlösung (20—30 cm³) und Wasser (75 cm³) hinzu, so kann man ohne Verlust an Bromwasserstoff das nicht verbrauchte Brom durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit n/10-Thiosulfat erkennen. Der Gesamtverbrauch an Brom wird berechnet, indem man das Ergebnis des in gleicher Weise durchgeführten Blindversuchs berücksichtigt. Nun fügt man zu beiden austitrierten Lösungen je 5 cm³ einer 2proz. Kaliumjodatlösung und titriert wieder mit Thiosulfat. Die Differenz beider Versuche ergibt die Menge des durch Substitution in Freiheit gesetzten Bromwasserstoffes. Die wahre Jodzahl läßt sich dann aus Gesamtverbrauch und Umrechnung des Bromwasserstoffes auf die bei der Substitution verbrauchte Menge Brom leicht ermitteln.

HOLDE, BLEYBERG und ABDUL-AZIZ (37) bestimmten den Halogenwasserstoff, der bei Benutzung von HANUS-Lösung zur Bestimmung der Jodzahl des Harzöls entstand, indem sie das Reaktionsprodukt im Scheidetrichter von Chloroform befreiten und die Chloroformlösung mehrfach mit Wasser nachwuschen. In dem auf 500 cm³ aufgefüllten wäßrigen Auszug wurden mit Petroläther Reste des Chloroforms beseitigt. Dann wurden zu 100 cm³ der Lösung 25 cm³ n/5-Silbernitrat und ein Überschuß von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) hinzugefügt. Nach Aufkochen entstand ein hellgelber Niederschlag von Brom- und Jodsilber, während das aus der Umsetzung mit Tetrathionat gebildete schwarze Schwefelsilber zerstört wurde. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur fügte man nun als Indicator Eisenammoniumalaunlösung hinzu und titrierte den Überschuß mit n/10-Rhodan-

ammoniumlösung zurück. Das substituierte Halogen läßt sich aus der Differenz des Gesamthalogens (nach Abzug der Halogenmenge des zugesetzten Jodkaliums) und des mit Thiosulfat reagierenden Halogens berechnen.

Die wahre Jodzahl kann nur gewertet werden, wenn man sicher ist, daß der Halogenwasserstoff nicht auf anderem Wege entstanden ist. GRÜN und JANKO (26) wiesen darauf hin, daß Bromwasserstoff auch aus den Bromiden, die durch reine Addition entstehen, abgespalten werden kann, z. B. bei Harzsäuren. Welchen Einfluß die dissoziierende Wirkung des bei der Jodzahlbestimmung benutzten Lösungsmittels auf die Bildung von Halogenwasserstoff hat, zeigten H. P. KAUFMANN und CH. LUTENBERG (55). Bestimmt man mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl des Holzöls bzw. des Eläostearins und setzt nach Beendigung des Versuchs wäßrige Kaliumjodidlösung hinzu, so ist nur eine ganz geringfügige Acidität zu erkennen. Wird jedoch im gleichen Versuch Brom in Methylalkohol benutzt, so findet man fast das gesamte Halogen als Bromwasserstoff wieder.

Die „innere Jodzahl". Unter der inneren Jodzahl versteht man die Jodzahl der *flüssigen Säuren* eines Fettes. Ihre Exaktheit ist von derjenigen der Methoden abhängig, mit denen man feste und flüssige Fettsäuren trennt. Da reine flüssige Säuren bisher mit keiner Methode erhalten werden, sind auch die so gefundenen inneren Jodzahlen nie ganz richtig. Immerhin können sie bei Rückschlüssen auf die quantitative Zusammensetzung von Fettsäuregemischen — wenn andere Methoden nicht zur Verfügung stehen — herangezogen werden. In Fällen, in denen feste und gesättigte Säuren identisch sind, wird man diese nach der genau arbeitenden Methode von BERTRAM (s. S. 667) bestimmen und dann die innere rechnerisch ermitteln.

Arbeitsvorschriften für die Jodzahl-Bestimmung. 1. Methode von L. W. WINKLER (Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, 6. Aufl.). Man bringt von Fetten oder Ölen mit vermutlichen Jodzahlen

von 200—150	0,15—0,2 g	von 100—50	0,3—0,6 g
von 150—100	0,2 —0,3 g	von 50—20	0,6—1,0 g

mit kleineren Jodzahlen 1—2 g in eine Flasche von etwa 200 cm³ Inhalt mit *eingeschliffenem*, gut schließendem Glasstopfen, der durch Bestreichen mit konzentrierter Phosphorsäure abgedichtet wird, und löst das Fett oder Öl in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, nötigenfalls unter vorsichtigem Erwärmen auf. Die Mengen sind genau abzuwägen. Dann läßt man bei Zimmertemperatur aus einer Pipette 50 cm³ n/10-Kaliumbromatlösung zufließen, fügt grob gepulvertes Kaliumbromid und 10 cm³ Salzsäure hinzu, verschließt die Flasche schnell, schüttelt kräftig durch, bis das Kaliumbromid vollständig in Lösung gegangen ist, und läßt das Gemisch 2 Stunden lang *im Dunklen* stehen, wobei in der ersten Stunde mehrmals umzuschütteln ist. Nach dieser Zeit ist die Reaktion im allgemeinen beendet; bei trocknenden Ölen oder Tranen jedoch ist eine 20stündige Einwirkungsdauer erforderlich. Man fügt dann unter vorsichtigem Lüften des Glasstopfens genau 10 cm³ etwa n/2-Natrium arsenitlösung hinzu, schüttelt um, bis Entfärbung eingetreten ist, setzt 20 cm³ rauchende Salzsäure hinzu und titriert unter Umschwenken mit n/10-Kaliumbromatlösung bis zum Auftreten einer eben sichtbaren, schwach blaßgelben Färbung. Die Titration muß bei auffallendem, gutem Tageslicht vor einem unmittelbar hinter den Glaskolben oder die Flasche gehaltenen weißen Papierblatt ausgeführt werden.

Wird die Titration bei ungünstigem Tageslicht oder bei Lampenlicht ausgeführt, so setzt man der entfärbten, sauren Lösung 2 Tropfen Indigocarminlösung hinzu und titriert unter lebhaftem Umschwenken mit n/10-Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung unter Verwendung einer weißen Unterlage. Sobald die Lösung während der Titration blasser wird, setzt man noch 1 Tropfen des Indicators zu; das Reaktionsgemisch ist gegen Ende der Titration vor jedem weiteren tropfenweisen Zusatz der Kaliumbromatlösung einige Male umzuschütteln.

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche zur Feststellung des Wirkungswertes der etwa n/2-Natriumarsenitlösung gegenüber der n/10-Kaliumbromatlösung in der Weise auszuführen, daß man 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, 25 cm³ Wasser, 1 g grob gepulvertes Kaliumbromid und 10 cm³ verdünnte Salzsäure in der obengenannten Weise und unter den gleichen Zeitverhältnissen *im Dunklen* aufeinander einwirken läßt; dann gibt man aus einer Pipette 10 cm³ der etwa n/2-Natriumarsenitlösung und 20 cm³ rauchende Salzsäure hinzu und titriert mit n/10-Kaliumbromatlösung.

Die Jodzahl berechnet sich nach dem Ansatz

$$\text{JZ.} = \frac{(a - b) \cdot 1{,}2692}{f},$$

hierbei bedeuten a die bei der Bestimmung der Jodzahl des Fettes oder Öles verbrauchte (50 cm³, vermehrt um die bei der Titration zugesetzte) Anzahl Kubikzentimeter n/10-Kaliumbromatlösung, b die beim blinden Versuche verbrauchte (25 cm³ vermehrt um die bei der Titration zugesetzte) Anzahl Kubikzentimeter n/10-Kaliumbromatlösung, f die angewandte Fett- oder Ölmenge in Gramm.

Es ist darauf zu achten, daß die durch das Fett gebundene und die nicht gebundene Brommenge annähernd gleich groß sind, d. h. $(a - b)$ soll annähernd 25 betragen; anderenfalls ist zum mindesten bei höheren Jodzahlen die Bestimmung unter Verwendung entsprechend größerer oder kleinerer Fett- oder Ölmengen zu wiederholen.

Da bei diesen Bestimmungen die geringsten Versuchsfehler auf das Ergebnis von merklichem Einfluß sind, ist peinlich genaues Arbeiten und die Anstellung von Doppelversuchen notwendig.

2. Methode von H. P. KAUFMANN (Vorschrift der „Wizöff"). Es sind folgende Einwaagemengen zu wählen:

0,12—0,1 g bei Fetten mit hoher Jodzahl, 120 und mehr,
etwa 0,2 g bei Fetten mit mittlerer Jodzahl, 60—120,
0,5 —0,3 g bei Fetten mit kleiner Jodzahl, 21—60,
1,0 —0,5 g bei Fetten mit kleinster Jodzahl, bis 20.

Die benötigte *Bromlösung* wird aus Methanol (technisch, über gebrannten Kalk destilliert, oder reine Markenware) und Natriumbromid, das bei 130° getrocknet wurde, hergestellt. In 100 Teilen Methanol werden etwa 12—15 Teile Natriumbromid gelöst. Zur Bereitung der Bromlösung dekantiert man 1 l der Natriumbromidlösung und läßt aus einer kleinen Bürette mit Glasstopfen 5,2 cm³ Brom („zur Analyse") zufließen. Geht der Titer der Bromlösung zurück, z. B. bei Verwendung nicht völlig reiner Reagenzien, so kann jederzeit wieder Brom hinzugefügt werden.

Die Fette werden in Miniaturbechergläsern abgewogen, mit diesen zusammen in Jodzahlkolben gebracht und in 10 cm³ Chloroform gelöst. Hierzu läßt man 25 cm³ Bromlösung fließen, wobei ein Teil des Natriumbromids ausfällt, und 30 Minuten, bei Fetten mit hoher Jodzahl 2 Stunden lang stehen, setzt 15 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung hinzu und titriert mit n/10-Thiosulfatlösung zurück.

Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Soll die Jodzahlbestimmung bei Fetten *hoher* Jodzahl beschleunigt werden, so werden die Reaktionsgefäße in Wasser von 40—50° gesetzt. Dann kann schon nach 30 Minuten Einwirkung zurücktitriert werden.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage (in Gramm),
a = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Thiosulfatlösung für die Blindprobe,
b = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Thiosulfatlösung für die Hauptprobe.

Berechnet:
$$\text{JZ.} = \frac{1{,}269 \cdot (a - b)}{e}.$$

3. Methode von B. M. MARGOSCHES. 0,10—0,15 g Öl werden in einer $^1/_2$-l-Schüttelflasche in 10 cm³ absolutem Alkohol bei Zimmerwärme oder (bei festen Fetten) unter Erwärmen auf ca. 50° (Wasserbad) unter Umschwenken gelöst. Eine nach dem Erkalten auftretende Trübung (von ausgeschiedenem Jod) schadet nichts, jedoch dürfen keine Fetttröpfchen mehr vorhanden sein. Zur Fettlösung läßt man aus einer Pipette 20 cm³ einer n/5 alkoholischen Jodlösung (2,54 g Jod in 100 cm³ 96proz. Alkohol) hinzufließen, schüttelt kurz um, setzt 200 cm³ destilliertes Wasser zu, mischt dieses durch Umschwenken mit der Fett- und Jodlösung und läßt 3—5 Minuten lang einwirken. Dann titriert man den Jodüberschuß ohne Kaliumjodidzusatz mit n/10-Natriumthiosulfat zurück.

4. Methode von A. v. HÜBL (Vorschrift des Codex Austriacus). Die Reaktionslösungen bestehen aus: 1,25 g Jod, gelöst in 500 cm³ fuselfreiem Alkohol, von 95 Volumenprozenten und 2,30 g Quecksilberchlorid, gelöst in 500 cm³ ebensolchen Alkohols. Die Lösungen sind mindestens 48 Stunden vor Gebrauch zu gleichen Teilen zu mischen; 25 cm³ des Gemisches sollen wenigstens 30 cm³ n/10-Natriumthiosulfatlösung entsprechen. Die Einwaage beträgt bei nichttrocknenden Ölen ungefähr 0,3—0,5 g, bei trocknenden Ölen ungefähr 0,2 g, bei festen Fetten ungefähr 0,8 g. Das Fett wird in einem mit gut eingeriebenem Stöpsel verschlossenen Kolben in 10 cm³ Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und hierauf werden 25 cm³ Jodlösung zugesetzt. Man läßt bei Fetten und nichttrocknenden

Ölen 3—4 Stunden, bei trocknenden Ölen 18 Stunden im Dunklen stehen, fügt hierauf 20 cm³ Kaliumjodidlösung (10proz.) und 130 cm³ Wasser zu, titriert mit n/10-Natriumthiosulfatlösung auf Lichtgelb und nach Zufügung von einigen Tropfen Stärkelösung auf Farblos. Eine blinde Probe mit der Jodlösung ist jedesmal parallel durchzuführen.

5. Methode von J. J. A. Wijs (Vorschrift der „Liverpool United General Produce Association Ltd."). *Jodlösung.* 7,5 g Jodtrichlorid werden in Eisessig (wenigstens 95proz.) gelöst, gegebenenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Auflösen fügt man 8,2 g resublimiertes Jod unter Erwärmen hinzu und füllt mit Eisessig (95proz.) auf 1000 cm³ auf. Die Lösung wird durch einen Blindversuch zur Zeit der Benutzung eingestellt, frühestens 24 Stunden nach der Herstellung. Wenn die Lösung kurze Zeit durch Eintauchen in kochendes Wasser erwärmt worden ist, darf sie sofort nach dem Abkühlen benutzt werden.

Ausführung der Bestimmung. 0,15—1,0 g Substanz werden in einem weithalsigen Kolben mit Glasstopfen (ungefähr 200 cm³ Inhalt) eingewogen: 0,15 g von stark trocknenden Ölen und eine proportional größere Menge von Fetten oder Ölen mit geringerer Jodzahl bis hinauf zu etwa 1 g für Fette, wie Cocosfett u. dgl. Man löst die Einwaage in 10 cm³ Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (eine Blindprobe mit dem Lösungsmittel darf höchstens eine Jodabsorption entsprechend 0,2 cm³ n/10-Natriumthiosulfatlösung zeigen), fügt 25 cm³ Jodlösung hinzu, befeuchtet den Stopfen mit Kaliumjodidlösung und läßt 1 Stunde lang stehen, bei Fetten mit sehr hoher Jodzahl, wie Leinöl, 3 Stunden.

Danach spült man den Stopfen und den Hals des Kolbens mit 15 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung in den Kolben hinein, schwenkt um und gibt 100 cm³ destilliertes Wasser hinzu. Der Jodüberschuß wird mit n/10-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Gegen Ende der Titration setzt man 2 cm³ Stärkelösung zu und schüttelt nach jedem Zufließen von Natriumthiosulfat kräftig um, bis der Kolbeninhalt farblos ist.

Ein Blindversuch mit 10 cm³ Lösungsmittel und 25 cm³ Jodlösung muß unter den gleichen Bedingungen und mindestens einmal täglich ausgeführt werden.

6. Methode von J. Hanus (Vorschrift der „Wizöff"). Die Substanzeinwaage richtet sich nach der voraussichtlichen Höhe der Jodzahl:

0,1—0,2 g bei JZ. über 120
0,2—0,4 g bei JZ. 60—120
0,4—0,8 g bei JZ. unter 60.

Die Einwaage ist so zu bemessen, daß die zugesetzte Menge Reaktionslösung mindestens das Zweieinhalbfache der zur Addition erforderlichen beträgt; weicht bei einer Bestimmung der Halogenüberschuß beträchtlich hiervon ab, so ist die Bestimmung auf Grund des ermittelten Näherungswertes zu wiederholen.

Die in Jodzahlkolben von 200—300 cm³ Inhalt eingewogene Substanz wird in etwa 10 cm³ Chloroform oder, wenn möglich, in Eisessig gelöst, mit 25 cm³ Jodmonobromidlösung (10 g käufliches Jodmonobromid in 500 cm³ Eisessig) versetzt und im verschlossenen Kolben etwa 15 Minuten stehengelassen. Bei Produkten mit höherer Jodzahl als 120 läßt man etwa $^3/_4$ Stunde einwirken.

Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen. Nach Zusatz von 15 cm³ 10proz. möglichst farbloser Jodkaliumlösung und 50 cm³ Wasser wird der Halogenüberschuß unter stetem Umschwenken mit n/10-Thiosulfatlösung zunächst bis zur Gelbfärbung und auf Zusatz von Stärkelösung (Blaufärbung) bis zur Farblosigkeit zurücktitriert.

Berechnung und *Auswertung* s. S. 656.

Hydrierzahl. *Die Hydrierzahl gibt an, wieviel Gramm Wasserstoff bei der quantitativen Hydrierung von 10000 g Fett aufgenommen werden.*

Die Hydrierzahl ist wie die Jodzahl ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Bestandteilen. Bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren lagert sich Wasserstoff quantitativ an doppelte und dreifache Bindungen an. Bei der Analyse der Fette wird im allgemeinen die Hydrierzahl nach geeigneter Umrechnung — eine Hydrierzahl von 100,8 entspricht einer Jodzahl von 126,9 — mit der Jodzahl identisch sein. In den Fällen jedoch, in denen die ungesättigten Bestandteile infolge sterischer Hinderungen oder dreifacher Bindungen das Halogen nicht quantitativ anzulagern vermögen, die Jodzahl also versagt, gibt erst die Hydrierzahl Aufschluß über die Natur des ungesättigten Charakters. So lagern Säuren mit dreifacher Bindung, wie Taririnsäure, Stearolsäure u. a., nur 2 Atome Halogen an statt 4 Atomen, während sie 4 Atome Wasserstoff quantitativ anlagern. In solchen Fällen kann die Hydrierzahl in Verbindung mit der Jodzahl direkt dazu dienen, derartige Säuren nachzuweisen, ohne sie

präparativ isolieren zu müssen. Auch bei der Untersuchung von Fettsäuren mit der Doppelbindung in α, β- und in β, γ-Stellung erweist sich die Hydrierzahl nützlich.

Die katalytische Hydrierung der Fette zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ihrer ungesättigten Bestandteile wurde zuerst von ERDMANN und BEDFORD (19) unter Benutzung von Nickel als Katalysator versucht. Spätere Verfahren zur Bestimmung ungesättigter Verbindungen (73, 91—93) arbeiten mit fein verteilten Edelmetallkatalysatoren und bestimmen die Menge des verbrauchten Wasserstoffs volumetrisch. Eine für die Untersuchung der Fette recht brauchbare und zuverlässige Apparatur hat A. GRÜN (24) angegeben. Die Apparatur ist in der nebenstehenden Abb. 148 wiedergegeben. Um die Verfeinerung der Methode haben sich WATERMAN und BERTRAM bemüht (88).

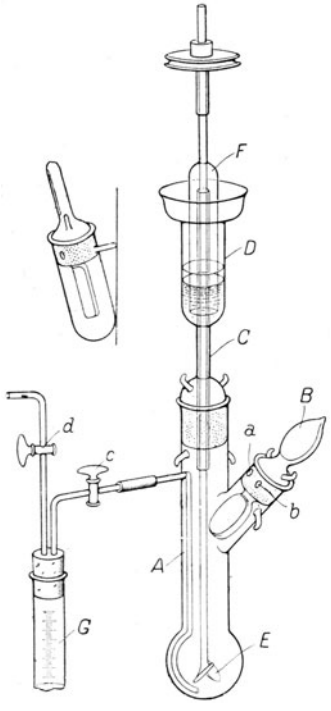


Abb. 148. Apparat zur Bestimmung der Hydrierzahl nach GRÜN.

Die eingewogene Substanz, etwa 0,5—1 g, wird in das mit gasdicht schließendem Rührwerk versehene Kölbchen *A* gebracht und mit einem indifferenten Lösungsmittel, am besten reinem Paraffinöl, vermischt. Nachdem die Apparatur völlig luftfrei gemacht worden ist, wird durch Drehen des Stopfens *B* der Katalysator — Palladiumkohle nach MANNICH — zugegeben und die Hydrierung unter ständigem Rühren bei allmählich bis 150° gesteigerter Temperatur so lange durchgeführt, bis keine Volumabnahme in der mit der Apparatur verbundenen Gasbürette *G* mehr erfolgt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Volumabnahme gemessen und hieraus der Wasserstoffverbrauch berechnet.

Eine genaue Beschreibung dieser immerhin bei Fetten nicht allzuoft notwendigen Bestimmungsmethode findet sich bei GRÜN (24).

Rhodanzahl. *Die von 100 g Fett verbrauchte Menge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Menge Jod, ist die „rhodanometrische Jodzahl", kurz „Rhodanzahl" genannt.*

Bei der Erörterung der verschiedenen Jodzahlmethoden ist gezeigt worden, daß man bestrebt ist, möglichst sämtliche mehrfachen Bindungen in dem jeweiligen Untersuchungsmaterial durch Halogen abzusättigen, so daß die Jodzahl direkt einen Rückschluß auf den Grad der Sättigung erlaubt. Zahlreiche Beobachter stellten dabei fest, daß die Anlagerung des Halogens teils leichter, teils aber auch mit großen Schwierigkeiten erfolgt (16, 74).

Nach den bei der Addition von Brom an Enole gemachten Erfahrungen (57) versuchte H. P. KAUFMANN erstmalig die verschiedene Tendenz ungesättigter organischer Verbindungen, Halogen anzulagern, zu analytischen Zwecken auszuwerten. Die sich abspielenden Reaktionen sollten derart geleitet werden, daß sich das Halogen in eindeutig bestimmter, auf titrimetrischem Wege erkennbarer Weise selektiv oder partiell anlagerte. Ein interessantes Beispiel dafür bietet das Glycerid der *Eläostearinsäure*

$$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH,$$

bei der man willkürlich und quantitativ meßbar Brom an eine, zwei oder drei Doppelbindungen anlagern kann (55). Alle *drei* Doppelbindungen werden

abgesättigt, wenn mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter dem Einfluß von kurzwelligem Licht bromiert wird. Die Addition bleibt bei *zwei* Doppelbindungen stehen, wenn mit der gleichen Lösung unter Ausschluß von Licht gearbeitet wird. Um nur *eine* Doppelbindung abzusättigen, bedarf es der Abschwächung der Aktivität des Broms durch gleichzeitigen Zusatz von Natriumbromid und Jod zu einer methylalkoholischen Bromlösung („partielle Jodzahl" nach H. P. KAUFMANN [55]).

Das weitere Studium halogenometrischer Methoden zum Zwecke einer partiellen oder selektiven Absättigung von Doppelbindungen führte H. P. KAUFMANN zur Verwendung des *freien Rhodans*. Da dieses wenig bekannt ist, die Durchführung der Rhodanzahlbestimmung aber ohne Kenntnis seines eigenartigen chemischen Verhaltens nicht möglich ist, sollen nachstehend einige Hinweise gegeben werden.

Dieses interessante Radikal versuchte bereits LIEBIG darzustellen, erhielt aber nur seine Zersetzungsprodukte. Erst 1918 konnten nahezu gleichzeitig zwei Forscher die Existenz des Rhodans $(SCN)_2$ nachweisen. N. BJERRUM (8) erkannte seine eigenartigen Reaktionen beim Studium komplexer Goldrhodanide, die unter Rhodanabspaltung zerfallen, während E. SÖDERBÄCK (79) mit großem experimentellem Geschick die Isolierung des Radikals durchführte. Er folgte einem schon von LINNEMANN vorgezeichneten Wege, indem er Schwermetallrhodanide in indifferenten Lösungsmitteln mit Jod oder Brom umsetzte. Schüttelt man z. B. *Bleirhodanid* mit *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff, so spielt sich folgende Reaktion ab:

$$Pb(SCN)_2 + Br_2 = PbBr_2 + (SCN)_2.$$

Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Bleibromids enthält die Lösung das freie Rhodan. Ist sie genügend konzentriert, so scheidet sich letzteres bei Abkühlung in nahezu rein weißen Krystallen vom Schmelzpunkt -3^0 ab. Andere Entstehungsweisen des Rhodans hat späterhin H. P. KAUFMANN beschrieben. So kann man bei der *Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure* unter geeigneten Bedingungen Rhodan erhalten:

$$4HSCN + O_2 = 2(SCN)_2 + 2H_2O,$$

und Bleitetraacetat setzt sich mit Rhodanwasserstoffsäure bei Ausschluß von Wasser in ein *Blei-(4)-rhodanid* um, das spontan zerfällt:

$$Pb(CH_3COO)_4 + 4HSCN = Pb(SCN)_4 + 4CH_3COOH$$
$$Pb(SCN)_4 = Pb(SCN)_2 + (SCN)_2.$$

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Rhodan große Ähnlichkeit mit den Halogenen, so daß man es nicht zu Unrecht als „Pseudohalogen" bezeichnet hat. Seine Benutzung wird jedoch erschwert durch zwei besondere Eigenschaften, die Neigung zur *Hydrolyse* und zur *Polymerisation*. Erstere verläuft gemäß der Gleichung:

$$3(SCN)_2 + 4H_2O = 5HSCN + HCN + H_2SO_4$$

auch bei Gegenwart geringster Wassermengen, letztere liefert amorphe gelbe bis rote Massen, die sich bei längerem Stehen der anfangs wasserhellen Rhodanlösungen als Niederschläge abscheiden. Von den zahlreichen Reaktionen des Rhodans ist für die titrimetrische Analyse die Umsetzung mit gelösten *Jodiden* besonders wichtig. Unter geeigneten Bedingungen (Überschuß des Jodids, rasche Arbeitsweise) verläuft die nachfolgende Reaktion quantitativ:

$$(SCN)_2 + 2KJ = 2KSCN + J_2.$$

Gemessene Mengen der in indifferenten Lösungsmitteln — besonders wichtig ist zur Erzielung titerbeständiger Lösungen wasserfreier Eisessig — aus Blei-

rhodanid und Brom bereiteten Rhodanlösungen versetzt man mit einem Überschuß an Kaliumjodidlösung und titriert die der vorhandenen Rhodanmenge äquivalente Menge Jod in üblicher Weise. Bei reichlich vorhandenem ionisierten Jod tritt also die obenerwähnte Hydrolyse nicht ein, selbst wenn man in wäßrigen Lösungen arbeitet. Sie wird auch unter analogen Bedingungen bei anderen Reaktionen vermieden, die H. P. KAUFMANN und E. RICHTER (56) titrimetrisch gemessen haben, so z. B. bei folgender Umsetzung:

$$(SCN)_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaSCN$$
$$(SCN)_2 + H_2S = 2HSCN + S.$$

Die Rhodanometrie erscheint berufen, auf dem Gebiet der *organischen Titrieranalyse* eine besondere Bedeutung zu gewinnen, da das freie Rhodan in der Wechselwirkung mit organischen Verbindungen häufig ein eigenartiges Verhalten zeigt. Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung (50) hatten die rhodanometrische Bestimmung der Naphthole, des Thymols, des Antipyrins usw. zum Gegenstand. Hier, wie auch bei der Rhodanometrie der Enole (57), waren Vorteile gegenüber den halogenometrischen Methoden nicht gegeben. Die Verhältnisse wurden aber anders, als man *Additionsreaktionen* des Rhodans titrimetrisch untersuchte. Von H. P. KAUFMANN und J. LIEPE (54) ist erstmalig festgestellt worden, daß das freie Rhodan befähigt ist, sich wie die Halogene an mehrfache Bindungen anzulagern:

$$-CH = CH- + (SCN)_2 = -\underset{\cdot}{\overset{SCN}{CH}}-\underset{\cdot}{\overset{SCN}{CH}}-.$$

Bemerkenswerterweise verhalten sich aber die Doppelbindungen organischer Stoffe gegenüber Rhodan nicht wie etwa gegenüber Brom. Vielmehr findet eine *selektive* und (bei mehreren Doppelbindungen) *partielle* Anlagerung des Rhodans statt. Dies ist an zahlreichen Verbindungen geprüft worden. Indem man nun einmal auf halogenometrischem Wege die gesamten Doppelbindungen absättigt (Jodzahl), auf rhodanometrischem dagegen nur einen Teil, ist in vielen Fällen die Möglichkeit gegeben, Gemische organischer Verbindungen ungesättigten Charakters auf titrimetrischem Wege in bezug auf die Einzelbestandteile quantitativ zu erfassen. Dieser Gedankengang ist von H. P. KAUFMANN auf dem Gebiet der *ätherischen Öle* (47), mit besonderem Erfolg aber auf dem Gebiet der *Fettanalyse* (46) verwirklicht worden. Die rhodanometrische Analyse der Fette und Öle liefert eine Konstante, die an Bedeutung nicht hinter der Jodzahl zurücksteht, die *Rhodanzahl.*

Unter den Bedingungen der Rhodanometrie reagieren Stearolsäure und Behenolsäure mit Rhodan nicht. Es setzen sich dagegen quantitativ um: Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinolsäure, Petroselinsäure (46). Hier wird also Rhodan in einer Menge addiert, die derjenigen des Halogenverbrauchs bei der Jodzahlbestimmung äquivalent ist. Viel interessanter sind aber die Fälle *partieller Addition*: *Linolsäure* lagert nur an *eine* oder *zwei* Doppelbindungen an (46). Dieser Befund KAUFMANNS ist von STADLINGER und TSCHIRCH (80), BERTRAM und WATERMAN (88), sowie KIMURA (58) bestätigt worden. Hier ist also die Rhodanzahl (rund 90) gleich der Hälfte der Jodzahl (rund 180). *Eläostearinsäure* lagert Rhodan an *eine* von *drei* Doppelbindungen an (55), *Linolensäure* an *zwei* von *drei* Doppelbindungen. Dieser Nachweis konnte unter Benutzung der reinen Säuren und ihrer Ester geführt werden, mit Ausnahme der Linolensäure. Letztere ist in unverändertem Zustand noch nicht isoliert worden, so daß der Beweis indirekt zu führen war (49).

Verhält sich das Rhodan gleich den Halogenen der Jodzahlbestimmungsmethoden, so ist bei den betreffenden Stoffen die Rhodanzahl gleich der Jod-

zahl (Ölsäure, Elaidinsäure usw.). Bei Linolsäure ist sie ein Halbes, bei Eläostearinsäure ein Drittel und bei Linolensäure zwei Drittel der Jodzahl. Sind also letztgenannte Säuren in einem Gemisch vorhanden, so ist die *Rhodanzahl stets kleiner als die Jodzahl.* Eine Zusammenstellung der Jodzahlen und Rhodanzahlen der bisher nach dieser Methode untersuchten Fette und Öle bringt die nachstehende Tabelle.

Fett	Jodzahl	Rhodanzahl	Fett	Jodzahl	Rhodanzahl
Aprikosenkernöl	103,3	80,4	Mandelöl	97,6—100,0	77,6—85,2
Babassufett	18,8	15,1	Mohnöl	133,0—134,9	78,4—78,7
Chaulmoograöl.	98,5	98,2	Mowrahfett	62,1	47,8
Chiasamenöl	190,0	113,2	Olivenöl	80,8—86,5	71,6—76,6
Chrysalidenöl	135,7	88,1	Palmkernfett	16,8—18,9	13,0—15,2
Cottonöl	104,1—104,6	61,3—65,2	Perillaöl	193,4—197,2	121,6—126,3
Erdnußöl	87,1—92,4	70,0—78,5	Reisöl	109,2	69,9
Fichtensamenöl	125,6	87,5	Ricinusöl	82,6	81,6
Gurkensamenöl	124,1	70,0	Rüböl	105,9	77,4
Hanföl	167,0	102,0	Sesamöl	107,1—109,8	75,0—77,0
Haselnußöl	87,9	78,7	Sheafett	52,5	48,1
Holzöl	155,9—159,0	81,5—85,2	Sojaöl	129,0—137,1	75,0—77,0
Kakaobutter	34,9—37,6	32,8—34,9	Sonnenblumenöl	115,0—132,0	74,1—82,9
Kiefernsamenöl	164,6	102,2	Sasanquaöl	76,4	67,1
Cocosöl	9,4—10,7	5,7—8,3	Schoyuöl	129,4	76,6
Leinöl	172,0—182,4	111,9—118,5	Tsuhakiöl	80,0	74,2
Maisöl	111,7	77,2			

Über das Wesen einer Kennzahl hinaus hat aber die Rhodanzahl in ihrer *Auswertung,* besonders unter gleichzeitiger Benutzung der Jodzahl, Bedeutung. Denn in vielen Fällen kann man *aus Rhodanzahl* und *Jodzahl die prozentuale Zusammensetzung eines Gemisches von Fettsäuren in bezug auf die ungesättigten Bestandteile errechnen.* Durch Verknüpfung zweier Kennzahlen, die auf titrimetrischem Wege leicht zu ermitteln sind, wird damit ein Weg gewiesen, der zu einer *systematischen Fettanalyse* führt (s. S. 666).

Experimentelle Durchführung der Rhodanzahlbestimmung (Vorschrift der „Wizöff"). *Reagenzien:*
Bleirhodanid (bei Lichtabschluß aufzubewahren, zweckmäßig in braunem Exsiccator),
Eisessig 99—100 %,
Tetrachlorkohlenstoff (bei Hartfetten),
Brom „pro analysi",
Essigsäureanhydrid für a oder
Phosphorpentoxyd für b,
Kaliumjodidlösung 10proz.,
n/10-Natriumthiosulfatlösung,
Stärkelösung 0,5proz.

Herstellung der Rhodanlösung. Als Lösungsmittel dient Eisessig, der bei in Eisessig allein schwerlöslichen Fetten (Hartfetten, Kakaobutter u. dgl.) mit 30 % über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff versetzt wird. Infolge der großen Empfindlichkeit des Rhodans gegen Feuchtigkeit und Verunreinigungen der Lösungsmittel (Gefahr der Hydrolyse oder Polymerisation des Rhodans) müssen die Reagenzien von größter Reinheit sein. Zur völligen Entwässerung kann Essigsäureanhydrid (siehe a) oder Phosphorpentoxyd (siehe b) angewendet werden.

a) Eisessig (99—100 %) wird mit 10 % frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Eine Destillation der Mischung ist unnötig. Zur besseren Löslichkeit für schwerlösliche Fette wird der Eisessig mit 30 % reinem über P_2O_5 destilliertem Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Lösung wird in 200-cm³-Flaschen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen gefüllt. Man schüttet in je 200 cm³ 6 g Bleirhodanid[1] (Handwaage) und läßt die Flaschen mindestens 8 Tage bei Lichtabschluß stehen. Wenn Rhodanlösung benötigt wird, läßt man aus einer Bürette 0,6 cm³ Brom in jede Flasche fließen und schüttelt bis zur Entfärbung. Man läßt absetzen und filtriert durch einen bei 100° getrockneten Trichter mit Doppelfilter. Die erhaltene Rhodanlösung soll wasserhell sein.

b) Eisessig (99—100 %) wird unter Zusatz von 10 % Phosphorpentoxyd destilliert und die Fraktion mit Siedepunkt 118—120° aufgefangen. Um 500 cm³ Rhodanlösung zu gewinnen, versetzt man 250 cm³ des destillierten Eisessigs in einer gut schließenden Schliffflasche mit 15 g Bleirhodanid[1] (Handwaage), das mindestens 8 Tage lang im braunen Exsiccator (bei Lichtabschluß) über Phosphorpentoxyd gestanden hat. Dazu werden 4 g (= 1,3 cm³) Brom („zur Analyse"), in 250 cm³ des wasserfreien Eisessigs gelöst, allmählich zugegeben. Bei gutem Schütteln entfärbt sich die Lösung. Man läßt absetzen und filtriert wie bei a.

Es empfiehlt sich, eine kleine Bürette mit aufgeschliffenem Stopfen voll Brom vorrätig zu halten.

Ausführung der Bestimmung. Zweckmäßig wird die Rhodanlösung aus einer Bürette, die möglichst in $^1/_{20}$ cm³ geteilt ist, entnommen. Zur *Titerstellung* läßt man 20 cm³ Rhodanlösung in einen sorgfältig getrockneten Jodzahlkolben fließen, dazu aus einem weiten Meßzylinder in schnellem Guß etwa 20 cm³ wäßrige 10proz. Kaliumjodidlösung, schwenkt gut um, verdünnt mit etwa gleicher Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung. Zwei in der beschriebenen Weise mit je 20 cm³ Rhodanlösung beschickte Jodzahlkolben bleiben zum Blindversuch während der Rhodanzahlbestimmung stehen. Der Titer soll nach 24 Stunden unverändert sein.

Zur *Analyse* der Fette wägt man in einem Miniaturbecherglas bei Fetten mit hoher Jodzahl etwa 0,1—0,12 g ab, bei Fetten mittlerer Jodzahl 0,2—0,3 g, bei Fetten kleinster Jodzahl 0,5—1 g (vgl. S. 656). Die Bechergläschen werden in die Jodzahlkolben gebracht, in die man dann aus einer Bürette je 20 cm³ Rhodanlösung fließen läßt. Bei Fetten hoher Jodzahl (linolensäurehaltigen Ölen) sind 40 cm³ Rhodanlösung erforderlich (oder aber 20 cm³ n/7,5-Rhodanlösung zu benutzen). Die Lösungen, die nach und nach gelbe Rhodanierungsprodukte der Fette abscheiden, bleiben 24 Stunden im Dunklen stehen. Dann gießt man unter kräftigem Schütteln in einem Schuß 10proz. Kaliumjodidlösung dazu, deren Menge ungefähr gleich der angewendeten Rhodanlösung sein soll, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Berechnung. Unter Zugrundelegung des Titers der Rhodanlösung stellt man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lösung fest und errechnet die Rhodanzahl, indem man diesen Verbrauch auf Jod bezieht.

Gegeben: e = Einwaage in Gramm,
a = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Thiosulfatlösung für die Blindprobe,
b = verbrauchte Kubikzentimeter n/10-Thiosulfatlösung für den Hauptversuch.

Berechnet:
$$\text{RhZ.} = \frac{1{,}269 \cdot (a - b)}{e}.$$

Auswertung s. S. 666.

Hexabromidzahl. (Vorschrift der Wizöff.) *Die Hexabromidzahl bezeichnet die nach folgendem Verfahren aus 100 g Fettsäuren eines Fettes gefällte Menge α-Linolensäurehexabromide (Hexabromstearinsäure).*

Abscheidung der Fettsäuren. Etwa 10 g Fett werden mit 120 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge verseift. Der Alkohol wird abdestilliert, wobei nicht darauf geachtet zu werden braucht, daß er bis auf den letzten Rest entfernt ist. Die Seife wird in etwa 150 cm³ Wasser gelöst und die warme Lösung in einen Scheidetrichter umgefüllt. Die mit 20 cm³ 5 n-Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren werden nach S. 631 ausgeäthert, wozu im allgemeinen eine Äthermenge von 200—300 cm³ genügt. Die ätherische Fettsäurenlösung wird, wie üblich, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und weiterbehandelt (vgl. ebenfalls S. 603). Von den getrockneten Fettsäuren werden 2—3 g zur Bromierung benutzt.

Bromierung. Die genau gewogene Fettsäurenmenge wird in einem gewogenen 100-cm³-ERLENMEYER-Kolben in 25 cm³ Äther gelöst und 10 Minuten auf —10° abgekühlt. Aus einer kleinen Bürette mit feiner Ausflußöffnung[2] trägt man allmählich 1 cm³ Brom unter stän-

[1] Die Qualität des Bleirhodanids ist für die Haltbarkeit der Lösung von größter Bedeutung. Basisches Bleirhodanid stört sehr. Steht kein einwandfreies Präparat zur Verfügung, so fällt man Lösungen von chemisch reinem Bleiacetat und Ammoniumrhodanid in der Kälte, saugt ab und wäscht mit schwach essigsaurem Wasser gut nach. Der Rückstand wird nach scharfem Abpressen in Essigsäureanhydrid entwässert, nach einigen Tagen abgesaugt und im braunen Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

[2] Zweckmäßig zieht man ein kurzes, mit Glashahn versehenes Röhrchen an einem Ende ganz spitz aus und schneidet das andere Ende so weit ab, daß es 2 cm³ Flüssigkeit fassen kann. Das Rohr setzt man dann in einem eingekerbten Korken auf das Bromierungskölbchen. In dem oberen Rohrstutzen bringt man bei 1 cm³ eine Marke an.

diger Kühlung ein. Die Hälfte Brom wird in einzelnen Tropfen, die man an der Wand des Kölbchens entlang laufen läßt, innerhalb 20 Minuten zugegeben, der Rest in Doppeltropfen innerhalb 10 Minuten. Nach jeder Bromzugabe wird gut umgeschüttelt. Das Bromierungsgemisch bleibt 2 Stunden lang bei einer Temperatur von -5^0 stehen.

Abscheidung der Bromide. Man filtriert darauf die Bromide durch einen bei 100—110° getrockneten GOOCH-Tiegel oder Jenaer Glasfiltertiegel ab, wobei man zunächst vom Niederschlag dekantiert. Mit 5 cm³ auf -10^0 abgekühltem Äther bringt man die Bromide aufs Filter und wäscht noch 2—3mal mit je 5 cm³ Äther von -10^0 nach, nachdem man zunächst jedesmal das Kölbchen mit dem Äther ausgespült hat. Bei der Filtration ist darauf zu achten, daß der Niederschlag nicht trocken wird, da sonst keine reinweißen Bromide erhalten werden. Beim Nachwaschen wird der Niederschlag auf dem Filter mit einem dünnen Glasstäbchen öfter aufgerührt. Endlich saugt man scharf ab, trocknet 1 Stunde lang bei etwa 100° und wägt.

Statt zu filtrieren kann man vorteilhaft auch das Bromierungsgemisch in einem gewogenen Zentrifugenglas zentrifugieren. Den scharf zentrifugierten Niederschlag verteilt man nach Abgießen der ätherischen Lösung mit einem hinreichend starken Draht in 5 cm³ kaltem Äther (-10^0), zentrifugiert wieder und wäscht in gleicher Weise noch einmal nach. Dann wird der Niederschlag nach nochmaligem Auflockern getrocknet und gewogen. Unmittelbares Trocknen ohne Auflockerung kann zur Folge haben, daß das zusammengepreßte Bromid durch den Dampfdruck des Äthers herausgeschleudert wird. Steht nur eine kleinere Zentrifuge zur Verfügung, deren Gläser nicht 25 cm³ auf einmal fassen, so zentrifugiert man die ganze Menge Bromierungsgemisch in 2—3 Portionen im selben Röhrchen. Man kann auch eine geringere Fettsäureneinwaage benutzen (z. B. 1 g, dazu 0,4 cm³ Brom) und sonst genau wie vorher verfahren.

Korrektion. Da sich die Bromide schwer völlig aus dem Bromierungskölbchen entfernen lassen, bestimmt man den Rückstand im Kölbchen durch Zurückwägen.

Auswertung. Die erhaltenen Bromide müssen, falls sie allein aus α-Linolensäurehexabromiden (Hexabromstearinsäuren) bestehen, reinweiß sein, bei 176 bis 178° schmelzen und sich beim Kochen in etwa der 50fachen Menge Benzol völlig lösen. Ein benzolunlöslicher Rückstand ist nach MARCUSSON und v. HUBER (62a) (Okto- und Dekabromidprobe) zu prüfen. Auch die Bestimmung des Bromgehaltes kann als Reinheitskontrolle benutzt werden (*Theorie* 63,3 % Brom).

Berechnung.

Gegeben: e = Einwaage in Gramm an Fettsäuren (zur Bromierung),
a = Gewicht in Gramm der erhaltenen Hexabromide.

Berechnet: $$\text{Hexabromidzahl} = \frac{100 \cdot a}{e}.$$

Bei frischen linolensäurehaltigen Ölen ergibt die Hexabromidzahl, mit 0,367 multipliziert, den α-Linolensäuregehalt in Prozenten des Öles.

Thermozahl. *Die Thermozahl ist die Temperaturerhöhung, die beim Vermischen eines Fettes mit konzentrierter Schwefelsäure unter genau bestimmten Bedingungen eintritt.*

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt sehr stark auf Fette ein, und zwar derart, daß einmal die Glyceride gespalten werden, zum anderen aber hauptsächlich durch Angriff der Doppelbindungen, wobei Schwefelsäureester von Oxysäuren gebildet werden, die dann ihrerseits wieder befähigt sind, innere Ester zu bilden. Die beim Vermischen der Fette mit Schwefelsäure auftretende Wärmetönung ist hauptsächlich durch die Additionsreaktion bedingt. Sie ist um so größer, je mehr stärker ungesättigte Bestandteile ein Öl enthält, die Thermozahl ist also ein Maß für den Sättigungsgrad eines Fettes.

Es finden sich, vor allem in der älteren Literatur, eine ganze Reihe von Verfahren zur Bestimmung dieser Kennzahl beschrieben. Im ganzen betrachtet, dürfte diese Methode heute durch die verschiedenen Jodzahlmethoden, die bei weitem exaktere Werte liefern und kaum längere Zeit in Anspruch nehmen, sehr in den Hintergrund des Allgemeininteresses verdrängt sein.

Das Thermoleometer nach TORTELLI (83a) besteht aus einem kleinen DEWARschen Gefäß und einem Thermometer, an dem zwei Platinflügel angeschmolzen sind (Abb. 149). Besonderes Augenmerk ist bei der Bestimmung auf den Gehalt der Schwefelsäure zu verwenden. TORTELLI schreibt eine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8413 = 99,5 % vor, deren Gehalt auch titrimetrisch zu kontrollieren ist. Eine weitere Kontrolle erfolgt durch einen Blindversuch im Apparat selbst: 20 cm³ Wasser mit 5 cm³ der Säure vermischt sollen eine Temperaturerhöhung von 50,3° + 0,3° ergeben. Das Öl und die Schwefelsäure müssen wenigstens $^1/_4$ Stunde vor Anstellung des Versuches in demselben Raum gehalten werden, damit für beide die Anfangstemperatur identisch ist.

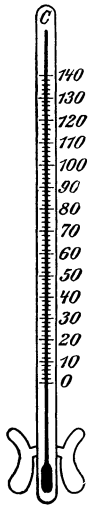


Abb. 149. Thermoleometer nach TORTELLI.

Aus einer Meßpipette läßt man 20 cm³ Öl in das trockene leere Gefäß fließen, taucht das Thermometer ein, rührt 1 Minute lang und liest die Anfangstemperatur ab. Hierauf läßt man unter ununterbrochenem Rühren aus einer zweiten Pipette 5 cm³ der vorgeschriebenen Schwefelsäure hinzufließen, wobei die Temperatur allmählich steigt. Man rührt so lange fort, bis die Maximaltemperatur erreicht ist, bei der das Thermometer etwa 2 Minuten lang stehenbleibt, um dann wieder zu fallen. Die Differenz zwischen Maximaltemperatur und Anfangstemperatur ist die Thermozahl.

Obwohl ein gewisser Parallelismus zwischen Thermozahl und Jodzahl besteht, läßt sich für das Verhältnis dieser beiden Konstanten doch kein allgemeingültiger Faktor angeben. Nichttrocknende Öle besitzen nach TORTELLI Thermozahlen von 40—80, trocknende 80—140.

Die Gegenwart von Oxysäuren wie in Ricinusöl und Traubenkernöl bedingt eine abnorme Erhöhung der Thermozahl (Ricinusöl 68, Traubenkernöl 74). Ein Gehalt an freien Fettsäuren im Neutralfett erhöht dessen Thermozahl ebenfalls beträchtlich, saure und ranzige Fette müssen aus diesem Grunde vor Anstellung der Probe entsäuert und gereinigt werden.

Bromthermozahl. *Die Bromthermozahl ist die maximale Temperaturerhöhung, die bei der Bromierung eines Fettes unter bestimmten Bedingungen auftritt.*

Die Anlagerung von Brom an die ungesättigten Bestandteile eines Fettes verläuft ebenso wie die Addition von Schwefelsäure exotherm. Die dabei auftretende Wärmetönung ist nach HEHNER und MITCHELL direkt proportional der Jodzahl.

In einem kleinen Thermogefäß (s. S. 608) wird 1 g Fett, gelöst in 10 cm³ Chloroform, bzw. 1 g Fettsäure, gelöst in 10 cm³ Eisessig, mit 1 cm³ Brom zusammengegeben und die auftretende Temperaturerhöhung mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer bestimmt.

Die so ermittelten Bromthermozahlen sind bedeutend kleiner als die Schwefelsäurethermozahlen (Olivenöl 15, Leinöl etwa 30). Unter Benutzung des Faktors 5,5 lassen sich für nichttrocknende Öle und feste Fette die Jodzahlen mit einer Genauigkeit von 1—3 Einheiten errechnen; bei stark trocknenden Ölen beträgt diese Differenz bis zu 20 Einheiten.

Die Methode gilt für zuverlässiger als die Schwefelsäurethermozahl und ermöglicht eine rasche Orientierung über den Sättigungsgrad eines Fettes.

δ) *Auswertung mehrerer Kennzahlen zusammen, insbesondere zur Bestimmung einzelner Bestandteile.*

Die Bestimmung einzelner Bestandteile der Fette durch Auswertung der Kennzahlen besitzt im Vergleich zu der weiter unten beschriebenen, meist recht zeitraubenden und ziemliche Substanzmengen erfordernden Trennung auf präparativem Wege den großen Vorzug der Zeit- und Materialersparnis und häufig auch einer größeren Genauigkeit. Freilich sind die Zusammenhänge zwischen den Kennzahlen, die in der praktischen Fettanalyse einen so breiten Raum einnehmen, und dem chemischen Aufbau der Fette bei der Mannigfaltigkeit der

Einzelbestandteile hinsichtlich Menge und Art nicht immer einfach und durchsichtig. Die Auswertung der Kennzahlen kann sich deshalb auch nur auf die Erfassung der Hauptbestandteile erstrecken und ist erst dann zulässig, wenn die *qualitative* Zusammensetzung der zur Untersuchung kommenden Probe sichergestellt ist. Unter den genannten Voraussetzungen jedoch können die Kennzahlen rechnerisch ausgewertet werden und liefern dann in großen Zügen ein Bild über die mengenmäßige Verteilung der chemischen Hauptkomponenten innerhalb des großen Komplexes, den ein Naturfett darstellt.

Gehalt an freien Fettsäuren, Gesamtfettsäuren, Neutralfett und Glycerin. (Auf Grund der SZ., VZ., EZ. eines Fettes sowie der VZ. und des M.-Mol.-Gew. seiner Fettsäuren.)

Diese Berechnung läßt sich nur bei Fetten, in denen die Fettsäuren frei oder als Triglyceride verestert, nicht aber als innere Ester oder Anhydrite enthalten sind, folgendermaßen durchführen:

Berechnung.

Gegeben: SZ., EZ., VZ. des Fettes; VZGs. und M (= M.-Mol.-Gew.) der Gesamtfettsäuren.

Berechnet:

$$\% \text{ freie Fettsäuren} = \frac{100 \cdot \text{SZ.}}{\text{VZGs.}}$$

$$\% \text{ Gesamtfettsäuren} = \frac{100 \cdot \text{VZ.}}{\text{VZGs.}}$$

$$\% \text{ Neutralfett} = \frac{100 \cdot \text{EZ.}}{\text{VZGs.}} \cdot \frac{3M + 38}{3M}$$

$$\% \text{ Glycerin} = 0{,}0547 \cdot \text{EZ.}$$

Diglyceride. a) (Auf Grund der SZ., VZ., EZ. eines Fettes sowie der VZ. und des M.-Mol.-Gew. seiner Fettsäuren.)

Aus dem M.-Mol.-Gew. der Fettsäuren M_S errechnet man das Mol.-Gew. der entsprechenden Triglyceride M_T und Diglyceride M_D

$$M_T = 3M_S + 38{,}01$$
$$M_D = 2M_S + 56{,}03.$$

Aus den so gefundenen Mol.-Gew. können die entsprechenden Verseifungszahlen V_T und V_D berechnet werden

$$V_T = \frac{3 \cdot 56110}{M_T}$$

$$V_D = \frac{2 \cdot 56110}{M_D}$$

Endlich berechnet man noch aus Esterzahl und Neutralfettgehalt die Verseifungszahl des Neutralfettes (V_N). Wird letztere kleiner als V_T gefunden, so enthält die Probe Diglyceride, deren Menge durch lineare Interpolation zwischen V_T und V_D gefunden wird.

Die Methode erfordert eine sehr exakte Bestimmung der obengenannten Kennzahlen (Berücksichtigung des Unverseifbaren), da die Unterschiede in den Verseifungszahlen der Tri- und Diglyceride der höheren Fettsäuren nur gering sind.

Distearin	VZ. = 179,6	Diolein	VZ. = 180,8
Tristearin	VZ. = 188,9	Triolein	VZ. = 190,2

b) Aus der Differenz zwischen Hydroxylzahl der Glyceride und der Hydroxylzahl der freien Säuren oder besser der Methylester kann ebenfalls auf die Menge der vorhandenen Tri- und Diglyceride geschlossen werden, ebenso aus den Acetylzahlen der genannten Produkte. Die Berechnung gestaltet sich ähnlich wie unter a).

c) Am einfachsten läßt sich die Menge der in einem Fett vorliegenden Diglyceride durch Bestimmung des Molekulargewichts nach RAST (s. S. 624) ermitteln.

Estolide. Die Menge der in freien Oxysäuren vorhandenen Estolide wird aus der Esterzahl errechnet.

Beispiel. Eine Ricinolsäure hat die Esterzahl (EZ.) 9,7. Die EZ. für Ricinolsäure ist 0,0, die für Diricinolsäure 96,9. Hiernach berechnet sich

$$\% \text{ Diricinolsäure} = \frac{100 \cdot \text{EZ.}}{96{,}9} = \frac{100 \cdot 9{,}7}{96{,}9} = 10\,\%$$

(s. auch S. 622).

Jodzahl und Rhodanzahl. I. Bei Fetten, die neben gesättigten Bestandteilen (G) nur einfach ungesättigte Säuren (O)[1] und Linolsäure (L) enthalten, wird der Prozentgehalt der einzelnen Anteile nach folgenden Gleichungen berechnet[2]:

Ia. Glyceride.
$$\begin{cases} G = 100 - 1{,}158\ \text{RhZ.} \\ O = \quad 1{,}162\ (2\,\text{RhZ.} - \text{JZ.}) \\ L = \quad 1{,}154\ (\text{JZ.} - \text{RhZ.}). \end{cases}$$

Enthalten die zu untersuchenden Fette mehr als 1% Unverseifbares, so werden daraus die Fettsäuren in Freiheit gesetzt und ihre Rhodan- und Jodzahl zugrunde gelegt; in diesem Fall sind folgende Formeln zu benutzen:

Ib. Fettsäuren.
$$\begin{cases} G = 100 - 1{,}108\ \text{RhZ.} \\ O = \quad 1{,}112\ (2\,\text{RhZ.} - \text{JZ.}) \\ L = \quad 1{,}104\ (\text{JZ.} - \text{RhZ.}). \end{cases}$$

II. Bei Fetten, die außerdem noch Linolensäure (Le)[3] enthalten, müssen die gesättigten Anteile (G) auf präparativem Wege bestimmt werden (vorteilhaft nach der Methode von BERTRAM, s. S. 667); die übrigen Bestandteile berechnen sich dann aus Jodzahl und Rhodanzahl des ursprünglichen Fettes nach folgenden Gleichungen[2]:

IIa. Glyceride.
$$\begin{cases} O = (100 - G) - 1{,}154\ (\text{JZ.} - \text{RhZ.}). \\ L = (100 - G) - 1{,}154\ (2\,\text{RhZ.} - \text{JZ.}) \\ Le = -(100 - G) + 1{,}154\ \text{RhZ.} \end{cases}$$

Unter den Voraussetzungen der Gleichung Ib berechnen sich die prozentualen Mengen der einzelnen Bestandteile nach den Gleichungen:

IIb. Fettsäuren.
$$\begin{cases} O = (100 - G) - 1{,}104\ (\text{JZ.} - \text{RhZ.}) \\ L = (100 - G) - 1{,}104\ (2\,\text{RhZ.} - \text{JZ.}) \\ Le = -(100 - G) + 1{,}104\ \text{RhZ.} \end{cases}$$

Die Analyse nach IIb ist vorzuziehen, da man zur Bestimmung der gesättigten Anteile die Gesamtfettsäuren in jedem Fall abtrennen muß.

Bestimmung einzelner Bestandteile durch Trennung auf präparativem Wege. Bereits besprochen ist die Bestimmung der Gesamtfettsäuren (s. S. 631), des Glycerins (s. S. 632) und der unverseifbaren Bestandteile (s. S. 630). Die weitere systematische Analyse erstrebt vorerst hauptsächlich die quantitative Isolierung und nochmalige Charakterisierung der einzelnen Fettsäuren, nachdem eine

---

[1] O = Ölsäure als häufigstes Beispiel einer einfach ungesättigten Säure; an Stelle der Ölsäure können isomere, einfach ungesättigte Säuren treten, deren Jodzahl gleich ihrer Rhodanzahl ist.

[2] In Gleichung Ia und IIa bezeichnen die Symbole O, L, Le die Glyceride der betreffenden Säuren, in den Gleichungen Ib und IIb die Fettsäuren selbst.

[3] Die Addition des Rhodans an zwei Doppelbindungen der Linolensäure wurde bisher nur an der Linolensäure des Leinöls festgestellt.

quantitative Isolierung der einzelnen *Glyceride* nur in vereinzelten Fällen möglich war.

Die Zahl der verschiedenen Fettsäuren eines Fettes ist nie weniger als 3, häufig ist sie höher als 7 und kann noch größer sein, wenn auch in solchen Fällen 3 oder 4 Fettsäuren mengenmäßig bei weitem überwiegen und die übrigen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Die quantitative Untersuchung solcher Gemische ist eine mühevolle Aufgabe, die erst in jüngster Zeit von EIBNER, T. P. HILDITCH, ARMSTRONG, JAMIESON und BAUGHMAN und anderen Forschern systematisch und mit Erfolg durchgeführt wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeiten dürften gerade für den Botaniker von größtem Interesse sein und zu weiterer Forschung in dieser Richtung anregen. An Hand eines immerhin recht beachtlichen Analysenmaterials gelingt es z. B. HILDITCH, für die von ihm untersuchten Fette eine bereits früher ausgesprochene Ansicht sicherzustellen, nämlich die, daß in einigen botanischen Familien eine besondere Fettsäure für jede botanische Gruppe kennzeichnend ist, so *Laurinsäure* für *Palmae*, *Myristinsäure* für *Myristica*, *Erucasäure* für *Cruciferen*, *Petroselinsäure* für *Umbelliferen* und *Araliaceen*.

Der Analysengang soll hier nur in Umrissen wiedergegeben werden, da für den Forscher auf diesem Gebiet eine Einsichtnahme in die Originalliteratur unerläßlich erscheint.

1. Abtrennung der wasserlöslichen und mit Wasserdampf flüchtigen Säuren. Bei der quantitativen Trennung der Fettsäuren auf präparativem Wege ist es ratsam, zunächst die in Wasser löslichen und mit Wasserdampf flüchtigen Säuren abzutrennen. Es kommen hierbei praktisch nur *gesättigte* Säuren in Frage, und zwar sind im wesentlichen die in Wasser löslichen Säuren auch mit Wasserdampf flüchtig, so daß in einer Operation diese Gruppe von Fettsäuren abgeschieden werden kann.

Bereits REICHERT-MEISSL-Zahl und POLENSKE-Zahl geben einen Anhalt für die Menge der in einem Fett vorliegenden leicht flüchtigen Säuren, ohne aber die Gesamtmenge dieser Säuren zu erfassen. Ihre Abtrennung und Charakterisierung wird nach GOLDMANN folgendermaßen durchgeführt:

Etwa 5 g Fett werden mit alkoholischer Lauge verseift, der Alkohol abdestilliert und die letzten Alkoholreste mittels Durchleiten von Wasserdampf entfernt. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Masse der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es sollen wenigstens $1^1/_2$—2 l Destillat übergehen. Man fängt in Fraktionen von je 100 cm^3 auf und titriert diese mit n/10-Barytlauge. Die letzte Fraktion soll nicht mehr als 0,05 cm^3 n/10-Lauge verbrauchen. Die austitrierten Lösungen werden zur Trockne gedampft und der Rückstand gewogen. Aus der Menge des verbrauchten Bariumhydroxyds und dem Gewicht der Bariumsalze läßt sich die Menge der Fettsäuren und auch ihr mittleres Molekulargewicht berechnen.

Will man die einzelnen Fettsäuren gleichzeitig isolieren (als Bestätigung der auf S. 616 durchgeführten qualitativen Bestimmung), so wird man größere Mengen des zu untersuchenden Fettes anwenden. Über die Art und Weise, wie allgemein derartige Fettsäuren quantitativ bestimmt werden, muß auch hier auf das Kapitel „Fettsäuren" von Dr. J. SCHMIDT hingewiesen werden.

2. Trennung der in Wasser unlöslichen und mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren. α) Bestimmung der gesättigten Säuren nach BERTRAM. Zur quantitativen Bestimmung der gesättigten Säuren eines Fettes allein kann die Methode von BERTRAM empfohlen werden. Die ungesättigten Säuren gehen dabei verloren. Nach dem Vorgang von BERTRAM kann man diese Methode mit der Bestimmung der Verseifungszahl und des Unverseifbaren verbinden.

5 g Fett werden mit 75 cm^3 alkoholischer, etwa 0,5 n-Kalilauge 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht; nach Abkühlung wird mit 0,5 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein

zurücktitriert. Aus dem Alkaliverbrauch errechnet sich die Verseifungszahl des Fettes. Es folgt die Bestimmung des Unverseifbaren. Die Seifenlösung wird mit 20 cm³ alkoholischer etwa 0,5 n-Kalilauge und 75 cm³ Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt und 2—3mal mit Petroläther vom Siedepunkt 40—60° ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden in bekannter Weise weiterverarbeitet und liefern das Unverseifbare (s. auch S. 630). Die Seifenlösung wird in einer Porzellanschale zuerst auf dem Wasserbad, später auf dem Asbestteller bis zum völligen Vertreiben des Alkohols erhitzt. Die Seife wird in einen 2-l-Kolben übergeführt und nach Zugabe von 5 cm³ Kalilauge (1:1) und allmählichem Zusatz von Wasser so lange erhitzt, bis klare Lösung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen der Lösung wird die Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgenommen. Man läßt eine Lösung von 35 g $KMnO_4$ in 750 cm³ Wasser unter guter Kühlung und Rührung einfließen, wobei die Temperatur der Masse nicht über 25° steigen soll. Nach zwölfstündigem ruhigen Stehen ist die Oxydation beendet (es ist darauf zu achten, daß nach dieser Zeit noch überschüssiges Kaliumpermanganat vorhanden ist, anderenfalls muß eine weitere Menge Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt werden). Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und trägt konzentrierte Natriumbisulfitlösung bis zur Entfärbung ein. Nunmehr wird das Ganze am Rückflußkühler erhitzt, bis die Fettsäuren sich klar abscheiden. Hierauf werden die unverändert gebliebenen gesättigten Säuren durch mehrmaliges Ausschütteln der Flüssigkeit mit Petroläther ausgezogen. Die vereinigten petrolätherischen Auszüge werden dreimal mit Wasser gewaschen, darauf wird, ohne zu trocknen, das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibenden gesättigten Säuren werden zwecks weiterer Reinigung in die Magnesiumsalze übergeführt. Man bringt zu diesem Zweck den bei der Destillation verbleibenden Rückstand in 200 cm³ Wasser durch überschüssiges Ammoniak unter Erwärmen in Lösung, fügt 30 cm³ einer 10proz. Ammoniumchloridlösung hinzu und fällt in der Hitze mit einem Überschuß einer 15proz. Magnesiumsulfatlösung, worauf nochmals aufgekocht wird. Nach dem Abkühlen wird durch ein Wattefilter filtriert und mit Wasser gut nachgespült. Niederschlag und Filter werden nochmals quantitativ in den Kolben zurückgebracht, die Salze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und wie vorhin nochmals gefällt. Die endgültige Zerlegung der Magnesiumseifen erfolgt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen schüttelt man zweimal mit Petroläther aus, wäscht die petrolätherische Lösung mit Wasser und trocknet mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers hinterbleiben die reinen gesättigten Fettsäuren, die bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

β) Bromestermethode von GRÜN. Diese Methode gestattet in vielen Fällen eine recht exakte Trennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren. Im Prinzip wurde sie bereits im Verlauf der qualitativen Untersuchung besprochen (s. S. 616), in bezug auf Einzelheiten und apparative Hilfsmittel sei auf das Buch von GRÜN verwiesen.

Hat man so eine Fraktion der gesättigten und eine Fraktion der ungesättigten Säuren, so werden diese nach der im folgenden beschriebenen Arbeitsweise in die einzelnen Komponenten zerlegt.

γ) Trennung der Gesamtfettsäuren in feste und flüssige Säuren und Zerlegung der so gewonnenen Fraktionen. Die weitaus am häufigsten angewandte Methode der Aufarbeitung der Gesamtfettsäuren beruht auf ihrer Zerlegung in die bei Zimmertemperatur festen und flüssigen Fettsäuren. Von Bedeutung ist hier nur die bereits bei der qualitativen Trennung beschriebene Anwendung der Bleisalze in der von TWITCHELL angegebenen Ausführungsform.

So arbeitet z. B. HILDITCH in folgender Weise: Die gemischten Fettsäuren werden in etwa der zehnfachen Menge heißem 95proz. Alkohol gelöst und mit einer annähernd äquivalenten Menge Bleiacetat, gelöst in 95proz. Alkohol, versetzt. Man läßt über Nacht stehen und filtriert die ausgeschiedenen Bleisalze ab. Diese werden dann nochmals aus einer dem Anfangsvolumen gleichen Menge 95proz. Alkohol umkrystallisiert (s. auch S. 615).

Die durch Zerlegen der Bleisalze erhaltenen *festen* Säuren sind frei von Linolsäure und höher ungesättigten flüssigen Säuren, können aber noch einige Prozent Ölsäure und weiterhin feste ungesättigte Säuren enthalten. Die *flüssigen* Säuren können neben flüssigen ungesättigten Säuren (Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure) außerdem geringe Mengen von gesättigten Säuren (Capryl-,

Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitinsäure) aufweisen, sofern nicht vorher die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren abgetrennt worden sind.

Die Bleisalz-Alkohol-Methode ist jüngst von GROSSFELD verfeinert worden, doch liegt hierüber noch kein umfangreicheres wissenschaftliches Material vor. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen von TWITCHELL, insbesondere durch Vornahme der Krystallisation der Bleisalze in einem ziemlich wasserreichen Alkohol bei Gegenwart eines erhöhten Bleiüberschusses, erhält man eine bedeutende Erhöhung der Ausbeute an festen Fettsäuren, ohne daß Ölsäure, wenn genügend Essigsäure vorhanden ist, in wesentlichen Mengen mitgefällt wird.

Die Vorschrift soll wörtlich wiedergegeben werden:

a) 2,5 g des zu prüfenden Fettes werden in einem ERLENMEYER-Kolben von 200 cm^3 Inhalt mit 1 cm^3 50proz. Kalilauge und 25 cm^3 95proz. Alkohol durch 10 Minuten langes Kochen am Rückflußkühler verseift. Die Seifenlösung versetzt man mit 100 cm^3 einer Bleiacetatlösung von bestimmter Zusammensetzung (50 g krystallisiertes Bleiacetat und 5 cm^3 96proz. Essigsäure mit 80 vol.-proz. Alkohol auf 1000 cm^3 gelöst) und 5 cm^3 96proz. Essigsäure, erwärmt am Rückflußkühler bis zum Sieden und bis sich der entstandene Niederschlag völlig gelöst hat und fügt unter Umschütteln 20 cm^3 zum Sieden erhitztes Wasser hinzu. Die so entstehende Lösung scheidet beim Erkalten, während dessen man öfters umschüttelt, einen weißen Niederschlag aus. Man bringt die Krystallisation durch Stehenlassen in der Kälte bis zum folgenden Tage zu Ende, wobei die Temperatur gegen Ende 22—23° (letzte Stunde) betragen soll.

b) Den entstandenen Niederschlag saugt man durch einen Glasfiltertiegel (SCHOTT u. Gen. 2 G/3) und wäscht mit etwa 50 cm^3 70vol.-proz. Alkohol aus. Nach scharfem Absaugen am Schluß wird der Tiegel mit dem Boden nach oben unter Fortlassung des Trichterchens in das Extraktionsgerät[1] gegeben, auf den Filterboden 3 cm^3 96proz. Essigsäure gefügt und mit 100 cm^3 der Bleiacetatlösung extrahiert, bis der Niederschlag gelöst ist. Es empfiehlt sich, so kräftig zu kochen, daß ein Teil der Flüssigkeit aus dem Kolben in den Extraktionsraum spritzt und so eine leichtere Lösung des Niederschlages bewirkt. Zu der heißen Lösung setzt man 15 cm^3 heißes Wasser und schüttelt kräftig um. Hierbei tritt bei manchen Fetten sofort ein bleibender Niederschlag auf. Man läßt dann wieder bis zum folgenden Tage auskrystallisieren, wobei sich abermals die nunmehr reinen Bleisalze der festen Fettsäure abscheiden.

c) Diese werden durch den Glasfiltertiegel abgesogen, mit etwa 50 cm^3 70proz. Alkohol ausgewaschen, scharf abgesogen und im Extraktionsgeräte abermals, aber jetzt mit 5 cm^3 96proz. Essigsäure und 25 cm^3 90proz. Alkohol in Lösung gebracht. Die Lösung wird noch warm mit 5 cm^3 verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) vermischt und vorsichtig mit heißem Wasser bis an den Kolbenhals verdünnt, wobei sich die Fettsäuren abscheiden und an der Oberfläche ansammeln. Das Gemisch wird im Wärmeschranke bei etwa 98° so lange erwärmt, bis die Hauptmenge der Fettsäuren zu einer klaren Schicht zusammengeflossen ist. Dann stellt man den Kolben in kaltes Wasser, wodurch die Fettsäuren erstarren.

d) Das so entstandene Gemisch wird durch ein Papierfilter von 9 cm Durchmesser filtriert. Man bringt dabei die Hauptmenge der Fettsäuren auf das Filter und wäscht mit kaltem Wasser so lange nach, bis das Filtrat Kongopapier nicht mehr bläut, und läßt abtropfen. Darauf nimmt man Trichter mit Filter von der Filtrationsvorrichtung und läßt zweckmäßig in einem Reagensglasgestell Filter und Trichter bis zum folgenden Tage an der Luft trocknen. Den Kolben trocknet man im Wasserdampftrockenschrank, bis keine Wassertröpfchen mehr bemerkbar sind, spült schließlich mit möglichst wenig Äther die am Halse haftenden Fettsäurereste in den unteren Teil des Kolbens und verdampft den Äther.

e) Am folgenden Tage nach der Entfernung des Wassers bringt man mit einer Pinzette die Hauptmenge der auf dem Filter befindlichen Fettsäuren in den gewogenen Kolben zurück, setzt den Trichter mit Filter wieder darauf, spült Trichter und Filter wiederholt mit Äther nach, verdampft den Äther, trocknet $^1/_2$—1 Stunde im Wasserdampftrockenschrank und wägt den Rückstand zurück.

---

[1] Das benutzte Extraktionsgerät ist sehr einfach und leicht selbst herzustellen. Es besteht aus einem etwas weiteren Vorstoß, als bei der Filtration mit Glasfiltertiegeln in Anwendung kommt; der benutzte Glasfiltertiegel soll bequem eingebracht werden können. Dieses Gerät wird auf einen gewöhnlichen ERLENMEYER-Kolben aufgesetzt und oben mit einem Rückflußkühler verbunden.

Hat man so eine Fraktion der festen und flüssigen Fettsäuren, die in der überwiegenden Zahl der Fälle (nämlich bei Abwesenheit *ungesättigter fester Säuren*) mit einer Fraktionierung in gesättigte und ungesättigte identisch ist, so läßt sich die weitere Zerlegung in die Einzelkomponenten nach verschiedenen Verfahren durchführen. Auch hier folgt die quantitative Arbeitsweise der qualitativen; häufig kann man bereits bei letzterer die quantitative Arbeitsweise in Anwendung bringen.

3. Trennung der gesättigten Fettsäuren mit Hilfe der Destillation ihrer Äthyl- bzw. Methylester. Diese besonders in jüngster Zeit von verschiedenen Forschern mit Erfolg durchgeführte Methode beruht auf der Überführung der nach einem der oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Fraktion der festen Säuren in ihre Methyl- oder Äthylester und der anschließenden fraktionierten quantitativen Destillation der letzteren im Vakuum.

Die trockenen Fettsäuren werden im gleichen bis doppelten Volumen absolutem Äthyl- (Methyl-) Alkohol, der mit 1—3 % konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, gelöst und die Lösung am Rückflußkühler erhitzt, bis eine Probe nach dem Auswaschen der Mineralsäure gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Man neutralisiert die Schwefelsäure hierauf durch allmähliche Zugabe konzentrierter alkoholischer Lauge und destilliert den unverbrauchten Alkohol ab. Hiernach wird der Ester mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Kleine Fettsäuremengen können in wenigen Minuten verestert werden, wenn man sie mit einem größeren Überschuß an Alkohol, etwa der fünffachen Menge, dem 4 % konzentrierte Schwefelsäure zugefügt worden sind, erhitzt.

Die anschließende quantitative Destillation der Ester wird in einer kleinen Vakuumfraktionieranlage, die mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe verbunden ist, vorgenommen.

Liegen hier nun nicht nur gesättigte Säuren vor, sondern — da die festen Salze der Bleisalztrennung auch ungesättigte Säuren (Elaidinsäure, Erucasäure) enthalten können — auch ungesättigte Säuren, so erfährt die Methode eine wesentliche Erschwerung. Die Fettsäuren geringeren Molekulargewichts — Myristinsäure, Palmitinsäure — lassen sich infolge des niedrigen Siedepunkts ihrer Äthylester zwar unschwer von den ungesättigten Anteilen (Ölsäureester) trennen, bei den höheren Fraktionen aber müssen letztere berücksichtigt werden.

4. Trennung der ungesättigten Säuren. Eine exakte Trennung des Gemisches der ungesättigten Fettsäuren auf präparativem Wege ist auch nur annähernd quantitativ bisher nicht möglich gewesen, wenn Linolensäure vorhanden ist. Bei den zahlreichen Fällen, in denen neben gesättigten Säuren nur Ölsäure und Linolsäure vorhanden sind, wird man, nachdem diese qualitativ erkannt sind, von einer präparativen Trennung Abstand nehmen und nach S. 666 verfahren.

Enthält das Gemisch außerdem noch Linolensäure, so liegt die Schwierigkeit in der quantitativen Erfassung der β-Linolensäure. Die von EIBNER (17) und seinen Schülern angewandte Methodik sei im folgenden kurz erläutert.

Die Fettsäuren werden in üblicher Weise unter den auf S. 603 beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen in Freiheit gesetzt, vom Unverseifbaren getrennt und die gesättigten Säuren nach der Bleisalz-Alkohol-Methode abgeschieden. Das Gemisch der flüssigen Säuren wird hierauf in der bei der Bestimmung der Hexabromidzahl (s. S. 662) beschriebenen Weise bromiert mit dem Unterschied, daß diesmal Petroläther als Lösungsmittel verwendet wird. Es fallen aus die Bromide der α-Linolensäure und der α-Linolsäure (Fraktion A); in Lösung bleiben die Bromide der β-Linolensäure, der β-Linolsäure und der Ölsäure (Fraktion B).

Die Fraktion A der in Petroläther unlöslichen Bromide wird wie bei Bestimmung der Hexabromidzahl getrocknet, gewogen und in einem aliquoten Teil der Bromgehalt ermittelt; dieser betrage p Prozent. Linolsäuretetrabromid enthält 53,33 % Br, Linolensäurehexabromid 63,3 % Br. Der Gehalt der Frak-

tion A an Linolsäuretetrabromid (a) und Linolensäurehexabromid (b) berechnet sich nach den Gleichungen:

$$a + b = 100$$

$$\frac{53{,}3\,a}{100} + \frac{63{,}3\,b}{100} = p\,.$$

Beträgt die Gesamtmenge der Fraktion $A\,r$ % der Einwaage, so findet man: das untersuchte Fettsäurengemisch ergibt

$\frac{a \cdot r}{100}$ % Tetrabromid fest, entsprechend $0{,}467 \cdot \frac{a \cdot r}{100}$ % α-Linolsäure

und $\frac{b \cdot r}{100}$ % Hexabromid fest, entsprechend $0{,}367 \cdot \frac{b \cdot r}{100}$ % α-Linolensäure.

Die Fraktion B der in Petroläther löslichen Bromide wird zunächst durch Waschen mit Natriumthiosulfat vom unverbrauchten Brom befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand gewogen und in Prozenten der Einwaage ausgedrückt (r' %). In einem aliquoten Teil des Rückstandes wird der Bromgehalt bestimmt, in einem anderen geprüft, ob auch Hexabromid zugegen ist. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch der flüssigen Bromide zunächst durch Behandlung mit Zink und alkoholischer Salzsäure entbromt. Man erhitzt das zu entbromende Gemisch mit etwa der doppelten Menge Alkohol und der gleichen Menge schaumigem, reinem Zink und läßt ganz allmählich etwa die doppelte Menge einer 5-normalen alkoholischen Salzsäure zufließen und erhitzt dann noch einige Zeit am Rückflußkühler, im ganzen aber nicht länger als 1 Stunde, nach welcher Zeit die Entbromung vollständig ist. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und das entbromte Produkt mit Äther ausgezogen und mit Wasser noch mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wird das entbromte Produkt gewogen und in der gleichen Weise wie oben beschrieben nochmals bromiert. Eine etwa entstehende Fällung von Tetra- und Hexabromid wird mit Äther ausgezogen, wobei nur das Tetrabromid in Lösung gehen soll. Hinterbleibt bei dieser Operation kein Rückstand, so wird auf die Abwesenheit von β-Linolensäure geschlossen, und der Gehalt dieser Mischung an Tetrabromid (c) und Dibromid (d) berechnet sich bei einem Bromgehalt der Fraktion B von p' % nach den Gleichungen:

$$c + d = 100$$

$$\frac{53{,}3\,c}{100} + \frac{36{,}2\,d}{100} = p'\,.$$

Auf die Einwaage bezogen errechnet sich

$\frac{c \cdot r}{100}$ % Tetrabromid, entsprechend $0{,}467 \cdot \frac{c \cdot r'}{100}$ % β-Linolsäure

und $\frac{d \cdot r'}{100}$ % Dibromid, entsprechend $0{,}638 \cdot \frac{d \cdot r'}{100}$ % Ölsäure.

Enthält die Fraktion B neben Tetrabromid und Dibromid auch Hexabromid, so wird das Gemisch, wie eben angegeben, durch Entbromen und Wiederbromieren in zwei Fraktionen zerlegt. Diesmal wird aber der in Petroläther erhaltene Niederschlag nicht mit Äther extrahiert, sondern wie Fraktion A weiterbehandelt. Man findet so die Menge β-Linolensäure und einen Teil der β-Linolsäure, während durch die Bestimmung der nun noch verbleibenden flüssigen Bromide und die Ermittlung ihres Bromgehaltes die restliche Menge β-Linolsäure und die Menge der Ölsäure gefunden werden.

5. Bestimmung der Harzsäuren. Die quantitative Bestimmung der Harzsäuren in Fetten gründet sich auf die Verschiedenheit in der Esterifizierungs-

geschwindigkeit von Fettsäuren und Harzsäuren; Harzsäuren lassen sich weit schwerer verestern als Fettsäuren.

2—5 g Fettsäuren werden in 10—20 cm³ Methylalkohol (oder auch Äthylalkohol) gelöst und mit 5—10 cm³ einer Mischung, bestehend aus 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 4 Vol. Methylalkohol (Äthylalkohol) 2 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man setzt die 5—10fache Menge 10proz. Kochsalzlösung hinzu und schüttelt nach dem Abkühlen mit Äther aus. Die wäßrige Schicht wird abgelassen und noch 1—2mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit 10proz. Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen und hierauf die nicht veresterten freien Harzsäuren durch Schütteln der Ätherlösung mit verdünnter Kalilauge (5 g Kaliumhydroxyd + 5 cm³ Alkohol + 50 cm³ Wasser) in die Seifen übergeführt. Man zieht die wäßrige Seifenlösung ab und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser nach. Harzseifenlösung und Waschwässer werden vereinigt und auf ein kleines Volumen eingeengt. Durch Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure scheidet man unter Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Kochsalzlösung die Harzsäuren einschließlich der unverestert gebliebenen Fettsäuren ab und äthert sie wie oben aus.

Die ätherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hierauf filtriert. Nach dem Abtreiben des Äthers wird der erkaltete Rückstand in 10 cm³ Methanol gelöst und genau wie oben nochmals verestert und weiterbehandelt. Schließlich werden die nunmehr reinen Harzsäuren wie bei Bestimmung der Fettsäuren (s. S. 631) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

ε) *Bestimmung einzelner Anteile des Unverseifbaren.*

Es handelt sich hier vor allem um die Isolierung der reinen Sterine sowie um die Abtrennung etwa vorhandener Wachsalkohole von diesen. Die Abscheidung der Sterine geschieht am zweckmäßigsten nach der *Digitonid*methode.

10—50 g Fett werden in einem durch Uhrglas bedeckten 500-cm³-Kolben mit 100 cm³ alkoholischer Kalilauge (200 g paraffinfreies Kaliumhydroxyd in 1000 cm³ 70vol.-proz. Alkohol gelöst) etwa $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbad verseift. Die Seifenlösung wird mit dem gleichen Volumen heißen Wassers und 50 cm³ 25proz. Salzsäure versetzt. Die klar abgeschiedenen Fettsäuren werden auf ein feuchtes, dichtes Filter im Heißwassertrichter gebracht und nach dem Ablaufen der wäßrigen Schicht durch ein trocknes Filter in ein Becherglas von 200 cm³ Inhalt filtriert. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu verhindern, füllt man bei der ersten Filtration das Filter zunächst bis zur Hälfte mit heißem Wasser und gießt erst dann die Flüssigkeit mit den Fettsäuren darauf.

Die gesamte Fettsäuremenge, oder bei hohem Steringehalt entsprechend weniger, wird bei 60—70° mit 20—50 cm³ 1proz. Digitoninlösung versetzt (0,2 g Digitonin von MERCK, Darmstadt, werden in 25 cm³ 96vol.-proz. Alkohol gelöst. Das Digitonin ist vor seiner Benutzung an einem Gemisch von 48 g Schmalz und 2 g Cottonöl zu prüfen.) Nach einstündigem Erwärmen auf 70° und wiederholtem Umrühren wird Chloroform (20—25 cm³) zugegeben und der Glasinhalt auf einer angewärmten Nutsche sofort abgesaugt oder zentrifugiert. Tritt innerhalb 1 Stunde keine Fällung ein, so ist die Prüfung auf Sterine als negativ ausgefallen zu betrachten.

Die Digitonidkrystalle werden mit warmem Chloroform und Äther fettsäurefrei gewaschen. Das Filtrat darf mit Digitoninlösung keine Fällung mehr geben. Der 10 Minuten bei 100° getrocknete Niederschlag wird zur Entfernung der letzten Fettsäurereste in einer kleinen Schale nochmals mit Äther behandelt und filtriert. Aus dem Gewicht der Digitonide berechnet man durch Multiplizieren mit 0,2431 das Gewicht der Sterine.

Die freien Sterine werden durch längeres Kochen des Digitonids in Xylol und Ausäthern erhalten. Das abgeschiedene Sterin wird in 5—25 cm³ absolutem Alkohol gelöst und in einem bedeckten Schälchen langsam krystallisieren lassen. Über die mikroskopische Untersuchung der Krystalle ist auf S. 599 eingehend berichtet.

Zur Anstellung der Phytosterinacetatprobe nach BÖMER müssen die reinen Digitonide in die Acetate übergeführt werden. Ein Teil des Digitonids wird 10 Minuten lang mit 3—5 cm³ reinem Essigsäureanhydrid gekocht und noch heiß mit dem vierfachen Volumen 50proz. Alkohols versetzt. Nach 15 Minuten langem Abkühlen in kaltem Wasser kann das ausgeschiedene Sterinacetat abgesaugt und mit 50proz. Alkohol ausgewaschen werden. Die Auflösung des Acetats in wenig Äther wird wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand 3—4mal, aus je 1 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Eine Tonplatte dient zum Abpressen der Fraktionen, deren Schmelzpunkt von der dritten Krystallisation ab in der Capillare bestimmt wird (s. S. 607).

Cholesterinacetat schmilzt bei 114,3° (korr.), die Phytosterinacetate schmelzen mindestens 10° höher. Schmilzt die letzte Krystallisationsfraktion erst bei 117° (korr.) oder darüber, so ist der Nachweis von Phytosterin als erbracht anzusehen, d. h. Pflanzenfett zugegen.

Eine annähernde Trennung der aliphatischen Wachsalkohole von den Sterinen gelingt durch Krystallisation ihrer Acetylderivate aus 95proz. Alkohol. Man acetyliert das nach S. 630 abgeschiedene Unverseifbare in üblicher Weise mit Essigsäureanhydrid und behandelt die erhaltenen Acetate mit heißem 95proz. Alkohol, in dem die Sterinacetate sehr schwer löslich sind (s. auch S. 598).

Literatur.

(*1*) ARMSTRONG, E. F., u. T. P. HILDITCH: Journ. Soc. Chem. Ind. **1925**, 44.
(*2*) BAUER, K. H., u. P. MANICKE: Pharm. Zentralhalle **68**, 241 (1927). — (*3*) BAUGHMAN, W. F., u. G. S. JAMIESON: Oil- and Fat.-Ind. **1929**, 6, 15. — (*4*) BECKER, P.: Ztschr. f. angew. Ch. **36**, 539 (1923). — (*5*) BERTRAM, S. H.: Bereiding en Onderzoek van Oliezuur. Dissert., Delft 1928. — (*6*) Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **1925**, 733. — (*7*) Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **55**, 179 (1928). — (*8*) BJERRUM, N.: Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. Kopenhagen: Horst & Sohn 1918. — (*9*) BOESEKEN u. GELBER: Rec. trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 (1927). — (*10*) BÖMER, C.: Chem. Umsch. **30**, 202 (1923). — (*11*) Isolierung einzelner Glyceride. Chem.-Ztg. **38**, 844 (1914). — (*12*) Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**, 391 (1909); **25**, 354 (1913). — (*13*) Ebenda **40**, 97 (1920); **43**, 101 (1922); **47**, 61 (1924). — (*14*) Ebenda **55**, 501 (1928).
(*15*) DUIN, VAN: Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**, 345 (1926).
(*16*) ECKERT u. HALLER: Monatshefte **34**, 1815 (1913). — (*17*) EIBNER, A., u. SCHMIDINGER: Chem. Umsch. **30**, 300 (1923). — (*18*) EPHRAIM, F.: Ztschr. f. angew. Ch. **18**, 254 (1905). — (*19*) ERDMANN u. BEDFORD: Ber. **42**, 1326 (1909).
(*20*) FINCKE, H.: Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **56**, 320 (1928).
(*21*) GROSSFELD, J.: Chem. Umsch. **37**, 1, 23 (1930). — (*22*) Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **58**, 227 (1929). — (*23*) Ebenda **59**, 237 (1930). — (*24*) GRÜN, A.: Analyse der Fette und Wachse **1**, **2**. Berlin: Julius Springer 1925, 1930. — (*25*) GRÜN, A., u. HALDEN: Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**, 2 (1924). — (*26*) GRÜN, A., u. JANKO: Chem. Umsch. **26**, 20, 35 (1919). — (*27*) Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **41**, 553, 572 (1921).
(*28*) HALDEN: Fette, Öle, Wachse, Harze. Chem. Umsch. **36**, 109 (1929). — (*29*) HANUS: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**, 913 (1901). — (*30*) HENRIQUES, R.: Chem. Umsch. **5**, 120 (1898). — (*31*) HILDITCH, T. P.: Allg. Öl- u. Fettztg. **27**, 93, 111, 184, 219, 255 (1930). — (*32*) Journ. Soc. Chem. Ind. **1929**, 212. — (*33*) HILDITCH, T. P., u. E. F. ARMSTRONG: Ebenda **1925**, 44. — (*34*) HILDITCH, T. P., u. C. H. LEA: Ebenda **1927**, 3106. — (*34a*) HOLDE, D.: Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette, 6. Aufl. Berlin: Julius Springer 1924. — (*35*) Elaidinierung. Ber. **57**, 101 (1924). — (*36*) Elaidinierung. Ebenda **58**, 1071 (1925); **59**, 113 (1926). — (*37*) HOLDE, D., W. BLEIBERG u. ABDUL-AZIZ: Farben-Ztg. **33**, 2480, 3141 (1928). — (*38*) HÜBL, A. v.: Dinglers Polytechn. Journ. **253**, 281 (1884).

(*39*) INGLE: Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 587 (1902). — (*40*) Ebenda **23**, 422 (1904). — (*41*) IVANOW, S.: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 190 (1930). — (*42*) Bull. of Appl. Botany (Leningrad) **1924**, 483. — (*43*) Ebenda **1929**, 22. — (*44*) Klimaten der Erdkugel und chemische Tätigkeit der Pflanzen, Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, hrsg. von Prof. E. ABDERHALDEN, N. F. Heft 5. 1929.

(*45*) JUSCHKEWITSCH, S.: Chem. Umsch. **36**, 385 (1929); Masslobojno shirowoje djelo **1930**, H. 2, 9.

(*46*) KAUFMANN, H. P.: Arch. der Pharm.; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **263** (**35**), 701 (1925). — (*47*) Arch. der Pharm.; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **267** (**39**), 1, 249 (1929). — (*48*) Ber. **55**, 2255 (1922); A **429**, 247 (1922); Ber. **56**, 2521 (1923); **58**, 216 (1925); **59**, 1390 (1926). — (*49*) Ztschr. f. angew. Ch. **42**, 20, 73 (1929). — (*50*) KAUFMANN, H. P., u. P. GÄRTNER: Ber. **57**, 928 (1924). — (*51*) KAUFMANN, H. P., u. HANSEN-SCHMIDT: Arch. der Pharm.; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **263** (**35**), 32 (1925). — (*52*) KAUFMANN, H. P., u. F. KÖGLER: Ber. **57**, 1543 (1924). — (*53*) KAUFMANN, H. P., u. KORMANN: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **51**, 3 (1926). — (*54*) KAUFMANN, H. P., u. LIEPE: Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 (1923). — (*55*) KAUFMANN, H. P., u. LUTENBERG: Ber. **62**, 392 (1929). — (*56*) KAUFMANN, H. P., u. E. RICHTER: Ebenda **57**, 932 (1924). — (*57*) KAUFMANN, H. P., u. E. WOLF: Ebenda **57**, 934 (1924). — (*58*) KIMURA, W.: Journ. Soc. Chem. Ind. (jap.) **1929**, Suppl. S. 141, 187. — (*59*) KNOP: C. **1854**, 403, 499.

(*60*) LEDERER, E. L.: Chem. Umsch. **37**, 206 (1930).

(*61*) MC. ILHINEY: Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 275 (1894); **21**, 1087 (1899); **24**, 1109 (1902). — (*62*) MANECKE u. VOLBERT: Farben-Ztg. **32**, 2829, 2887 (1927). — (*62a*) MARCUSSON u. v. HUBER: Seifensieder-Ztg. **38**, 249 (1911). — (*63*) MARGOSCHES, B. M.: Ber. **58**, 794 (1925); **59**, 375 (1926); **60**, 990 (1927). — (*64*) Chem. Umsch. **31**, 41 (1924). — (*65*) Die chemische Analyse **15**. Stuttgart: F. Enke 1927. — (*66*) Die Jodzahlschnellmethode und die Überjodzahl der Fette, unter Mitwirkung von L. FRIEDMANN u. L. HERMANN-WOLF. — (*67*) Ztschr. f. angew. Ch. **37**, 334, 982 (1924). — (*68*) Ebenda **40**, 185 (1927). — (*69*) Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**, 97 (1924). — (*70*) MEIGEN u. WINOGRADOFF: Ztschr. f. angew. Ch. **27**, 241 (1914).

(*71*) NORMANN, W.: Hydroxydzahl. Chem. Umsch. **19**, 205 (1912).

(*72*) OSTERMANN, H.: Pharm. Ztg. **69**, 663 (1924).

(*73*) PAAL u. GERUM: Ber. **41**, 813 (1908). — (*74*) PONCIO u. GASTOLDI: Gazz. Chim. **42**, 92 (1912).

(*75*) ROSENMUND, K. W., u. KUHNHENN: Ber. **56**, 1262, 2042 (1922). — (*76*) Ztschr. f. angew. Ch. **37**, 58 (1924). — (*77*) RUPP: Apoth.-Ztg. **34**, 269 (1919).

(*78*) SABALITSCHKA, TH.: Pharm. Ztg. **69**, 425, 742 (1924). — (*79*) SÖDERBÄCK, E.: Dissert., Upsala 1918; A. **419**, 217 (1919). — (*80*) STADLINGER, H., u. E. TSCHIRCH: Linolsäuregehalt der Knochenfette. Chem.-Ztg. **51**, 667, 686 (1927). — (*81*) SKITA: Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, S. 26. Stuttgart 1912. — (*82*) STEUR, J. P. K. VAN DER: Jodaddition der ungesättigten Öle, Fette und Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln. Rec. trav. chim. Pays-Bas **46**, 278, 397, 409, 414 (1927).

(*83*) TOMS, H.: Ölbromidfilm und ihre Verwendung bei der Bestimmung der Halogenabsorption von Ölen. Analyst **53**, 69 (1928). — (*83a*) TORTELLI: Boll. chim. Farm. **43**, 193 (1904); Chem. Ztg. **29**, 530 (1905); **33**, 125 (1909). — (*84*) TWITCHELL, E.: Fällung fester Fettsäuren mit Bleiacetat in alkoholischen Lösungen. Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 806 (1921). — (*85*) Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **41**, 810 (1921). — (*86*) TWISSELMANN: Chem.-Ztg. **47**, 506, 598 (1923).

(*87*) UBBELOHDE, L.: Handbuch der Öle und Fette. 4 Bde. Leipzig: S. Hirzel 1920—30.

(*88*) WATERMANN, H. J., S. H. BERTRAM u. H. A. VAN WESTEN: Anwendung der Hydrierzahl auf ungesättigte Fettsäuren. Journ. Soc. Chem. Ind. **59**, 50 (1929). — (*89*) WALLER: Chem.-Ztg. **19**, 1786, 1831 (1895). — (*90*) WIEGNER, G., u. J. MAGASANIK: Die Bestimmungen der flüchtigen Fettsäuren. Ebenda **43**, 656 (1919). — (*91*) WILLSTÄTTER u. HATT: Ber. **45**, 1471 (1912). — (*92*) WILLSTÄTTER u. SONNENFELD: Ebenda **46**, 2952 (1913); **47**, 2801 (1914). — (*93*) WILLSTÄTTER u. WASER: Ebenda **43**, 1176 (1910). — (*94*) WIJS, J. J. A.: Zur Jodadditionsmethode. Ebenda **31**, 750 (1898); Analyst **54**, 12 (1929); C. **1929** I, 1403. — (*95*) WINKLER, L. W.: Pharmacopöa Hungarica **3**, 11. 1909. — (*96*) Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **43**, 201 (1922). — (*97*) WIZÖFF: Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie, bearb. u. hrsg. von der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, E. V. Berlin, 2. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1930.

Biologische Fettsynthese.

(Es ist eine vielfach belegte Tatsache, daß sowohl bei den heterotrophen Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) wie bei der höheren grünen Pflanze wohl in jeder Zelle Fett vorhanden ist (vielfach als Reservefette in großen Mengen

gespeichert — verfettete Hefe, Endomyces — fetthaltige Samen), daß diese Neutralfette durch das Enzym Lipase leicht gespalten werden, wobei das Glycerin, wenn es nicht durch Zucker geschützt ist, sehr rasch verbraucht wird und sich so dem Nachweis entzieht, während die Fettsäuren überraschend leicht in kurzer Zeit in großen Mengen in Kohlehydrate übergeführt werden, ebenso wie Kohlehydrate in Fett transformiert werden. Leichte Umwandlung der Reservekohlehydrate, besonders Glykogen, bei Hefe, Endomyces, Aspergillus usw. in Fett, — Bildung der Samenfette auf folgendem Wege: In die unreifen Früchte und Samen wandern nur lösliche Kohlehydrate (Zucker oder Zuckeralkohole — Mannit), werden dort zum großen Teil in Stärke transformiert und erst im Moment der Reife tritt an ihre Stelle das Öl. Bei der Keimung werden die Fette wieder in Kohlehydrate verwandelt, die als solche in die junge Pflanze wandern. In Ölsamen, die zur Keimung in Wasser eingequollen werden, verwandelt sich das Öl in Stärke, bei künstlich gesetztem Wiederaustrocknen geht die Stärke wieder in Öl über. Die jeweils vorhandene Menge Wasser reguliert das Gleichgewicht Kohlehydrat $\rightleftarrows$ Fett. Dies Verhalten deckt sich mit der synthetischen Wirkung von Lipase bei Wasserausschluß.

Auch in Holz und Rinde wird bei manchen Bäumen (Fettbäumen) Fett gespeichert, besonders im Winter durch Umwandlung der Stärkereserven. Maßgebend für diese Massentransformation soll auch hier der Wassergehalt und die Temperaturerniedrigung sein. Vor dem Austreiben im Frühjahr ist alles oder doch das meiste Fett wieder in Stärke und Zucker rückverwandelt. Vom chemischen Standpunkt muß diese Verwandlung vom relativ sauerstoffreichen Kohlehydrat zur sauerstoffarmen Fettsäure auf sehr tiefgreifenden Veränderungen beruhen.

Diese Frage der biochemischen Entstehung der Fettsäuren und deren Ester, der Fette, ist noch nicht vollends geklärt. Die Entstehung von *Glycerin* aus dem Kohlehydratabbau (s. auch die zweite Vergärungsform NEUBERGS, S. 207) ist nach dem bekannten und vielfach belegten Schema NEUBERGS (Bd. 4) wohl nicht mehr umstritten.

Die Bildung der *Fettsäurekette* aus Zucker kann nun auf zwei verschiedenen Wegen vor sich gehen, die als Hypothesen vielfach diskutiert und zu erhärten versucht wurden. Nach E. FISCHER können mehrere Hexosen (Ketten mit gerader C-Zahl) oder Hexosen und Pentosen (Ketten mit ungerader C-Zahl) direkt aneinander gekettet und die Hydroxylgruppen nachträglich reduziert werden, die sich WIELAND (10) als eine Kette von aufeinanderfolgenden *Wasser*entziehungen (Dehydrierung) und *Wasserstoff*anlagerungen (Hydrierung) vorstellt nach dem Schema:

$$-CHOH-CHOH-H_2O \rightarrow CO-CH_2 + H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C\begin{matrix}H\\-CH_2-\\OH\end{matrix}-H_2O \rightarrow -CH=CH- + H_2 \rightarrow -CH_2-CH_2-$$

Oder die Kohlehydrate wurden zunächst tiefgreifend gespalten (evtl. bis zum Acetaldehyd) und aus diesen Spaltstücken durch fortlaufende Kondensation und gleichzeitig ablaufende Kette von Oxydoreduktionsvorgängen die Fettsäuren aufgebaut. Das folgende Schema (4) wird dies am besten illustrieren:

IV. $CH_3 \cdot CO \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CHO + CO_2$.
Brenztraubensäure Acetaldehyd

V. $CH_3 \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H-C\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$.
Acetaldehyd Aldol

VI. $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightleftarrows CH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2O$.
Aldol — Krotonaldehyd

VII. $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CHO + 2\,H \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO + H_2O$.
Krotonaldehyd — Butyraldehyd

VIII. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(=O)H + H{-}CH(H)\cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$.
Butyraldehyd — Acetaldehyd — β-Oxy-kapronaldehyd

IX. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO \rightleftarrows CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CHO + H_2O$.
β-Oxy-kapronaldehyd — α-β-Hexylenaldehyd

X. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CHO + 2\,H \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$
Hexylenaldehyd — Kapronaldehyd

usw. bis Stearinsäure, Ölsäure u. dgl.

Zu solchen Vorstellungen kamen auf Grund ihrer Experimente nach BUCHNER und MEISENHEIMER, MAGNUS-LEVI, v. EULER u. a., besonders NEUBERG und ARINSTEIN (5) und HAEHN und KINTHOF (1). NEUBERG fand bei Butylalkohol bildenden Bakterien Acetaldehyd und neben Buttersäure auch Capron-, Capryl- und Caprinsäure, HAEHN bei dem von LINDNER studierten Fettpilz Endomyces vernalis ebenfalls Acetaldehyd (was ja in beiden Fällen noch nichts beweist), aber bei Fütterung der verschiedenen als Ausgangs- und Zwischenprodukte möglichen Stoffe (Äthylalkohol, Acetaldehyd, Aldol, Glycerin und Brenztraubensäure) gesteigerte Fettbildung.

Indessen haben J. SMEDLEY-MACLEAN und SCHÜLER bei Hefe bei gründlicher Sauerstoffzufuhr Verwertung von Äthylalkohol, Essig-, Brenztraubensäure und Milchsäure, *nicht* aber von Acetaldehyd, Glycerin, Aldol, Buttersäure und vielen anderen zu Fett festgestellt.

Bei Sulfitzusatz zur intermediären Acetaldehydabfangung wurde die Fettanhäufung wohl bei Alkohol- und Essigsäurefütterung, nicht aber bei Hexose herabgesetzt. Dies spricht wieder stark gegen Acetaldehyd als Ausgangskörper, hingegen für die primäre Kondensation von Acetaldehyd zu Hexose und für direkte Umwandlung von Hexose zu Fett.

Wir selbst (G. KLEIN und J. WAGNER unveröffentlicht) konnten bei Wiederholung der Versuche von HAEHN an Endomyces gesteigerte Fettbildung nur bei Äthylalkohol, Acetaldehyd, Brenztraubensäure und Aldol, nicht aber bei Glycerin, Crotonaldehyd und Butylaldehyd feststellen.

Die ganze Frage ist also noch in der Schwebe.

Literatur.

(*1*) HAEHN, H.: Ztschr. f. techn. Biologie **9**, 217 (1921). — (*2*) HAEHN, H., u. KINTHOF Ber. **56**, 439 (1923). — (*3*) Chem. d. Zelle u. Gew. **12**, 115 (1925).
(*4*) KLUYVER, A. J.: Arch. f. Mikrobiologie **1**, 190 (1930).
(*5*) NEUBERG, C., u. ARINSTEIN: Biochem. Ztschr. **117**, 269 (1921).
(*6*) SMEDLEY, J., u. MACLEAN: Biochem. Journ. **16**, 370 (1922). — (*7*) SMEDLEY, J., MACLEAN u. D. HOFFERT: Ebenda **17**, 720 (1923). — (*8*) Ebenda **18**, 1273 (1924). — (*9*) Ebenda **20**, 343 (1926).
(*10*) WIELAND, H.: Ergebn. d. Physiol. **20**, 477.)

8. Phosphatide.

Von **E. H. WINTERSTEIN**, Zürich, und **A. WINTERSTEIN**, Heidelberg.

Mit 1 Abbildung.

a) Allgemeines.

Definition. Als Phosphatide bezeichnet man eine im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitete Gruppe von Verbindungen, welche in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften den Fetten nahesteht, sich von letzteren aber prinzipiell durch ihren Phosphor- und Stickstoffgehalt auszeichnet. Die Phosphatide werden, entsprechend ihrem Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, zu den „*Lipoiden*" gezählt.

In den aus Pflanzen gewonnenen Phosphatiden (Lecithine, Kephaline) ist Glycerin einerseits mit höheren Fettsäuren, anderseits mit Phosphorsäure verestert, letztere wiederum kann entweder mit Cholin oder Aminoäthylalkohol verestert sein. Bei vollständiger Verseifung dieser Phosphatide entstehen also Glycerin, höhere Fettsäuren, Phosphorsäure sowie ein Aminoalkohol. Bei partieller Verseifung bilden sich Glycerinphosphorsäuren (s. C. NEUBERG).

In neuester Zeit gewann MOTOE IWATA (23a) aus poliertem Reis ein *Lysolecithin*, das wegen seiner Giftigkeit besondere Aufmerksamkeit verdient. Sollte sich dieser Befund bestätigen, so müßte sich die pflanzliche Phosphatidforschung — mit Rücksicht auf die hämolytische Wirksamkeit der Lysolecithine — vor allem mit dieser Frage beschäftigen (s. S. 683 u. 705).

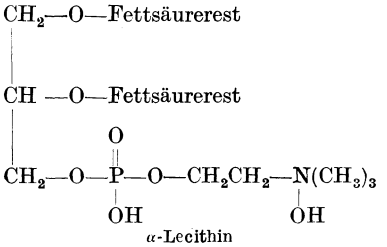
Zu den Phosphatiden sind auch die auf S. 706 beschriebenen stickstoffreien Phosphatidsäuren zu zählen.

Aus tierischem Material wurden Phosphatide gewonnen, die in Pflanzen anscheinend nicht vorkommen (Sphingomyeline). Diese unterscheiden sich von den Lecithinen bzw. Kephalinen durch ihren Charakter als Diaminophosphatide (P : N = 1 : 2), durch ihre Unlöslichkeit in Äther und durch das Fehlen von Glycerin als Baustein.

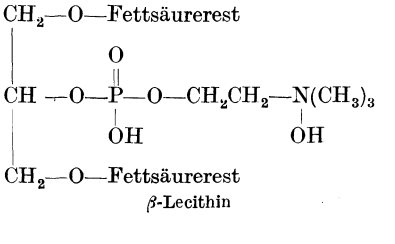
Nomenklatur. Auf Grund verschiedener Löslichkeit in Alkohol können die pflanzlichen Phosphatide in zwei Gruppen getrennt werden: unter den *Lecithinen* (der Name Lecithin [$\lambda\acute{\varepsilon}\chi\iota\vartheta o\varsigma$ = Eigelb] stammt von GOBLEY 14, der als erster ein ziemlich reines Phosphatid aus Eiern isoliert hat) versteht man den in Alkohol löslichen Anteil, unter *Kephalinen* den in Alkohol unlöslichen Anteil der Gesamtphosphatide. Der Löslichkeitsunterschied gründet sich auf das Vorhandensein verschiedener Aminoalkohole: die Lecithine enthalten Cholin, die Kephaline Aminoäthylalkohol.

	Zusammensetzung von	
	Palmityl-oleyl-lecithin $C_{42}H_{84}NPO_9$	Stearyl-oleyl-lecithin $C_{44}H_{88}NPO_9$
Mol.-Gew.	777,7	805,7
% C	64,81	65,53
% H	10,89	10,98
% N	1,80	1,73
% P	3,99	3,84
J. Z.	32,64	31,50

Nach den Untersuchungen von P. KARRER und H. SALOMON (25) über die Glycerinphosphorsäuren kommen den Phosphatiden im Prinzip folgende Formeln zu:



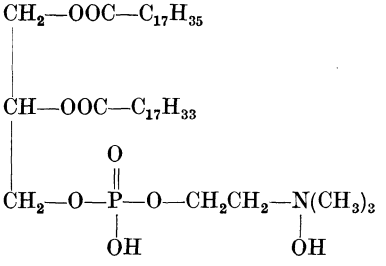
α-Lecithin



β-Lecithin

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Folgendes Lecithin wäre z. B. als Stearyl-oleyl-α-glycerinphosphorsäure-cholinester zu bezeichnen:



An Stelle von Stearin- bzw. Ölsäure kann auch Palmitin- bzw. Linol-, Linolen- oder Arachissäure auftreten.

In den Kephalinen ist Cholin durch Aminoäthylalkohol (Äthanolamin, Colamin) ersetzt.

Cholin Colamin

Da die Phosphatide Derivate von zwei verschiedenen Glycerinphosphorsäuren darstellen, welche mit verschiedenen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren und entweder mit Cholin oder Aminoäthylalkohol verestert sein können, zeigen die aus Pflanzen gewonnenen Phosphatide je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellungsweise in manchen Punkten verschiedenes Verhalten. Es wird danach auch die Tatsache verständlich, daß es außerordentlich schwierig ist, aus Phosphatidfraktionen chemisch genau definierte, einheitliche Verbindungen zu isolieren. Tatsächlich ist es bis jetzt nur in vereinzelten Fällen gelungen, einheitliche Phosphatide in krystallisiertem Zustand zu gewinnen.

Die Erforschung der tierischen Phosphatide ist wesentlich weiter fortgeschritten als diejenige der pflanzlichen, und man wird beim Arbeiten über pflanzliche Phosphatide mit Vorteil die umfangreiche Literatur über tierische Phosphatide berücksichtigen. Für spezielle Arbeiten auf dem Phosphatidgebiet empfehlen wir die Abhandlungen von THIERFELDER und KLENK, FRÄNKEL sowie diejenige von MACLEAN-SMEDLEY. Ferner verweisen wir auf die Abhandlung von H. MAGISTRIS: „Die Lipoide mit besonderer Berücksichtigung der neueren Ergebnisse der Lipoidforschung", in welcher die allgemeine biologische Bedeutung der Phosphatide ausführlich geschildert wird. Eine eingehende Schilderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Phosphatide gibt R. DEGKWITZ.

Geschichtliches. Bezüglich der Geschichte der Phosphatide verweisen wir auf die Arbeit von O. HIESTAND sowie auf diejenige von G. TRIER.

HOPPE-SEYLER (22) erhielt aus Bertholletiasamen durch Extraktion mit Alkohol eine dem Lecithin aus Eidotter gleichende phosphorhaltige Substanz. Auch aus Erbsen wurde eine solche Verbindung gewonnen, doch war es dem Forscher nicht gelungen, reines pflanzliches Lecithin zu isolieren. Eine weitere Stütze für das Vorkommen von Phosphatiden in den Pflanzen brachten die Untersuchungen von JACOBSON (24), nach welchen die ätherlöslichen Anteile von Alkoholextrakten aus verschiedenen Samen nach dem Veraschen Phosphorsäure und nach der Verseifung Cholin lieferten. Die ersten eingehenderen Untersuchungen über die pflanzlichen Phosphatide verdanken wir E. SCHULZE und

seinen Mitarbeitern, welche zeigten, daß die aus Pflanzen dargestellten Phosphatide die gleichen Spaltprodukte liefern wie tierische Phosphatide. E. SCHULZE und A. LIKIERNIK (63) stellten eine in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten mit tierischem Lecithin übereinstimmende Substanz aus fein zerriebenen Lupinen- und Wickensamen in folgender Weise dar: das mittels Äther so vollständig als möglich vom Fett befreite Samenpulver wurde bei 50° mit absolutem Alkohol extrahiert, der filtrierte Extrakt im Vakuum eingeengt, der Verdampfungsrückstand mit Äther behandelt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz gereinigt und sodann eingedunstet. Dabei verblieb eine bräunlich gefärbte Masse, welche 3,7—3,8% Phosphor enthielt und allem Anschein nach hauptsächlich aus „Lecithin" bestand. Bei der Spaltung mit siedendem Barytwasser lieferte das Produkt die gleichen Spaltlinge wie tierisches Lecithin, nämlich Cholin, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren.

STOKLASA (68) erhielt aus Haferkeimlingen ein Phosphatid mit 4,23% Phosphor, SCHULZE und FRANKFURT (62) aus Boletus edulis ein solches mit 3,41% Phosphor. Aus Roggen- und Gerstensamen erhielten die genannten Autoren ein Rohphosphatid mit 2% Phosphor. W. KOCH (29) stellte aus Gerste ein Phosphatid mit 2% und aus Malz ein solches mit 2,3% Phosphor dar. WINTERSTEIN und SCHULZE haben versucht, das aus Lupinen- und Wickensamen dargestellte Rohphosphatid durch Behandeln mit Alkohol in verschiedene Fraktionen zu zerlegen. Das in Alkohol schwer lösliche Phosphatid aus Lupinus luteus besaß einen Phosphorgehalt von 3,25%, dasjenige aus Vicia sativa einen solchen von 3,1% und einen Stickstoffgehalt von 1,05%. Aus dem in Alkohol leichter löslichen Anteil konnte kein Präparat von konstanter Zusammensetzung gewonnen werden. Die Autoren hielten es für nicht ganz ausgeschlossen, daß eine Verbindung eines Phosphatids mit einem anderen Körper vorlag.

Es mag an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß die Frage, ob die Phosphatide als solche oder in chemischer bzw. physikalisch-chemischer Bindung (in der Art von Molekülverbindungen) in den Pflanzen vorliegen, nicht geklärt erscheint. Auf einer Beobachtung von BEYER (2) fußend, konnten SCHULZE und STEIGER (64) zeigen, daß ein Teil der Phosphatide bei der Extraktion von Leguminosensamen mit Äther in diesen übergeht, ein zweiter Teil aber erst nach der Extraktion mit Alkohol ätherlöslich wird. Möglicherweise wird bei der Behandlung mit Alkohol eine lockere Phosphatid-Eiweiß-Bindung gelöst. Bei der Extraktion pflanzlichen Materials mit Äther erhält man nur einen Teil der Phosphatide. Um die gesamte Menge zu erfassen, arbeitete SCHULZE (61) nach den auf Seite 693 gemachten Angaben.

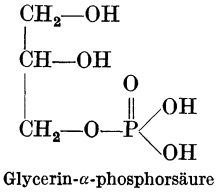
In manchen Fällen wurden in Phosphatidpräparaten in nicht unbeträchtlicher Menge Kohlehydrate nachgewiesen. WINTERSTEIN und HIESTAND (76) fanden in Phosphatiden aus Cerealiensamen nach mehrstündigem Erhitzen mit 5% Schwefelsäure bis zu 20% Zucker. SCHULZE (60) zeigte dann, daß durch Waschen der ätherischen Phosphatidlösung mit Wasser der Kohlehydratgehalt stark reduziert werden kann, daß aber trotz öfteren Waschens die Kohlehydrate nicht in allen Fällen vollständig zu entfernen waren. Daß die aus Pflanzen dargestellten Phosphatide nicht immer Kohlehydrate einschließen, geht auch aus Versuchen von WINTERSTEIN und HIESTAND hervor. Bei der Hydrolyse mit Säure wurden hauptsächlich Glykose und Galactose nachgewiesen, höchstwahrscheinlich sind diese Zucker nicht als solche, sondern in Form von Polysacchariden vorhanden. Ob es sich um eine chemische Bindung: Phosphatid-Kohlehydrat handelt, oder ob das Kohlehydrat physikalisch an den Phosphatidkomplex gebunden ist, ist noch nicht entschieden. BAMBERGER und LANDSIEDL (1a)

stellten aus Lycoperdon bovista einen phosphorfreien „lipoidartigen" Stoff dar, welcher Stickstoff enthält und nach der Spaltung reduzierende Substanzen liefert. Ähnliche Beobachtungen machte Zellner (78b) bei seinen Untersuchungen am Fliegenpilz. Trier hält es für möglich, daß sich viele pflanzliche Phosphatidpräparate als Gemenge von Lecithinen und Cerebrosiden erweisen dürften. Wir befassen uns momentan wieder mit dem Studium dieser Fragen.

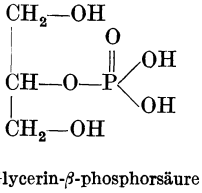
Neuere Arbeiten. Neuerdings beschreibt Rewald (54) ein Verfahren, nach welchem es möglich ist, den Kohlehydratkomplex anscheinend weitgehend abzutrennen. Man läßt das Phosphatid in einer größeren Menge Wasser aufquellen und bringt es durch längeres Rühren mit einem Rührwerk in möglichst hochkolloidale Form. Die kolloidale Lösung wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die dabei auftretenden Emulsionen durch Zusatz von Alkohol und Kochsalz beseitigt. Die klare phosphatidfreie Lösung enthält das Kohlehydrat als Di- oder Polysaccharid, denn sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren. Der bei der Spaltung auftretende Zucker erwies sich zur Hauptsache als Glykose. Das nach Verjagen des Äthers hinterbleibende Phosphatid war immer noch kohlehydrathaltig, auch nach mehrmaligem Wiederholen der Reinigungsoperation konnten die Kohlehydrate nicht vollkommen entfernt werden. Die Frage, ob das von Rewald beschriebene Reinigungsverfahren vor den anderen den Vorzug verdient, scheint noch nicht geklärt.

Während der Phosphorgehalt der aus Samen dargestellten Phosphatide nach den Untersuchungen verschiedener Autoren in vielen Fällen fast theoretisch war, wurden aus *grünen Pflanzen* fast ausnahmslos Präparate mit auffallend kleinem Phosphorgehalt gewonnen. Stoklasa (67) erhielt aus Spinat ein Phosphatidpräparat mit 2,91% Phosphor und 1,12% Stickstoff. Verschiedene von Fritsch (12) aus chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen dargestellte Rohphosphatide enthielten wesentlich weniger als 1% Phosphor. In neuerer Zeit gelang es Rewald (52) aus Salat ein Phosphatid mit 1,31% Phosphor und aus Weißkohl ein solches mit 2,06% Phosphor darzustellen. Siehe auch die Untersuchungen von Chibnall über die aus Brassica oleracea darstellbaren Phosphatidsäuren (siehe Seite 706). *Die Untersuchung grüner Pflanzen auf Phosphatide bzw. deren Reindarstellung aus chlorophyllhaltigem Material ist ein Problem, das noch der Lösung harrt.*

Einen wesentlichen Fortschritt in der Konstitutionserforschung der Phosphatide brachten die Arbeiten von Karrer und Salomon (26) sowie Bailly (1). Danach erscheint die Frage über die Konstitution der Glycerinphosphorsäuren gelöst. Die genannten Autoren konnten die Bariumsalze von zwei Glycerinphosphorsäuren isolieren:



Glycerin-α-phosphorsäure



Glycerin-β-phosphorsäure

Die tierischen Phosphatide enthalten 70—80% Glycerin-β-phosphorsäure. Auf die Bestimmung der beiden Glycerinphosphorsäuren wird man bei künftigen Untersuchungen der pflanzlichen Phosphatide Rücksicht nehmen müssen.

Am Bariumsalz einer aus pflanzlichen Phosphatiden gewonnenen Glycerinphosphorsäure beobachtete Trier Rechtsdrehung, es lenkte die Ebene des polarisierten Lichtes also nach der entgegengesetzten Seite ab, wie die von Willstätter und Lüdecke (75) aus Eierlecithin gewonnenen Präparate. Bemerkens-

wert ist die Beobachtung TRIERS, daß die spezifische Drehung seines Bariumsalzes, die nach dem ersten Ausfällen der Verbindung noch den hohen Wert von $+15^0$ besaß, durch eine zweite Umfällung bis auf $+1{,}7^0$ zurückging.

Einen weiteren Fortschritt brachten die Arbeiten von LEVENE und ROLF (37, 38) über die Phosphatide der Sojabohnen. Die Autoren gewannen über das Cadmiumsalz ein Lecithin, welches ganz oder nahezu frei von Kephalin (kein Aminostickstoff) war und nur eine kleine Menge Kohlehydrat enthielt (Purpurfärbung mit Naphthoresorcin). Bei der Spaltung der Phosphatide erhielten die Autoren linksdrehende Glycerinphosphorsäure. Interessant sind die Untersuchungen über die Fettsäuren, es zeigte sich nämlich, daß die ungesättigten Säuren reichlicher vertreten sind als die gesättigten, daß also *Lecithine mit zwei ungesättigten Fettsäuren* vorlagen. An gesättigten Säuren konnten Palmitin- und Stearinsäure, an ungesättigten nur solche mit 18 Kohlenstoffatomen, nämlich Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure nachgewiesen werden. In der Kephalinfraktion der Sojabohnenphosphatide fanden die Forscher neben Kephalin Verbindungen, in welchen das Verhältnis Phosphor-Stickstoff 2:1 betrug. Die Präparate enthielten 95% Aminostickstoff und lieferten bei der Spaltung neben Colamin und Glycerinphosphorsäure Palmitin-, Stearin-, Linol- und Linolensäure. RIEDEL (56) beschreibt die Darstellung eines lecithinfreien Phosphatids aus Sojabohnen, welches sich durch krystallinische Struktur auszeichnet.

Wasserlösliche Phosphatide. Durch die ausgezeichneten Untersuchungen von HANSTEEN CRANNER (7a) hat die Erforschung der pflanzlichen Phosphatide einen neuen Impuls erhalten. Es gebührt dem Forscher vor allem das Verdienst, die pflanzliche Phosphatidforschung vom biologischen Standpunkt aus in neue Bahnen gelenkt zu haben. HANSTEEN CRANNER stellte fest, daß nicht allein die verschiedensten isolierten Gewebe von Pflanzen, sondern auch völlig intakte Wurzeln in normaler Umgebung und sogar ganze Pflanzen unter physiologischen Bedingungen ohne Schaden zu leiden an reines Wasser erhebliche Mengen wasserlösliche organische Phosphorverbindungen abgeben. Nach den neuesten Untersuchungen von BLEYER und DIEMAIR (3a) wird wahrscheinlich gemacht, daß es sich dabei um Monoaminophosphatide (P : N = 1 : 1) handelt, während CRANNER und GRAFE (15) ein Phosphor-Stickstoff-Verhältnis von 1 : 2 annahmen.

Die wasserlöslichen Phosphatide sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, wohl infolge ihres eigentümlichen physikalisch-chemischen Zustandes. Schüttelt man aber ein Dialysat mit Äther aus, so geht doch ein Teil der Phosphatide in die obere Schicht, da der Äther selbst etwas Wasser und damit auch wasserlösliche Phosphatide aufnimmt. Beim Abdunsten des Äthers erhält man einen Rückstand, welcher vollkommen wasserunlöslich ist, dafür die charakteristischen Löslichkeitseigenschaften der Phosphatide — löslich in Äther und Alkohol — besitzt.

CRANNER hat bei seinen Dialysierversuchen niemals einen Übertritt von Eiweiß in die umgebende Flüssigkeit beobachten können, und er zieht daraus den Schluß, daß am Aufbau der Zellgrenzschichten nur Phosphatide beteiligt sind. Seine Auffassung wird durch das Verhalten der Eiweißstoffe bzw. Phosphatide gegenüber Alkali- und Erdalkalisalzen gestützt. Eine Bestätigung der Auffassung HANSTEEN CRANNERS, daß in den Zellgrenzschichten keine Proteine vorhanden sind, brachten die Untersuchungen von WOOD (78a). Danach ist die Anwesenheit von Eiweiß in der Zellwand färberisch nicht nachzuweisen. Eine quantitative Bestimmung ergab 0,001% Protein in der Zellmembran.

Da Pflanzengewebe selbst in normalen Nährlösungen und in Erde immer wasserlösliche Phosphatide austreten lassen, so darf man wohl annehmen, daß es

auch diese für das Leben der Zelle so überaus wichtigen Substanzen sind, welche die stofflichen Wechselwirkungen zwischen den Wurzeln und der Erde bedingen (MAGISTRIS).

Da die Phosphatide Zucker entweder physikalisch oder chemisch gebunden enthalten, dürften sie auch für die Bildung und das Wachstum der Zellwände von Bedeutung sein, denn dieser Zucker wird dann direkt an der Stelle als Material für Cellulose usw. der Wand abgegeben werden können und nicht erst aus dem Zellinneren geholt werden müssen.

Auf Grund seines Beobachtungsmaterials zieht HANSTEEN CRANNER folgende noch weiter zu überprüfende Schlüsse: 1. Die plasmatischen Grenzschichten der Zellkörper — die Plasma- und die Vakuolenhaut — stellen ein kolloides System dar, dessen halbfeste, hydrophile Dispersionsmittel aus in Wasser unlöslichen, aber kolloid schwellbaren, dessen flüssige disperse Phase aber aus in Wasser ganz löslichen Phosphatiden bestehen.

2. Diese Grenzschichten durchdringen mit ihren sämtlichen Phosphatiden die anliegenden Zellwände und sind intim mit diesen verbunden.

3. Die Zellwände aller lebenden Zellen stellen ein kolloidales Netzwerk dar, dessen festes Gerüst aus Cellulose und Hemicellulosen gebildet ist, dessen Maschen aber sämtliche Phosphatide der plasmatischen Grenzschichten enthalten.

Es dürfte wohl außer Zweifel stehen, daß die Verhältnisse bezüglich des Aufbaues der Grenzschichten, sowie die an ihr verlaufenden Reaktionen nicht so einfach liegen, wie HANSTEEN CRANNER vermutet, außer Zweifel jedoch steht, daß den Phosphatiden im ganzen Fragenkomplex eine große Bedeutung zukommt.

Mit den Ausführungen GRAFES über die physiologische Bedeutung der Phosphatide sowie über verschiedene Deutungen in chemischer Hinsicht können wir uns in den meisten Punkten nicht einverstanden erklären. Nach dem heutigen Stand der Vitaminforschung dürften die von ihm vermuteten nahen Beziehungen von Phosphatiden bzw. Phosphatidkomplexen zu den Vitaminen zum mindesten in Frage gestellt werden.

GRAFE gewinnt Phosphatidfraktionen, indem er Dialysate von Pflanzen usw. mit Bleiacetat versetzt. Aus den Hydrolysaten der dabei auftretenden Bleifällung erhielt der Autor Glycerinphosphorsäure, Cholin und Fettsäuren, also die charakteristischen Spaltprodukte der Phosphatide. Daneben fand er aber noch eine größere Anzahl anderer Substanzen, wie Betain, Adenin, Zucker, Bernsteinsäure, Calcium, Magnesium usw. Die wasserlöslichen Phosphatide sind nach der Auffassung GRAFES Verbindungen von Phosphatiden mit „akzessorischen Gruppen"; er kommt auf Grund seiner Untersuchungen zum Schluß, daß die nativen Phosphatide ein viel komplizierteres Gebilde darstellen als die Nucleoproteide usw., und er schlägt eine Änderung für die bis jetzt allgemein gültige Nomenklatur der Phosphatide vor.

Darüber, daß Phosphatide als solche — im Sinne der eingangs gegebenen Definition — in der Pflanze vorkommen, besteht nach unserer Auffassung kein Zweifel. Es ist danach auch nicht notwendig für diese Substanzen andere Bezeichnungen einzuführen. Wir haben die Angaben GRAFES zum Teil nachgeprüft und können heute schon sagen, daß große Bedenken bestehen, die von ihm isolierten Verbindungen als Phosphatide — im weitesten Sinne des Wortes — anzusprechen. Phosphatide — im Sinne unserer Definition — konnten wir nach dem von GRAFE angegebenen Verfahren nur in sehr kleiner Menge isolieren, während verschiedene von ihm als integrierende Bestandteile der Phosphatide angenommene Verbindungen nach Verfahren gewonnen werden konnten, die eine Spaltung der Phosphatide während der Isolierung ausschließen. Keinesfalls darf angenommen werden, daß die von GRAFE dargestellten Phosphatide einheitliche

Verbindungen sind. MACLEAN (43) hat schon früher darauf hingewiesen, daß Phosphatide aus Geweben häufig mit stickstoffhaltigen Verbindungen vergesellschaftet sind, welche Purineigenschaften besitzen. In diesem Sinne ist auch das Auffinden des Adenins durch GRAFE in Phosphatidfraktionen, nämlich als einfacher Begleiter der Phosphatide, zu deuten.

Den Untersuchungen von ZLATAROFF (79) dürfte keine Bedeutung zukommen. Er findet als Spaltprodukt von wenig gereinigten Phosphatidfraktionen Betain. In Übereinstimmung mit der Auffassung TRIERS (71) ist auch nach unserem Dafürhalten die Annahme von Betain als Baustein der Phosphatide zu verwerfen.

In neuester Zeit berichten B. BLEYER und W. DIEMAIR (3a) über die dialysierbaren Phosphatide der Mohrrübe. Die beiden Forscher kommen — in Übereinstimmung mit unseren Versuchen — zum Ergebnis, daß eine fraktionierte Fällung von Pflanzendialysaten mit Bleiacatat zwecks Gewinnung reiner Phosphatide unmöglich ist, die Anschauungen GRAFES über den physikalischen und chemischen Zustand der Zellphosphatide können nicht bestätigt werden.

In der Erkenntnis, daß die Fällung der Dialysate mit Bleiacetat nicht selektiv für Phosphatide ist und das Schwermetallsalz zudem einen Eingriff in den Phosphatidkomplex ausübt, arbeiteten die Forscher die Dialysate in schonender Weise auf. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die unter diesen Bedingungen erhaltene phosphorhaltige Substanz einem Monoaminophosphatid ähnlich ist (P : N = 1 : 1), und daß das von HANSTEEN CRANNER und GRAFE angenommene Phosphor-Stickstoff-Verhältnis (1 : 2) dahingehend zu korrigieren ist.

Das Problem der Lecithin- und Kephalinsynthese ist durch GRÜN (17, 18) und seine Mitarbeiter in eleganter Weise gelöst worden. Die Forscher ließen auf α-Distearin Phosphorsäureanhydrid einwirken und gaben nach beendeter Reaktion Cholin- bzw. Colamin zu. Die Ausbeuten an analysenreinem Lecithin bzw. Kephalin betragen 60—70 %. Das synthetische Lecithin schließt sich im wesentlichen den Eigenschaften des Naturproduktes an, unterscheidet sich aber von letzterem in seinem Verhalten gegen Schlangengifte. Während die natürlichen Phosphatide unter der Einwirkung der Schlangengifte durch Abspaltung von ungesättigten Fettsäuren in die Lysolecithine bzw. Lysokephaline übergehen, tritt bei den synthetischen Produkten keine Abspaltung von Fettsäure ein.

b) Vorkommen.

Phosphatide finden sich in allen darauf untersuchten tierischen und pflanzlichen Zellen und Geweben, besonders reichlich in den Samen. Im tierischen Organismus kommen sie in größeren Mengen in der Nervensubstanz, in den Nebennieren, im Herzmuskel sowie im Eigelb vor. Sie sind sowohl in freiem Zustand als auch in lockerer, schon durch Alkohol zerlegbarer Bindung mit anderen Stoffen vorhanden. Die Frage nach der Art der Bindungsweise der Phosphatide in den verschiedenen Organen steht, wie in anderem Zusammenhange erörtert, noch offen. Die Angaben über den Prozentgehalt der verschiedenen Pflanzen an Phosphatiden sind — infolge der Schwierigkeit ihrer Darstellung — unsicher. Nach SCHULZE (58) enthalten die Samen von Lupinus luteus 2,14 %, Lupinus angustifolius 2,19 %, Phaseolus vulgaris 1,27 %, Phaseolus multiflorus 0,9 % Phosphatid, als Lecithin berechnet. HIESTAND fand in Roßkastanienblättern ca. 1 % Phosphatid, REWALD in Kartoffeln und Steckrüben etwa 0,5 % der Trockensubstanz. FRITSCH (13) konnte zeigen, daß in 2—3 Monate altem Silofutter keine Phosphatide mehr enthalten waren. Der Phosphatidgehalt in den Pflanzen kann also je nach ihrer Art oder nach der Art und Weise des Aufbewahrens bzw. Trocknens beträchtlichen Schwankungen unterliegen. Auf die Möglichkeit des Eintretens enzymatischer Spaltungen ist bei der Isolierung der Phosphatide Rücksicht zu nehmen.

Phosphatidgehalt entschälter Samen (57).

Pflanze	Phosphor im ätherisch alkoholischen Extrakt in %	Phosphatid als Lecithin in Rechnung gestellt in %
Gelbe Lupine (Lupinus luteus)	0,082	2,14
Blaue Lupine (Lupinus angustifolius)	0,084	2,19
Gartenbohne (Phaseolus vulgaris)	0,049	1,27
Schminkbohne (Phaseolus multiflorus)	0,035	0,90
Sonnenblume (Helianthus annuus)	0,017	0,44
Kürbis (Cucurbita pepo)	0,021	0,55
Ricinus (Ricinus communis)	0,011	0,29
Buche (Fagus silvatica)	0,011	0,29
Edelkastanie (Castanea vesca)	0,026	0,67
Roßkastanie (Aesculus hippocastanum)	0,026	0,67
Arve (Pinus cembra)	0,038	0,99
Seekiefer (Pinus maritima)	0,033	0,86

Aus nachfolgender Tabelle ist ersichtlich, daß auf die Phosphatide nur ein kleiner Teil des Gesamtphosphors entfällt, beim Kürbis und Ricinus z. B. nur 1%. Da anorganische Phosphorverbindungen in den Samen nur in sehr kleiner Menge vorkommen und vielleicht zuweilen fehlen, muß der größte Teil des Phosphors anderen organischen Phosphorverbindungen angehören, wie beispielsweise dem Phytin. Jedenfalls ist der verhältnismäßig geringe Phosphatidgehalt auffällig, so daß eine Nachprüfung der Angaben SCHULZES angezeigt erscheint.

	a) Phosphor im alkoholischen Extrakt	b) Gesamtphosphor	c) a in % von b
Blaue Lupine	0,084	1,53	5,5
Gartenbohne	0,049	1,32	3,7
Kürbis	0,021	2,10	1,0
Ricinus	0,011	1,14	1,0
Arve	0,038	1,16	3,2
Seekiefer	0,033	2,60	1,3

Nach den Untersuchungen von SCHULZE und STEIGER ist der Phosphatidgehalt gekeimter Samen bedeutend geringer als derjenige ungekeimter. Besonders in etiolierten Pflanzen tritt eine deutliche Lecithinverarmung ein. SCHULZE und WINTERSTEIN fanden in vierwöchigen etiolierten Keimpflanzen von Vicia sativa nur noch 0,19% Phosphatid gegenüber 0,74% in den ungekeimten Samen. MAXWELL (44a) beobachtet bei der Entwicklung der Keimpflanzen am Licht namentlich in den chlorophyllhaltigen Organen eine Steigerung des Lecithingehaltes. Vielleicht besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen Fett- und Lecithinstoffwechsel derart, daß fettreiche Gewebe lecithinarm sind und umgekehrt. Die Auffassung STOKLASAS, daß der Phosphatidgehalt der Samen ihrem Gehalt an Eiweiß parallel geht, hat sich im allgemeinen als richtig erwiesen. TRIER versuchte diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären, daß die Säuren der Proteinstoffe und die Hydroxylgruppen der Lecithine nach der CANNIZZAROschen Reaktion in gleicher Weise aus Aldehydgruppen hervorgehen. Während des Reifungsprozesses ändert sich der Phosphatidgehalt der Samen. MCCLENAHAN (41a) steht mit seinen Befunden, daß unreife Samen von Juglans nigra mehr Phosphatide als reife Samen enthalten im Gegensatz zu allen anderen Forschern, die eine starke Zunahme in den reifenden Samen sicherstellten.

c) Eigenschaften.

Die größte Schwierigkeit für die Untersuchung der Eigenschaften der Phosphatide bereitet der Umstand, daß sie bis jetzt nur in den seltensten Fällen als chemisch einheitliche Individuen und in krystallisiertem Zustand erhalten werden

konnten. In der Regel fällt es sogar schwer, die aus Pflanzen dargestellten Phosphatide in pulverisierbarer Form zu gewinnen, man erhält sie meist schmierig oder von wachsartiger Konsistenz. Sie zersetzen sich äußerst leicht: durch Licht, Luft, Wärme oder Wasser werden sog. „reine Phosphatide" rasch gelb bis dunkelbraun gefärbt. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien werden sie, entsprechend ihrer Esternatur, rasch gespalten. In ganz reinem Zustand besitzen sie einen an frische Fische oder frisches Gehirn erinnernden Geruch (s. S. 692). Auch reinste Präparate sind außerordentlich hygroskopisch. Bei der Hydrierung (s. S. 686) geht die Hygroskopizität verloren. In Wasser sind die Phosphatide sehr wenig löslich oder unlöslich (s. aber GRAFE S. 682). Sie geben aber mit Wasser opalescierende, kolloidale Lösungen, aus welchen sie durch Säuren und durch verschiedene Neutralsalze, wie Calcium- und Magnesiumchlorid, wieder ausgefällt werden, ebenso durch Aceton in Gegenwart von Natriumchlorid.

Löslichkeit. Die Phosphatide sind löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; die Lecithine sind im Gegensatz zu den Kephalinen in Alkohol leicht löslich. In Aceton und Methylacetat lösen sich die Phosphatide im allgemeinen nicht oder nur schwer, man kann sie infolgedessen aus ihren Lösungen — wenigstens teilweise — durch diese Solvenzien ausfällen. Die angegebenen Löslichkeitsverhältnisse können jedoch nur als Richtlinien dienen, denn *die Löslichkeit der Phosphatide ist außerordentlich stark abhängig von Begleitsubstanzen*, die einerseits eine Löslichkeitserhöhung, anderseits eine Löslichkeitsverminderung bewirken können. So sind manche Rohphosphatide in Aceton ziemlich löslich. Neuerdings beschreibt REWALD (s. S. 696) ein Verfahren, nach welchem der größte Teil der Phosphatide durch Aceton aus Pflanzenmaterial herausgelöst werden kann. Nach MACLEAN (42) ist das acetonlösliche Phosphatid des Herzens unreines Lecithin. Die Löslichkeit in Aceton wird durch eine basische Begleitsubstanz bedingt und der Autor weist darauf hin, daß alle acetonlöslichen Phosphatide mit basischen Stoffen vergesellschaftete Lecithine sind.

Auf merkwürdige Löslichkeitsverhältnisse stieß REWALD (55) bei der Isolierung von Phosphatiden aus Hefe. Wurde diese zuerst mit Aceton und dann mit Alkohol behandelt, so enthielt weder der Aceton- noch der Alkoholextrakt wesentliche Mengen von Phosphatiden. Wurde aber ohne vorangehende Acetonextraktion direkt mit Alkohol behandelt, so gingen erhebliche Mengen von Phospatiden in den Alkohol über. Vielleicht gehen in diesem Falle die Phosphatide mit den Fetten in Lösung, während nach vorangehender Entfettung mit Aceton die Löslichkeit in Alkohol stark vermindert wird. Die direkte Extraktion der Phosphatide mit Äther gelingt häufig nicht oder nur teilweise; sie werden erst nach voraufgegangener Behandlung mit Alkohol ätherlöslich. Möglicherweise werden durch den Alkohol labile Verbindungen der Phosphatide mit anderen Substanzen gespalten, so daß erst sekundär eine Löslichkeit in Äther hervorgerufen wird.

Eine alkoholische Lecithinlösung vermag beträchtliche Mengen der alkoholschwerlöslichen Kephaline in Lösung zu halten. Bei Anwesenheit von Fetten in Phosphatidlösungen werden die Phosphatide nur zum Teil durch Aceton gefällt (45). Durch Zusatz von etwas Magnesiumchlorid zum Aceton kann die Fällung weitgehend vervollständigt werden.

Die Phosphatide können die sonst durch Äther aus alkoholischen Lösungen fällbaren gallensauren Salze zum Teil in Lösung halten, umgekehrt werden sie, trotz ihrer Löslichkeit in Alkohol und Äther, teilweise zusammen mit den Alkalisalzen der Gallensäuren aus alkoholischer Lösung durch Äther niedergeschlagen. Behandelt man die im Alkohol-Äther-Gemisch löslichen Stoffe der Galle mit Wasser, so gehen gleichzeitig mit den gallensauren Salzen auch Phosphatide in Wasser über (19).

Bei Gegenwart von Phosphatiden lösen sich manche sonst unlösliche anorganische und organische Verbindungen (Kochsalz, Zucker usw.) in verschiedenen Solvenzien. Eiweiß und dessen primäre Abbauprodukte sind in Gegenwart von Phosphatiden recht beträchtlich löslich in Äther, Chloroform oder Chloroform + Alkohol. In einem Falle fanden wir in einer ätherischen Phosphatidlösung, welche über Natriumsulfat getrocknet worden war, derart große Mengen von Natriumsulfat, daß wir einen Moment an das Vorhandensein krystallisierter Phosphatide glaubten.

Die Natriumchloridverbindung ist löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton. Die „Verbindung" mit Sublimat ist löslich in Äther, Alkohol und Aceton. Ein Gemisch von Lecithin und Glykose löst sich in Äther.

Es ist dringend zu empfehlen, beim Arbeiten mit Phosphatiden auf deren merkwürdige Löslichkeitseigenschaften Rücksicht zu nehmen, mit dem gegebenen Ausgangsmaterial sind von Fall zu Fall entsprechende Vorversuche zu machen. Bei einigermaßen reinen Präparaten wird das Umfällen mit Aceton oder Methylacetat letzten Endes stets am Platze sein.

Optische Aktivität. Die ohne Anwendung von Wärme gewonnenen Phosphatide drehen rechts, ebenfalls die Cadmiumverbindungen, z. B.:

$$[\alpha]_D = + 11{,}41^0 \text{ für } 1\text{—}2\,\% \text{ Lösungen.}$$

Durch mehrstündiges Erwärmen erfolgt Racemisierung.

Fällungsmittel. Die Phosphatide werden durch Cadmiumchlorid oder Platinchlorid aus alkoholischer Lösung gefällt. Den Cadmiumverbindungen kommt eine besondere Bedeutung zu, weil dank der verschiedenen Löslichkeit der Lecithin- und Kephalincadmiumverbindungen eine Trennung der beiden Phosphatide möglich ist. Die Kephalincadmiumverbindungen sind in den verschiedenen Lösungsmitteln leichter löslich als die entsprechenden Lecithinverbindungen. Sie lassen sich in krystallisiertem Zustand erhalten, und zwar aus einem Gemisch von 2 Teilen Essigester und 1 Teil 80proz. Alkohol (74). Aus den Cadmiumverbindungen lassen sich die Phosphatide durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak oder Ammoncarbonat regenerieren (s. S. 698). Die Platinverbindungen sind gelb und flockig, leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sie lassen sich aus diesen Lösungen mit Alkohol fällen. Die Reinigung der Phosphatide über die Platinverbindung ist merkwürdigerweise wenig studiert worden, trotzdem das Verfahren Erfolg verspricht.

d) Umwandlungen.

Infolge der Anwesenheit ungesättigter Säuren unterliegen die Phosphatide der Autoxydation, die Jodzahl nimmt dabei ab. Bei der Fäulnis werden die Phosphatide in ähnlicher Weise gespalten wie durch Säuren oder Alkalien. Nach den Untersuchungen von PORTER (50) finden sich in allen darauf untersuchten Organen lecithinspaltende Fermente. Durch Einwirkung von Kobragift auf Phosphatide werden die ungesättigten Fettsäuren abgespalten. Die dabei entstehenden Substanzen werden als *Lysolecithine* oder *Lysokephaline* bezeichnet (33).

Über die alkalische und saure Verseifung der Phosphatide s. besonderes Kapitel, S. 700.

Hydrierung. Entsprechend ihrem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren lassen sich die Phosphatide durch katalytisch erregten Wasserstoff reduzieren. Die bei der Hydrierung entstehenden gesättigten Verbindungen besitzen in mancher Hinsicht wesentlich angenehmere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial. So stellte ein von PAAL und OEHME (48) dargestelltes Hydrolecithin

ein weißes Krystallpulver dar, das bei 83° sinterte und sich erst bei höherer Temperatur zersetzte. Beim langsamen Krystallisieren aus wäßrigem Alkohol ließ es sich in Form derber, makroskopischer Krystalle gewinnen. Die hydrierten Phosphatide sind in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Ausgangsmaterial. In Chloroform sind sie gut löslich.

Da die hydrierten Phosphatide luftbeständig und nicht hygroskopisch sind, dürfte die *Hydrierung* bei Untersuchungen der Phosphatide zur Lösung mancher Fragen, wie Mengenverhältnisse, Art der Glycerinphosphorsäuren usw., *sehr am Platze* sein.

Die Hydrierung wird nach LEVENE zweckmäßig in alkoholischer Lösung, die 1—2 % Eisessig enthält, unter Verwendung von Palladium als Katalysator durchgeführt. Nach der Hydrierung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Chloroform gelöst, mit Aceton gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Über die Trennung von Hydrolecithin und Hydrokephalin s. LEVENE und WEST (40).

Jodzahl. Der Grad der Ungesättigtheit wird am besten durch Bestimmung der Jodzahl ermittelt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Jodzahl infolge Autoxydation der Phosphatide leicht herabgesetzt werden kann. Zur Bestimmung sind stets ganz frische Präparate zu verwenden. Die Jodzahl kann nach längerem Aufbewahren der Präparate an der Luft bis auf $^1/_3$ ihres ursprünglichen Wertes zurückgehen.

e) Nachweis und Bestimmung.

Zum Nachweis der Phosphatide sind folgende Reaktionen empfohlen worden:

Reaktion nach CASANOVA (4):

Der alkoholische Extrakt, in welchem Phosphatide vermutet werden, wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird weitgehend eingeengt, mit einigen Tropfen 10proz. Ammonmolybdatlösung versetzt und hierauf mit etwas konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Bei Anwesenheit von Phosphatiden entsteht eine kirschrote Zone, welche allmählich über Grüngelb in Tiefblau übergeht.

Reaktion nach SIEDLER (66):

Eine ätherische Phosphatidlösung wird im Reagensglas mit etwas Ammonmolybdatlösung gut durchgeschüttelt und dann mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet (Pipette!). Bei Anwesenheit von Phosphatiden entsteht eine tiefblaue Färbung.

Reaktion nach PETTENKOFER: Purpurfärbung auf Zusatz von etwas Rohrzucker und Schwefelsäure.

Nach einem von G. KLEIN (27) ausgearbeiteten Verfahren ist es möglich, den organisch gebundenen Phosphor in Gewebsschnitten nachzuweisen. Das Verfahren lehnt sich an die Angaben von MANDEL und NEUBERG (44) und beruht darauf, daß der Phosphor durch konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart eines Katalysators aus seinen verschiedenartigsten organischen Bindungen (Phosphatide, Nucleoproteide, Glycerophosphate usw.) herausgespalten wird.

Die Gewebsschnitte werden in kochendem Wasser kurz abgebrüht oder zwei Stunden lang in 96 % Alkohol fixiert (hierbei könnten Phosphatide in Lösung gehen), während 48 Stunden unter öfterem Wasserwechsel mit destilliertem Wasser ausgewaschen (Entfernung anorganischer Phosphorverbindungen), evtl. wenn schwerlösliche Phosphate vorliegen, mit Salpetersäure von der Konzentration des Molybdänreagenses vorgewaschen und dann, wie oben angegeben, mit Wasser nachgewaschen. Nach diesen Operationen darf weder mit dem Molyb-

dänreagens noch mit Magnesiamixtur eine Fällung auftreten. Nun werden die von anorganischem Phosphor befreiten Schnitte 2 Stunden in eine 5proz. Eisennitratlösung, die einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure enthält, eingelegt. Hierauf werden die Schnitte in einem Schälchen mit 30% Wasserstoffsuperoxyd *eine* Minute — nicht länger — geschwenkt. Bei länger dauernder Einwirkung des Perhydrols könnte der schon abgespaltene Phosphor weggelöst werden.

Nun werden die Schnitte auf einen flach hohlgeschliffenen Objektträger gebracht und mit einem Tropfen Perhydrol bedeckt. Man wartet, bis das Gewebe zu macerieren beginnt und entfernt das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Zusatz von etwas Zinkstaub. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd werden die Phosphate durch das Molybdänreagens nicht gefällt. Man läßt den Zinkstaub einwirken, bis der Flüssigkeitstropfen eingedunstet ist und setzt dann das Molybdänreagens zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich die gelbe Molybdänphosphorsäureverbindung — oft in großen Rosetten — aus. Das unten erwähnte Strychnin-Molybdän-Reagens eignet sich in diesem Falle für den Phosphornachweis nicht.

Quantitative Bestimmung. Die *quantitative Bestimmung* der Phosphatide stößt wegen ihrer schweren Darstellbarkeit in manchen Fällen auf große Schwierigkeiten. Im allgemeinen hat man sich darauf beschränkt, den Phosphorgehalt der ätherischen und alkoholischen Extrakte zu bestimmen und daraus auf den Phosphatidgehalt zu schließen. Da stets die Möglichkeit vorhanden ist, daß in diesen Extrakten andere phosphorhaltige Verbindungen enthalten sind, liegt es auf der Hand, daß dieses Verfahren Fehler einschließen kann.

Gravimetrisch. Nach Cohn (7) verfährt man zur quantitativen Bestimmung der Phosphatide folgendermaßen:

Das fein pulverisierte Material wird mit 96% Alkohol bei Zimmertemperatur längere Zeit geschüttelt, dann mit erneuertem Alkohol am schwach siedenden Wasserbad einige Zeit unter Rückfluß erhitzt und vom Rückstand getrennt. Dieser wird mit Sand zerrieben, wieder mit Alkohol und dann 2 Stunden mit Chloroform in der Wärme extrahiert. Die Extrakte werden eingedunstet, die Rückstände 2 Stunden lang mit Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in bekannter Weise mit Salpeter-Soda verbrannt, die Asche in Salpetersäure gelöst, filtriert, mit Ammonmolybdat gefällt und der Phosphor als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Bestimmung der Phosphorsäure nach G. Embden (8).

Die Methode beruht im Prinzip darauf, daß man die Phosphorsäure mit Molybdänreagens und Strychnin fällt und das Strychninphosphormolybdat zur Wägung bringt.

Ein großer Vorteil der Methode besteht, abgesehen von ihrer Einfachheit darin, daß man die anorganischen Phosphorverbindungen bei Gegenwart von organischen in der Kälte ausfällen und den zu wägenden Niederschlag schon nach ganz kurzem Stehen abfiltrieren kann. Dadurch wird die Gefahr, daß während der Bestimmung Phosphorsäure aus organischer Substanz abgespalten wird, auf ein Mindestmaß beschränkt. Die Methode wird für unsere Zwecke mit Vorteil anwendbar sein, wenn es sich darum handelt, anorganischen Phosphor neben Phosphatidphosphor zu bestimmen.

Reagenzien. Eine bestimmte Menge Ammonmolybdat wird unter Erwärmen in der dreifachen Gewichtsmenge Wassers gelöst und die Lösung nötigenfalls filtriert. Man läßt 1 Volumteil der so gewonnenen Molybdatlösung unter Umschütteln in 3 Volumina einer Salpetersäure einfließen, die durch Verdünnen von 2 Volumteilen reinster Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) mit 1 Volumteil Wasser hergestellt wurde.

Das eigentliche Fällungsreagens wird immer erst unmittelbar vor der Ausfällung der Phosphorsäure hergestellt, indem man 1 Volumteil einer Strychninlösung, die im Liter 15 g Strychninnitrat (unter Erwärmen gelöst) enthält, in 3 Volumteile Molybdänsalpetersäure unter Schütteln einfließen läßt.

Ausführung. Da die Strychninphosphormolybdänverbindung nur bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen konstante Zusammensetzung hat, sind die folgenden Vorschriften genau einzuhalten. Die zu untersuchende Lösung soll in 60 cm^3 1—4 mg P_2O_5 enthalten, bei höherem Phosphorgehalt ist die Menge des Fällungsreagenses entsprechend zu vermehren. Man läßt zu 60 cm^3 der Analysenlösung 20 cm^3 des Fällungsreagenses rasch zufließen und filtriert nach einigen Minuten durch einen Goochtiegel bei schwachem Vakuum. Das Überspülen des Niederschlages erfolgt zunächst mit 25 cm^3 eisgekühltem, auf das Fünffache seines Volumens mit Wasser verdünntem Fällungsreagens. Dann wird mit eiskaltem Wasser nachgewaschen, bis das abfließende Waschwasser empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Der Goochtiegel wird bei 105—110° zur Gewichtskonstanz getrocknet (60—90 Minuten).

Störend können größere Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen wirken, bei Anwesenheit dieser Salze soll mit der Filtration des Niederschlages nicht allzu lange gewartet werden.

Berechnung. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlages ist durch 39 zu dividieren, um die Menge P_2O_5 oder durch 28,4 zu dividieren, um die Menge H_3PO_4 zu erhalten.

Nephelometrisch. Zur Bestimmung kleiner Mengen Phosphor wird neuerdings vielfach eine nephelometrische Methode, unter Verwendung eines Strychnin-molybdänreagenses, angewandt. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann bis auf 1:20000000 gesteigert werden. Eine kritische Zusammenstellung über alle diese Methoden veröffentlichte Feigl (9a).

Das Strychnin-molybdatverfahren wird folgendermaßen ausgeführt:

Reagens. 95 g Molybdäntrioxyd werden mit 30 g wasserfreier Soda in 500 bis 600 cm^3 warmem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 200 cm^3 Salpetersäure (36° Bé ca. 66 %) und füllt mit Wasser auf 1 *l* auf (*Lösung 1*).

2 g Strychninsulfat werden heiß in 90 cm^3 Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 cm^3 aufgefüllt (*Lösung 2*).

Unmittelbar vor der Bestimmung versetzt man 10 cm^3 der Lösung 1 mit 1 cm^3 der Lösung 2.

Vergleichsphosphatlösung. Diese soll 10 mg P_2O_5 im Liter enthalten und wird hergestellt, indem man 0,918 g KH_2PO_4 (Monokaliumphosphat) in 100 cm^3 Wasser löst (*Stammlösung*). Von dieser Lösung werden 10 cm^3 mit 10 cm^3 35 % Salpetersäure versetzt und auf 1 *l* aufgefüllt.

Analyse. Die Extraktion der Pflanze erfolgt in gleicher Weise wie oben angegeben. Der genau gewogene Rückstand der Chloroformextraktion wird mit der fünffachen Menge eines Salpeter-Soda-Gemisches (3 Teile Soda, 1 Teil Natriumnitrat) gut vermischt und in einem Platintiegel mit schief aufgesetztem Deckel verbrannt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgezogen, mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisiert und filtriert. Von dieser Lösung wird ein aliquoter Teil, der ca. 0,01—0,05 mg P_2O_5 enthalten soll, zur Analyse verwendet und mit 10 cm^3 35 % Salpetersäure versetzt. Man führt in einen 50 cm^3 Maßkolben über, verdünnt mit Wasser bis auf etwa 45 cm^3, fügt 2 cm^3 des oben beschriebenen Strychnin-molybdänreagenses zu und füllt bis zur Marke auf. Nach öfterem energischem Schütteln vergleicht man die entstandene Trübung im Nephelometer mit der Vergleichsphosphatlösung, welche mit derselben Menge des Strychnin-molybdänreagenses zu versetzen ist.

Für die völlige Extraktion der Phosphatide ist es nicht notwendig, wie B. v. BITTO (3) angibt, 20—30 mal mit Methylalkohol zu extrahieren. Es genügt vielmehr schon zweimaliges Auskochen mit größeren Mengen Alkohol, wobei höchstens 0,05% der Gesamtphosphatide im Extraktionsrückstand verbleiben (59).

Titrimetrisch. Für Serienbestimmungen des Phosphors in Lecithalbuminen haben wir mit ausgezeichnetem Erfolg die Methode von A. NEUMANN (46) [Verbesserungen von G. LOCKEMANN (41), GREGERSEN (16) und IVERSEN (23)] angewandt.

Prinzip. Das Phosphatid wird mit Mischsäure (Salpeter-Schwefelsäure) verascht, der Phosphor mit Ammonomolybdatlösung als $2\,(NH_4)_3PO_4 \cdot 24\,MoO_3 \cdot 4\,HNO_3$ gefällt und durch Natronlauge nach der Gleichung

$$2(NH_4)_3PO_4 \cdot 24MoO_3 \cdot 4HNO_3 + 56NaOH = 2Na_2HPO_4 + 24Na_2MoO_4 + 4NaNO_3 + 32H_2O + 6NH_3$$

zerlegt.

Das Ammoniak wird nach Zusatz von Natronlauge durch Erhitzen verjagt und die überschüssige Natronlauge mit n/2-Säure und Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Jeder Kubikzentimeter n/2-Natronlauge entspricht 1,268 mg P_2O_5.

Reagenzien.

1. Säuregemisch. 1 Volumenteil konzentrierte Schwefelsäure + 1 Volumenteil konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,4).
2. Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,4).
3. 50proz. Ammonnitratlösung.
4. 10proz., in der Kälte hergestellte und filtrierte Ammonmolybdatlösung.
5. n/2-Natronlauge und n/2-Schwefelsäure.
6. 1proz. alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Substanzmenge. Zur Analyse verwendet man zweckmäßig eine 15—40 mg P_2O_5 liefernde Substanzmenge. Nach GREGERSEN (16) kann man auch mit kleineren Mengen auskommen. Die Verwendung größerer Mengen als 40—50 mg ist unzweckmäßig.

Ausführung. Die Veraschung wird in einem etwas schief gestellten 500 cm^3 Kjeldahlkolben vorgenommen, in dessen Hals das Ablaufrohr eines Hahnmeßzylinders eben hineinragt. Der Hahnmeßzylinder wird zweckmäßig von einem an einem Stativ befestigten Porzellanring getragen. Damit man den Hahn bedienen kann, ohne von den ausströmenden Dämpfen belästigt zu werden, wird der Ansatz zunächst seitlich und erst dann nach unten abgebogen. Dieser von LOCKEMANN (41) empfohlene Zylinder soll eine Höhe von 12 cm und eine lichte Weite von 2,5 cm haben. Das durch den Glashahn abgeschlossene Abflußrohr ist etwa 25 cm lang, hat eine lichte Weite von 0,5 cm und läuft in eine Spitze aus. Man erhitzt das Phosphatid nach Zusatz von 20 cm^3 des Säuregemisches mit mäßig großer Flamme. Sobald die Entwicklung der nitrosen Gase beträchtlich abgenommen hat, läßt man aus dem Hahnzylinder tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zulaufen und entfernt nach beendeter Veraschung den Überschuß der Salpetersäure durch Kochen. Nach dem Abkühlen fügt man etwa 150 cm^3 Wasser und 75 cm^3 der Ammonnitratlösung, hierauf noch so viel Wasser hinzu, daß das Gesamtvolumen 250 cm^3 beträgt. Nun wird auf 70—80° erwärmt und Ammonmolybdatlösung zugegeben. Bei einem Phosphorgehalt von 10—12 mg verwendet man 40 cm^3, bei einem solchen von 4—10 mg 20 cm^3.

Wurde bei der Veraschung mehr als die oben angegebene Menge Säuregemisch verwendet, so ist die Verdünnung mit Wasser im gleichen Verhältnis zu steigern und so viel Ammonnitratlösung zuzufügen, daß in jedem Fall der fünfte Teil der Gesamtflüssigkeit aus 50% Ammonnitratlösung besteht. Handelt es sich darum, wenige Milligramme von Phosphor zu bestimmen, so verwendet man zur Ver-

aschung nur 10 cm³ Säuregemisch und fällt mit 20 cm³ Ammonmolybdat in einem Flüssigkeitsvolumen von nur 50 cm³, welches 15% (also 15 cm³ der Lösung 3) Ammonnitrat enthalten soll.

Nach dem Zusatz des Ammonmolybdates wird $^1/_2$ Minute kräftig geschüttelt, wobei sich der Phosphor-Molybdänniederschlag körnig ausscheidet. Nun läßt man 15 Minuten stehen.

Das Filtrieren und Auswaschen erfolgt am besten durch Dekantieren. Zweckmäßig verwendet man dünne, aschenfreie Faltenfilter von 10—12 cm Durchmesser. Vor dem Filtrieren bzw. Dekantieren wird in das Filter eiskaltes Wasser gebracht, um die Filterporen zusammenzuziehen, wodurch vermieden wird, daß die Lösung nicht ganz klar filtriert. Man dekantiert am besten in der Weise, daß man den Kolben mittels eines Ringes etwas über dem Filter anbringt und durch vorsichtiges Neigen des Kolbenhalses die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fließen läßt, und zwar so rasch, daß das Filter stets zu etwa $^2/_3$ angefüllt ist. Bei richtigem Arbeiten gelangt hierbei nur eine sehr kleine Menge des Niederschlages auf das Filter. Der im Kolben verbliebene Niederschlag wird mit 150 cm³ eiskaltem Wasser versetzt — unter vollständiger Bespülung der Kolbenwandungen —, kräftig durchgeschüttelt und der Niederschlag absitzen gelassen. Das Filter wird 1—2 mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. KLEINMANN (28) empfiehlt zum Auswaschen eiskalten 50proz. Alkohol. Das Auswaschen und Dekantieren mit eiskaltem Wasser wird 3—4 mal wiederholt, d. h. so lange, bis das Waschwasser und der obere Filterrand gegen Lackmus gerade nicht mehr sauer reagieren.

Nun wird das ausgewaschene Filter zur Hauptmenge des Niederschlages in den Kolben gebracht, etwa 150 cm³ Wasser zugefügt und durch sehr kräftiges Schütteln das Filter zerteilt. Hierauf läßt man aus einer Bürette unter beständigem Schütteln und ohne zu erwärmen so lange n/2-Natronlauge in kleinen Portionen zufließen, bis sich der gelbe Niederschlag eben gelöst hat. Ist dies der Fall, so fügt man weitere 4 cm³ Lauge hinzu und kocht, bis mit den Wasserdämpfen kein Ammoniak mehr entweicht (Prüfung mit empfindlichem Lackmuspapier).

Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf etwa 150 cm³ verdünnt und nach Zusatz von 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit n/2-Säure zurücktitriert. Nach eingetretener Entfärbung fügt man noch 0,5—1 cm³ n/2-Säure hinzu, kocht zur Entfernung von Kohlensäure kurz auf und titriert zu Ende.

Berechnung. Die Anzahl der zugefügten Kubikzentimeter n 2-Natronlauge abzüglich des Säureverbrauches ergeben mit 1,268 multipliziert die Menge P_2O_5 in Milligramm oder mit 0,554 multipliziert die Menge P in Milligramm.

f) Darstellung.

1. Nach ESCHER. Bezüglich der Darstellung reiner Phosphatide verweisen wir auf die Arbeit von H. H. ESCHER (9), der wohl von allen Forschern die größten Mengen vollkommen unzersetzter Phosphatide in Händen gehabt hat. Seine Untersuchungen beziehen sich auf die Phosphatide des Eigelbs und sind zudem in Form einer vorläufigen Mitteilung wiedergegeben, so daß eine Übertragung seiner Methodik auf pflanzliches Material nicht ohne weiteres möglich erscheint. Immerhin geben seine Ausführungen prinzipiell wichtige Andeutungen über einen Weg, wie er vom Pflanzenchemiker beschritten werden könnte.

Auf die Ausführungen H. H. ESCHERS betreffend die Labilität der Phosphatide möchten wir mit allem Nachdruck hinweisen, es wird danach verständlich, warum eine große Anzahl bestehender Angaben einer Nachprüfung bedürfen: die von manchen Forschern angewandten Methoden zur Isolierung von Phosphatiden aus Pflanzen mußten zum mindesten zu unreinen Produkten führen. Die

Gründe für die Unbeständigkeit der Phosphatide sind schon früher erörtert worden, ESCHER weist noch darauf hin, daß die *Phosphatide — ganz besonders in unreinem Zustand — schon bei mäßigem Erwärmen in scheinbar indifferenten Lösungsmitteln partielle Zersetzung erleiden.*

Um zu krystallisierten Phosphatiden zu gelangen, ist es erforderlich, für die im Nachfolgenden beschriebenen Reinigungsoperationen ein tadelloses Gesamtphosphatid von weißem bis strohgelbem Aussehen zu verwenden.

Das Phosphatidgemisch besitzt in reinem Zustand einen schwach süßlichen, an frisches Gehirn oder frische Fische erinnernden Geruch und Geschmack. Es reagiert neutral gegen feuchtes Lackmuspapier und erzeugt keine Hämolyse, Eigenschaften, die an etwas zersetzten Phosphatiden nicht beobachtet werden.

Die leichte Veränderlichkeit dieser Phosphatide, welche in trockenem Zustand pulverisierbar sind, dokumentiert sich vor allem darin, daß sie an der Luft bei Zimmertemperatur rasch schmierig und klebrig werden. Schon nach wenigen Minuten besitzt das ursprünglich feste Eierphosphatidgemisch nur noch die Konsistenz einer weichen Salbe. Weiterhin der Luft ausgesetzt, werden die Präparate rasch gelb bis braun und zeigen alle Anzeichen einer beginnenden Zersetzung.

Zur Darstellung krystallisierter Phosphatide verfährt ESCHER im Prinzip folgendermaßen:

Das Ausgangsmaterial wird mit der gebotenen Vorsicht zuerst entwässert und dann sämtliche Phosphatide zusammen mit den Fetten und fettähnlichen Stoffen so vollständig extrahiert, daß das übrigbleibende Produkt an siedenden Alkohol oder an Chloroform nichts mehr abgibt. *Zerkleinerung, Entwässerung und Extraktion sollen in 2—6 Stunden beendet sein.*

Zur Trennung der Phosphatide von Sterinen, Fetten usw. wird mit Aceton gefällt. Die Phosphatide bilden nach den Angaben des Autors mit Aceton schwerlösliche Additionsprodukte mit etwa einem Drittel ihres Gewichts an Aceton und fallen „unter bestimmten Bedingungen" als butterartige Knollen zu Boden, während die Nichtphosphatide in Lösung bleiben. Dies gilt aber nur für die frischen, unveränderten Präparate, während *partiell abgebaute Phosphatide in recht hohem Maße in Aceton löslich* sind. Im Eigelb fand ESCHER kein acetonlösliches Phosphatid, doch vermögen sehr cholesterinreiche Acetonlösungen erhebliche Mengen von Phosphatiden in Lösung zu halten, und beim Abkühlen scheidet sich eine scheinbar homogene fettartige Masse aus. Durch geringen Wasserzusatz zerfällt diese Masse in krystallisiertes Cholesterin und acetonunlösliches Phosphatid. ESCHER weist darauf hin, daß in dieser Arbeitsstufe, wo bei Zimmertemperatur gearbeitet wird, niemals krystalline Phosphatide auftreten. Durch mehrmaliges Umfällen und gutes Auskneten mit Aceton werden die krystallisierenden Bestandteile entfernt.

Nun wird das Phosphatidgemisch vom anhaftenden Lösungsmittel befreit und unter gehörigen Kautelen bis zur Weiterverarbeitung in Glasgefäßen aufbewahrt. Zur Trennung der Lecithine von den Kephalinen verfuhr ESCHER folgendermaßen:

Es wurden z. B. 1 kg Gesamtphosphatid zuerst durch kurzdauernde Behandlung mit 5 *l* absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur von einem schwerlöslichen Anteil befreit, sodann bei unter 0° von einem zweiten Teil. Der noch bei —35° in Alkohol in Lösung bleibende Anteil beträgt etwa 75 % der Gesamtphosphatide und enthält nur die Lecithine. Nach sorgfältiger Befreiung vom Alkohol wird der Rückstand in absolutem Äther gelöst und durch Ausfrieren bei Temperaturen bis zu — 35° wieder in Fraktionen zerlegt. In der auf etwa —30° gekühlten, sorgfältig wasserfrei gehaltenen ätherischen Lösung trat nach 12 bis

24 Stunden ein schneeweißer, krystallinischer Bodensatz auf, der sich an der Luft oder bei 0° fast momentan in eine feuchte Gallerte verwandelte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren bei immer weniger tiefen Temperaturen und durch nochmalige Abtrennung von in Alkohol schwerer löslichen Anteilen (Arbeiten in einem Raum, dessen Temperatur unter 0° liegt), resultierte schließlich ein Brei von schneeweißen, millimetergroßen Krystallen, welche an der Luft des Kälteraumes etwas beständiger waren. Die so gewonnenen Phosphatide ließen sich nur ganz kurze Zeit in krystalliner Form erhalten. Ein in Äther weniger leicht lösliches Produkt besaß den F. P. 244—245° und gab richtige Analysenwerte. Andere ebenfalls krystallisierte Produkte waren Gemische.

Das Verfahren von ESCHER bereitet wohl ziemlich große experimentelle Schwierigkeiten, doch dürfte gerade das *Arbeiten bei tiefen Temperaturen* in manchen Fällen zum Erfolge führen.

Stößt man bei der Reindarstellung der Phosphatide aus den verhältnismäßig leicht zu verarbeitenden Eiern auf große Schwierigkeiten, so gilt dies in noch erhöhtem Maße für die pflanzlichen Phosphatide, vor allem für diejenigen der grünen Pflanzenteile. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei Pflanzensamen, aus welchen schon verschiedentlich Phosphatide verhältnismäßig großen Reinheitsgrades gewonnen werden konnten.

Da bis heute ein für *jeden Fall* brauchbares Verfahren zur Darstellung der Phosphatide aus Pflanzenteilen noch nicht angegeben werden kann, beschränken wir uns im wesentlichen darauf, einige Richtlinien für die Isolierung der Phosphatide zu geben.

2. Darstellung nach SCHULZE und allgemeine Richtlinien. Das feinzerriebene Material wird bei 50° mit 95% oder absolutem Alkohol extrahiert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch abwechslungsweise Behandlung mit Äther und Wasser in Lösung gebracht. Die wäßrige Lösung wird abgetrennt und die ätherische mehrmals mit kochsalzhaltigem Wasser geschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung wird eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung der Fette mit Aceton durchgeknetet. Der dabei verbleibende Rückstand wird in Äther aufgenommen und die mäßig konzentrierte Lösung mit Methylacetat gefällt. Das Umfällen wird mehrmals wiederholt. Prinzipiell ist bei der *Darstellung der Phosphatide aus Pflanzenmaterial* auf folgendes zu achten:

Zur Verarbeitung soll möglichst frisches, nicht getrocknetes Material gelangen. Heu enthält manchmal weniger als die Hälfte der im frischen Gras vorhandenen Phosphatide. Vor allem soll also, wenn irgend möglich, die Entwässerung grünen Pflanzenmaterials nicht durch Trocknen an der Luft erfolgen. Zur Entwässerung empfehlen wir, in Übereinstimmung mit verschiedenen anderen Autoren, die Verwendung von Aceton. Soll aus irgendwelchen Gründen dennoch eine Trocknung ohne Verwendung wasserentziehender Mittel angezeigt erscheinen, so arbeitet man am besten nach den im Kapitel Aminosäuren gemachten Angaben, d. h. im Exsiccator im Kohlendioxydstrom.

Bei der weiteren Verarbeitung der Phosphatide ist Wasser sorgfältig auszuschließen, es sollen nur vollkommen wasserfreie Lösungsmittel verwendet werden (Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform usw.). Vor der Verwendung lange gestandenen Äthers ist zu warnen, da die nach einiger Zeit sich bildenden Peroxyde auf die ungesättigten Säuren der Phosphatide einwirken könnten. Für unsere Versuche benützen wir über Natrium frisch destillierten Äther, der nach der Destillation mit etwas Phosphorpentoxyd geschüttelt wurde (31). Ferner ist das Chloroform stets auf Salzsäure, Phosgen usw. zu prüfen bzw. entsprechend zu reinigen. Der Alkohol ist mit Lauge gegen Phenolphthalein zu neutralisieren.

Die Extraktion mit den verschiedenen Lösungsmitteln soll bei möglichst niederer Temperatur erfolgen. Vorversuche! Alle Operationen sind unter möglichst vollständigem Ausschluß von Licht und Luft durchzuführen. (Braune Gefäße, Destillationskolben mit schwarzem Tuch umhüllen.) Luft ist während der Versuche stets durch Kohlendioxyd zu verdrängen, die Lösungsmittel mit Kohlendioxyd zu sättigen. Das Eindampfen der Extrakte soll bei möglichst tiefer Temperatur (25—30°) und ebenfalls im Kohlendioxydstrom erfolgen. Das Einengen größerer Extraktmengen hat nicht auf einmal, sondern portionenweise zu erfolgen.

Für die Reinigung bzw. Umfällung der Präparate wird man in wesentlichen Punkten den Angaben Eschers folgen können, d. h. Anwendung von Temperaturen bis —35°. Sollen größere Mengen von Phosphatiden im Exsiccator getrocknet werden, so ist dieser an einer Quecksilber- oder Ölpumpe zu evakuieren und unter einer großen Glasglocke, durch welche dauernd ein schwacher Kohlendioxydstrom streicht, aufzubewahren. Für länger währende Aufbewahrung von Phosphatidpräparaten verwenden wir kleine Gefäße folgender Form:

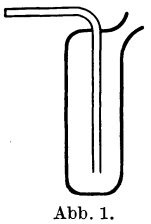


Abb. 1.

Die Capillare wird — nach vollständiger Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd — mit Paraffin verschlossen, die Ausgußöffnung mit einem gut sitzenden Gummistopfen, der paraffiniert wird. In diesen Gefäßen lassen sich auch sehr empfindliche Präparate im Dunkeln längere Zeit aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden.

Für die Darstellung von Phosphatiden aus pflanzlichem Material können wir auf Grund eigener Erfahrungen folgende Richtlinien geben:

Entwässern des frischen, zerriebenen Materials durch Einlegen in Aceton, abpressen, Rückstand zur vollständigen Entwässerung ein zweites, evtl. ein drittes Mal in Aceton einlegen. Preßrückstand rasch und bei möglichst niederer Temperatur, wenn möglich im Kohlendioxydstrom vom anhaftenden Lösungsmittel befreien. Das nunmehr trockene Material mit der erforderlichen Menge absolutem Alkohol übergießen und 6 Stunden auf der Schüttelmaschine schütteln. Operation wiederholen. Nach dem Abpressen 3 Stunden bei 50° digerieren, abpressen, Operation wiederholen. Zur Extraktion letzter Reste von Phosphatiden mit einem Gemisch von 80 Teilen absolutem Alkohol und 20 Teilen Benzol 2 Stunden lang auskochen. Gehen dabei noch wesentliche Mengen von Phosphatiden in Lösung, so ist diese Operation ebenfalls zu wiederholen. Diese und alle folgenden Operationen haben in Kohlendioxydatmosphäre zu erfolgen.

Die einzelnen Extrakte im Vakuum bei etwa 30° möglichst weitgehend einengen, Rückstand mit absolutem, peroxydfreiem Äther behandeln (auch Chloroform ist in manchen Fällen geeignet). Ätherische Lösung, die neben Alkohol auch etwas Wasser enthalten kann, im Vakuum einengen und Rückstand im Exsiccator (Hg-Pumpe) vollständig zur Trockne bringen. Den vollständig trockenen Rückstand in nicht allzuviel absolutem Äther aufnehmen und mit Aceton versetzen. Durch stufenweise Abkühlung bis zu —30° Phosphatide in verschiedenen Fraktionen ausfällen. Fällungen mit wasserfreiem Aceton gut durchkneten, im Vakuum von anhaftendem Aceton befreien und bis zur Weiterverarbeitung in oben beschriebenen Kölbchen unter Kohlendioxyd aufbewahren.

Steht zu befürchten, und dies dürfte bei pflanzlichem Material häufig der Fall sein, daß Kohlehydrate mit in die alkoholische bzw. ätherische Lösung übergehen, so gießt man die ziemlich konzentrierte alkoholische Phosphatidlösung in dünnem Strahl in Wasser, durch welches ein starker Strom von Kohlendioxyd geht. Die obenauf schwimmende Phosphatidschicht in Äther aufnehmen,

über Natriumsulfat trocknen und nötigenfalls — nach Verjagen des Äthers und Wiederlösen in Alkohol — Eingießen in Wasser wiederholen. Die getrocknete ätherische Lösung wird wie oben angegeben weiterverarbeitet. Über die weitere Reinigung der Phosphatide bzw. die Trennung der Kephaline von den Lecithinen s. S. 697.

Die Ausfällung der Phosphatide aus ätherischer Lösung ist, besonders bei Anwesenheit von viel Fettstoffen und wenn nicht bei genügend tiefer Temperatur gearbeitet wird, nicht vollständig. Um die letzten Reste der Phosphatide zu gewinnen, engt man die Aceton-Ätherlösung im Vakuum ein und gießt den Destillationsrückstand in einen großen Überschuß von Aceton (100 cm^3 Aceton auf 4 cm^3 Syrup), das eine Spur Calciumchlorid enthält.

Zur weiteren Reinigung der Phosphatide ist das Umfällen aus Äther mit Aceton oder Methylacetat noch mehrmals zu wiederholen, bezüglich der Abtrennung von Kohlehydraten verweisen wir auf die auf S. 680 gemachten Angaben. Von besonderem Vorteil dürfte die bei pflanzlichen Phosphatiden noch wenig angewandte Reinigungsmethode über die Cadmiumchloridverbindungen sein. Auf den Umstand, daß sich die Lecithin-Cadmiumchloridverbindung aus Sojabohnenphosphatid in ihrem Verhalten gegen Solvenzien von den entsprechenden aus tierischem Phosphatid gewonnenen Verbindungen unterscheidet, ist Rücksicht zu nehmen.

In einer jüngst erschienenen Arbeit schildern B. Bleyer und W. Diemair ausführlich die bei der Darstellung des Mohrrübenphosphatides auftretenden Schwierigkeiten. Vor allem wird gezeigt, daß die Phosphatide beim Umfällen mit Aceton oder Methylacetat in bedeutendem Umfange in Lösung gehalten werden können. Besondere Beachtung verdient die Feststellung der Autoren, daß nach Durchschütteln einer ätherischen Phosphatidlösung mit kochsalzhaltigem Wasser behufs Entfernung von Kohlehydraten Phosphatide gewonnen werden, die weniger Phosphor und wesentlich weniger Stickstoff enthalten als Phosphatide, die ohne diesen Reinigungsprozeß dargestellt wurden. Möglicherweise erfolgt durch die Behandlung mit Wasser eine Abspaltung der stickstoffhaltigen Komponente.

Aus folgender Tabelle ist ersichtlich, daß zur Gewinnung einer Totalbilanz auch die beim Umfällen erhaltenen Lösungen auf Phosphatid zu untersuchen sind und nicht nur die Fällungen selbst.

Phosphor und Stickstoffgehalt von Phosphatidfraktionen.

	Versuch 1		Versuch 2	
	% P	% N	% P	% N
Reines Phosphatid	2,60	0,18	3,08	1,12
Acetonlöslicher Anteil	0,60	0,43	0,16	0,27
Methylacetatlöslicher Anteil	1,61	1,07	0,79	0,64
Summe	4,81	1,68	4,03	2,03

Versuch 1 unterscheidet sich von 2 dadurch, daß die ätherische Phosphatidlösung vor der Fällung mit Aceton mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Ganz besonders auffällig ist der Stickstoffgehalt des „reinen" Phosphatids, der sechsmal kleiner ist als der des nicht mit Wasser behandelten. Die Hauptmenge des Stickstoffs findet sich im methylacetatlöslichen Anteil. Die Ausführungen von Bleyer und Diemair erhellen deutlich, daß wir heute noch keine allgemein gültige Darstellungsmethode für Phosphatide angeben können, man wird sich von Fall zu Fall den besonderen Verhältnissen anpassen müssen.

3. Darstellung der Phosphatide nach REWALD (51).

REWALD bestimmt die Phosphatide in wasserhaltigen Organen in folgender Weise: das Ausgangsmaterial wird fünfmal mit der fünffachen Menge Aceton 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Dabei zeigte es sich, daß trotz der Schwerlöslichkeit der Phosphatide in Aceton ein großer Teil derselben in Lösung gegangen war. Die Acetonextrakte werden im Vakuum eingedampft und die Phosphatide aus dem dabei verbleibenden Rückstand mit Äther herausgelöst. Das mit Aceton vorbehandelte Extraktionsgut läßt sich leicht trocknen. Zur völligen Extraktion der Phosphatide wird es etwa fünfmal mit Alkohol und schließlich noch 2—3 mal mit einem Gemisch von 80 Teilen Alkohol und 20 Teilen Benzol ausgekocht. Die Extrakte werden im Vakuum eingedampft, die Phosphatide mit Äther in Lösung gebracht und im Ätherrückstand der Phosphorgehalt nach der Methode von NEUMANN ermittelt (s. S. 690).

Zwecks Gewinnung der Phosphatide aus chlorophyllhaltigen Organen verfuhr REWALD (53) in folgender Weise: Grüner Salat wurde feinst zerschnitten und ohne irgendwelche Vorbehandlung direkt mit kaltem Aceton übergossen, und zwar wurden 800 g Salat neunmal mit je 1 *l* wasserfreiem, reinem Aceton je 1 Tag unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen. Aus diesen vereinigten Acetonauszügen wurden nach dem Abdampfen des Acetons im Vakuum 10,5 g Extrakt erhalten, d. h. 1,31 % auf frische Substanz berechnet. Eine Phosphorbestimmung in diesem Extrakt ergab einen Gehalt von 0,46 %, was einem Lipoidwert von 11,67 % entspricht. Nach unserer Auffassung dürfen die hierbei gewonnenen Werte nicht ohne weiteres als Phosphatidphosphor in Rechnung gestellt werden, da durch das mit Wasser verdünnte Aceton auch andere phosphorhaltige Verbindungen, vor allem anorganische Phosphate, mit in Lösung gehen. Der Rückstand der Acetonextraktion wurde mit wenig kaltem Aceton behandelt, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge Substanz ungelöst zurückblieb. Die Acetonlösung wurde auf — 8° abgekühlt, wobei sich nach kurzer Zeit bräunliche Flocken ausschieden, die nach dem Waschen mit kaltem Aceton 1,4 % Phosphor enthielten. Es gelang also auf diese Weise, das Rohphosphatid in beträchtlich reinere Form überzuführen. Der Preßrückstand der Acetonextraktion wurde bis zur völligen Erschöpfung mit 96 % Alkohol in der Siedehitze behandelt. Nach fünfmaligem Extrahieren ging nichts mehr in Lösung, zum Schluß wurde noch mit Alkohol-Benzol-Gemisch behandelt. Die vereinigten Extrakte lieferten nach dem Eindunsten 2,1 g Substanz, also nur 0,26 % des Ausgangsmaterials. Es gelingt danach, durch öftere Behandlung grüner Pflanzenteile mit Aceton den größten Teil der Phosphatide zu gewinnen. Eine Phosphorbestimmung im Rückstand ergab einen Wert von 0,26 %, was einem Lipoidgehalt von 6,6 % entspricht. Der Alkoholrückstand wurde mit Äther behandelt, der Äther verjagt und der Rückstand in warmem Aceton gelöst. Aus der stark konzentrierten Acetonlösung schied sich beim Abkühlen auf —8° ein voluminöser dunkelbrauner Satz ab, der einen Phosphorgehalt von 1,77 % besaß, was einem Lipoidgehalt von 44,92 % entspricht.

Bei analog durchgeführten Versuchen mit Weißkohl erhielt REWALD ein Phosphatidpräparat mit 2,06 % Phosphor.

4. Darstellung der Phosphatide durch Dialyse nach BLEYER und DIEMAIR (3a).

Zur Verarbeitung gelangten frische Mohrrüben. Da bei niedriger Temperatur die Bildung unlöslicher Anteile und der Austritt von Farbstoff wesentlich verzögert werden soll, wurden die Versuche bei 0° im Dunkeln angestellt. Als Dialysierflüssigkeit diente destilliertes Wasser.

Das Material wurde gründlich mit Brunnenwasser gewaschen, in dünne Scheiben geschnitten und diese so lange in Leitungswasser gelegt, bis das Waschwasser klar und ungefärbt abfloß und aus den angeschnittenen Zellen alle Inhaltsstoffe entfernt waren. Diese Prozedur wurde mit destilliertem Wasser wiederholt. Die so vorbehandelten Rüben wurden in eine 20 *l* fassende verzinnte Milchkanne gebracht und während des Versuches öfters umgeschüttelt. Nach 72 Stunden wurde die Dialyse unterbrochen. Die gewonnene Lösung war farblos und des öfteren von Zellpartikeln durchsetzt. Durch Aufgießen auf ein Seitz-E.-K.-Filter erhielt man rasch wasserhelle Filtrate, das Arbeiten mit Pukallfilter bewährte sich bei diesen großen Mengen Flüssigkeit nicht. Die Filtrate reagierten gegen Lackmus neutral, besaßen ein p_H von 5—6, waren also schwach sauer und schäumten nicht. Alle Eiweißreaktionen fielen negativ aus.

Die Konzentrierung der Dialysate erfolgte in einem Hochvakuumapparat mit etwa 60 *l* Fassungsvermögen und einer Stundenleistung von 4 *l* bei Temperaturen von 25—27°. Dieser Apparat gestattete ein rasches Aufarbeiten großer Mengen von Dialysaten, so daß bei dieser Versuchsanordnung mit einer Schonung des Ausgangsmaterials gerechnet werden konnte.

Die Konzentrate wurden durch ein Seitzsches Entkeimungsfilter geschickt. Sie waren gelb gefärbt und wurden durch Behandeln mit Tierkohle und nachfolgender Filtration über Kieselgur entfärbt.

Bei der Fällung mit Bleiacetat, die jedoch zur Gewinnung reiner Phosphatide unzweckmäßig ist, erhielt man durchschnittlich 0,1% Bleifällung auf feuchte Rüben gerechnet.

Zweckmäßiger werden die erhaltenen Konzentrate vorsichtig zur Trockne gebracht und die Phosphatide durch Lösen und Umfällen isoliert. Möglicherweise eignet sich auch in diesem Falle die Verwendung von Cadmiumchlorid zur Fällung. Da die durch Dialyse erhältlichen Phosphatidmengen sehr gering sind, müßten für exaktere Untersuchungen sehr große Mengen Pflanzenmaterial angesetzt werden.

5) Weitere Darstellungsmethoden finden sich, in anderem Zusammenhang beschrieben, S. 588, 699, 706, 707.

g) Reinigung der Phosphatide über die Cadmiumchloridverbindungen.

1. Allgemeines. Die Cadmiumchloridverbindungen der Phosphatide, insbesondere diejenigen der Lecithine, sind zur Reindarstellung derselben in vielen Fällen sehr geeignet. Unsere diesbezüglichen Kenntnisse beziehen sich dabei fast ausnahmslos auf tierische Phosphatide, während über die Cadmiumchloridverbindungen pflanzlicher Phosphatide im wesentlichen nur Angaben von Levene und Rolf (37) existieren. Danach lassen sich die bei tierischen Phosphatiden gemachten Beobachtungen über Löslichkeit und Eigenschaften der Cadmiumchloridverbindungen nicht ohne weiteres auf pflanzliche Phosphatide übertragen. Mit Rücksicht auf die Bedeutung, die diesen Verbindungen für die Reindarstellung der Phosphatide zukommt, wäre ein eingehenderes Studium der aus Pflanzenmaterial darstellbaren Phosphatid-Cadmiumchloridverbindungen von Wichtigkeit.

Die Lecithin-Cadmiumchloridverbindung aus Sojabohnen unterscheidet sich von dem aus tierischem Material gewonnenen in ihrem Verhalten gegenüber Solvenzien. Die für die Reinigung von aus tierischem Material gewonnenen Lecithin-Cadmiumchloridverbindungen gebräuchlichen Methoden, nämlich das Lösen in Toluol und Fällen mit Äther, der 1% Wasser enthält, und das Lösen in wasserhaltigem Äther und Ausfällung durch Kühlen, sind für vegetabilische Phosphatide nicht anwendbar. Die Lecithin-Cadmiumchloridverbindung aus

Sojabohnen ist nämlich unlöslich in Toluol, außer wenn sie viel Kephalin enthält. Ferner ist sie in wasserhaltigem Äther sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen kolloidal und nur in sehr geringer Menge wieder aus. Es ist möglich, das Kephalinsalz vom Lecithinsalz zu trennen, indem man das Gemisch der beiden mit warmem Toluol und warmem Eisessig extrahiert.

FRÄNKEL (11) warnt davor, wahllos zu Phosphatidgemischen Cadmiumchloridlösungen zuzusetzen und aus der Analyse irgendwelche Schlüsse zu ziehen, wie es W. HEUBNER (21) getan. Außer Lecithin wird auch etwas Kephalin und verschiedene andere Substanzen durch Cadmiumchlorid gefällt.

Durch geeignete Reinigungsoperationen ist es verschiedenen Forschern gelungen, über die Cadmiumverbindungen verhältnismäßig reine Lecithine, d. h. solche, die frei von Kephalinen waren und annähernd stimmende Analysenzahlen ergaben, darzustellen. Die Mutterlaugen der Lecithin-Cadmiumchloridfällungen dürften ein geeignetes Material zur Gewinnung von Kephalin darstellen. Für die Reinigung der Cadmiumverbindungen sind verschiedene Methoden empfohlen worden; wir haben nochmals mit allem Nachdruck auf die von LEVENE an Sojabohnenlecithin-Cadmiumchlorid gemachten Erfahrungen hinzuweisen.

Nach WILLSTÄTTER und LÜDECKE (73) lassen sich die Cadmiumchloridverbindungen gut aus einem Gemisch von 2 Teilen Essigester und 1 Teil 80proz. Alkohol umkrystallisieren. Die Verbindungen lösen sich in der Wärme in diesem Gemisch leicht auf und scheiden sich beim Erkalten in schneeweißen mikroskopischen Nadeln ab. Da die Kephalin-Cadmiumchloridverbindung in Äther löslich, diejenige des Lecithins in heißem absolutem Äther unlöslich ist, läßt sich nach unseren Erfahrungen durch Behandeln mit Äther eine weitgehende Reinigung des Lecithincadmiumchlorides erzielen. MAC LEAN (43) reinigt die Cadmiumverbindungen durch Behandeln mit Benzol. LEVENE (32) hat mehrere Reinigungsverfahren beschrieben. Die Cadmiumverbindungen werden in Äther suspendiert und unter Erwärmen tropfenweise Wasser zugefügt, bis eine weitgehende Lösung eingetreten ist, die Lecithin-Cadmiumchloridverbindung wird durch Abkühlen auf 0^0 oder durch Fällen mit Alkohol zur Abscheidung gebracht. Oder man löst in möglichst wenig Toluol unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser und gießt die klare, zentrifugierte Lösung in das vierfache Volumen auf 0^0 abgekühlten Äther, welcher 1 % Wasser enthält.

Die Lecithin-Cadmiumchloridverbindungen bestehen wahrscheinlich aus 1 Mol Lecithin und 1 Mol Cadmiumchlorid, die Frage nach der Zusammensetzung der Kephalin-Cadmiumchloridverbindungen scheint noch nicht gelöst, sie enthalten weniger Cadmiumchlorid als einer molekularen Zusammensetzung entspricht, es ist fraglich, ob überhaupt definierte Kephalin-Cadmiumchloridverbindungen existieren.

Zur Regenerierung der Phosphatide aus den Cadmiumchloridverbindungen, bei welcher erstere unverändert zurückerhalten werden, zerreiben SCHULZE und WINTERSTEIN (65) letztere in absolutem Alkohol, erhitzen zum Sieden und tragen feingepulvertes Ammoncarbonat in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln ein, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert und schwach nach Ammoniak riecht. LEVENE zersetzt die Cadmiumchloridverbindungen nach Lösen in Chloroform mit alkoholischem Ammoniak (s. unten).

2. Darstellung von reinem Lecithin über die Cadmiumchloridverbindung (39).

Zu den in 95% Alkohol gelösten Phosphatiden wird so viel einer methylalkoholischen Cadmiumchloridlösung zugefügt, bis keine Fällung mehr entsteht. Zur Reinigung wird die Fällung in Äther suspendiert und zentrifugiert und diese Operation so lange (8—10 mal) wiederholt, bis das Zentrifugat reinweiß erscheint. In

diesem Zustand enthält es nur noch eine kleine Menge von Kephalin. Nun wird die Cadmiumchloridverbindung in Chloroform suspendiert und die Suspension so lange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis sich eine schwach opalescierende Lösung gebildet hat. 100 g Cadmiumchloridverbindung lösen sich in 400 cm³ Chloroform. Zur Chloroformlösung wird eine kalte Lösung von 25 % Ammoniak in absolutem Methylalkohol zugegeben, bis sich der dabei auftretende Niederschlag nicht mehr vergrößert. Ein großer Überschuß von Ammoniak soll vermieden werden. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren vom Chloroform abgetrennt, mit Chloroform extrahiert und die Lösung nochmals mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt.

Die vereinigten Chloroform-Methylalkohol-Lösungen werden im Vakuum (10—15 mm) bei einer Badtemperatur von 35° konzentriert. Der Rückstand wird in reinem absolutem Äther gelöst und der Äther im Vakuum verdampft. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Der zuletzt verbleibende Rückstand wird mit 99 % Alkohol behandelt. Sind noch größere Mengen von Kephalin vorhanden, so bleibt dieses ungelöst. Die alkoholische Lösung wird, wie oben angegeben, nochmals mit Cadmiumchloridlösung versetzt und die Lecithine in gleicher Weise regeneriert.

Der cadmiumfreie Rückstand wird in der eben erforderlichen Menge Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Aceton versetzt. 500 cm³ Aceton genügen für den aus 100 g Cadmiumchloridverbindung erhaltenen Rückstand.

Das auf diese Weise gewonnene Lecithin enthält in der Regel etwas mehr (bis zu 2 %) Stickstoff als berechnet. Der Mehrgehalt rührt von etwas anhaftendem Ammoniak her. Zur Entfernung desselben löst man in 50 cm³ Äther, setzt ebensoviel 10proz. Essigsäure zu und schüttelt 1 Stunde auf der Maschine. Die dabei entstehende dicke Emulsion wird in 500 cm³ Aceton aufgenommen, die obenauf sitzende Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit trockenem Aceton durchgeknetet. Das Waschaceton wird mit dem Dekantat vereinigt und im Vakuum eingedampft. Der dabei verbleibende Rückstand wird in Äther aufgenommen und das darin enthaltene Lecithin mit Aceton gefällt. Die auf diese Weise gewonnenen Präparate sind völlig frei von Kephalin (kein Aminostickstoff) und geben mit Ausnahme von etwas zu hohen Stickstoffwerten richtige Analysenzahlen.

3. Darstellung von reinem Lecithin aus Acetonextrakten über die Cadmiumchloridverbindung (36).

Nach den von LEVENE und ROLF an tierischem Material durchgeführten Untersuchungen gelingt die Reindarstellung von Lecithin-Cadmiumverbindungen verhältnismäßig leicht, wenn man das getrocknete Material mit Aceton extrahiert und den Acetonextrakt mit Cadmiumchloridlösung versetzt. Da nach den Untersuchungen von REWALD (S. 696) die Phosphatide durch Behandeln des Pflanzenmaterials mit Aceton weitgehend in Lösung gebracht werden können, dürfte das im nachfolgenden beschriebene Verfahren auch auf Pflanzen übertragen werden können. Auch der nach vorangehender Ätherextraktion mit Alkohol gewonnene „sekundäre" Extrakt scheint ein günstiges Ausgangsmaterial für die Cadmiumchloridfällung darzustellen.

Man engt den Acetonauszug im Vakuum auf ein kleines Volumen ein, läßt 24—48 Stunden bei 0° stehen, trennt von der ausgeschiedenen fettigen Masse, welche einen großen Teil der Phosphatide enthält ab, schmilzt sie auf dem Wasserbad, digeriert mit der vierfachen Menge Alkohol, läßt einige Zeit bei 0° stehen und filtriert. Die alkoholische Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und mit einer alkoholischen Cadmiumchloridlösung versetzt, so lange als noch eine Fällung entsteht. Die Cadmiumchloridverbindung suspendiert man in etwa ihrem

gleichen Volumen Toluol und bringt sie durch Erwärmen und Zusatz von wenigen Tropfen Wasser in Lösung. Um eine ganz klare Lösung zu erhalten, wird nötigenfalls zentrifugiert. Man gießt die klare Lösung in das mehrfache Volumen kalten Äthers, der 1% Wasser enthält, zentrifugiert den in wenigen Minuten entstehenden Niederschlag ab, wäscht mit Äther gut aus und behandelt zur Entfernung der letzten Reste Toluol mit Aceton. Aus 12 kg Eigelbpulver erhielten die Autoren auf diese Weise etwa 100 g Lecithincadmiumchlorid, welches nur 1,4% des Stickstoffs als Aminostickstoff enthielt. An Stelle der Toluolbehandlung kann man die letzten Anteile Kephalin auch durch Umkrystallisieren der Cadmiumchloridverbindung nach WILLSTÄTTER und LÜDECKE aus Alkohol-Essigester-Gemisch (s. S. 698) vornehmen.

h) Spaltung der Phosphatide.

1. Spaltung der Lecithine. Nach den Untersuchungen von PAAL (47) wird Cholin sehr leicht aus Lecithin abgespalten, und zwar schon beim Lösen des Phosphatides in Alkohol bei Temperaturen von 60—70°, auch nach halbstündigem Stehen einer alkoholischen Lecithinlösung ließ sich eine Abspaltung von Cholin titrimetrisch feststellen. Auf die Möglichkeit des Eintretens dieser Spaltung ist vor allem bei der Darstellung der Phosphatide Rücksicht zu nehmen; die Extraktion des Untersuchungsmaterials soll aus diesem Grunde bei möglichst tiefer Temperatur erfolgen, es darf nicht zu lange extrahiert werden, und ferner sind die alkoholischen Extrakte möglichst rasch aufzuarbeiten. Wir verweisen in diesem Zusammenhange auf die Arbeiten von CHIBNALL über die Phosphatidsäuren (s. S. 586, 706). In unserem Laboratorium sind Versuche über die Spaltbarkeit von Phosphatiden in verschiedenen Lösungsmitteln im Gange. Durch einstündiges Kochen mit gesättigter methylalkoholischer Bariumhydroxydlösung oder $2^1/_2$stündigem Kochen mit gesättigter wäßriger Bariumhydroxydlösung wird das Cholin quantitativ abgespalten. Nach sechsstündigem Kochen mit n/10 alkoholischer Kalilauge ist die Cholinabspaltung ebenfalls vollständig. In Wasser gelöstes Lecithin spaltet bei Gegenwart von Salzsäure ebensoviel Cholin ab, als sich aus der Menge der zugesetzten Säure zur Bildung von Cholinchlorhydrat berechnet. Unter der Einwirkung äthylalkoholischer Salzsäure tritt schon in der Kälte Umesterung ein, d. h. das Cholin wird abgespalten und durch Äthoxyl ersetzt.

Über die Abspaltung und Isolierung der Glycerinphosphorsäuren aus Phosphatiden siehe die Ausführungen von C. NEUBERG.

Spaltung nach FOURNEAU *und* PIETTRE. Zur Aufspaltung des Lecithinmoleküls haben wir mit gutem Erfolg die Methode von FOURNEAU und PIETTRE (10) angewandt.

Eine Lösung von 50 g Lecithin in 100 g absolutem Methylalkohol wird bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt. Dann wird bei 50° eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei ein großer Teil der Salzsäure entweicht. Nach dem Abkühlen treten zwei Schichten auf. Die obere enthält die Methylester der Fettsäuren, die untere die Glycerinphosphorsäure und das Cholinchlorhydrat. Man trennt die obere Schicht sorgfältig ab, wäscht mit etwas Wasser aus und extrahiert die wäßrige Lösung und das Waschwasser der Fettsäureester mit Äther, wobei die letzten Anteile der Fettsäureester in Lösung gehen. Die ätherische Lösung wird mit der Hauptmenge der letzteren vereinigt, mit Wasser ausgewaschen, zuerst über Natriumsulfat und dann kurze Zeit über wasserfreier Soda oder Natriumbicarbonat stehengelassen. Nach dem Verjagen des Äthers werden die Fettsäureester im Vakuum fraktioniert. Bei 18 mm steigt die Temperatur rasch auf 200° und bleibt konstant bei dieser Temperatur bis ca. 20 g einer klaren

Flüssigkeit überdestilliert sind. Man steigert die Temperatur bis 230°, wobei noch ca. 2,5 g überdestillieren. Der Rest verbleibt im Kolben. In der ersten Fraktion ist hauptsächlich Stearinsäure vorhanden. Die Fettsäureester werden verseift und die Fettsäuren in bekannter Weise isoliert.

Die wäßrige Lösung wird im Vakuum eingedunstet um den größten Teil der Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird mit 500 cm³ Wasser und etwas aktiver Kohle behandelt und zur Lösung Calciumcarbonat und schließlich Kalkmilch zugefügt, bis die Reaktion schwach alkalisch ist und nun mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator neutralisiert. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum zur Trockene gebracht und mit absolutem Alkohol behandelt, wobei Cholin und Calciumchlorid in Lösung gehen. Das glycerinphosphorsaure Calcium bleibt ungelöst. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Calcium mit Soda ausgefällt. Man filtriert, dampft ein und löst das Cholinchlorhydrat in absolutem Alkohol (s. S. 703).

Die Autoren erhielten auf diese Weise aus 100 g frisch dargestelltem Eierlecithin

68 g Methylester	theoretisch	76 g
24 g Glycerinphosphorsaures Ca	„	26 g
14 g Cholinchlorhydrat	„	17 g

Spaltung nach Levene *und* Rolf (37). 140 g Lecithincadmiumchlorid (aus Sojabohnen) wurden während acht Stunden im Autoklaven mit 10% Salzsäure hydrolysiert. Die Hydrolysenflüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, wobei 70 g Fettsäuren mit der Jodzahl 102 in Lösung gingen.

Das Gemisch der Fettsäuren wurde in die Bleisalze übergeführt und die Bleisalze der ungesättigten Säuren durch Extraktion mit Äther in Lösung gebracht. Der dabei verbleibende Rückstand wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, wobei 10 g Säure resultierten, die einen F. P. von 56—57° und eine Säurezahl von 269 besaß. Die kleine Menge an gesättigten Säuren scheint für die Sojabohnenphosphatide charakteristisch zu sein.

Die Fraktionierung der in die Methylester übergeführten gesättigten Säuren im Vakuum (Teilung in 4 Fraktionen) lieferte — in den beiden extremen Fraktionen — Säuren, deren F. P. und Analyse auf Palmitin- und Stearinsäure stimmten.

Die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren wurden entbleit und in Petroläther vom Sdp. 40—60° aufgenommen, wobei ein gummiähnlicher Anteil ungelöst zurückblieb. Man kühlte auf 0° ab und setzte so viel einer 10proz. Bromlösung hinzu, bis ein kleiner Überschuß von Brom vorhanden war. Der dabei auftretende Niederschlag wurde nach einigen Tagen durch Dekantieren abgetrennt und in einer ziemlich großen Menge Äther gelöst. Zur ätherischen Lösung wurde Petroläther zugesetzt bis eben eine Trübung auftrat. Nach einigem Stehen schied sich eine kleine Menge eines dicken gelben Öles ab, welches beim Behandeln mit wenig kaltem Aceton krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde aus Benzol umkrystallisiert, wobei Hexabromstearinsäure vom F. P. und Misch-F. P. 180—181° erhalten wurde. Damit ist die Anwesenheit von Linolensäure erwiesen.

Die Äther-Petroläther-Mutterlauge wurde konzentriert und lieferte beim Stehen in Eis krustige Aggregate, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 113° schmolzen und als Tetrabromstearinsäure identifiziert werden konnten.

Nach folgendem Verfahren gelang es Levene und Rolf (38) aus Sojabohnenlecithin Ölsäure zu isolieren, ferner wurden wichtige Resultate über die Glycerinphosphorsäuren gewonnen.

Das Problem der Glycerinphosphorsäuren des pflanzlichen Lecithins bietet große experimentelle Schwierigkeiten, besonders dann, wenn nicht gereinigtes, sondern mehr oder weniger unreines Produkt zur Spaltung verwendet wird. Die Schwierigkeiten liegen darin begründet, daß die aus Pflanzen isolierten Glycerinphosphorsäuren scheinbar rechtsdrehend, die aus tierischen Phosphatiden dagegen linksdrehend sind. Die Rechtsdrehung der Glycerinphosphorsäuren aus Pflanzenlecithin scheint sich aber mit der Tatsache nicht zu decken, daß das hydrierte Pflanzenlecithin nach der gleichen Richtung dreht wie hydriertes animalisches Lecithin. Es wurde gefunden, daß dem pflanzlichen Lecithin auch nach der Reinigung über das Cadmiumsalz stets eine gewisse Menge eines Kohlehydrates beigemengt ist. Dieses Kohlehydrat besitzt eine hohe Rechtsdrehung, so daß schon eine geringe Beimengung desselben die Linksdrehung der Glycerinphosphorsäure aufzuheben vermag. Es gelang den Autoren nur nach langwierigen Reinigungsoperationen die linksdrehende Glycerinphosphorsäure zu erhalten.

Glycerinphosphorsäure. Eine ätherische Lecithinlösung wurde in Wasser emulgiert. Die Emulsion wurde mit $1^1/_2$ Gewichtsteilen Bariumhydroxyd versetzt und auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt. In die von den Bariumsalzen abfiltrierte Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure wurde mit neutralem Bleiacetat versetzt, wobei das Bleisalz der Glycerinphosphorsäure ausfiel. Zum Filtrat wurde basisches Bleiacetat und Bariumhydroxyd gegeben, wobei ein Niederschlag auftrat, welcher das Kohlehydrat enthielt. Das Bleisalz der Glycerinphosphorsäure wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, wieder in das Bleisalz übergeführt und diese Operation so oft wiederholt, bis ein linksdrehendes Produkt erhalten wurde. In diesem speziellen Falle war fünfzehnmaliges Umfällen erforderlich. Spezifische Drehung der hierbei gewonnenen Glycerinphosphorsäure:

$$[\alpha]_D^{20} = -0{,}63^0.$$

Zur Isolierung der Ölsäure wurde das Gemisch der Bleisalze mit Äther behandelt und der ätherlösliche Anteil entbleit. Nach der Überführung in die Bariumsalze wurden diese unter Verwendung eines Gemisches von Benzol-Alkohol der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Aus dem unlöslichen Bariumoleat konnte Ölsäure vom F. P. 12° isoliert werden, Charakterisierung durch Jodzahl und Überführung in die bei 44,5° schmelzende Elaidinsäure.

Quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Lecithine. Der Stickstoff wird am besten nach KJELDAHL, der Phosphor, falls es sich um die Bestimmung kleiner Mengen handelt, nach EMBDEN (S. 688) oder falls größere Mengen zur Verfügung stehen nach NEUMANN (S. 690) bestimmt. Die Bestimmung des Glycerins nach FANTO-ZEISEL liefert in der Regel um 15—20% zu tiefe Werte.

Zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren und des Cholins kocht man 1 g Lecithin mit n/10 Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluß und filtriert nach dem Abkühlen auf 0°. Der Filterrückstand wird mit Wasser ausgekocht, filtriert und die Operation mehrmals wiederholt. Die Fettsäuren werden schließlich in absolutem Äther aufgenommen und der Ätherrückstand nach kurzem Trocknen bei 100° gewogen. Die theoretisch berechnete Menge der Fettsäuren beträgt etwa 70% des Ausgangsmaterials.

Zur Bestimmung des Cholins wird das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (ca. 30 ccm) gebracht. In einem aliquoten Teil bestimmt man allfällig vorhandenen, von Kephalin herrührenden Amino-

stickstoff nach VAN SLYKE (s. Aminosäuren). Den Rest der Lösung versetzt man — unter Vermeidung eines Überschusses — mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, filtriert nach 24stündigem Stehen im Exsiccator über Calciumchlorid durch ein gewogenes Filter, wäscht mit wenig absolutem Alkohol nach und trocknet bei 105°. Eine Platinbestimmung gibt Aufschluß über die Reinheit des erhaltenen Cholinplatinchlorides (Pt. theor. 31,68 %).

2. Spaltung der Kephaline. Die Spaltung der Kephaline ist nicht so eingehend studiert worden wie diejenige der Lecithine. Aus verschiedenen Literaturangaben scheint hervorzugehen, daß sich Kephaline eher etwas schwerer vollständig spalten lassen als Lecithine, genauere Untersuchungen hierüber liegen nicht vor, vor allem sind bei Spaltungsversuchen fast immer lecithinhaltige Kephaline verwendet worden. Nach Versuchen von LEVENE und ROLF (35) werden aus Kephalin durch 16stündiges Schütteln mit gesättigtem Barytwasser 20 % der Glycerinphosphorsäuren, aus Lecithin dagegen 90 % abgespalten. Die Reindarstellung der Glycerinphosphorsäuren aus Kephalin ist mit Schwierigkeiten verbunden, da sie hartnäckig stickstoffhaltige Verbindungen festhalten. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Untersuchungen von KOGANEI (30) hingewiesen, nach welchen die bei der Säurehydrolyse von Kephalin entstehenden Fettsäuren Verbindungen mit Colamin eingehen. Diese Colamin-Fettsäureverbindungen sind ätherlöslich und auch bei Gegenwart von Mineralsäuren beständig. Die Angaben von PARNAS (42), daß bei der Spaltung von Kephalin mit Bariumhydroxyd eine vierbasische, phosphorhaltige, stickstoffreie Säure entsteht, müßten nachgeprüft werden. Das Problem der Darstellung und quantitativen Spaltung *reiner* pflanzlicher Kephaline ist noch nicht gelöst.

Für die Isolierung der Fettsäuren aus Kephalin verfährt man wie beim Lecithin angegeben. Eine quantitative Methode zur Isolierung des Aminoäthylalkohols ist noch nicht bekannt, zur quantitativen Bestimmung des Colamins ist die Aminostickstoffbestimmung nach VAN SLYKE durchzuführen.

Zur Gewinnung des Colamins aus pflanzlichen Phosphatiden verfuhr TRIER (72), der die Base zuerst charakterisiert hat, folgendermaßen:

Bohnensamen werden mit Alkohol, dem etwa 10 % Benzol zugesetzt wird, in der Wärme extrahiert, die alkoholischen Extrakte im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther behandelt. Dabei verbleibt ein aus Rohrzucker bestehender Rückstand. Die ätherische Lösung wird so lange mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und Kochsalz durchgeschüttelt, bis eine Probe des Waschwassers nach der Hydrolyse mit Säuren FEHLINGsche Lösung nicht mehr reduziert. Diese Reaktion ist ein Indicator dafür, daß nicht nur Zucker, sondern auch andere wasserlösliche Verbindungen entfernt worden sind. Die ätherischen Lösungen werden über Natriumsulfat getrocknet, dann die Hauptmenge des Äthers abdestilliert und Aceton in Portionen zugesetzt. Die dabei entstehende ölige Fällung wird durch mehrmaliges Durchkneten mit kleinen Portionen Aceton möglichst von Fetten und Sterinen befreit, nochmals in Äther aufgenommen und das Behandeln mit Aceton so lange fortgesetzt, bis es nur noch ganz schwach angefärbt wird. Das von TRIER auf diese Weise gewonnene Rohphosphatid enthielt 3,5 % Phosphor, 1,3 % Stickstoff und 2,6 % Zucker als Glykose berechnet.

Zur Spaltung wurde die ätherische Phosphatidlösung in siedende Bariumhydroxydlösung eintropfen gelassen, wobei durch gutes Rühren eine gleichmäßige Verteilung erzielt wurde. Das Filtrat von den Bariumverbindungen wurde mittels Kohlendioxyd vom überschüssigen Bariumhydroxyd befreit, das Filtrat vom Bariumcarbonat eingedunstet und der Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols wird in 5 % Schwefelsäure aufgenommen und das Cholin mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Aus der Phos-

phorwolframsäurefällung wurden 10 g Cholin (aus 175 g Phosphatid) gewonnen (77). Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag enthielt 13,7 % des Gesamtstickstoffs. Es wird mit Bariumhydroxyd in bekannter Weise (siehe Aminosäuren) von der Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure befreit, die barytfreie Lösung mit Salzsäure neutralisiert und über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, verdampft, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, von den entstandenen Ausscheidungen abfiltriert und wieder zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird wieder mit Alkohol ausgekocht, von etwas Kochsalz abfiltriert und mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt, wobei noch eine kleine Menge Cholinquecksilberchlorid ausfällt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und zum Syrup eingeengt. Nun wird Schwefelsäure zugesetzt, bis die Lösung 5 % davon enthält und das Colamin durch Phosphorwolframsäure *unter Vermeidung eines Überschusses* gefällt. Das daraus gewonnene Colaminchlorhydrat wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit sehr konzentrierter Goldchloridlösung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Goldsalz des Colamins $C_2H_8NOAuCl_4$ (49,17 % Au) vom F. P. 188—189° aus.

Zur Trennung des Colamins vom Cholin verfährt man am besten nach dem von LEVENE und INGVALDSEN (34) modifizierten Verfahren von THIERFELDER und SCHULZE (70). Das Verfahren beruht im Prinzip darauf, daß nach der Hydrolyse eines Lecithin-Kephalingemisches Cholin und Colamin in die Chlorhydrate übergeführt werden. Beim Verreiben mit Calciumoxyd wird das Chlorhydrat des Äthanolamins zersetzt, während das Cholinchlorhydrat nicht gespalten wird. Das Äthanolamin kann nun durch Extraktion mit Aceton vom Cholinchlorhydrat getrennt werden.

Das Phosphatidgemisch wird durch achtstündiges Kochen mit 3 % Schwefelsäure hydrolisiert, die Fettsäuren durch Filtration und die Schwefelsäure durch Bariumhydroxyd entfernt. Das schwach saure Filtrat wird im Vakuum konzentriert und so lange mit einer Lösung von basischem Bleiacetat versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Bleiniederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Nach Zusatz von etwas Salzsäure wird die Lösung im Vakuum eingedampft und das Eindampfen nach Zusatz von Wasser mehrmals wiederholt, um die Essigsäure zu entfernen. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol extrahiert, von anorganischen Salzen abfiltriert, eingedampft und die Operation zweimal wiederholt. Die Chlorhydrate der Basen werden schließlich in einer bekannten Menge Wassers gelöst (25 cm^3) und mit einem aliquoten Teil eine Gesamtstickstoff- und eine Aminostickstoffbestimmung durchgeführt. Bei dem von LEVENE und INGVALDSEN beschriebenen Versuch enthielt eine Lösung von 25 cm^3 0,887 g Gesamtstickstoff und 0,1836 g Aminostickstoff.

Von der Lösung wird ein Teil (15 cm^3) auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt. Der dabei hinterbleibende Syrup wird sorgfältig mit einem Überschuß von Calciumoxyd vermischt und dreimal mehrere Minuten mit 75 cm^3 Aceton ausgekocht. Die vereinigten Acetonlösungen werden mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Der Syrup wird wieder mit Calciumoxyd verrieben und die Extraktion mit einer kleineren Menge (25 cm^3) Aceton wiederholt. Die Acetonextrakte werden nach einigem Stehen im Eisschrank filtriert, mit Salzsäure angesäuert und das Aceton im Vakuum verdampft. Der dabei verbleibende Rückstand wird in einer bestimmten Menge Wasser gelöst (10 cm^3) und mit einem aliquoten Teil eine Gesamtstickstoff- und eine Aminostickstoffbestimmung durchgeführt. Auf diese Weise erhält man etwa

75 % des Aminostickstoffs. Der Rest der Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und mit Goldchlorid versetzt (2 g auf 0,085 g Aminostickstoff). Nach einigem Stehen im Schwefelsäureexsiccator scheidet sich das Goldsalz des Äthanolamins in großen Krystallen ab, die bei 188—190° schmelzen. Ausbeute an Goldsalz etwa 70 % d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure steigt der Schmelzpunkt des Goldsalzes auf 190—192° nach Sintern bei 185°.

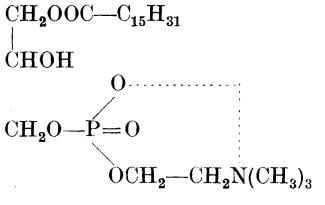
Der Rückstand des Acetonextraktes wird mit Wasser versetzt, vom Calciumhydroxyd abfiltriert, das Chlor mit Silberoxyd und das in Lösung gegangene Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Das Filtrat wird mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure angesäuert und im Eisschrank stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Cholinpikrat in langen Nadeln ab, die bei 238° sintern und bei 241—242° schmelzen.

Zur Überführung in das Platindoppelsalz wird das Pikrat mit Salzsäure und Äther geschüttelt, die salzsaure, von Pikrinsäure vollständig befreite Lösung in absolutem Alkohol aufgenommen und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt, wobei das Chloroplatinat des Cholins (F. P. 243°) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

i) Lysolecithin.

Das Lysolecithin entsteht aus Lecithin unter der Einwirkung von Kobragift, in welchem ein Ferment, die Lecithinase, enthalten ist, welches aus Lecithin ein Molekül ungesättigter Fettsäure abspaltet (DELEZENNE und LEBEDT [7b]; BELFANTI [1b]; MAGISTRIS [41b]).

Nach den Untersuchungen von MOTOE IWATA (23a) kommt ein Lysolecithin im polierten Reis vor. Es besitzt folgende Konstitution:



Die Lysolecithine sind durch starke hämolytische Wirksamkeit ausgezeichnet, und es muß auffallen, daß das Vorhandensein dieser toxischen Substanz im Reis nicht schon früher festgestellt worden ist. Ob Lysolecithin mit dem hypothetischen „Oryzatoxin" von M. TERUUCHI (68a) identisch ist, oder ob es irgendeine Beziehung mit der Beriberikrankheit hat, wie TERUUCHI annimmt, ist nicht sichergestellt. Die Nachprüfung der Angaben IWATAS, sowie die Untersuchung anderer Pflanzen auf Lysolecithin ist sehr am Platze.

Eigenschaften. Lange farblose Nadeln, die sich im geschlossenen Röhrchen bei 262—264° unter Gasentwicklung zersetzen. Löslich in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig, Chloroform und Pyridin, unlöslich in Äther, Petroläther und Aceton. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Phenolphthalein neutral und hat stark stechenden Geschmack. Fällbar durch Phosphorwolframsäure. Beim Erwärmen mit Bariumhydroxyd tritt Hydrolyse ein. Gibt keine Reaktion auf ungesättigte Säuren. Optische Aktivität $[\alpha]_D^{20} = -4{,}52°$ in Chloroform.

Physiologische Wirkungen. 0,02—0,1 g Lysolecithin rufen nach subcutaner Applikation bei einer Taube lokale Blutungen und starke Diarrhöe nach 3—4 Stunden hervor. Der Kot ist grünlich gefärbt. Dieselbe Dosis tötet eine Maus in 3—12 Stunden. Peroral ist es weniger giftig. Bringt man einen Fisch in eine verdünnte Lösung von Lysolecithin (1 : 10000), so scheidet er aus dem

Maul eine schleimartige Substanz aus und überzieht sich mit einer schleimigen Haut, ähnlich wie man dies bei Saponinvergiftung beobachten kann. Exitus nach $^1/_2$—1 Stunde.

Darstellung. Polierter Reis wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals mit 94proz. warmem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Extrakt wird im Vakuum eingeengt und in eine größere Menge Äther gegossen. Der dabei entstehende Niederschlag wird mit kaltem absolutem Alkohol behandelt, wobei ein Teil ungelöst bleibt, von dem abgetrennt wird. Die alkoholische Lösung wird wieder in Äther gegossen und der dabei entstehende weiße Niederschlag im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 150 g aus 70 kg Reis = 0,2%. Man löst das trockene Produkt in warmem absolutem Alkohol, läßt erkalten und filtriert von dem entstandenen Niederschlag ab. Die Lösung wird mit einer warmen alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht. Nach wiederholtem Auswaschen mit absolutem Alkohol wird der Cadmiumchloridniederschlag in der 15fachen Menge heißen Chloroforms suspendiert und mit einem kleinen Überschuß von 95% Alkohol, der 15% Ammoniak enthält, versetzt. Nach dem Abtrennen von Cadmiumhydroxyd und Ammonchlorid wird die Lösung im Vakuum eingeengt, wobei das rohe Lysolecithin in krystallisiertem Zustand erhalten wird.

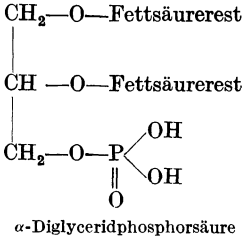
Zur weiteren *Reinigung* wird das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol und Chloroform umkrystallisiert, schließlich in der fünffachen Menge Pyridin gelöst und im Exsiccator stehen gelassen. Das Lysolecithin scheidet sich in feinen seidenglänzenden Nadeln aus. Das Umkrystallisieren aus Pyridin wird zweckmäßig mehrmals wiederholt. Zum Schluß löst man in Alkohol, versetzt mit wenig Aceton und läßt stehen, wobei das Lysolecithin in langen Nadeln auskrystallisiert. Trocknen über Chlorcalcium und Schwefelsäure.

Bei der *Hydrolyse* erhält man Palmitinsäure, Cholin und Glycerinphosphorsäure.

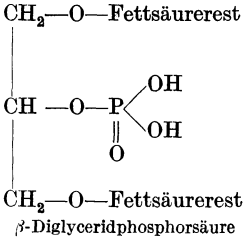
k) Phosphatidsäuren (Diglyceridphosphorsäuren).

Die von Chibnall und Channon (5) aus den Blättern von Kohl und in kleineren Mengen aus Spinat dargestellten Phosphatidsäuren stehen in nächster Beziehung zu den eigentlichen Phosphatiden, sie unterscheiden sich von diesen nur durch das Fehlen des mit der Phosphorsäure veresterten Aminoalkohols.

Den Phosphatidsäuren kommt im Prinzip folgende Konstitution zu:



α-Diglyceridphosphorsäure



β-Diglyceridphosphorsäure

Der Phosphorgehalt ist um etwa 0,7% höher als bei den Phosphatiden. Winterstein und Stegmann (78) haben einen „eigenartigen phosphorhaltigen Bestandteil der Blätter von Ricinus" beschrieben, der sich einerseits durch relativ hohen Phosphorgehalt (5,27%), anderseits durch Calciumgehalt (4,8%) auszeichnet. Da die Autoren diese Substanz auf ganz ähnliche Weise gewannen wie Chibnall und Channon die Phosphatidsäuren aus Kohl, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß Winterstein und Stegmann unreine Calciumsalze der Phosphatidsäuren schon früher in Händen hatten. Wir befassen uns momentan

wieder mit dem Studium dieser Frage, wobei wir sowohl nach weiteren Vorkommnissen von Phosphatidsäuren fahnden als auch festzustellen suchen, ob die Phosphatidsäuren nicht wenigstens teilweise während der Isolierung aus Phosphatiden gebildet werden. Da das Cholin, wie früher beschrieben (S. 700), leichter aus dem Phosphatidkomplex abgespalten werden kann als bis jetzt häufig angenommen wurde, ist die Möglichkeit, daß die Phosphatidsäuren sekundäre Spaltprodukte darstellen, nicht ganz von der Hand zu weisen. CHIBNALL und CHANNON (6) konnten allerdings den Einwand, daß die Phosphatidsäuren aus Phosphatiden — während des Erhitzens auf 70° bei ganz schwach saurer Reaktion zur Koagulation des Cytoplasmas — entstehen, zurückweisen. Es wird zu prüfen sein, ob nicht während der Darstellung des Cytoplasmas fermentative Spaltungen eingetreten sind[1].

Bei tierischen Phosphatiden liegen ebenfalls Beobachtungen vor (THIERFELDER und KLENK 69), die ein Vorkommen von Phosphatidsäuren wahrscheinlich machen.

CHIBNALL und CHANNON teilen mit TRIER (71) die Ansicht, daß die Phosphatidsäuren eine Zwischenstufe bei der Bildung der eigentlichen Phosphatide darstellen.

1. Eigenschaften. Die Phosphatidsäuren sind dickflüssige Öle, in ganz reinem Zustande dürften sie farblos sein, die Präparate von CHIBNALL und CHANNON waren olivbraun gefärbt. Sie sind ebenso wie die Phosphatide sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff und färben sich bei längerem Stehen an der Luft dunkelbraun. Schwerlöslich in Wasser, leicht in Aceton und Alkohol, sehr leicht in Äther. Eine Lösung der Phosphatidsäuren in Aceton oder Alkohol kann stark mit Wasser verdünnt werden, ohne daß eine Emulsion entsteht. Spuren von organischen Lösungsmitteln werden hartnäckig von reinen Phosphatidsäuren zurückgehalten.

Die Natriumsalze sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die Barium-, Calcium- und Bleisalze stellen feste plastische Massen dar, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther (!), aus ätherischer Lösung durch Alkohol oder Aceton fällbar. Die Salze färben sich an der Luft dunkel und verlieren ebenso wie die freien Säuren bei längerem Erhitzen auf 100° im Vakuum die Ätherlöslichkeit.

2. Darstellung. Von den Mittelrippen befreite Kohlblätter (Brassica oleracea) werden sehr fein zerkleinert und mit Wasser angerührt. Man treibt die Masse durch feinmaschige Seide, erwärmt auf 70° und preßt das dabei entstehende Coagulum in einer Buchnerpresse möglichst trocken. Das so erhaltene Cytoplasma stellt eine grüne harte Masse dar, welche sich trotz ihres Gehaltes von 40% Wasser leicht pulverisieren läßt. Man erschöpft im Soxhletapparat mit Äther (ca. 40 Stunden), trocknet den ätherischen Extrakt über Natriumsulfat und verjagt den Äther. Die Ausbeuten an Cytoplasma betrugen in verschiedenen Darstellungen 0,6—1% des Trockenmaterials. Aus 220 kg Kohlblättern erhielten die Forscher 220 g Ätherextrakt.

Der Ätherrückstand wird im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht und mit wasserfreiem Äther behandelt, wobei eine kleine Menge ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird mit dem vierfachen ihres Volumens an Aceton versetzt, wobei die Phosphatidsäuren in Form ihrer Calciumsalze fast quantitativ ausgefällt werden. Der Niederschlag wird mit Aceton ausgekocht, wodurch beträchtliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs ($C_{29}H_{60}$ Nonacosan) und eines Ketons ($C_{14}H_{29}$

[1] Wir haben inzwischen gefunden, daß man aus Ricinusblättern tatsächlich Phosphatidsäuren erhält, aus Kleearten und Rhabarberblättern konnten sie nicht gewonnen werden. Ob deren Bildung durch fermentative Spaltung von Phosphatiden zu erklären ist, wird geprüft. Die Ergebnisse der Untersuchung werden in der Dissertation von H. ARNI (Eidgen. Techn. Hochschule 1932) niedergelegt.

— $COC_{14}H_{29}$) Di-n-tetradecylketon) in Lösung gehen, während die *Calciumsalze der Phosphatidsäuren* und eine kleine Menge einer neuartigen Eisenverbindung zurückbleiben (s. unten).

Aus 220 g Ätherextrakt erhielten die Autoren folgende Fraktionen:

57,8 g in heißem Aceton Unlösliches,
35 g in heißem Aceton Lösliches,
120 g in Aceton-Äther Lösliches, wovon nach Verseifung
38,3 g Fettsäuren,
48,6 g Unverseifbares.

Der in Aceton unlösliche Anteil enthielt nach verschiedener Darstellung stets ungefähr gleich viel Phosphor, nämlich 4,6—4,9 % und 0,22 % Stickstoff.

Zur Darstellung der Phosphatidsäuren aus ihren Calciumsalzen verfährt man folgendermaßen:

Die ätherische Lösung der Calciumsalze wird zur Entfernung des Calciums mit n/2- und n/4-Schwefelsäuregeschüttelt, mit Wasser ausgewaschen und hierauf zur Überführung der Phosphatidsäuren in ihre Bleisalze mit einer Bleiacetatlösung geschüttelt. Die ätherische Lösung des Bleisalzes wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und die Bleisalze mit absolutem Alkohol ausgefällt. Die Bleisalze werden wieder in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit n/4-Salzsäure in die freien Säuren übergeführt, die Salzsäure vollständig ausgewaschen und die ätherische Lösung der freien Säuren im Vakuum zum Syrup eingedampft.

Die auf diese Weise gewonnenen Phosphatidsäuren enthalten noch eine kleine Menge einer eisen- und phosphorhaltigen Verbindung. Zur Trennung der beiden behandelt man den Syrup mit wenig kaltem absolutem Alkohol, wobei die Phosphatidsäuren in Lösung gehen und die Eisenverbindung zurückbleibt.

Nach dem Verdampfen des Alkohols verbleiben die Phosphatidsäuren, welche nach einstündigem Trocknen im Vakuum bei 100° folgende Analysenwerte ergaben:

	Gefunden	Berechnet für		
		Distearyl-glycerin-phosphorsäure $C_{39}H_{77}PO_8$	Dilinolyl-glycerin-phosphorsäure $C_{39}H_{69}PO_8$	Palmityl-linolyl-glycerin-phosphorsäure $C_{37}H_{69}PO_8$
Prozent C	65,71	66,41	67,18	66,01
„ H	10,09	11,01	9,98	10,04
„ P	4,42	4,45	4,46	4,61
„ N	0,11	0	0	0
„ Glycerin	12,5	13,06	13,22	13,68
Molekulargewicht	700	704,66	696,6	672,59

Es ist den Forschern bis jetzt nicht gelungen, die stickstoffhaltige Verunreinigung zu entfernen, hingegen konnte die Abwesenheit von Cholin erwiesen werden. Nach der Hydrolyse mit Barytwasser haftet die stickstoffhaltige Verbindung den Bariumseifen und nach Zerlegung derselben mit Mineralsäure den Fettsäuren an (s. hierzu die Bemerkungen über Colamin S. 703).

Etwa 60 % des im ursprünglichen Rohsalz enthaltenen Phosphors gehören den Calciumsalzen der Phosphatidsäuren an. Ein weiterer Teil ist wahrscheinlich als Calciumphosphat enthalten, welches durch die Anwesenheit der Phosphatidsäuren ätherlöslich werden könnte. Das Rohsalz enthält außerdem noch Calciumsalze von Fettsäuren.

Die obenerwähnte eisenhaltige Verbindung enthält 5 % Phosphor (!), keinen Stickstoff und kein Calcium. Über die chemische Natur und die Bedeutung dieser zweifellos sehr interessanten Verbindung ist noch nichts bekannt.

3. Spaltung. Bei der Hydrolyse der Phosphatidsäuren mit Bariumhydroxyd entstehen Glycerinphosphorsäure, deren Bariumsalz rechts dreht und 74,9% Fettsäuren mit der Jodzahl 136. Die aus den ätherunlöslichen Bleisalzen erhaltenen Fettsäuren hatten die Jodzahl 44, die aus den ätherlöslichen Bleisalzen erhaltenen die Jodzahl 173. An gesättigten Säuren ließen sich Palmitinsäure und Stearinsäure, an ungesättigten Linol- und Linolensäure sicher nachweisen, die Anwesenheit von Ölsäure ist wahrscheinlich gemacht worden. Ebenso wie bei den Phosphatiden aus Sojabohnen (S. 701) wiegen auch hier die ungesättigten Säuren der Menge nach vor, es müssen also Phosphatidsäuren, die zwei ungesättigte Säuren enthalten, vorhanden sein. Die Fettsäuren der Fette der Kohlblätter besitzen eine Jodzahl von etwa 200 (Linol- und Linolensäure).

Aus dem auf Seite 580 (Lipoide) wiedergegebenen Ergebnis der von CHIBNALL und CHANNON mit großer Sorgfalt durchgeführten Untersuchung von 220 g Ätherextrakt aus 220 kg Kohlblättern ist ersichtlich, daß die Menge der phosphorhaltigen Substanzen im Vergleich zu den anderen eine sehr beträchtliche ist, ein Beweis mehr dafür, daß den Phosphatiden vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus eine große Bedeutung zukommen muß. Ein eingehenderes Studium der pflanzlichen Phosphatide wäre sehr am Platze!

Literatur.

1. Zusammenfassende Darstellungen.

THIERFELDER, H., u. E. KLENK: Chemie der Cerebroside und Phosphatide. 224 S. Berlin: Julius Springer 1930.

FRÄNKEL, S.: Allgemeine Methoden zum Nachweis, zur Darstellung und zur Bestimmung der Lipoide. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. ABDERHALDEN, Abt. I, **6**, 1—126. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1925.

MACLEAN-SMEDLEY: Lecithin and allied substances. The Lipins. London: Longmans, Green and Co. 1927.

MAGISTRIS, H.: Ergebn. d. Physiol. **31**, 165—351 (1930). München: J. Bergmann.

DEGKWITZ, R.: Ergebn. d. Physiol. **32**, 827—974 (1931). München: J. Bergmann.

HIESTAND, O.: Historische Entwicklung unserer Kenntnisse über die Phosphatide. Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. Dissert. E. T. H. Zürich 1906.

TRIER, G.: Ztschr. f. physiol. Ch. **86**, 1 (1913).

2. Einzeldarstellungen.

(*1*) BAILLY: Soc. Chim. biol. Paris **1**, 152 (1919). — (*1a*) BAMBERGER u. LANDSIEDL: Monatsheft f. Chem. **26**, 1109 (1905). — (*1b*) BELFANTI: Biochem. Ztschr. **154**, 148 (1924); Ztschr. f. Immunitätsforsch. **56**, 1 (1928). — (*2*) BEYER: Landw. Vers.-Stat. **14**, 161 (1871). — (*3*) BITTO, B. v.: Ztschr. f. physiol. Ch. **19**, 488 (1894). — (*3a*) BLEYER u. DIEMAIR: Biochem. Ztschr. **235**, 243 (1931); ebenda **238**, 197 (1931).

(*4*) CASANOVA: Boll. Chim. Farm. **50**, 309 (1911). — (*5*) CHIBNALL u. CHANNON: Biochem. Journ. **21**, 225, 223, 479, 1112 (1927); **23**, 168, 176 (1929). — (*6*) Ebenda **21**, 233 (1927). — (*7*) COHN: Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**, 54 (1913). — (*7a*) CRANNER: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **37**, 380 (1919); Meldinger fra Norges Landbrukshoiskole **2**, 1—160 (1922). Gröndal & Söns boktrykkeri 1922.

(*7b*) DELEZENNE: Bull. Soc. Chim. **15**, 421 (1914).

(*8*) EMBDEN, G.: Ztschr. f. physiol. Ch. **113**, 138 (1921). — (*9*) ESCHER, H. H.: Helv. Chim. Acta **8**, 686 (1925).

(*9a*) FEIGL: Biochem. Ztschr. **92**, 10 (1918). — (*10*) FOURNEAU u. PIETTRE: Bull. Soc. Chim. 4. **11**, 805 (1912). — (*11*) FRÄNKEL: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von ABDERHALDEN, Abt. I, T. **6**, 22. Berlin 1925. — (*12*) FRITSCH: Ztschr. f. physiol. Ch. **107**, 165 (1919). — (*13*) Ebenda **107**, 171 (1919).

(*14*) GOBLEY: Journ. Pharm. Chim. **33**, 161 (1856). — (*15*) GRAFE u. Mitarb.: Biochem. Ztschr. **1925—1928**. — (*16*) GREGERSEN: Ztschr. f. physiol. Ch. **53**, 453 (1907). — (*17*) GRÜN u. KADE: Chem. Ber. **45**, 3367 (1912). — (*18*) GRÜN u. LIMPÄCHER: Ebenda **59**, 1350 (1926); **60**, 147, 151 (1927).

(*19*) HAMMERSTEN: Ergebn. d. Physiol. **4**, 14 (1905). — (*21*) HEUBNER, W.: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**, 420 (1908). — (*22*) HOPPE-SEYLER: Ztschr. f. physiol. Ch. **3**, 374 (1879).

(*23*) Iversen: Biochem. Ztschr. **104**, 151 (920). — (*23a*) Iwata: Ebenda **224**, 431 (1930). (*24*) Jacobson: Ztschr. f. physiol. Ch. **13**, 32 (1899).

(*25*) Karrer, P., u. H. Salomon: Helv. Chim. Acta **9**, 3 (1926). — (*26*) Ebenda **10**, 87 (1927). — (*27*) Klein, G.: Mikrochemischer Nachweis und Wandel des organisch gebundenen Phosphors in der Pflanze. Arch. f. wiss. Botanik **2**, 498 (1926). — (*28*) Kleinmann: Biochem. Ztschr. **99**, 95 (1919). — (*29*) Koch, W.: Ztschr. f. physiol. Ch. **37**, 181 (1904). — (*30*) Koganei: Journ. Biochemistry **3**, 15 (1924). — (*31*) Kuhn, R., u. A. Winterstein: Helv. Chim. Acta **12**, 493 (1929).

(*32*) Levene: Journ. Biol. Chem. **39—48** (1919—1921). — (*33*) Ebenda **58**, 859 (1924). — (*34*) Levene u. Ingvaldsen: Ebenda **43**, 355 (1920). — (*35*) Levene u. Rolf: Ebenda **40**, 1 (1919). — (*36*) Ebenda **46**, 193 (1921). — (*37*) Ebenda **62**, 759 (1925). — (*38*) Ebenda **68**, 285 (1926). — (*39*) Ebenda **73**, 587 (1927). — (*40*) Levene u. West: Ebenda **35**, 285 (1918). — (*41*) Lockemann, G.: Ztschr. f. physiol. Ch. **107**, 211 (1919).

(*41a*) MacClenahan: Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 485 (1913). — (*41b*) Magistris: Biochem. Ztsch. **210**, 86 (1929). — (*42*) MacLean: Biochem. Journ. **8**, 452 (1914). — (*43*) Ebenda **9**, 351 (1915). — (*44*) Mandel u. Neuberg: Biochem. Ztschr. **71**, 196 (1915). — (*44a*) Maxwell: Journ. Amer. Chem. Soc. **13**, 16 (1897).

(*45*) Nerking: Biochem. Ztschr. **23**, 262 (1909). — (*46*) Neumann, A.: Ztschr. f. physiol. Ch. **37**, 115 (1903); **43**, 32 (1904).

(*47*) Paal: Biochem. Ztschr. **211**, 244 (1929). — (*48*) Paal u. Oehme: Ber. **46**, 1297 (1913). — (*49*) Parnas: Biochem. Ztschr. **56**, 17 (1913). — (*50*) Porter: Biochem. Journ. **10**, 523 (1917).

(*51*) Rewald: Biochem. Ztschr. **198**, 103 (1928); **202**, 100 (1928). — (*52*) Ebenda **198**, 399 (1928). — (*53*) Ebenda **202**, 399 (1928). — (*54*) Ebenda **211**, 199 (1929). — (*55*) Ebenda **218**, 482 (1930). — (*56*) Riedel: Chem. Zentralblatt **1927 I**, 1528.

(*57*) Schulze, E.: Chem.-Ztg. **32**, 981 (1908). — (*58*) Ebenda **32**, 983 (1908). — (*59*) Ztschr. f. physiol. Ch. **20**, 225 (1895). — (*60*) Ebenda **52**, 56 (1907). — (*61*) Ebenda **55**, 338 (1908). — (*62*) Schulze u. Frankfurt: Landw. Vers.-Stat. **43**, 307 (1894). — (*63*) Schulze, E., u. A. Likiernik: Ztschr. f. physiol. Ch. **15**, 405 (1891). — (*64*) Schulze u. Steiger: Ebenda **13**, 365 (1889). — (*65*) Schulze u. Winterstein: Ebenda **40**, 101 (1904). — (*66*) Siedler: Apoth.-Ztg. **26**, 912 (1911). — (*67*) Stoklasa: Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26**, 70 (1927). — (*68*) Sitzungsber. K. Akad Wiss. Wien **104**, 1 (1895).

(*68a*) Teruuchi: Keio-Igaku (Medizinische Ztschr. von Keio) **9**, 11 (1929). — (*69*) Thierfelder u. Klenk: Chemie der Cerebroside und Phosphatide, S. 84. — (*70*) Thierfelder u. Schulze: Ztschr. f. physiol. Ch. **96**, 296 (1915). — (*71*) Trier: Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine. Berlin: Bornträger 1912. — (*72*) Ztschr. f. physiol. Chem. **86**, 1 (1913).

(*73*) Willstätter u. Lüdecke: Ber. **37**, 3753 (1904). — (*74*) Ebenda **37**, 3755 (1904). — (*75*) Ebenda **37**, 3763 (1904). — (*76*) Winterstein u. Hiestand: Ztschr. f. physiol. Ch. **47**, 496 (1906); **54**, 238 (1908). — (*77*) Winterstein u. Smolenski: Ebenda **56**, 506 (1909). — (*78*) Winterstein u. Stegmann: Ebenda **58**, 527 (1908). — (*78a*) Wood: Ann. of Bot. **40**, 547 (1926).

(*78b*) Zellner: Monatshefte f. Chem. **32**, 133 (1911). — (*79*) Zlataroff: Biochem. Ztschr. **161**, 379 (1925).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Phosphatide[1].

Von **C. Wehmer, W. Thies** und **M. Hadders**, Hannover.

Fam. **Taxaceae:** *Taxus baccata* L., Eibe (Blätter).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (fettes Kiefernsamenöl und Blütenpollen); *Lecithin.* — *P. Pumilio* Hncke., Krummholzkiefer (Pollen). — *P. Laricio* Poir. (*P. L.* var. *austriaca* Endl.), Schwarzkiefer (Samen); *Lecithin.* — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer (fettes Zirbelnußöl); kohlenhydrathaltiges *Phosphatid* neben *Lecithin.* — *Picea excelsa* Lk., Fichte (fettes Fichtensamenöl); kohlenhydrathaltiges *Phosphatid* neben *Lecithin.* — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (fettes Tannensamenöl); *Lecithin.*

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blütenpollen): mehrere *Phosphatide*; (Frucht): *Lecithin*; (fettes Maisöl): mehrere *Phosphatide* und *Lecithin*; (Keimpflanzen): *Lecithin.* — *Oryza sativa* L., Reis (Embryo): *Lecithin* neben *Lecithidin*; (Korn, poliert): *Lyso-*

[1] Wo in der Literatur speziell *Lecithin* angegeben wird, ist das hier besonders bemerkt. — Literatur für diese Angaben s. *Pflanzenstoffe*, 2. Band, Register I. p. 1386 u. 1399.

lecithin. — *Avena sativa* L., Hafer (fettes Haferöl); *Phosphatid* neben *Lecithin.* — *Hordeum sativum* JESS., Gerste (Frucht, auch fettes Öl und Malz); *Lecithin.* — *Secale cereale* L., Roggen (fettes Roggenöl); *Lecithin.* — *Triticum spelta* L., Dinkel (Korn); *Lecithin* frei und gebunden. — *T. sativum* LMK., Weizen (Korn, auch fettes Weizenöl sowie Weizenkeime); *Lecithin* neben sonstigen Phosphatiden.

Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Endosperm der Cocosnuß); *Lecithin.* — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (Palmkernfett); *Lecithin.*

Fam. **Iridaceae:** *Crocus sativus* L., Safran (Narben = „Safran").

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (fettes Nußöl der Samen); *Lecithin.* — *J. nigra* L., Schwarze Walnuß (fettes Nußöl der Samen). — *Carya olivaeformis* NUTT., Pekan (fettes Öl, Hickoryöl der Samen); *Lecithin.*

Fam. **Fagaceae:** *Castanea vesca* GAERTN., Echte Kastanie (Samen); *Lecithin* bzw. ein Phosphatid.

Fam. **Betulaceae:** *Corylus avellana* L., Haselstrauch (Knospen). — *Alnus glutinosa* GAERTN., Schwarzerle (Pollen). — *Alnus viridis* DC., Grünerle (Rinde): *Lecithin*; (Pollen): kohlenhydrathaltige Phosphatide.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus Carica* L., Feigenbaum (Frucht). — (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (fettes Hanföl); *Lecithin.*

Fam. **Urticaceae:** *Urtica dioica* L., Große Brennessel (Kraut); *Lecithin.*

Fam. **Polygonaceae:** *Fagopyrum esculentum* MNCH., Buchweizen (Samen).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Spinacia oleracea* L., Spinat (Blätter); *Lecithin.* — *Beta vulgaris* L. *var. Rapa,* Zuckerrübe (Blütenpollen, Samen, Schaum eingekochter Säfte): *Lecithin*; (Saft): *Phosphatid A und B.*

Fam. **Caryophyllaceae:** *Lychnis Githago* SCOP. (*Agrostemma* G. L.), Kornrade (Samen); *Lecithin.*

Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (Samen und fettes Mohnöl); *Lecithin.*

Fam. **Cruciferae:** *Thlaspi arvense* L., Hellerkraut (Samen); *Lecithin.* — *Brassica juncea* HOOK. f. et TH. (*Sinapis j.* L.), Indischer Raps (Samen); *Lecithin.* — — *B. glauca* ROXB. (Samen); *Lecithin.* — *B. dichotoma* ROXB. (Samen); *Lecithin.* — *B. ramosa* ROXB. (Samen); *Lecithin.*

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Samen und Samenschale); *Lecithin.* — *P. communis* L., Birnbaum (Blattknospen): *Lecithin*; (Samen und Samenschale): *Lecithin* neben Phosphatiden. — (*Rosoideae*): *Alchimilla alpina* L., Sinau (Kraut); *Lecithin.* — *Rosa canina* L., Hundsrose (Kerne); *Lecithin.* — (*Prunoideae*): *Prunus Cerasus* L., Sauerkirsche (Rinde); *Lecithin.*

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samen und Keimpflanzen); *Lecithin.* — *L. albus* L., Weiße Lupine (Samen); *Lecithin* neben Phosphatiden. — *L. angustifolius* L., Schmalblättrige Lupine (Samen, keimender Same und Keimpflanzen); *Lecithin* neben Phosphatiden. — *Trigonella Foenumgraecum* L., Bockshornklee (fettes Öl der Samen); *Lecithin.* — *Coronilla scorpioides* KOCH. (Fett der Samen); *Lecithin.* — *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (Samen); *Lecithin.* — *Ervum Lens* L., Linse (Samen); *Lecithin.* — *Vicia sativa* L., Futterwicke (Samen): *Lecithin* neben Phosphatiden; (Keimpflanzen): Phosphatide, *kein* Lecithin. — *Vicia Faba* L., Pferdebohne (Samen); *Lecithin* und Phosphatide. — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (fettes Öl der Samen); *Lecithin.* — *P. arvense* L., Ackererbse (Samen); *Lecithin* neben Phosphatiden. — *Glycine Soja* SIEB. (*Soja hispida* MNCH.), Sojabohne (Samen): *Lecithin* und Phosphatide; Handelslecithin: *Kephalin.* — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (fettes Öl der Samen); Phosphatide neben *Lecithin.* — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Samen); Phosphatid neben *Lecithin,* letzteres auch in Keimpflanzen. — *P. multiflorus* WILLD. (*P. coccineus* LAM.), Türkische Bohne (fettes Öl der Samen); *Lecithin.* — *Canavalia ensiformis* DC., Schwertbohne (Same, *Jackbohne*).

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (Samen); *Lecithin.*

Fam. **Euphorbiaceae:** *Ricinus communis* L., Ricinus (Samen); *Lecithin.* — *Hevea brasiliensis* MÜLL. (Latex); *Lecithin*artige Stoffe.

Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L., Bergahorn (Blattknospen); *Lecithin.*

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Blätter); kohlenhydrathaltiges Phosphatid.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Saft der Beeren und Samen); *Lecithin.*

Fam. **Malvaceae:** *Hibiscus cannabinus* L., „Kenaph" (Kraut). — Gattung *Gossypium,* Baumwollstrauch (Samen und Keimpflanzen): *Lecithin*; (fettes Baumwollsaatöl): lecithinartiges Phosphatid.

Fam. **Theaceae:** *Camellia theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Blätter); *Lecithin.*

Fam. **Umbelliferae:** *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); *Lecithin* und andere Phosphatide, unter anderen ein *Diaminophosphatid.*
Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche (Blätter).
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea hederacea* JACQ. (*Pharbitis Nil* CHOIS.), Japanische Winde (Samen); Spur *Lecithin.*
Fam. **Labiatae:** *Salvia nilotica* MURR. (Samen); *Lecithin.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Knolle); *Lecithin* bzw. Phosphatide. — *Capsicum annuum* L., Spanischer Pfeffer (Samen); *Lecithin.*
Fam. **Scrophulariaceae:** *Scrophularia nodosa* L., Braunwurz (Kraut); *Lecithin.*
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (Sesamsaat); *Lecithin.*
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Fruchtschale); *Lecithin* wahrscheinlich.
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucumis sativus* L., Gurke (Samen); *Lecithin.* — *C. Melo* L., Echte Melone (Samen); *Lecithin.* — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen, dagegen nicht Kürbiskernöl); *Lecithin.* — *Ibervillea Sonorae* (?), (Frucht?); *Lecithin.*
Fam. **Campanulaceae:** *Campanula rotundifolia* L., Rundblättrige Glockenblume (Kraut); *Lecithin.*
Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Fett des Pollens); *Lecithin* neben Phosphatiden. — *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Früchte mit Samen und etiolierte Keimpflanzen); *Lecithin.* — *Achillea alpina* L. (Kraut); *Lecithin.*
Pilze (Basidiomycetes): In Fruchtkörpern („Schwämme") folgender: *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *Lactarius vellereus* Fr., Wolliger Milchschwamm. — *L. piperatus* L., Pfefferschwamm. — *Psalliota campestris* L., Champignon. — *Polysaccum pisocarpium* Fr., Erbsenschwamm. — *Hypholoma fasciculare* HUDS., Büscheliger Schwefelkopf. — *Armillaria mellea* VAHL., Hallimasch. — *Pholiota squarrosa* MÜLL., Sparriger Schüppling. — *Inoloma alboviolaceum* PERS., Weißvioletter Dickfuß; unsicher! — *Boletus edulis* BULL., Steinpilz. — *B. Satanas* LENZ., Satanspilz. — **(Ascomycetes):** *Lecithin* für Hefe angegeben; ebenso für einige „Schimmelpilze" (im Fett). — **Ustilaginaceae:** *Ustilago Maydis* TUL., Maisbrand (Sporen).
Myxomycetes: *Fuligo varians,* Lohblüte (Plasmodium = *Aethalium*). — *Lycogala epidendron* FR. (Plasmodium und unreife Fruchtkörper); *Lecithin.* — *Reticularia lycoperdon* (?), (Plasmodium).
Bakterien (*Bacteriaceae*): *Lecithin* soll eine ganze Zahl von Bakterien (besonders auch pathogene) als Fettbestandteil enthalten[1].

9. Phytosterine.

Von **O. DALMER**, Darmstadt.

Mit 7 Abbildungen.

Einleitung.

Die „Lipoide", d. h. die in Fettlösungsmitteln löslichen Bestandteile fast aller tierischen und pflanzlichen Organismen, enthalten in kleiner Menge Vertreter einer eigenartigen, kompliziert zusammengesetzten Körperklasse, der Sterine. Die Sterine sind hochmolekulare, stickstofffreie, sekundäre Alkohole, die mehrere aliphatische Ringsysteme enthalten. Im allgemeinen besitzen sie eine, zwei oder drei Kohlenstoff-Doppelbindungen, doch finden sich in der Natur auch einige der zugehörigen gesättigten Sterine in kleiner Menge, meistens im Gemisch mit den ungesättigten Sterinen.

Die Sterine scheinen, soweit sie genauer erforscht sind, recht weitgehende Ähnlichkeit in Größe und Zusammensetzung ihres Moleküls zu haben, doch konnte bisher nur in Ausnahmefällen aufgeklärt werden, welcher Art ihre verwandtschaftlichen Beziehungen sind. Sehr wichtig und interessant ist es, daß dem Tierreich und dem Pflanzenreich streng gesonderte Gruppen von Sterinen eigen sind. Unter den tierischen Sterinen, „Zoosterinen", nimmt den ersten

[1] Literatur bei W. KRUSE: *Microbiologie* **1910**, 73 u. f.

Fam. **Umbelliferae:** *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); *Lecithin* und andere Phosphatide, unter anderen ein *Diaminophosphatid.*
Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche (Blätter).
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea hederacea* JACQ. (*Pharbitis Nil* CHOIS.), Japanische Winde (Samen); Spur *Lecithin.*
Fam. **Labiatae:** *Salvia nilotica* MURR. (Samen); *Lecithin.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Knolle); *Lecithin* bzw. Phosphatide. — *Capsicum annuum* L., Spanischer Pfeffer (Samen); *Lecithin.*
Fam. **Scrophulariaceae:** *Scrophularia nodosa* L., Braunwurz (Kraut); *Lecithin.*
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (Sesamsaat); *Lecithin.*
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Fruchtschale); *Lecithin* wahrscheinlich.
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucumis sativus* L., Gurke (Samen); *Lecithin.* — *C. Melo* L., Echte Melone (Samen); *Lecithin.* — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen, dagegen nicht Kürbiskernöl); *Lecithin.* — *Ibervillea Sonorae* (?), (Frucht?); *Lecithin.*
Fam. **Campanulaceae:** *Campanula rotundifolia* L., Rundblättrige Glockenblume (Kraut); *Lecithin.*
Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Fett des Pollens); *Lecithin* neben Phosphatiden. — *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Früchte mit Samen und etiolierte Keimpflanzen); *Lecithin.* — *Achillea alpina* L. (Kraut); *Lecithin.*
Pilze (Basidiomycetes): In Fruchtkörpern („Schwämme") folgender: *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *Lactarius vellereus* Fr., Wolliger Milchschwamm. — *L. piperatus* L., Pfefferschwamm. — *Psalliota campestris* L., Champignon. — *Polysaccum pisocarpium* Fr., Erbsenschwamm. — *Hypholoma fasciculare* HUDS., Büscheliger Schwefelkopf. — *Armillaria mellea* VAHL., Hallimasch. — *Pholiota squarrosa* MÜLL., Sparriger Schüppling. — *Inoloma alboviolaceum* PERS., Weißvioletter Dickfuß; unsicher! — *Boletus edulis* BULL., Steinpilz. — *B. Satanas* LENZ., Satanspilz. — **(Ascomycetes):** *Lecithin* für Hefe angegeben; ebenso für einige „Schimmelpilze" (im Fett). — **Ustilaginaceae:** *Ustilago Maydis* TUL., Maisbrand (Sporen).
Myxomycetes: *Fuligo varians,* Lohblüte (Plasmodium = *Aethalium*). — *Lycogala epidendron* FR. (Plasmodium und unreife Fruchtkörper); *Lecithin.* — *Reticularia lycoperdon* (?), (Plasmodium).
Bakterien (*Bacteriaceae*): *Lecithin* soll eine ganze Zahl von Bakterien (besonders auch pathogene) als Fettbestandteil enthalten[1].

9. Phytosterine.

Von **O. DALMER**, Darmstadt.

Mit 7 Abbildungen.

Einleitung.

Die „Lipoide", d. h. die in Fettlösungsmitteln löslichen Bestandteile fast aller tierischen und pflanzlichen Organismen, enthalten in kleiner Menge Vertreter einer eigenartigen, kompliziert zusammengesetzten Körperklasse, der Sterine. Die Sterine sind hochmolekulare, stickstofffreie, sekundäre Alkohole, die mehrere aliphatische Ringsysteme enthalten. Im allgemeinen besitzen sie eine, zwei oder drei Kohlenstoff-Doppelbindungen, doch finden sich in der Natur auch einige der zugehörigen gesättigten Sterine in kleiner Menge, meistens im Gemisch mit den ungesättigten Sterinen.

Die Sterine scheinen, soweit sie genauer erforscht sind, recht weitgehende Ähnlichkeit in Größe und Zusammensetzung ihres Moleküls zu haben, doch konnte bisher nur in Ausnahmefällen aufgeklärt werden, welcher Art ihre verwandtschaftlichen Beziehungen sind. Sehr wichtig und interessant ist es, daß dem Tierreich und dem Pflanzenreich streng gesonderte Gruppen von Sterinen eigen sind. Unter den tierischen Sterinen, „Zoosterinen", nimmt den ersten

[1] Literatur bei W. KRUSE: *Microbiologie* **1910**, 73 u. f.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Platz das Cholesterin ein, das typische Sterin des Menschen und aller höheren Tiere. Es ist die von allen Sterinen am eingehendsten untersuchte Verbindung. Dem Cholesterin sehr nahe zu stehen scheinen die übrigen Zoosterine, die aus niederen Tieren, Insekten, Echinodermaten und Spongien isoliert worden sind.

Die Sterine des Pflanzenreichs werden unter dem Namen „Phytosterine" zusammengefaßt. Zu ihnen rechnet auch die Untergruppe der Mycosterine, deren Vertreter in vielen Pilzen gefunden wurden. Trotz der großen Mannigfaltigkeit der Phytosterine ist im Pflanzenreich bisher noch kein Zoosterin entdeckt worden. Auch ein Übergang von der einen zur anderen Gruppe konnte noch nicht aufgefunden werden, obgleich einzelne Glieder weitgehende Ähnlichkeit in ihrer Zusammensetzung und in ihren Derivaten zeigen. Sehr bemerkenswert ist die Feststellung von PANZER, daß in Tuberkel- und Diphteriebacillen Sterine überhaupt nicht vorkommen. Bei einer eingehenden Untersuchung einer größeren Menge Tuberkelwachs hat WINDAUS den gleichen Befund hinsichtlich der Tuberkelbacillen erhoben. Ob und in welchem Umfange Sterine überhaupt in Bakterien vorkommen, ist trotz einiger älterer Arbeiten noch als ungeklärt anzusehen. Jedenfalls finden sich in dieser Klasse von Lebewesen bisher die einzigen Vertreter, die frei von Sterinen sind.

Die Beziehungen der Sterine zu anderen natürlich vorkommenden Körperklassen sind nur zum Teil klar erkannt worden, so daß man noch weitgehend auf Vermutungen angewiesen ist. Völlig aufgeklärt ist durch die Untersuchungen von WINDAUS der Zusammenhang von Cholesterin und Gallensäuren; ferner dürften zwischen einem sehr interessanten Giftstoff, dem Krötengift oder Bufotoxin, und den Gallensäuren enge verwandtschaftliche Beziehungen bestehen (WIELAND); und schließlich stehen wahrscheinlich auch die pflanzlichen Herzgifte, insbesondere die den Digitalisglukosiden zugrunde liegenden Genine, den Gallensäuren und damit auch den Sterinen nahe.

Weitere biologisch sehr bedeutsame Ausblicke eröffnen sich dadurch, daß physiologisch höchst wirksame Stoffe, wie das antirachitische Vitamin und vielleicht auch das weibliche Sexualhormon (BUTENANDT 5), diesen Körperklassen entstammen.

Die Phytosterine kommen in der Natur als freie Alkohole und als Fettsäureester oder, wenn auch viel seltener, in glykosidartiger Bindung mit Zuckern vor. Diese letzteren Verbindungen bezeichnet man vielfach als Phytosteroline. Bei der Untersuchung von pflanzlichem Material findet man die Phytosterine zusammen mit Fetten, Lecithinen und ähnlichem in der Lipoidfraktion, d. h. in dem Anteil, der durch die typischen Fettlsöungsmittel, wie Äther, Petroläther, Chloroform usw., extrahiert wird. Die Isolierung der Phytosterine aus dieser Fraktion erfolgt im allgemeinen durch Behandeln der Gesamtlipoide mit alkoholischem Alkali, Verdünnen mit Wasser und Extraktion der unverseift bleibenden Anteile mit Äther oder ähnlichen Lösungsmitteln. Aus diesen Extrakten erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels die Phytosterine häufig bereits in krystallisierter Form. Entsprechend dem Lipoidcharakter der Phytosterine kommen also als Ausgangsmaterial für die Gewinnung größerer Mengen in erster Linie pflanzliche Öle und Fette aller Art in Betracht (s. Abschnitt KAUFMANN).

Die Reindarstellung von Sterinen gestaltet sich häufig dadurch sehr schwierig, daß die Löslichkeit der in der Natur fast immer vergesellschaftet vorkommenden Vertreter dieser Körperklasse sehr gleichartig ist. Auch zeigen viele Sterine auf Grund ihres weitgehend gleichen oder ähnlichen Molekülaufbaues die Eigentümlichkeit einheitliche Mischkristalle zu bilden. Unter Umständen muß man damit rechnen, daß sterisch isomere Verbindungen partielle Racemate bilden, deren Aufspaltung in die Komponenten nur in besonderen Fällen gelungen ist.

Unterscheiden sich zwei Sterine z. B. nur durch die sterische Anordnung der Hydroxylgruppe, so ist wahrscheinlich eine Trennung möglich, da im allgemeinen nur die eine der beiden Formen befähigt ist, mit Digitonin eine schwerlösliche Verbindung zu bilden. In einem solchen Falle, in dem die Steroeisomeren sich nur durch die Lage der Hydroxylgruppen im Raume unterscheiden, gelangt man durch Oxydation — nötigenfalls nach vorheriger Hydrierung der Doppelbindungen — zu ein und demselben Keton. Reduziert man die Ketogruppe zurück zur Hydroxylgruppe, so wird im allgemeinen der eine der beiden Alkohole frei von seinem Isomeren erhalten.

Falls sich zwei Sterine durch die Zahl oder die Lage der Doppelbindungen voneinander unterscheiden, so lassen sie sich häufig durch katalytische Hydrierung in ein und dasselbe gesättigte Sterin überführen. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß auch die Anlagerung von Wasserstoff zuweilen zur Bildung neuer asymmetrischer Kohlenstoffatome führt, so daß auch bei dieser Reaktion unter Umständen statt identischer Verbindungen Stereoisomere entstehen. Ein typisches Beispiel hierfür ist die katalytische Hydrierung von Allocholesterin, das sich vom Cholesterin dadurch unterscheidet, daß die Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül verschoben ist. Bei der katalytischen Hydrierung liefert Allocholesterin gleichzeitig β-Cholestanol und Koprosterin (WINDAUS [17]).

Das allgemeine Verhalten und die Erkennungsreaktionen der Phytosterine sind außer von dem ihnen generell zukommenden Molekülaufbau in erster Linie abhängig von den beiden charakteristischen Gruppen: Hydroxyl und Kohlenstoff-Doppelbindung.

An das Vorhandensein der Hydroxylgruppe geknüpft ist die wichtige Reaktion, welche fast alle natürlich vorkommenden Sterine mit *Saponinen*, insbesondere mit *Digitonin*, eingehen.

Bei der überragenden Bedeutung, welche die „*Digitoninfällung*" in der Analyse der Sterine besitzt, soll sie bereits an dieser Stelle etwas eingehender besprochen werden.

Es war 1901 von RANSOM gezeigt worden, daß dem Cholesterin eine eigentümliche, vielleicht physiologisch bedeutungsvolle Eigenschaft zukommt. Er fand nämlich, daß die hämolytische Wirkung von Saponinen durch Zugabe von Cholesterin aufgehoben wird. Die chemischen Grundlagen für diesen Vorgang wurden später von WINDAUS in einer Umsetzung des Cholesterins mit dem Saponin erkannt.

Zunächst wurde die Reaktion zwischen Cholesterin und Digitonin studiert: in alkoholischer Lösung treten die beiden Stoffe zu einer sehr schwer löslichen Molekularverbindung im Molekülverhältnis 1 : 1 zusammen, die in feinen Nadeln krystallisiert. Andere Saponine geben ähnliche Anlagerungsverbindungen, doch wird praktisch für analytische Zwecke nur Digitonin verwendet. Ebenso wie das Cholesterin verhalten sich nun die meisten natürlich vorkommenden Sterine, wenn auch diese Reaktion noch nicht bei allen Vertretern studiert worden ist. Für das Zustandekommen der Additionsverbindung ist es notwendig, daß eine freie Hydroxylgruppe im Sterinmolekül vorliegt. Ist sie verestert, so findet keine Bindung an Saponin statt. Aber auch die sterische Anordnung des Hydroxyls ist von Wichtigkeit, wie oben schon erwähnt wurde. Die Digitoninfällung hat sich sowohl für den qualitativen Nachweis kleinster Mengen wie auch für die exakte quantitative Bestimmung als ausgezeichnetes Hilfsmittel erwiesen.

Vorschriften für die praktische Anwendung der Methode zum Zwecke der Befreiung eines Sterins von schwer abtrennbaren Begleitstoffen sowie auch für die quantitative Bestimmung werden bei Sitosterin und Ergosterin gegeben.

Die zeitgemäße Ausgestaltung des Digitoninfällungsprinzips zu einer mikro- und colorimetrischen Methode wird am Ende des allgemeinen Teils beschrieben. Hier sei kurz auf die Möglichkeit eines histochemischen Nachweises hingewiesen und eine entsprechende Vorschrift wiedergegeben.

Histochemischer Nachweis von Phytosterinen. In relativ sterinreichen Pflanzenteilen, z. B. ölhaltigen Samen, läßt sich das Phytosterin histochemisch als Digitoninverbindung nachweisen. Zu diesem Zwecke wird ein geeigneter Schnitt des betreffenden Materials, das tunlichst wasserfrei sein muß, in eine 1proz. alkoholische Digitoninlösung gelegt: es bilden sich Nadeln der Digitoninverbindung.

Besondere Vorsicht muß bei dieser Reaktion darauf verwendet werden, daß nur völlig reine fett- und schweißfreie Objektträger und Deckgläschen benutzt werden, da die Absonderungen der menschlichen Haut bereits deutlich mikroskopisch wahrnehmbare Digitoninfällungen geben.

(Zum Nachweis von Sterinen im Milchsaft von Pflanzen und fetthaltigen Samen gehen KLEIN und PIRSCHLE so vor: Zum Schnitt oder Milchsafttropfen wird etwas 96proz. Alkohol zugesetzt, im Wasserbad auf die Hälfte abgedampft und dann rasch ein Tropfen einer 1proz. Digitoninlösung in 96proz. Alkohol. Dadurch werden die Phytosterine herausgelöst und bilden dann außerhalb des Schnittes mit dem Reagens in wenigen Minuten charakteristische, scheibchenförmige Nadelbüschel und Schollen. Nach einiger Zeit fallen auch die haardünnen Nadelbüschel von Digitonin selbst, die aber, und dies ist zur Vermeidung von Täuschungen wichtig, mit starkem Alkohol ausgewaschen werden können, während das gebildete Digitonid ungelöst bleibt.)

Gemäß ihrem Charakter als sekundäre Alkohole — die Hydroxylgruppe befindet sich an einem cyclisch gebundenen Kohlenstoffatom — lassen sich die Sterine zu Ketonen oxydieren. Bei weiterer Oxydation gehen die Ketone unter Aufsprengung des Ringes in Dicarbonsäuren über.

Für die Reindarstellung der Sterine und für ihre Charakterisierung als Alkohole wird die Umsetzung mit Säuren zu den Sterinestern vielfach benutzt.

Die *Veresterung* der Sterine gelingt durchweg ohne Schwierigkeit. Zur Darstellung des einfachsten und gebräuchlichsten Sterinderivates, des Essigsäureesters, ist es nur notwendig, das Sterin mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler zu erhitzen. Das Acetat krystallisiert dann entweder direkt nach dem Erkalten oder auf Zusatz von wäßrigem Alkohol aus der Lösung aus.

Sterinbenzoate werden im allgemeinen dargestellt durch Behandeln einer Sterinlösung in Pyridin mit Benzoylchlorid.

Ebenso wie das Acetat und das Benzoat erhält man die Ester vieler anderer Säuren durch Umsetzung der Sterine mit den Säureanhydriden oder -chloriden. Zur Charakterisierung geeignet sind z. B. die Ester der Propionsäure, Buttersäure, Zimtsäure, Nitrobenzoesäure. Die Ester der höheren Fettsäuren (Palmitinsäure, Ölsäure) verdienen vielleicht insofern erhöhtes Interesse, als man mit ihrem Vorkommen in der Natur neben freiem Sterin zu rechnen hat. Zu ihrer Darstellung genügt es allgemein, das Sterin zusammen mit der Säure genügend hoch zu erhitzen.

Die Ester der Sterine, insbesondere die Acetate, lassen sich normalerweise leicht verseifen, indem man sie in einer 5proz. alkoholischen Kalilauge längere Zeit zum Sieden erhitzt. Auf diese Weise lassen sich die freien Sterine aus den Estern regenerieren; außerdem kann man die Reaktion auch zu einer quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppe benutzen, indem man in üblicher Weise die Acetylzahl bestimmt.

Besonders erwähnt seien schließlich noch die Ester der Sterine mit Allophansäure, die durch Einleiten von gasförmiger Cyansäure in eine Sterinlösung erhalten werden. Sie sind durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und können daher in ähnlicher Weise wie die Digitoninfällung zur Isolierung der Sterine aus dem Gemisch mit Begleitern von gleicher Löslichkeit benutzt werden. Bei einigen Zoosterinen und bei dem wichtigsten Phytosterin, dem Sitosterin, ist die Umsetzung eingehend studiert und für praktisch brauchbar befunden worden.

Als weitere für das Sterinmolekül charakteristische Gruppe verdient die *Doppelbindung* eingehendere Besprechung. Gesättigte Sterine kommen in der Natur verhältnismäßig selten vor, sie sind vielleicht nur in sekundären Nebenreaktionen aus den normalen ungesättigten Sterinen entstanden. Die ungesättigte Gruppe in den Sterinen ist Voraussetzung für die *Farbenreaktionen*, die als allgemeine eigentümliche Erkennungsreaktionen der ganzen Körperklasse angesehen werden. Sie treten auf z. B., wenn man eine sehr kleine Menge des Sterins in einem geeigneten Lösungsmittel mit Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid versetzt, oder mit einigen zur Halochromieerzeugung brauchbaren Chloriden, oder auch mit manchen anderen Stoffen. Eingehend werden diese Reaktionen später bei der Besprechung der einzelnen Phytosterine erörtert werden. Das Verschwinden einer Farbreaktion, insbesondere der LIEBERMANN-BURCHARDschen Reaktion bei Umwandlungsprodukten eines Sterins, läßt mit Sicherheit auf eine Absättigung der Doppelbindungen schließen.

Im folgenden soll eine Übersicht darüber gegeben werden, in welcher Weise das Vorhandensein und die Zahl von Doppelbindungen in Sterinen festzustellen ist.

1. Die katalytische Hydrierung. Die Anlagerung von katalytisch erregtem Wasserstoff an die Kohlenstoff-Doppelbindungen ist zu einer wichtigen präparativen und analytischen Reaktion in der Sterinchemie geworden. Als erste haben WILLSTÄTTER und MAYER gezeigt, daß man durch Schütteln von Cholesterin in ätherischer Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr ein Mol Wasserstoff anlagern kann unter Bildung des β-Cholestanols oder Dihydro-Cholesterins. Seither ist diese Reaktion für sehr viele Sterine und Sterinderivate angewendet worden, und es ist gelungen, durch Abänderung des Lösungsmittels, der Temperatur und des Katalysators einen schnelleren Verlauf der Hydrierung zu erreichen und vor allem die Reaktion auch für eine quantitative Bestimmung der Doppelbindung brauchbar zu machen. Außer Platinmohr und Palladiummohr hat sich für schwer hydrierbare Sterine besonders der nach ADAM dargestellte Platinoxydkatalysator bewährt. An Stelle der freien Sterine verwendet man unter Umständen besser die Acetate, besonders wenn als Lösungsmittel Eisessig oder essigsäurehaltiger Äther benutzt wird.

Beispiel. 5 g reines Sitosterin werden in 200 cm^3 90proz. Essigsäure heiß gelöst. Nach Zugabe von 1,5 g Palladiumschwarz wird die Lösung unter Einleiten von Wasserstoff bei 100° geschüttelt. Nach etwa 2 Stunden zeigt eine herausgenommene Probe nicht mehr die LIEBERMANN-BURCHARDsche Farbenreaktion, es ist also alles Sitosterin hydriert. Die Lösung wird vom Katalysator abfiltriert und zur Ausfällung des Sitostanols mit Wasser versetzt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Sitostanol langgestreckte Parallelogramme oder sechseckige Blättchen vom Schmelzpunkt 137°, $[\alpha]_D^6 = +27{,}9°$.

Bei mehrfach ungesättigten Sterinen bzw. ihren Derivaten muß man damit rechnen, daß schwächer wirksame Katalysatoren nur zu einem partiell hydrierten Produkt führen. So konnte REINDEL zeigen, daß das Ergosterin nur mit hoch-

wirksamem Platinoxyd die etwa für drei Doppelbindungen erforderliche Menge Wasserstoff aufnimmt, während man mit Hilfe von Platinmohr nur zwei Doppelbindungen absättigen kann, und als Reaktionsprodukt ein einfach ungesättigtes Ergosterinderivat erhält.

Da man stets durch Farbenreaktionen und das Verhalten gegenüber Benzopersäure (s. unten) entscheiden kann, ob die katalytische Hydrierung alle vorhandenen Doppelbindungen abgesättigt hat, ist die Messung der zur Perhydrierung erforderlichen Menge Wasserstoff die sicherste und eleganteste Methode zur Bestimmung der Doppelbindungen in Sterinen.

2. Die Halogenanlagerung. Die bekannten Methoden der Jodzahlbestimmung, die für Fette, Fettsäuren usw. das wichtigste Mittel zur Feststellung der Doppelbindungen sind, sind auch für die Körperklasse der Sterine von vielen Autoren eingehend untersucht worden. Allgemein ist zu sagen, daß die empfindlichen alicyclischen Systeme der Sterine der Durchführung der Reaktion wesentlich größere Schwierigkeiten in den Weg stellen als die robusteren Ketten der Fettsäuren.

DAM hat durch vergleichende Untersuchungen am Cholesterin festgestellt, daß die Verwendung der üblichen Chlorjodlösungen (HÜBLsche Lösung, WIJSsche Lösung) keine einwandfreien Resultate liefert. Als beste Methode zur Bestimmung der „Jodzahl" bezeichnet er die Anwendung einer Auflösung von Pyridinsulfatdibromid in Eisessig, die zuerst von ROSENMUND und KUHNHENN vorgeschlagen worden ist. Die Methode dürfte in der Tat außer beim Cholesterin auch bei anderen relativ unempfindlichen Sterinen gut brauchbar sein. Sie wird nach den Angaben DAMS folgendermaßen ausgeführt:

Das Reagens besteht aus einer Lösung von 8 g Pyridin, 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 8 g Brom in Eisessig auf 1 l gelöst. Das Sterin wird in 10 cm^3 Chloroform gelöst, mit 20 cc Reagens versetzt, das Gemisch umgeschüttelt und 5 Minuten der Ruhe überlassen. Der Halogenüberschuß soll gewöhnlich etwa 25 % der theoretisch erforderlichen Menge betragen. Nach Zusatz von Jodkalium wird mit n/10 Thiosulfat titriert. Zur Berechnung der Jodzahl dient die Formel $\frac{B-P}{C} \cdot 1{,}27$. B ist die Anzahl Kubikzentimeter n/10-Natriumthiosulfat, die von einer jeden Versuch begleitenden Blindprobe nach Ablauf der Reaktionszeit verbraucht wird. P ist die Anzahl Kubikzentimeter n/10-Thiosulfat, die von der Probe verbraucht wurde. C ist die Sterinmenge in Grammen.

REINDEL ist der Ansicht, daß bei labileren Sterinen — er studierte besonders das Verhalten von Ergosterin- und Zymosterinpräparaten — sowohl die HÜBLsche und die WIJSsche Methode als auch die von ROSENMUND und KUHNHENN unbrauchbar sind. Da das Versagen dieser Methoden darauf zurückzuführen ist, daß entweder das Halogen substituierend wirkt, oder daß zunächst angelagertes Halogen als Halogenwasserstoff abgespalten wird, benutzt REINDEL eine Auflösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, wie sie auch von KAUFMANN zur Bestimmung der Jodzahl bei Fetten empfohlen worden ist. Mit diesem Reagens lassen sich die Doppelbindungen in Sterinen, auch in Zymosterin- und Ergosterinpräparaten, mit genügender Sicherheit bestimmen, wenn man die Acetylverbindungen der Sterine benutzt und das Reagens bei einer Einwirkungsdauer von 2—3 Stunden in dreifachem Überschuß anwendet. Außerdem muß auch der entstehende Halogenwasserstoff bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Vorschrift. Benutzt wird eine Saugflasche mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen. Durch die eine Bohrung wird eine Bürette mit Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung, durch die zweite Bohrung eine Bürette mit Jodkalilösung geführt; am Saugstutzen befindet sich eine kleine Waschflasche gefüllt mit Wasser.

Zu einer Lösung von etwa 0,1 g Sterin in 20—30 cc Tetrachlorkohlenstoff läßt man unter Eiskühlung das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Brom langsam zutropfen. Die Bromlösung soll etwa n/10 eingestellt sein und in einer Menge verwendet werden, die dreimal so groß ist wie die theoretisch erforderliche. Nach dreistündigem Stehen bei 0^0 gibt man aus der zweiten Bürette unter kräftigem Umschütteln einen Überschuß von 10proz. Jodkalilösung hinzu (auf 1 cc Bromlösung 1 cc Kaliumjodidlösung); durch Rücktitration des ausgeschiedenen Jods mit n/10-Thiosulfat bestimmt man das gesamte verbrauchte Brom bzw. Jod.

Zur Bestimmung des entstandenen Halogenwasserstoffs vereinigt man die in der Vorlage befindliche kleine Menge Wasser mit dem Hauptversuch, der jetzt weder freies Jod noch überschüssiges Thiosulfat enthält. Durch Zugabe von 1proz. Kaliumjodatlösung tritt von neuem freies Jod auf, das wiederum mit Thiosulfat titriert wird, und ein Maß für den abgespaltenen Halogenwasserstoff darstellt. Das angelagerte Brom ergibt sich dann als Differenz des zunächst bestimmten insgesamt verbrauchten Broms und des als Halogenwasserstoff ermittelten.

Auf die Bedeutung der Brom-Additionsprodukte der Sterine bzw. ihrer Acetate in präparativer Hinsicht wird bei Besprechung der einzelnen Vertreter näher eingegangen werden. Hier sei nur erwähnt, daß in einigen Fällen besonders gut krystallisierte und schwerlösliche Brom-Additionsprodukte entstehen, die zur Reindarstellung und Charakterisierung dienen können.

3. Titration mit Benzopersäure. Als weitere recht brauchbare Methode zur Bestimmung von Doppelbindungen in Sterinen wird vielfach die Titration mit Benzopersäure benutzt. Freilich zeigt die neueste Literatur, daß auch mit dieser Methode in vielen Fällen nicht alle Doppelbindungen in gleicher Weise ansprechen[1]. Wohl aber läßt sich gerade dieses unterschiedliche Angreifen von Doppelbindungen dazu verwenden, Gruppen von Sterinen dadurch zu charakterisieren[2].

Die Einwirkung von Benzopersäure auf ein Sterin, und zwar das Cholesterin, wurde zuerst von WINDAUS und WESTPHALEN (19) untersucht. Sie führt entsprechend der Regel von PRILESHAJEW unter Sauerstoffanlagerung an die Doppelbildung zum Cholesterinoxyd. Die Bestimmung der Doppelbindungen beruht nun darauf, daß von einer eingestellten, im Überschuß angewandten Benzopersäurelösung durch jede Doppelbindung ein Atom Sauerstoff verbraucht wird. Einstellung und Rücktitration erfolgen nach Zugabe von Jodkalilösung durch Titration mit Thiosulfat.

Die Ausführung der Methode gestaltet sich wie folgt: Eine abgewogene Menge, etwa 0,15 g, Sterin werden in etwa 3 cc Chloroform gelöst. Hierzu gibt man die Benzopersäurelösung in Chloroform in einem Überschuß von etwa 25%.

Eine solche Lösung wird nach der Vorschrift von BAEYER und VILLINGER (3) erhalten durch Umsetzung von Benzoylsuperoxyd in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat. Das sich hierbei abscheidende Salz der Benzopersäure wird in Wasser aufgenommen, mit Äther gewaschen und nach dem Ansäuern mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat kann die erhaltene Benzopersäurelösung zur Titration verwendet werden. Sie wird genau eingestellt und auf eine Konzentration von 0,2—0,3 n gebracht.

Die Einwirkung der Benzopersäurelösung auf das Sterin soll bei Zimmertemperatur erfolgen und bedarf zum vollständigen Verlauf etwa 5—10 Tage. Die unverbrauchte Persäure wird nach Zugabe 10proz. Jodkalilösung durch Titration des Jods mit n/10-Thiosulfat ermittelt. Aus der gesamt zugegebenen Persäuremenge, der unverbrauchten Persäure und der im Blindversuch fest-

[1] WINDAUS u. LÜTTRINGHAUS: Liebigs Ann. **481**, 119 (1930). — RUZICKA u. Mitarbeiter: Liebigs Ann. **471**, 21 (1929).

[2] WINTERSTEIN, A. H., u. STEIN: Ztschr. physiol. Ch. 1932 (im Druck).

gestellten Aktivitätsabnahme der Benzopersäurelösung berechnet sich die pro Mol aufgenommene Zahl der Sauerstoffatome (REINDEL und WEICKMANN 10).

Die *Gewinnung* und mengenmäßige *Bestimmung* der Phytosterine eines pflanzlichen Fettes gestaltet sich nach ausgedehnten vergleichenden Untersuchungen von RITTER am besten folgendermaßen:

Etwa 50 g Fett werden in einer $1^1/_2$ l fassenden Porzellanschale mit 100 cc Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Zur siedenden Lösung gibt man eine Natriumalkoholatlösung, die hergestellt wird durch Auflösen von 8 g Natrium in 160 cc 99proz. Alkohol. Man erwärmt dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der Alkohol entwichen ist. Hierauf fügt man das ca. $1^1/_2$fache Gewicht des verwendeten Fettes an Kochsalz und so viel Wasser zu, daß der Inhalt der Schale sich ganz oder zum größten Teil auflöst. Es wird nun unter häufigem Umrühren zur Trockne verdampft, zunächst auf kleiner Flamme, dann auf dem Wasserbade und schließlich im Trockenschrank bei ca. 80°. Hierbei wird die Masse sobald wie möglich zerkleinert und schließlich zu feinem Pulver verarbeitet, das dann noch warm in einen Schwefelsäureexsiccator gestellt wird. Das Seifenpulver wird dann in einen SOXHLETschen Apparat gebracht und zum Schutz mit einem entfetteten Wattebausch bedeckt. Man extrahiert etwa 9 Stunden lang mit Äther, gießt den ätherischen Auszug in einen ca. 1 l fassenden Erlenmeyerkolben und wäscht einige Male mit Äther nach. Der Äther wird dann abdestilliert und der Destillationsrückstand in ganz wenig Alkohol gelöst. Man gießt dann unter Umschwenken so viel Wasser hinzu, bis der Kolben annähernd gefüllt ist. Die ausgefällte Substanz bringt man auf ein Papierfilter und wäscht mit reinem Wasser nach. Nach dem Trocknen bei 60° überführt man das Sterin in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen. Die Reste werden vom Filter mit Äther in das Gefäß gespült, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand im Trockenschrank bei 100—120° getrocknet und dann gewogen.

Nach dieser Methode ermittelte RITTER die Sterinmenge im Weizenkeimöl zu 6,7 %.

Um die Gesamtsterine aus pflanzlichem Material beliebiger Art isolieren zu können, ist erst neuerdings von SCHÖNHEIMER (13) eine Vorschrift ausgearbeitet worden. Es galt, die Schwierigkeiten zu beseitigen, die das Herauslösen der im Rohmaterial eingeschlossenen Sterine bereitet.

Das gut zerkleinerte Material wird durch Erhitzen mit 20proz. Salzsäure hydrolisiert. Die Menge des zur Bestimmung notwendigen Ausgangsmaterials richtet sich nach dem Steringehalt, von Körnern sind 20—30 g erforderlich. Das Hydrolysat läßt sich trotz reichlicher Melaninbildung leicht mit Äther ausschütteln. Bereits durch dreimalige Ausschüttelung ist die gesamte ätherlösliche Substanz extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden zweimal mit 10proz. Kalilauge geschüttelt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade mit 5proz. Natriumalkoholatlösung verseift. Nach der Verseifung wird Wasser und Äther zugegeben und durch Ausschütteln die Gesamtmenge des Unverseifbaren im Äther aufgenommen. Die Sterinbestimmung geschieht nun nach einer der unten angegebenen Vorschriften.

Bei der Durchführung der quantitativen Bestimmung der Phytosterine kann man sich der für das Cholesterin sorgfältig durchgearbeiteten Methoden bedienen, da das Verhalten der Sterine bei den in Betracht kommenden Reaktionen grundsätzlich gleichartig ist. In quantitativer Hinsicht bestehen aber selbstverständlich bei der Verschiedenartigkeit der Phytosterine Unterschiede; mit anderen Worten: für jedes Phytosterin gilt ein spezifischer Faktor; bei Ge-

mischen liegen die Dinge noch komplizierter. Es kann daher im folgenden nur das Prinzip der wichtigsten Methoden angegeben werden. Die Bewertung der Ausschläge in den Einzelfällen muß durch besondere Kontrollversuche vorgenommen werden.

Folgende drei Wege sind für die Sterinbestimmung gangbar:

1. die gravimetrische Bestimmung, die stets auf die Digitoninfällung zurückgeht,

2. die titrimetrische Bestimmung, die darauf beruht, daß die Sterine — auch in Form ihrer Digitoninverbindungen — durch Chromsäure oxydiert werden und dabei eine bestimmte Menge Chromsäure reduzieren, die maßanalytisch bestimmt werden kann,

3. die colorimetrische Bestimmung, bei welcher die Farbtiefe, die mit einem Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure-Gemisch entsteht, mit derjenigen von bekannten Sterinmengen verglichen wird.

Eine gravimetrische Mikromethode wird von SZENT GYÖRGI (16) angegeben. Man bringt das — z. B. nach obigen Angaben erhaltene — Unverseifbare am besten in Acetonlösung und verwendet davon für die Analyse einen Teil, der nicht mehr als 4,5 mg Sterin enthält. Diese Lösung wird mit 1 cc einer 2proz. Digitoninlösung in 80proz. Alkohol versetzt, wobei sofort eine Fällung entsteht. Das Becherglas wird nun so lange auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, bis ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist. Dann entfernt man das Gefäß vom Wasserbade und läßt $^1/_4$ Stunde stehen, filtriert danach durch ein besonderes Asbeströhrchen (wie in der Mikroanalyse üblich), wobei man die Flüssigkeit längs eines Mikrostäbchens auf das Filter fließen läßt. Der im Becherglas verbleibende Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und quantitativ in das Asbeströhrchen gebracht. Der Niederschlag wird nun wiederholt gewaschen, und zwar zuerst zweimal mit Aceton, dann zweimal mit Äther, dann dreimal mit warmem Chloroform, einmal mit Äther, einmal mit Aceton, dann fünfmal mit heißem Masser. Man benutzt jedesmal ca. 1,5 cc der entsprechenden Flüssigkeit. Durch diese Waschungen soll in erster Linie das vom Cholesterindigitonid mitgerissene freie Digitonin entfernt werden. An dem Aufhören der Schaumbildung beim Filtrieren erkennt man, wann die Waschflüssigkeit frei von Digitonin ist. Der gut ausgewaschene Digitonin-Cholesterin-Niederschlag wird getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit dem für das betreffende Sterin charakteristischen Faktor — beim Sitosterin beträgt er wie beim Cholesterin 0,243 — ergibt sich die vorhandene Sterinmenge.

Eine Schwierigkeit dieser Methode besteht im richtigen Auswaschen des mitgerissenen Digitonins aus dem Niederschlag, der sich beim Filtrieren leicht am Filter fest zusammenballt. Zur Vermeidung dieses Mißstandes hat TOMINAGA folgende Änderung der Arbeitsvorschrift vorgeschlagen: Nachdem der Niederschlag wie oben angegeben ausgefällt ist, wird er nicht auf das Asbestfilter gebracht, sondern mit etwa 7 cc 80proz. Chloroform mit Hilfe einer kleinen Spritzflasche in ein etwa 10 cc fassendes Zentrifugierröhrchen gespült. Das Röhrchen wird 5 Minuten lang in ein 45—50° warmes Wasserbad eingetaucht, wobei man den Niederschlag mehrmals mit einem dünnen Stäbchen umrührt. Darauf wird zentrifugiert, wodurch sich der Niederschlag rasch absetzt. Die obenstehende Flüssigkeit wird durch ein passendes Filter — z. B. ein Filterröhrchen mit gesintertem Glas — abgesaugt. Das Auswaschen mit je 7 cc 80proz. Aceton wird in gleicher Weise noch zweimal wiederholt. Darauf wird der Niederschlag in Wasser suspendiert, das Zentrifugierröhrchen für einige Minuten im Wasserbad von 50° erwärmt und dann die Fällung möglichst vollständig auf das Filter gebracht. Der im Röhrchen zurückgebliebene Rest des Niederschlages wird mit

Wasser auf das Filter gespült. Nach dem Absaugen wird das Filter getrocknet und gewogen. Der Steringehalt dieses Niederschlages kann auch auf titrimetrischem Wege nach der unten angegebenen Methode bestimmt werden.

Die *titrimetrische Sterinbestimmung* wurde gleichfalls von v. SZENT GYÖRGI als Mikromethode für das Cholesterin ausgearbeitet. Sie beruht auf der Oxydation des Sterindigitonids mit Chromsäure. Die hierzu benötigte Chromschwefelsäurelösung wird hergestellt durch Auflösen von 10 g reinem Kaliumbichromat in 1 l reiner konzentrierter Schwefelsäure und Abgießen vom Ungelösten. Bei richtiger Aufbewahrung ist die Lösung gut haltbar, sie darf natürlich mit keiner organischen Substanz in Berührung kommen.

Zur Oxydation muß der Sterin-Digitonin-Niederschlag, der ebenso wie bei der gravimetrischen Bestimmung isoliert und mit den verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen wurde, noch besonders sorgfältig mit Wasser nachgewaschen werden. Nach dreimaligem Waschen mit kaltem Wasser wird das Filterröhrchen, das in einem Heizmantel befestigt ist, mit Wasserdampf erwärmt und das Auswaschen mit heißem Wasser fortgesetzt. Der gründlich ausgewaschene Niederschlag wird nun auf dem Filter aus einer genau geeichten Pipette mit 5 cc der Chromschwefelsäure übergossen, ohne Unterbrechung des Saugens und Dampfdurchleitens. Es werden dann so oft je 5 cc Chromschwefelsäure zugegeben, bis auf dem Filter kein Niederschlag mehr festzustellen ist. Zuletzt wird mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat, das einen Überschuß von Chromsäure enthält, wird $^1/_4$ Stunde stehengelassen und dann mit Wasser verdünnt, und zwar kommen auf je eine Pipette Chromschwefelsäure 50 cc destilliertes Wasser. Man gibt 10 cc 5proz. Jodkaliumlösung hinzu und titriert zuerst mit n/10-Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der dunkelbraunen Farbe, dann setzt man so viel mal 5 Tropfen 1proz. Stärkelösung (nach BANG) zu, als 50 cc Wasser aufgegossen waren. Darauf wird weiter mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert, bis ein Farbenumschlag ins Hellgrüne oder Hellblaue eintritt. Der Umschlag ist sehr scharf und wird leicht sowohl bei Tageslicht als auch bei künstlicher Beleuchtung erkannt. In gleicher Weise wird der Titer der Chromschwefelsäure festgestellt. Die Differenz entspricht dem Chromsäureverbrauch durch das Sterin. Beim Cholesterin und Sitosterin verbraucht je 1 mg eine Chromsäuremenge, die 8,60 cc n/10-Natriumthiosulfatlösung entspricht. Man muß also die Anzahl der Kubikzentimeter der verbrauchten Thiosulfatlösung durch 8,6 dividieren, um die Sterinmenge in mg zu erhalten. Der Fehler beträgt etwa 3%. Es muß aber nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Gültigkeit dieser Methode sich nicht auf beliebige Phytosterine erstreckt, vielmehr müssen in jedem Einzelfall durch besondere Versuche die speziellen Bedingungen und Konstanten ermittelt werden.

Für die *colorimetrische Sterinbestimmung* hat SACKETT das Verfahren von BLOOR etwas abgeändert. Man geht von einer Alkohol-Äther-Lösung der Sterine aus, verdunstet das Lösungsmittel in einem kleinen Becherglase auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand zweimal mit je 2 cc Chloroform aus. Es wird abgekühlt und mit Chloroform auf 5 cc aufgefüllt. Man setzt 1 cc Essigsäureanhydrid und 0,1 cc absolut reiner konzentrierter Schwefelsäure zu und mischt sorgfältig. Bei etwa 20° läßt man 15 Minuten stehen und vergleicht die Farbintensität mit der einer Kontrollösung, die in 5 cc Chloroform 0,4 mg Sterin enthält.

a) Sitosterin.

Das Sitosterin ist das Hauptsterin der höheren Pflanzen. Es nimmt unter den Phytosterinen den gleichen wichtigen Platz ein, wie ihn das Cholesterin, das den höheren Tieren eigentümlich ist, unter den Zoosterinen innehat. Be-

merkenswerterweise sind Sitosterin und Cholesterin isomer und in ihren Eigenschaften außerordentlich ähnlich. In welcher Weise sie sich in ihrer Atomanordnung unterscheiden, ist allerdings noch unbekannt.

Sitosterin ist ein einfach ungesättigter sekundärer Alkohol von der Bruttoformel $C_{27}H_{46}O$. Das Molekül ist in seiner Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt. Es enthält mehrere (4) aliphatische Ringsysteme, von denen eines als Sechsring und eines als Fünfring erkannt sind. Der Sechsring trägt die aliphatische Hydroxylgruppe; der Fünfring enthält eine Kohlenstoff-Doppelbindung. Die Gliederzahl dieser Ringe wurde in folgender Weise ermittelt: Das cyclische System konnte an der Stelle der Angriffspunkte, den die Doppelbindung bzw. die Hydroxylgruppe bilden, oxydativ aufgespalten werden. Hierdurch entstehen Dicarbonsäuren, deren Gliederzahlen sich nach der Regel von BLANC bestimmen lassen.

Das Sitosterin krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in weißen glänzenden Blättchen, ähnlich den Cholesterinkrystallen; sie enthalten ein Mol Krystallwasser. Aus Äther krystallisiert das Sitosterin in krystallwasserfreien Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei Präparaten von der im allgemeinen erreichbaren Reinheit bei 137—138°. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D^{18} = -33{,}9°$. ANDERSON und NABENHAUER (1) haben gezeigt, daß das auf übliche Weise hergestellte Sitosterin noch mit geringen Mengen Dihydro-Sitosterin verunreinigt ist. Eine weitgehende Befreiung hiervon gelang durch Überführen des Sitosterins in die Dibromverbindung und fraktionierte Fällung derselben. Aus einem so gereinigten Dibromid regeneriertes Sitosterin schmilzt bei 140—141° und zeigt $[\alpha]_D = -36{,}64°$. Sitosterin ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol.

Sitosterin wurde zuerst aus Weizenkeimlingen dargestellt und ist dann in zahllosen Untersuchungen als Bestandteil sehr vieler Pflanzen nachgewiesen worden. Häufig sind im Verlauf von Pflanzenanalysen Sterine isoliert worden, denen ganz abweichende Schmelzpunkte und Formeln zuerkannt wurden; doch dürfte es sich in vielen Fällen um Gemische handeln, in denen das normale Sitosterin oder seine Isomeren mengenmäßig überwiegen.

Zur Gewinnung von größeren Mengen Sitosterin geht man zweckmäßig von geeigneten pflanzlichen Ölen aus, z. B. Weizenkeimöl oder Sojaöl.

Die Darstellung gestaltet sich beispielsweise folgendermaßen: 2 kg rohes Getreideöl werden in Mengen von je 300 g durch Kochen mit 600 cc Kaliumhydroxydlösung verseift. Die Seifenlösung wird dann weitgehend verdünnt und dreimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Kaliumhydroxydlösung und mit Wasser gewaschen, dann wird sie filtriert und eingedampft. Der Rückstand ist gelbbraun gefärbt und enthält ölige Beimengungen. Er wird nun wiederum mit 300 cc alkoholischer Kalilauge $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert nun der größte Teil der Substanz aus, der abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Aus den Mutterlaugen kann man durch Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Äther noch eine kleine Menge Sterin erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren Krystalle vom Schmelzpunkt 137,5° bildet. Die im Vakuum getrocknete Hauptmenge wird dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält dann das reine Sitosterin bei langsamem Abkühlen als kompakte langgestreckte Platten oder bei schnellem Abkühlen in sehr großen dünnen Platten. Der Schmelzpunkt liegt bei 137,5°.

Ein in dieser Weise bereitetes und durch Umkrystallisieren gereinigtes Sitosterin wurde lange Zeit für einheitlich gehalten, bis neuerdings amerikanische Forscher (ANDERSON und Mitarbeiter 1, 2) zeigten, daß es sich, z. B. im Falle des Sitosterins aus Getreidekeimöl, um ein schwer trennbares Gemisch handelt.

Für Sitosterin aus Sojaöl wurde von BONSTEDT ein ganz entsprechender Befund erhoben, während z. B. das Sterin aus Scopoliawurzel ganz einheitliches Sitosterin ist (WINDAUS und BRUNKEN [18]).

Die Trennung eines solchen Gemisches gestaltet sich außerordentlich mühsam. Sie wird bei der Besprechung der isomeren Sitosterine beschrieben.

Sehr häufig ist das Sitosterin auch mit einem ihm weniger nahestehenden doppelt ungesättigten Sterin, dem Stigmasterin, vergesellschaftet. Für die Abtrennung dieses Begleiters und die Reindarstellung des Sitosterins aus solchen Gemischen hat sich die Anwendung einer von WINDAUS und HAUTH beschriebenen Methode sehr gut bewährt. Sie besteht darin, daß man das Steringemisch acetyliert und das so erhaltene Estergemisch mit Brom behandelt. Hierbei entstehen Sitosterinacetat-dibromid und Stigmasterinacetat-tetrabromid, von denen das letztere sehr viel schwerer löslich ist als das erstere und daher leicht abgetrennt werden kann.

Man verfährt wie folgt:

Das Steringemisch wird zuerst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, dann werden die Acetate in ätherischer Lösung mit Brom-Eisessig versetzt und 12 Stunden stehengelassen. Nach dieser Zeit hat sich das schwerlösliche Tetrabrom-stigmasterinacetat abgeschieden. Im Filtrat bleibt das Sitosterinacetat-dibromid gelöst. Es geht durch eine energische Entbromung mit Natriumamalgam und Kochen mit Zinkstaub in Sitosterylacetat über, das sich durch zweistündiges Kochen mit 10proz. alkoholischer Kalilauge zum freien Sitosterin verseifen läßt (s. auch unter Sitosterylacetatdibromid).

Reaktionen des Sitosterins, die zu seiner Erkennung, Isolierung und Bestimmung dienen können:

Zur sicheren Charakterisierung eines Sterins dient allgemein die Überführung in geeignete Derivate, die häufig auch gewisse Vorteile beim Umkrystallisieren bieten, weil die Löslichkeitsunterschiede größer sind als bei den Sterinen selbst. Als Derivate kommen in erster Linie die Ester der Sterine mit den verschiedensten Säuren in Frage, die gut krystallisieren und deren Schmelzpunkte zur Identifizierung wichtig sind.

Als Beispiel für die Brauchbarkeit der Ester in dieser Hinsicht wird weiter unten eine Methode beschrieben, die es gestattet, eine Beimengung von pflanzlichem Fett in tierischem Fett nachzuweisen.

1. Die Halogenanlagerung an die Doppelbindung des Sitosterins gelingt leicht, sie führt aber nicht zu einem charakteristischen Derivat.

Sitosterin-dibromid ist in Äther viel leichter löslich als Cholesterin-dibromid und krystallisiert schlechter, so daß die Bromierung zur Abscheidung von Cholesterin aus Gemischen der beiden Verbindungen dienen kann. Zur Bereitung von Sitosterin-dibromid versetzt man eine Tetrachlorkohlenstofflösung des Sitosterins mit einer Lösung von Brom in dem gleichen Lösungsmittel bis zur bleibenden Färbung. Die Verbindung bildet ein Filzwerk feinster Nadeln, die bei 98° unter Zersetzung schmelzen.

2. Veresterung.

Sitosterylacetat, $C_{27}H_{45}O \cdot COCH_3$, wird dargestellt durch Erhitzen des Sitosterins mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß. Es wird 1 g Sitosterin mit 35 cc Essigsäureanhydrid übergossen und etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Hierauf dampft man das Essigsäureanhydrid im Vakuum ab und löst den Rückstand in Alkohol. Das auskrystallisierende Sitosterylacetat wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es hat in reinem Zustand den Schmelzpunkt 127°.

Bromierung des Acetats. 5 g Sitosterinacetat werden in 30 cc Äther gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer Lösung von Brom in Eisessig ver-

setzt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung in Kältemischung abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man kleine Körnchen, die keine ausgesprochene Krystallform zeigen und bei 120—120,5° schmelzen.

Wiedergewinnung von Sitosterin aus Dibromsitosterylacetat. 3 g der bromierten Verbindung werden in 200 cc Alkohol gelöst unter Hinzufügung von 10 cc Eisessig. Man erhitzt 3 Stunden lang unter Rückfluß und setzt allmählich 15 g Zinkstaub hinzu. Dann wird filtriert und das Filtrat mit 40 g Ätzkali versetzt und 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann verdampft. Der Rückstand zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 137,5° des reinen Sitosterins.

Sitosteryl-benzoat, $C_{27}H_{45}O \cdot COC_7H_6$, wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Sitosterin in Pyridin.

150 g Sitosterin werden in 450 cc Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise 150 g Benzoylchlorid, während man dauernd in Eis kühlt. Nach 2 Stunden gießt man das Reaktionsprodukt auf Eis, saugt die Krystallfällung ab und wäscht gut mit Wasser. Es wird dann mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Benzoat, bildet aus Äther umkrystallisiert, große, glänzende, farblose Blättchen, die bei 145,5° schmelzen.

Sitosteryl-allophanat, $C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot NHCONH_2$, entsteht beim Einleiten von gasförmiger Cyansäure in eine geeignete Lösung des Sitosterins. Man verfährt z. B. folgendermaßen:

Cyansäure, die durch trockenes Erhitzen von Cyanursäure bereitet wird, leitet man in eine Lösung von Sitosterin in Benzol. Sitosterylallophanat krystallisiert aus Amylalkohol in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 246—247°. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung sehr beständig und wird leicht verseift durch alkoholisches Alkali (U. TANGE und MC COLLUM).

Die Allophanate des Sitosterins und aller anderen bisher untersuchten Sterine sind infolge ihrer außerordentlichen Schwerlöslichkeit besonders wichtig für die Trennung der Sterine von ihren Muttersubstanzen und für ihre Reindarstellung. Sie sind vielleicht dazu berufen, bei präparativen Arbeiten in etwas größerem Maßstabe die Digitoninmethode zu ersetzen. Die Allophanesterabscheidung ist quantitativ wohl nicht so befriedigend wie die Digitoninfällung, sie wird aber infolge des hohen Digitoninpreises für viele Zwecke nützlich sein.

3. Digitoninfällung.

Diese Reaktion ist für die Abscheidung des Sitosterins, wie überhaupt der meisten natürlich vorkommenden Sterine, von größter Bedeutung. Da nur freie Sterine, nicht aber Sterinester, zur Bildung dieser Additionsverbindungen befähigt sind, muß bei der Benutzung dieser Methode besonders darauf geachtet werden, daß etwa vorhandenes verestertes Sterin zuerst durch Verseifen in den freien Alkohol übergeführt wird.

Sitosterin-digitonid wird erhalten beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Sitosterin mit einer 1proz. Lösung von Digitonin in 96proz. Alkohol. Die Additionsverbindung fällt sofort oder bei sehr geringer Sterinkonzentration erst nach einiger Zeit und nach Erwärmen aus. Sie ist krystallwasserhaltig, erfordert daher zu ihrer Bildung einen gewissen Wassergehalt der Lösung. Sitosterindigitonid ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol usw. Es läßt sich daher quantitativ von Begleitstoffen der verschiedensten Art abtrennen. Die Digitonin-Sterin-Verbindungen werden in ihre Komponenten zerlegt, wenn

man sie in geeigneter Weise höheren Temperaturen aussetzt, was unter Umständen präparative Bedeutung haben kann.

Beispielsweise wird das Sterindigitonid, das man zur besseren Verteilung mit trockenem Sand mischt, in eine Extraktionshülse gebracht und in dieser viele Stunden lang mit Xylol extrahiert, und zwar in der Weise, daß die Hülse in dem Hals eines Kolbens aufgehängt wird, in welchem Xylol unter Rückfluß kocht.

Erhitzt man Sterindigitonid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden, so tritt gleichfalls eine Spaltung der Additionsverbindung ein, und zwar unter Bildung des Sterylacetates.

Zur quantitativen Isolierung und Bestimmung der Sterine eines pflanzlichen Fettes unter Benutzung der Digitoninfällung verfährt man folgendermaßen:

50 g Fett werden in einem mit Uhrglas bedeckten Jenaer Becherglas von 500—600 cc Inhalt mit 100 cc alkoholischer Kalilauge (100 g Ätzkali in 100 cc Wasser gelöst und mit 350 cc 96proz. Alkohol verdünnt) auf dem siedenden Wasserbade 10 Minuten unter öfterem Umschwenken erhitzt. Die klare Seifenlösung wird mit 150 cc heißem Wasser verdünnt und sofort mit 50 cc Salzsäure (1,124) zersetzt. Die klar abgeschiedenen Fettsäuren werden heiß durch ein angefeuchtetes, großes glattes Papierfilter von der Chlorkalium-Glycerinlauge möglichst getrennt und nach Durchstoßen des Filters mit einem dünnen Glasstabe durch ein großes trockenes, am besten gehärtetes Faltenfilter filtriert. Nun gibt man 25 cc einer Lösung von 1 g Digitonin (Merck) in 100 cc 96proz. (nicht absol.!) Alkohol zu den noch warmen flüssigen Fettsäuren, rührt gut um und stellt das Reaktionsgemisch unbedeckt auf ein siedendes Wasserbad. Es beginnt nun entweder sofort die Abscheidung des Digitonids, oder es zeigt sich zunächst eine opalisierende Trübung, die allmählich in den Niederschlag übergeht. Durch Zusatz einiger Tropfen Wasser kann man nötigenfalls diesen Vorgang beschleunigen. Während des Erwärmens auf dem Wasserbade rührt man öfters um. Nach $^1/_2$—1 Stunde ist die Abscheidung des Niederschlages in der Regel beendet. Man filtriert nun im Wassertrockenschrank durch ein glattes quantitatives Filter von den klar gelösten Fettsäuren. Das Filtrat prüft man durch Digitoninzusatz auf Vollständigkeit der Fällung und filtriert bei noch auftretender Trübung noch einmal durch dasselbe Filter. Den Rückstand und das Filter wäscht man mit heißem Chloroform, dann mit Äther vollkommen fettsäurefrei und trocknet bei 90—100°. Man kann den Niederschlag dann meist leicht und ohne merklichen Verlust vom Filter ablösen. Um aus dem so erhaltenen Sterindigitonid das Sterin selbst zu gewinnen, nimmt man zunächst die Spaltung und Acetylierung mit Essigsäureanhydrid vor. Die im angeführten Beispiel erhaltene Digitonidmenge wird nach dem Trocknen ca. 5—10 Minuten lang mit etwa 3—5 cc Essigsäureanhydrid erhitzt. In der Regel ist die Reaktion nach 5 Minuten langem Kochen beendet, und das Digitonid hat sich dann klar gelöst. Eine zuweilen auch bei längerem Kochen nicht verschwindende Trübung ist ohne Belang. Man versetzt die etwas abgekühlte Anhydridlösung tropfenweise mit dem vierfachen Volumen 50proz. Alkohol, kühlt mit kaltem Wasser ab und filtriert nach 5—10 Minuten das ausgeschiedene Acetat durch ein kleines Papierfilter. Nach mehrmaligem Auswaschen des Niederschlages mit kaltem 50proz. Alkohol spült man das vom Alkohol befreite Acetat mittels einiger Kubikzentimeter Äther direkt durch das Filter in ein Krystallisiergefäß, in dem man nach vorsichtigem Entfernen des Äthers das Acetat aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gegebenenfalls wird das Umlösen aus absolutem Alkohol noch mehrmals wiederholt.

Zum Nachweis von pflanzlichen in tierischen Fetten stellt man zunächst nach der eben gegebenen Vorschrift das Acetat der Sterine des zu untersuchenden Fettes her und krystallisiert drei- bis viermal aus wenig Alkohol um, wodurch etwa vorhandenes Phytosterinacetat angereichert wird, da es schwerer löslich ist als Cholesterinacetat. Man beurteilt dann nach dem Schmelzpunkt, ob und gegebenenfalls wieviel Phytosterinacetat dem Cholesterinacetat beigemischt ist. Lag in dem Untersuchungsmaterial reines tierisches Fett vor, so findet man den Schmelzpunkt des Cholesterinacetates = 114—114,3°. Der Schmelzpunkt der Acetate aller in Betracht kommenden Phytosterine liegt höher, und der Mischschmelzpunkt von Cholesterinacetat und Phytosterinacetat liegt zwischen denen der Komponenten, und zwar höher oder niedriger je nach den Mengenverhältnissen. Unter Benutzung einer Tabelle (s. unten) oder durch Vergleich mit künstlich hergestellten Gemischen kann man die Methode einigermaßen quantitativ gestalten.

Schmelzpunkte einiger Sterinacetatgemische.

Cholesterinacetat vom Schmelzpunkt 112,8° in %	Phytosterinacetat vom Schmelzpunkt 129,2° in %	Schmelzpunkt des Gemisches in °
90	10	117
80	20	120,5
73,3	26,7	122,5
60	40	125
42,4	57,6	129
20	80	129,1
10	90	129,2

Diese Schmelzpunkte gelten nur, wenn es sich um Sitosterin handelt; bei höher schmelzenden Phytosterinacetaten, z. B. von Brassicasterin, geben Gemische mit einem relativ geringen Gehalt bereits stärkere Beeinflussung des Schmelzpunktes.

Nach BÖMER, der diese Methode vorgeschlagen hat, läßt sich auf diese Weise bereits 1 % Pflanzenfett in tierischem Fett nachweisen; doch gibt es Ausnahmen.

Einfacher und schneller, wenn auch vielleicht nicht mit dem gleichen Grad von Genauigkeit, ist eine Unterscheidung zwischen Cholesterin und Sitosterin möglich durch Beurteilung der Krystallform. Auf diesem Wege lassen sich bereits geringe Beimengungen von pflanzlichen Ölen in tierischen Fetten gut erkennen, weil der Phytosteringehalt pflanzlicher Fette relativ höher ist als der Cholesteringehalt der gewöhnlichen tierischen, wie Schmalz und Talg.

Wegen der Bedeutung dieser Methode in der Nahrungsmittelchemie, aber auch wegen der allgemeinen Wichtigkeit einer einfachen Unterscheidung von Cholesterin- und Sitosterinkrystallen, sollen die Grundzüge der Vorschrift, die gleichfalls von BÖMER stammt, wiedergegeben werden.

Zur Durchführung der Krystalluntersuchungen löst man das Rohsterin bzw. Steringemisch aus 100 g bzw. 50 g Fett in 2—10 cc absolutem Alkohol, gibt die Lösung in ein kleines Krystallisierschälchen von etwa 25 cc Inhalt und läßt unter losem Bedecken mit einem Uhrglas erkalten und teilweise verdunsten. Die Krystallisation, die nach 2—3 Stunden beginnt, zeigt bereits makroskopisch große Verschiedenheiten. Reines Cholesterin krystallisiert vom Rande der Flüssigkeit aus, indem sich eine gleichmäßig dünne, farblose, stark glänzende Decke auf der Oberfläche bildet. Bei größeren Krystallmengen durchsetzen die dünnen, großen, in der Flüssigkeit fast unsichtbaren Tafeln alsbald die ganze alkoholische Lösung. In diesem Stadium werden mittels eines kleinen Platinspatels einige Krystalle mit etwas Mutterlauge auf einen Objektträger gebracht

und sofort mit einem Deckgläschen bedeckt. Die Beobachtung erfolgt in stark konvergentem zerstreutem Tageslicht, sowie in polarisiertem Licht. Die abgehobenen und abgepreßten Krystalle stellen große, stark seidenglänzende, weiße, biegsame Tafeln dar.

Bei der Krystallisation von Phytosterin (ohne Cholesterinzusatz) scheiden sich aus verdünnteren Lösungen vom Rande beginnend allmählich lange, verhältnismäßig dicke Nadeln ab. Bei konzentrierteren oder stärker, z. B. durch Farbstoff verunreinigten Lösungen scheiden sich meist gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit äußerst feine Nädelchen aus. In diesem Falle lassen sich die Krystalle zur Untersuchung noch nicht mit dem Spatel herausnehmen, sondern müssen zunächst noch wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. In der Regel haben die späteren Krystallisationen die Form breiter sechsseitiger Tafeln (Abb. 151), doch beobachtet man auch die Formen *g* und *h*. Bei späteren Krystallisationen scheidet sich auch Phytosterin häufig in zusammengewachsenen Blättchen von beträchtlicher Größe ab, so daß makroskopisch eine Ähnlichkeit mit den Cholesterinkrystallen besteht (Abb. 152). Es sind daher für die makroskopische Beurteilung gerade die ersten Krystallisationen am charakteristischsten.

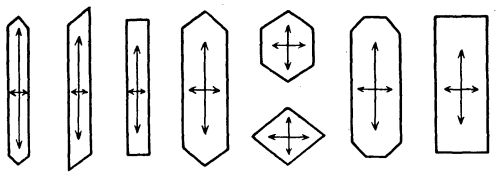


Abb. 151. Formen von Phytosterinkrystallen nach BÖMER.

Bei Mischungen, die einen Überschuß von Phytosterin oder gleiche Teile Cholesterin und Phytosterin enthalten, beobachtet man makroskopisch und mikroskopisch beim Auskrystallisieren aus Alkohol stets Nadeln, die für Phytosterin charakteristisch sind. Auch bei langsamem Krystallisieren zeigt sich keine Spur von Cholesterinkrystallen. Bei einer Mischung, die z. B. 1 Teil Phytosterin und 3 Teile Cholesterin enthält, krystallisieren anfangs gleichfalls nur dieselben feinen Nadeln. Dabei findet man teilweise, daß verschieden dicke, rundliche Nädelchen voreinander sitzen, ähnlich wie ein ausgezogenes Fernrohr (Abb. 153). Bei sehr langsamem Krystallisieren aus verdünnten Lösungen entstehen zuweilen große dünne Tafeln, die am Rande fast ausschließlich aus den obigen feinen Nädelchen bestehen. Diese Art der Krystallisation ist sehr charakteristisch für die Fälle, bei denen Gemische von viel Cholesterin mit wenig Phytosterin vorliegen, z. B. bis zu Mischungen von 1 Teil Phytosterin mit 10—20 Teilen Cholesterin. Bei Mischungen von 1 Teil Phytosterin und 50 Teilen Cholesterin finden sich nur noch die Krystallformen des reinen Cholesterins.

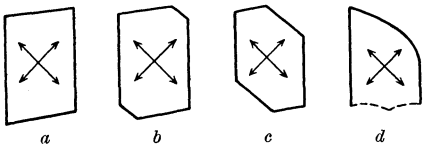


Abb. 152. Formen von Cholesterinkrystallen nach BÖMER.

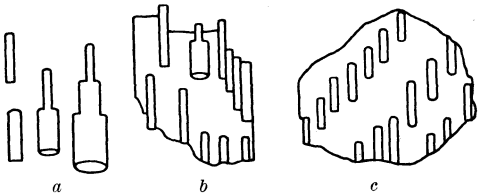


Abb. 153. Mischformen von Cholesterin und Phytosterin nach BÖMER.

3. Farbenreaktionen.

Sitosterin gibt ebenso wie die meisten anderen Phytosterine, soweit sie noch mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, eine Reihe von charakteristischen Farbenreaktionen. Einerseits können diese Reaktionen zum Nachweis der Sterine dienen, andererseits hat man sie auch mit Erfolg colorimetrischen quantitativen Bestimmungsmethoden zugrunde gelegt.

a) Reaktion von SALKOWSKI: Wird die Lösung einer kleinen Menge Phytosterin in Chloroform mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,76 geschüttelt, so entsteht eine blutrote Färbung.

b) LIEBERMANN-BURCHARDsche Reaktion: Versetzt man eine Lösung von sehr wenig Phytosterin in Essigsäureanhydrid tropfenweise unter Kühlung mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine Violettfärbung, die bald in ein sattes Grün übergeht.

c) Reaktion von MACH: Eine kleine Menge Phytosterin wird mit 3 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 1 cm^3 Eisenchlorid eingedampft und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand ist violettrot bis blauviolett gefärbt.

Die Tatsache, daß die Reagenzien der Farbenreaktionen auf gesättigte Sterine nicht einwirken, während ungesättigte Sterine stark verändert werden, läßt sich zu einer Abtrennung der letzteren aus den natürlich vorkommenden Gemischen benutzen. Die zurückbleibenden gesättigten Sterine sind dadurch leicht in reinem Zustand zu erhalten.

Die Methode gestaltet sich unter Benutzung der LIEBERMANN-BURCHARDschen Reaktion für den Fall eines Sitosterin-Dihydrositosterin-Gemisches folgendermaßen:

Man löst das Gemisch am besten in Tetrachlorkohlenstoff. Dann wird es in einen Acetanhydrid enthaltenden Scheidetrichter gegeben und allmählich unter Schütteln und Kühlen mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht unter Schwefeldioxydentwicklung eine rosenrote, bald in Purpurblau übergehende Färbung. Man gibt in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlen Wasser hinzu, läßt einige Zeit stehen und trennt die nur schwach gefärbte Tetrachlorkohlenstofflösung, die Dihydrositosterin als Acetylderivat enthält, von der purpurrot gefärbten Schwefelsäure-Anhydridlösung. Durch Waschen mit Wasser kann die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung vollkommen entfärbt und aus ihr durch Verseifen Dihydrositosterin erhalten werden. In der Schwefelsäure-Acetanhydridschicht ist das Sitosterin in sehr beständiger Verbindung enthalten.

d) Reaktion von STEINLE und KAHLENBERG: Man löst 1 g Sitosterin in 100 cc Chloroform. Von dieser Lösung werden 0,2 cc mit 0,5 cc Chloroform verdünnt und mit 0,2 cc des Antimonpentachloridreagens versetzt. (Dieses Reagens wird erhalten durch Auflösen von 20 cc chlorfreiem Antimonpentachlorid in ca. 80 cc Chloroform, so daß die Gesamtlösung 100 cc beträgt.) Nach 5 Minuten Stehen wird die Probe, die eine schmutzigbraune Farbe annehmen soll, mit 10 cc Chloroform verdünnt; es entsteht eine tief purpurblaue Farbe.

Diese Reaktion ist auch zu einer colorimetrischen quantitativen Bestimmungsmethode ausgebaut worden. Da sie aber offenbar von einer Reihe schwierig zu beherrschender Einzelfaktoren abhängig ist, und da die Störung durch etwa vorhandene Begleitstoffe wahrscheinlich ziemlich erheblich ist, soll hier keine ausführliche Wiedergabe der Arbeitsvorschrift erfolgen.

b) Isomere Sitosterine.

Das lange Zeit für einheitlich gehaltene Sitosterin aus einigen pflanzlichen Ölen (Weizenkeimöl, Maisöl, Sojaöl) enthält nach Untersuchungen von ANDERSON und Mitarbeitern sowie von BONSTEDT schwer abtrennbare, offenbar isomere Sterine, die mit α-, β- und γ-Sitosterin bezeichnet worden sind. Die isomeren Sitosterine besitzen also auch die Formel $C_{27}H_{46}O$; ihre Schmelzpunkte liegen nahe bei dem des Sitosterins. Größere Unterschiede zeigen dagegen zum Teil die spezifischen Drehungen. Von den drei Isomeren ist am eingehendsten das γ-Sitosterin untersucht worden, das verhältnismäßig am besten zugänglich ist. Die Isolierung der Isomeren geschieht durch sehr häufig wiederholtes Umkrystallisieren des freien Sitosterins, seines Acetats oder Bromids.

Bei der Trennung der Sojasitosterine gestaltet sich die Isolierung des γ-Sitosterins folgendermaßen: Durch vielfaches Umkrystallisieren des Sojasitosterins erhält man als schwerstlösliche Fraktion das Dihydrositosterin. Aus den ersten 20 Mutterlaugen dieser Krystallisationen kann man γ-Sitosterin gewinnen.

Zunächst wird das in ihnen enthaltene Sterin durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetat verwandelt. Das Acetat wird durch 30maliges Umkrystallisieren fraktioniert. Das zuletzt erhaltene Produkt wird mit alkoholischer Kalilauge verseift; nach Wasserzusatz läßt sich aus der Lauge das freie Soja-γ-Sitosterin mit Äther ausziehen.

α-Sitosterin krystallisiert in unregelmäßigen Platten und zeigt den Schmelzpunkt 135—136°, die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D = -13{,}45°$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man aus α-Sitosterin das Acetylderivat, das bei 127—128° schmilzt und die Drehung $[\alpha]_D = -17{,}18°$ besitzt. Durch katalytische Hydrierung erhält man ein Dihydrositosterin, das bei 140—141° schmilzt. Falls diese Verbindung, wie vermutet wird, ebenso wie das hydrierte γ-Sitosterin mit dem normalen Sitostanol identisch ist, würde die Isomerie der verschiedenen Sitosterine in einem Zusammenhang mit den Doppelbindungen stehen müssen.

β-Sitosterin bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 139—140° und hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -36{,}11°$. Das Acetat des β-Sitosterins schmilzt bei 127—128° und zeigt die Drehung $[\alpha]_D = -39°$. Auch das Dihydro-β-Sitosterin hat den Schmelzpunkt 140—141°, wie das normale Sitostanol. Die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = +24{,}91°$.

γ-Sitosterin wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Blättchen erhalten, aus wasserfreiem Äther dagegen in Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt nach BONSTEDT bei 142° und die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{17}$ bei —44,8°. ANDERSON bestimmte dagegen den Schmelzpunkt zu 145—146° und die Drehung $[\alpha]_D = -42{,}43°$. Dihydro-γ-Sitosterin = γ-Sitostanol wird durch katalytische Hydrierung aus dem γ-Sitosterin gewonnen; es bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 144°; als spezifische Drehung werden angegeben 20,8° bzw. 17,8°. An weiteren charakteristischen Derivaten des γ-Sitosterins seien erwähnt das in üblicher Weise bereitete Acetat, das farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 143—144° und der Drehung $[\alpha]_D = -46{,}09°$ bildet, und das Dibromadditionsprodukt des Acetats, welches farblose Krystalle bildet und bei 136—137° schmilzt.

c) Dihydrositosterin.

Dihydro-Sitosterin hat die Formel $C_{27}H_{47}OH$. Es wird häufig als Begleiter des Sitosterins gefunden, allerdings nur in außerordentlich geringen Mengen, beispielsweise betrug in den Sterinen aus Reiskleiefett der Anteil an Dihydro-Sitosterin nur 1,6%. Dihydro-Sitosterin wurde isoliert aus den Sterinen des Weizenkeimöls, der Weizenkleie und des Weizenendosperms, des Reiskleiefettes, Maisöls und -klebers, des Sojabohnenöls und Rüböls. Kein Dihydro-Sitosterin enthalten Baumwoll- und Leinsamenöl.

Zur Gewinnung des Dihydro-Sitosterins werden die zunächst erhaltenen Sterine durch vielfaches Umkrystallisieren fraktioniert. Der schwerstlösliche Anteil, der endlich — z. B. nach 35fachem Umkrystallisieren — resultiert, wird wie oben (S. 728) angegeben, in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt. Hierdurch erhält man das Acetat des reinen Dihydro-Sitosterins, das verseift und umkrystallisiert wird.

Das natürliche Dihydro-Sitosterin bildet aus Alkohol schöne farblose Blättchen, die bei 143° schmelzen und die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +23{,}81°$ (ANDERSON 2) bzw. 28,0° (BONSTEDT 4) besitzen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Verbindung identisch ist mit dem Produkt der katalytischen Hydrierung des Sitosterins. Das Acetat des Dihydrositosterins bildet aus Alkohol Platten vom Schmelzpunkt 141° und der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +12{,}72°$.

d) Stigmasterin, $C_{30}H_{49}OH$.

WINDAUS und HAUTH stellten bei einer Untersuchung des Sterins der Calabarbohnen (Physostigma venenosum) fest, daß in ihm außer dem Sitosterin noch ein zweites Sterin vorliegt, das sie Stigmasterin nannten. Später wurde das Vorkommen von Stigmasterin auch in mehreren anderen Pflanzen nachgewiesen, z. B. in Mohrrüben, Sojabohnen, in den Knollen von Gloriosa superba, im Huflattich (Tussilago farfaro), in der Rinde von Ulmus campestris und anderen mehr. Wahrscheinlich würde sich das Stigmasterin sehr häufig in den Rohphytosterinen verschiedenster Herkunft auffinden lassen, wenn man dahinzielende Untersuchungen anstellte.

Das Stigmasterin unterscheidet sich vom Sitosterin durch eine größere Zahl an Kohlenstoffatomen im Molekül, vor allem aber besitzt es im Gegensatz zu dem einfach ungesättigten Sitosterin zwei Doppelbindungen. Es vermag dementsprechend 4 Atome Brom anzulagern und bildet dabei ein charakteristisches Tetrabromid. Auf dieser Eigenschaft beruht auch das von WINDAUS und HAUTH zur Isolierung des Stigmasterins ausgearbeitete Verfahren, das sich vielfach bei sterinanalytischen Arbeiten ausgezeichnet bewährt hat.

Es besteht darin, daß das zunächst anfallende Rohphytosterin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert wird. 20 g des getrockneten Acetates werden in 200 cc Äther gelöst; zu dieser Lösung fügt man 250 cc einer Brom-Eisessig-Lösung, bereitet durch Auflösen von je 5 g Brom in je 100 cc Eisessig. Dabei krystallisiert das schwerlösliche Stigmasterinacetat-tetrabromid in kleinen Krystallen aus und kann nach etwa zwei Stunden abfiltriert werden. In Lösung bleibt das viel leichter lösliche Acetatdibromid des Sitosterins.

Jedes dieser beiden Acetatbromide läßt sich durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure oder durch Einwirkung von Natriumamalgam entbromen. Man erhält dann die reinen Sterinacetate, die sich in üblicher Weise zu den Sterinalkoholen verseifen lassen.

Das Stigmasterin, $C_{30}H_{49}OH$, wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Krystallen erhalten, die denen des Sitosterins unter dem Mikroskop täuschend ähnlich sind. Sie enthalten ebenso wie diese ein Mol Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 170°, die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D^{21} = -45^0$ (0,41 g in 10 cc Chloroform).

Stigmasterin gibt die typischen Sterinfarbenreaktionen, z. B. die Reaktion von SALKOWSKI und die von LIEBERMANN-BURCHARD.

Reaktion von SALKOWSKI: Eine kleine Probe des Sterins in Chloroformlösung wird mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt: die Chloroformschicht färbt sich beim Schütteln blutrot und allmählich purpurrot.

Reaktion von LIEBERMANN-BURCHARD: Versetzt man die Chloroformlösung von wenig Sterin mit wenigen Tropfen Essigsäureanhydrid und dann tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung zunächst rot, dann blau und schließlich intensiv grün.

Mit Digitonin reagiert das Stigmasterin in üblicher Weise, d. h. es tritt beim Versetzen einer alkoholischen Stigmasterinlösung mit einer $^1/_2$—1proz. Lösung von Digitonin in 90proz. Alkohol ein schwerlöslicher Niederschlag auf, der aus einer Molekularverbindung von Stigmasterin und Digitonin besteht.

Zur Bestimmung und quantitativen Abscheidung des Stigmasterins wird man in erster Linie die Bromaddition heranziehen. Man geht dabei in derselben Weise vor, wie es für die Isolierung des Stigmasterins aus dem Rohphytosteringemisch beschrieben worden ist. Mit Hilfe dieser Methode hat sich die Stigmasterinmenge in den Calabarbohnensterinen zu ca. 20 % ermitteln lassen. In dem früher „Hydrocarotin" genannten Steringemisch aus Mohrrüben liegen etwa 10 % Stigmasterin neben 90 % Sitosterin vor.

Stigmasterin-tetrabromid. Das Bromid entsteht beim Versetzen einer ätherischen Stigmasterinlösung mit WINDAUSscher Bromlösung (5 g Brom in 100 cc Eisessig). Es bildet aus Chloroform oder Äther-Alkohol weiße Krystalle, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer löslich ist sie in Äther und sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol.

Stigmasterinacetat-tetrabromid, $C_{32}H_{52}O_2Br_4$, das, wie oben angegeben, aus dem Acetat des Rohsterins oder entsprechend aus reinem Stigmasterinacetat erhalten wird, läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform-Alkohol rein gewinnen. Es bildet vier- und sechsseitige Blättchen, die bei 170° schmelzen; bei weiterem Erhitzen tritt bei 211—212° Zersetzung unter Braunfärbung ein. Die Verbindung ist sehr wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig, schwer in Aceton und Äther, leicht in Chloroform.

Stigmasterin-acetat kann entweder in üblicher Weise durch Kochen des Stigmasterins mit Essigsäureanhydrid erhalten werden, oder man gewinnt es aus dem Stigmasterinacetat-tetrabromid. Hierzu werden 5 g des Acetat-tetrabromids in 200 cc Eisessig gelöst und nach Zusatz von 5 g Zinkstaub 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit filtriert man die Lösung heiß von Zink und Zinksalzen ab und versetzt sie in der Hitze vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen scheidet sich das Acetat in Krystallen aus und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Reines Stigmasterinacetat krystallisiert in rechteckigen Blättchen und schmilzt bei 141°.

Zur Verseifung des Acetates löst man 3 g der Verbindung in 150 cc 96proz. Alkohol, versetzt mit 5 cc 50proz. Kalilauge und kocht 2 Stunden am Rückflußkühler. Dann gibt man bis zur beginnenden Trübung vorsichtig Wasser zu der heißen Lösung. Das beim Erkalten auskrystallisierende Stigmasterin wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Stigmasterin-propionat wird durch Erhitzen von Stigmasterin mit Propionsäureanhydrid erhalten; es krystallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen, die bei 122° schmelzen.

Stigmasterin-benzoat entsteht beim Versetzen einer Pyridinlösung des Stigmasterins mit Benzoesäureanhydrid. 1 g Stigmasterin wird mit 2 g Benzoesäureanhydrid 2 Stunden auf 150° erhitzt; dann löst man das Reaktionsprodukt in viel warmem Äther. Unter Zusatz von Alkohol krystallisiert das Benzoat aus. Es wird aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert und bildet rechteckige Tafeln vom Schmelzpunkt 160°, die in Alkohol schwer löslich sind, selbst in der Wärme.

Stigmasterin-palmitat, -stearat und *-oleat* werden erhalten, wenn man Stigmasterin zusammen mit den betreffenden Säuren auf etwa 200° erhitzt. Stigmasterin-palmitat und besonders -stearat sind ziemlich schwer löslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt des Palmitats liegt bei 99°, der des Stearats bei 101° und der des Oleats bei 44°.

e) Brassicasterin, $C_{28}H_{46}O + H_2O$.

Aus Rüböl (Oleum brassicae) haben WINDAUS und WELSCH neben einem wahrscheinlich mit Sitosterin identischen Sterin ein weiteres neues Sterin gewonnen, dem sie den Namen Brassicasterin gaben. Brassicasterin ähnelt in vieler Beziehung sehr dem Stigmasterin, denn es enthält wie dieses zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen und bildet ein schwerlösliches Acetattetrabromid, das zu seiner Isolierung dient. Es ist aber sicher nicht identisch oder auch nur sehr nahe verwandt mit dem Stigmasterin, denn seine Molekularformel weist einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt auf, wie durch Analysen an verschiedenen Derivaten sichergestellt ist. — Das Brassicasterin scheint nicht sehr verbreitet vorzukommen im Pflanzenreich, denn merkwürdigerweise sind in der Literatur weitere Fundstellen nicht beschrieben worden.

Zur Darstellung des Brassicasterins wird das in üblicher Weise (Verseifen und Extraktion des Unverseifbaren) bereitete Rohsterin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das aus 50 g Steringemisch erhaltene Acetat wird nach dem Trocknen in 440 cc Äther gelöst und mit einer Lösung von 33 g Brom in 600 cc Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung glänzender Krystalle, die nach etwa einer Stunde abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisiert werden. Hierbei fallen sie in Form gut ausgebildeter rhombischer Tafeln aus, die in Methylalkohol sehr wenig, etwas besser in Aceton und Äther, sehr leicht in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzen sie sich bei 209° unter Braunfärbung (Aus-

beute 9 g). Durch Entbromen mit Zinkstaub (s. unten) erhält man das Brassicasterinacetat, welches durch Verseifung in freies Brassicasterin übergeht.

Brassicasterin wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in hexagonalen Blättchen erhalten, die ein Mol Krystallwasser enthalten. Sie schmelzen scharf bei 148°. Die spezifische Drehung in Chloroform beträgt $[\alpha]_D^{18} = -64{,}5^0$, sie ist also wesentlich größer als die des Stigmasterins, die zu $[\alpha]_D^{21} = -45{,}01^0$ gefunden worden ist.

Brassicasterin liefert die üblichen Farbenreaktionen der Sterine (vgl. unter Sitosterin S. 727) und gibt mit einer alkoholischen Digitoninlösung in analoger Weise wie andere Sterine ein unlösliches Additionsprodukt.

Zur genauen Kennzeichnung und Unterscheidung von anderen Sterinen können die im folgenden beschriebenen Derivate dienen, die zum Teil recht charakteristische Eigenschaften aufweisen.

Brassicasteryl-acetat wird entweder durch Erhitzen des Brassicasterins mit Essigsäureanhydrid bereitet, oder man gewinnt es aus dem Brassicasterin-acetat-tetrabromid: 10 g Tetrabromid werden mit 10 g Zinkstaub und 400 cc Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, die *farblose* Lösung (ist die Lösung braun, so gibt sie eine schlechte Ausbeute) wurde heiß filtriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt; die sich abscheidenden Krystalle wurden abfiltriert und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert; sie bilden sehr dünne sechsseitige Blättchen, die scharf bei 157—158° schmelzen. Durch Behandeln mit Brom in Äther-Eisessig erhält man aus dem Acetat das oben beschriebene charakteristische Tetrabromid zurück.

Brassicasteryl-propionat wird bereitet durch Erhitzen des Sterins mit Propionsäureanhydrid. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol dünne vierseitige Blättchen, die bei 132° schmelzen. Aus dem Propionat kann man auf folgende Weise ein Propionattetrabromid erhalten: 2 g reines Propionat werden in 20 cc Äther gelöst und mit 25 cc einer 5proz. Brom-Eisessig-Mischung versetzt. Die ausgefallenen Krystalle werden wiederholt aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Sie bestehen aus gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Reduktion liefern sie das Propionat vom Schmelzpunkt 132° zurück.

Brassicasteryl-benzoat wird erhalten durch Erhitzen von Brassicasterin mit Benzoylchlorid. Es schmilzt bei 167° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 169—170° klar wird; beim Abkühlen zeigt sie eine schöne blaugrüne Farbenerscheinung. Das aus heißem Alkohol umkrystallisierte Benzoat bildet 1—2 cm lange seidenglänzende Nadeln. (Die Benzoate des Stigmasterins und Sitosterins krystallisieren in rechteckigen Tafeln.)

f) Mycosterine.

Aus höheren und niederen Pilzen wurde eine Reihe von Sterinen isoliert, die unter dem Namen Mycosterine zusammengefaßt werden können. Unter ihnen ist einer der wichtigsten Vertreter das Ergosterin, das vor allen bisher genauer untersuchten Sterinen dadurch ausgezeichnet ist, daß es drei Kohlenstoff-Doppelbindungen besitzt. Im übrigen weisen die Pilzsterine keine Besonderheiten in ihren Reaktionen oder in ihrer Zusammensetzung auf, die es ermöglichen würden, sie als Glieder einer besonderen Gruppe zusammenzufassen. Ebensowenig wie bisher die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen pflanzlichen und Tiersterinen aufgeklärt sind, hat man etwas Sicheres über den Zusammenhang der Sterine der Pilze mit denen der höheren Pflanzen erkennen können. Lediglich die besondere Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von Derivaten des γ-Sitosterins mit entsprechenden isomeren Abkömmlingen des Ergosterins hat zu der Vermutung geführt, daß γ-Sitosterin und Ergosterin in naher chemischer Verwandtschaft stehen müssen (HEILBRONN und SEXTON 8).

g) Ergosterin, $C_{27}H_{42}O$.

Ergosterin erhielt seinen Namen von TANRET, der es zuerst aus Mutterkorn (Secale cornutum, franz. Ergot) rein darstellte. Später wurde Ergosterin insbesondere von ZELLNER noch in einer ganzen Anzahl von höheren Pilzen gefunden,

z. B. in Amanita muscaria, Polyporus, Trametes, Hypholoma, Ustilago und anderen mehr. Auch das Hauptsterin der Hefe ist mit dem Mutterkorn-Ergosterin identisch. Diese Feststellung ist praktisch von besonderer Bedeutung, da das Ergosterin aus diesem Ausgangsmaterial, welches in beliebigen Mengen zugänglich ist, im großen hergestellt wird. Ergosterin beansprucht unter allen Pflanzensterinen das größte allgemeine Interesse, weil es die Vorstufe, das „Provitamin", des antirachitischen Vitamins ist. Aus diesem Grunde ist es in chemischer und physiologischer Hinsicht sehr eingehend studiert worden, ohne daß allerdings bis heute endgültige Klarheit auf diesen Gebieten erreicht ist. Bemerkenswert ist, daß nur das Ergosterin durch Ultraviolettbestrahlung „aktiviert" werden kann. Soweit daher andere Sterine antirachitische Wirksamkeit gewinnen, beruht dies ausschließlich auf geringen Beimengungen von Ergosterin.

Zur Darstellung von Ergosterin geht man am besten von Preßhefe aus oder von dem sog. Hefefett, einem Extrakt, der aus Hefe mit Hilfe von Alkohol gewonnen wird. In beiden Fällen wird das Ausgangsmaterial zunächst durch Kochen mit einer alkoholischen Ätzkalilösung verseift. Das Ungelöste wird von der alkoholischen Lauge getrennt und noch mehrmals mit heißem Alkohol extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden eingedampft und zur Extraktion des Unverseifbaren mit Petroläther oder Äther digeriert.

Infolge seiner besonderen Schwerlöslichkeit in Äther läßt sich Ergosterin gut durch Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel reinigen. Zur vollständigen Reinigung kann man es zweckmäßig in sein Acetat (s. unten) umwandeln.

Ergosterin krystallisiert aus Alkohol in silbrig glänzenden Blättchen, die ein Mol Krystallwasser enthalten, aus Äther in krystallwasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 163°. Die spezifische Drehung wird nach sehr vorsichtigem und sorgfältigem Trocknen am besten in Chloroform bestimmt. Sie beträgt für ein recht reines Präparat $[\alpha]_D = -133°$, doch können unter besonderen Bedingungen auch Werte bis $-140°$ erhalten werden. Ergosterin ist recht schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Essigester und fetten Ölen, leichter löst es sich in Benzol und in Chloroform, doch wird es in letzterem leicht zersetzt. Die Unbeständigkeit und Zersetzlichkeit des Ergosterins, die mit seinen Doppelbindungen zusammenhängt, ist überhaupt eine sehr charakteristische Eigenschaft. Sie ist ausschlaggebend für Veränderungen, die bei den verschiedensten chemischen und physikalischen Einwirkungen erfolgen. So wird Ergosterin, zumal wenn es nicht absolut rein ist, bereits von Licht und Luft stark angegriffen. Besonders auffallend ist die Empfindlichkeit des Ergosterins, wenn man es einer Destillation im Hochvakuum unterworfen hat. Halogene oder Oxydationsmittel, beispielsweise Permanganat, führen sofort zur Zerstörung des Moleküls. Unter Einwirkung von Lichtenergie läßt sich Ergosterin in bestimmte Oxydations- und Dehydrierungsprodukte überführen. Bei weitem die wichtigste Umwandlung ist die durch Ultraviolettbestrahlung erfolgende Bildung des antirachitisch wirksamen „Vitamins D" aus Ergosterin.

Farbreaktionen: 1. Reaktion nach SALKOWSKI: Während man beim Versetzen von Cholesterin und Sitosterin in Chloroformlösung mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung der Chloroformschicht beobachtet, tritt bei der entsprechenden Probe mit Ergosterin Rotfärbung der Schwefelsäureschicht ein. („Umgekehrte SALKOWSKIsche Reaktion".) Zur Ausführung der Reaktion löst man wenig Ergosterin in Chloroform und versetzt mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Bei vorsichtigem Schütteln färbt sich die Säure tiefrot, während das darüber befindliche Chloroform farblos bleibt.

2. Löst man eine sehr kleine Menge Ergosterin in Eisessig und unterschichtet die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt die Eisessigschicht eine deutliche grüne Fluorescenz.

3. Eine Lösung von etwa 1 mg Ergosterin in 1 cc Chloroform wird mit einigen Tropfen Eisessig und dann mit 1 Tropfen einer 10proz. Bromlösung in Chloroform versetzt. Es tritt zunächst gelblichgrüne, dann dunkelgrüne Färbung ein.

4. Reaktion nach LIEBERMANN-BURCHARD: Man suspendiert etwa $^1/_2$ mg Ergosterin in 1 cc Essigsäureanhydrid und fügt dazu eine kalte Lösung von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in 0,5 cc Essigsäureanhydrid. Es tritt eine rote Färbung ein, die sich rasch in Carmin verwandelt und dann über Blau in Grün übergeht.

5. Die Reaktion nach ROSENHEIM mit Trichloressigsäure gibt eine rosenrote, allmählich blau werdende Färbung.

6. Ergosterin in alkoholischer Lösung in Mischung mit aromatischen Aldehyden gibt beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure lebhafte Farbenreaktionen. Versetzt man 2 cc einer 0,125proz. alkoholischen Ergosterinlösung mit 4 Tropfen einer 1proz. alkoholischen Lösung von Furfurol, Saccharose, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd oder Piperonal und unterschichtet mit 2 cc konzentrierter Schwefelsäure, so beobachtet man an der Berührungszone der beiden Schichten lebhafte Farbreaktionen.

7. *Farbreaktion von* TORTELLI *und* JAFFÉ (modifiziert von HÄUSLER und BRAUCHLY [7]). 5 cc reines Olivenöl werden mit einer Auflösung des Ergosterins in 10 cc Chloroform und 1 cc Eisessig gemischt. Fügt man hierzu 2,5 cc einer Lösung von 10 % Brom in Chloroform und schüttelt durch, so tritt eine starke Grünfärbung auf. Die Beurteilung der Farbe des Gemisches erfolgt ungefähr 10 Minuten nach dem Schütteln. 1 mg Ergosterin gibt noch eine deutliche, 0,5 mg eine undeutliche Grünfärbung. Die letztere ist nur erkennbar gegenüber einem Blindversuch. Auch bei Ergosterinestern erhält man bei Anwendung von 1 mg noch eine deutlich positive Reaktion. Ergosterin-digitonid reagiert mit 4 mg deutlich positiv. Da außer dem Ergosterin alle anderen bisher untersuchten Sterine diese Farbreaktion nicht geben, ist sie als eine spezifische Reaktion anzusehen, mit deren Hilfe sich unter anderem die Anwesenheit kleiner Ergosterinmengen in Rohsteringemischen nachweisen läßt. Verschiedene Umwandlungsprodukte des Ergosterins, wie Iso-Ergosterin, Dehydro-Ergosterin und das erste Ultraviolettbestrahlungsprodukt des Ergosterins, geben gleichfalls eine positive Reaktion.

Quantitative Bestimmung des Ergosterins.

1. Ultraviolett-Absorptionsspektrum.

Zur quantitativen Bestimmung des Ergosterins in kleinsten Mengen dient in erster Linie die Messung seines Absorptionsspektrums. Aus dem Vergleich der hierbei gewonnenen Werte mit denen von Ergosterinlösungen mit bekanntem Gehalt lassen sich noch Spuren nachweisen, die chemisch nicht mehr feststellbar sind. Diese Methode dient z. B. dazu, um den Nachweis und die Bestimmung des Ergosterinvorkommens in den verschiedensten pflanzlichen und tierischen Sterinen vorzunehmen.

Andererseits hat das Studium des Ultraviolettspektrums große Bedeutung gewonnen für Untersuchungen über die Umwandlung des Ergosterins in seine antirachitisch wirksame Form, das Vitamin D. Es dürfte daher von Interesse sein, hier wenigstens kurz die Arbeitsweise bei der Ausführung solcher Bestimmungen zu erörtern. Grundsätzlich sind zwei Wege möglich. Der erste besteht darin, daß man Licht von einer ganz bestimmten Wellenlänge durch eine Lösung des absorbierenden Stoffes, also des Ergosterins, schickt und durch eine lichtelektrische Messung feststellt, wie sich die Intensität des Lichtes nach dem Durchgang durch die Lösung ändert. Die Absorption des Ergosterins ergibt sich dabei als Differenz aus dem Absorptionswert der Lösung und dem des gleichzeitig untersuchten reinen Lösungsmittels. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß die Größe der Absorption für einzelne bestimmte Wellenlängen sich mit größter Genauigkeit ermitteln läßt. Ihr Nachteil liegt darin, daß zur Feststellung der Absorption im ganzen Spektrum die Messung bei vielen verschiedenen Wellenlängen erfolgen muß. Reicht die Zahl der vorgenommenen Messungen nicht aus, so besteht die Möglichkeit, daß charakteristische Merkmale der Absorptionskurve übersehen werden. Hierdurch kann die Methode so zeitraubend werden, daß sie für die Durchführung von Reihenversuchen nicht geeignet erscheint.

Pohl bediente sich bei seinen erfolgreichen Absorptionsmessungen, die den ersten Beweis der Identität des Provitamins D mit dem Ergosterin ergaben, ausschließlich dieser Methode. Er schildert die Technik dieser Messungen wie folgt: Die Grundlage des ganzen Verfahrens ist die von Elster und Geitel geschaffene lichtelektrische Photometrie. Fällt Licht auf eine Metalloberfläche in einer Vakuumzelle, so entweichen Elektronen, die sich mittels einer Batterie und eines Strommessers nachweisen lassen. Die Amperezahl dieses lichtelektrischen Stromes ist nach Elster und Geitels Feststellungen in beliebigem Intensitätsbereich der Lichtintensität proportional. Wir sehen in Abb. 154 bei Z_1 eine derartige Photometerzelle mit einer Batterie E von etwa 100 Volt (z. B. Anodenbatterie des Rundfunks). Zur Strommessung dient besonders einfach die Aufladung eines Einfadenelektrometers A_1 in einer mit der Stoppuhr festgelegten Zeit. Die Zahl der Skalenteile pro Sekunde ist ein relatives Maß für die Stromstärke und somit auch für die Lichtintensität der benutzten Wellenlänge.

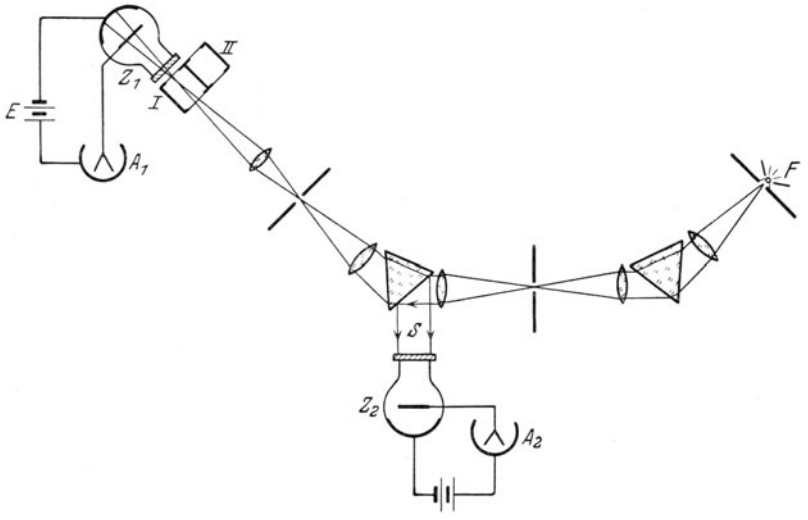


Abb. 154. Bestimmung der Ultraviolettabsorption nach Pohl.

Die zu untersuchende Substanz befinde sich als Lösung in der Cuvette I mit Quarzfenstern. Die Schwächung des Lichtes rührt außer von der gelösten Substanz von einer Absorption im Lösungsmittel und von den Reflexionsverlusten an den Fenstern her. Die beiden letzteren eliminiert man durch eine zweite gleiche Cuvette, die nur das reine Lösungsmittel enthält. Man schiebt diese Cuvette II in den Strahlengang und mißt die Intensität J_0 des durch sie durchtretenden Lichtes. Hingegen sei J die Intensität hinter der Lösung. Dann gilt

$$J = J_0\, e^{-xd} \quad \text{oder} \quad x = \frac{\lg J_0 - \lg J}{d},$$

wenn d die Schichtdicke in Millimeter bedeutet. Bei diesem altbekannten Verfahren muß man zwei technische Kunstgriffe beachten:

1. Für Photometerzwecke in weitem Spektralbereich sind Photozellen mit Alkalimetallfüllung besonders geeignet. Sie sind aber leider recht selektiv. Sie liefern für eine gegebene Wellenlänge nur dann richtige Werte, wenn diese Wellenlänge spektral sehr rein verwandt wird.

Bei einfacher spektraler Zerlegung bekommt man stets sehr merkliches Nebenlicht anderer Wellenlängen. Es rührt von der unvermeidlichen Zerstreuung des Lichtes in den Linsen und im Prisma her. Dieses Nebenlicht muß man durch

einen zweiten Spektralapparat weitgehend beseitigen. So kommt man zu dem in Abb. 154 ohne weiteres verständlichen Doppelmonochromator. Er besteht einfach aus zwei hintereinandergeschalteten Spektralapparaten.

2. Als Lichtquelle ist die Quecksilberdampflampe sehr beliebt und geeignet. Sie ist sehr konstant, hat aber unter 250 mμ nicht genug Emissionslinien. Man hilft sich da leicht mit Funkenstrecken F als Lichtquelle. Magnesium, Zink, Cadmium und Aluminium reichen wohl für alle Zwecke aus. — Die Funkenstrecken haben jedoch den Nachteil sehr geringer Konstanz. Man wird im allgemeinen mit einem Wechsel der primären Strahlungsintensität während einer einzelnen Messung rechnen. Aber dieser Nachteil läßt sich leicht beseitigen. Es ist unvermeidlich, daß an der Vorderseite des Prismas II etliches Licht durch Reflexion verloren geht, es ist durch die Strahlen S angedeutet. Dieses Licht läßt man auf eine zweite Photozelle Z_2 fallen, die mit einem zweiten Einfadenelektrometer A_2 verbunden ist. Auf diese Weise kann man mühelos jede Schwankung der Funkenstreckenhelligkeit eliminieren.

Abb. 155 zeigt die nach dieser Methode aufgenommene Ultraviolettabsorptionskurve des reinen Ergosterins in 0,04proz. ätherischer Lösung.

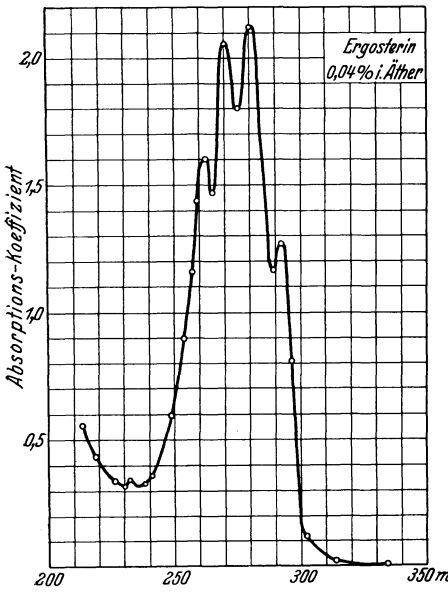


Abb. 155. Ultraviolettabsorptionskurve für Ergosterin nach Pohl.

Die zweite Methode zur Ermittlung des Absorptionsspektrums führt ohne umständliche Einzelmessungen bei vielen verschiedenen Wellenlängen des Lichtes direkt zur Gewinnung einer vollständigen Absorptionskurve. Folgendes Prinzip liegt ihr zugrunde: In einem Ultraviolettspektrographen wird in üblicher Weise das Absorptionsspektrum einer geeigneten Ergosterinlösung photographiert. Die verwendete Lichtquelle muß ein möglichst kontinuierliches Ultraviolettspektrum geben. Bewährt hat sich z. B. eine Wasserstofflampe von Bay und Steiner. Man ermittelt zunächst die günstigste Konzentration der Ergosterinlösung auf Grund einiger orientierender Vorversuche. Man photographiert nacheinander die Absorptionsspektra, die durch Lösungen verschiedener Konzentrationen in einer Cuvette mittlerer Schichtdicke, etwa 20—25 mm, entstehen. Die für die weitere Untersuchung brauchbarste Konzentration wird angezeigt durch dasjenige Absorptionsspektrum, welches ein etwa vorhandenes Maximum am deutlichsten erkennen läßt. Von einer Lösung dieser Konzentration wird nun die Serie von Aufnahmen bei verschiedenen Schichtdicken gemacht, die für die Ermittlung der Absorptionskurve notwendig ist.

Für die unten in Abb. 156 wiedergegebenen Aufnahmen der Ultraviolettabsorption des Ergosterins wurden folgende Bedingungen eingehalten: die Aufnahmen erfolgten unter Verwendung einer Wasserstofflampe der Firma Hanff & Buest, die mit 1600 Volt betrieben wurde. Zur Messung gelangte Ergosterin in einer 0,0075proz. alkoholischen Lösung. Die Belichtungsdauer für jede Spektralaufnahme betrug 5 Sekunden bei Verwendung von Spalt 10 (es kommt hier nicht auf besonders enge Spaltstellung an, da es sich nicht um Linien-, sondern um Bandenspektrum handelt). Die Aufnahmen der verschiedenen Schichtdicken von 100 mm bis 1 mm erfolgten mit stets gleicher Belichtungszeit in kurzen Abständen

hintereinander. — Erstrecken sich Serienaufnahmen über mehrere Platten, so ist auf Verwendung gleichen Plattenmaterials und gleicher Entwicklungsbedingungen zu achten.

Abb. 156 zeigt die Aufnahme einer Serie von 7 Schichtdicken; das oberste Spektrum entspricht der Schichtdicke 1 mm, das unterste der Schichtdicke 100 mm. Das sich bei dieser Serienaufnahme ergebende Gesamtbild läßt bereits deutlich erkennen, in welchem Gebiet die Hauptabsorption der Lösung liegt. Bei den Lösungen mit geringeren Konzentrationen ist auch die Lage der Absorptionsmaxima gut ersichtlich. Die genaue Bestimmung erfolgt durch Ausphotometrieren eines geeigneten Spektrums auf lichtelektrischem Wege Am besten geeignet ist im allgemeinen das Spektrum, in dem die Absorptionsmaxima im größten Kontrast erscheinen; doch ist es zuweilen notwendig, zwei Spektra von verschie-

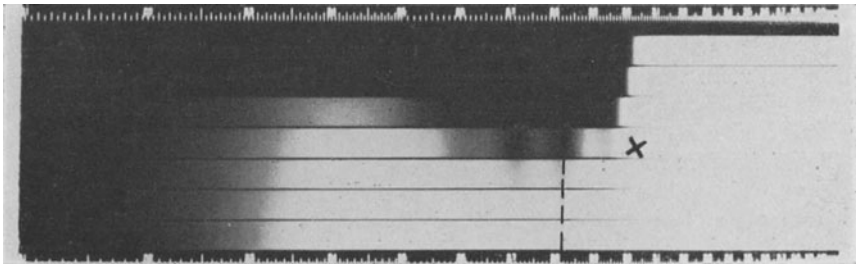


Abb. 156. Ultraviolettabsorptionsspektra von Ergosterin.

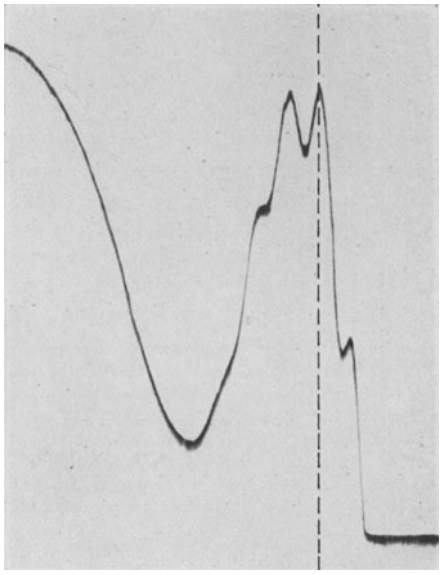


Abb. 157. Ultraviolettabsorptionskurve von Ergosterin.

denen Schichtdicken auszumessen, weil manche, vor allem sehr schwache Absorptionsmaxima, erst bei einer Schichtdicke zu sehen sind, bei der die anderen Absorptionsmaxima durch eine gewisse Überbelichtung bei der Aufnahme schon nicht mehr als solche zu erkennen sind.

In Abb. 157 wird die im Photometer gewonnene Kurve wiedergegeben, die bei der Messung des mit einem Kreuz bezeichneten Spektrums aus Abb. 156 erhalten worden ist. Dieses Spektrum entspricht einer Schichtdicke der Lösung von 10 mm. Der linke, hochliegende Teil der Kurve entspricht der linken kurzwelligsten Seite des angekreuzten Spektrums. Die Aufhellung des Spektrums nach rechts, also zum langwelligeren Gebiet, wird wiedergegeben durch die Senkung der Kurve nach rechts. Die Kurve steigt dann über ein niedrigeres Maximum an zu einem Maximum bei 270 mμ, sie sinkt dann zu einem Minimum

und zeigt ein zweites Maximum bei 280 mμ, welches zur besseren Orientierung durch eine senkrechte Markierungslinie gekennzeichnet ist. Ehe die Kurve bis zur Abszisse absinkt, welche der völligen Durchlässigkeit der Lösung für langwelligeres Ultraviolett entspricht, läßt sie ein weiteres Absorptionsmaximum bei etwa 294 mμ erkennen.

Vergleicht man diese Kurve mit der oben wiedergegebenen, nach der ersten Methode gewonnenen Kurve, so erkennt man ohne weiteres die völlige Übereinstimmung aller charakteristischen Merkmale. Die in der ersten Kurve markierten Punkte zeigen, welche große Zahl von Einzelmessungen zur Bestimmung der Kurve angestellt werden mußten, gegenüber der automatischen Registrierung der Kurve beim zweiten Verfahren.

Handelt es sich um die Messung des Absorptionsvermögens neuartiger Verbindungen, z. B. von Umwandlungsprodukten des Ergosterins, so ist der Vorteil der automatischen Methode besonders groß, da sie stets über den Gesamtverlauf der Kurve sichere Auskunft gibt.

2. Digitoninmethode:

Ergosterin gibt wie die meisten natürlich vorkommenden Sterine eine praktisch quantitative Fällung mit Digitonin. Auf dieser Reaktion baut sich ebenso wie beim Cholesterin und Sitosterin die zuverlässigste Bestimmungsmethode für Ergosterin auf.

Da Ergosterin in seinem natürlichen Vorkommen stets von anderen Sterinen begleitet wird, die auch durch Digitonin gefällt werden, erhält man bei der Anwendung der Digitoninmethode zur Ergosterinbestimmung im Ausgangsmaterial oder in Rohsterinen nicht den Wert für reines Ergosterin, sondern nur den für die Gesamtheit der digitoninfällbaren Sterine.

Zur Bestimmung verfährt man nach der Mikromethode, die im allgemeinen Teil (S. 720) eingehend beschrieben ist. Das Ergosterin kann in alkoholischer Lösung oder in einem anderen organischen Lösungsmittel angewendet werden. Zur Fällung benutzt man wie üblich eine $^1/_2$—1proz. Lösung von Digitonin in 90proz. Alkohol. Um den Niederschlag schnell und quantitativ abzuscheiden, erwärmt man zweckmäßig die Lösung auf dem Wasserbade und läßt dann mindestens eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Das Ergosterindigitonid wird auf einer kleinen Glasnutsche mit Filter aus gesintertem Glas oder in einem Röhrchen mit Asbestfilter abgesaugt und nach gründlichem Waschen getrocknet und gewogen. Der Faktor, mit dem das Gewicht des Ergosterindigitonids zu multiplizieren ist, um die entsprechende Ergosterinmenge zu errechnen, beträgt 0,24—0,25.

Beim Fehlen einer Mikrowage, die zur gravimetrischen Bestimmung kleiner Mengen unerläßlich ist, läßt sich der Digitoninniederschlag zweifellos auch in gleicher Weise titrieren wie das Digitonid des Cholesterins oder Phytosterins, d. h. durch Bestimmung der zur Oxydation benötigten Menge Chromsäure. Da hierüber Untersuchungen noch nicht vorliegen, ist es notwendig, zunächst in bekannten Ansätzen den für das Ergosterin geltenden Faktor zu bestimmen.

3. Colorimetrische Bestimmungsmethode:

Die LIEBERMANN-BURCHARDsche Reaktion läßt sich als quantitative Bestimmungsmethode ausgestalten. 2 g Substanz verreibt man mit Sand und erhitzt im kochenden Wasserbade mit 40 cc wäßriger 25proz. Kalilauge eine Stunde lang. Nach dem Erkalten schüttelt man fünfmal mit je 75 cc Äther aus, dann wird der Äther abgedampft und der Rückstand mit 50 cc Benzol aufgenommen. Diese Benzollösung wird auf eine Temperatur von 18° gebracht und 5 cc davon mit einem ebenfalls 18° warmen Gemisch von 2 cc Essigsäureanhydrid und 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Das Ganze wird sofort in einen Thermostaten von 18° gebracht; nach 2 Minuten vergleicht man bei

monochromatischem Licht die Färbungen mit wäßrigen Lösungen von Naphtholgrün *B*.

Den Ergosterinwert der Naphtholgrün-*B*-Lösungen bestimmt man zunächst durch Vergleich mit den Farbintensitäten, welche Benzollösungen mit bekanntem Ergosteringehalt unter denselben Bedingungen zeigen.

Ergosterin-palmitat, $C_{27}H_{41}O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$, entsteht durch Zusammenschmelzen und Erhitzen von Ergosterin und Palmitinsäure im Vakuum auf 190°. Es bildet nach dem Umkrystallisieren Blättchen vom Schmelzpunkt 107—108°, die in Alkohol sehr schwer, in Essigester ziemlich schwer löslich sind. $[\alpha]_D^{18} = -51°$.

Ergosterin-benzoat $C_{27}H_{41}O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ergosterin in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur aufgearbeitet. Das Benzoat ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Essigester und Äther. Es schmilzt bei 168° und hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -68°$.

Ergosteryl-phenylurethan, $C_{27}H_{41}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Ergosterin und Phenylisocyanat in Benzollösung unter Rückfluß oder beim Erhitzen der beiden Verbindungen ohne Lösungsmittel auf 180°. Das Ergosteryl-phenylurethan wird aus Essigester in Prismen erhalten, die schwer löslich sind in kaltem Alkohol und Essigester, leicht löslich dagegen in Äther und sehr leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Verbindung schmilzt bei 185° und besitzt die Drehung $[\alpha]_D^{16} = -63{,}1°$.

In gleicher Weise erhält man aus Naphthylisocyanat und Ergosterin das *Ergosteryl-α-Naphthylurethan*, $C_{27}H_{41}O \cdot CO \cdot NHC_{10}H_7$, das ähnliche Eigenschaften besitzt und bei 186° schmilzt. $[\alpha]_D^{16} = -55°$.

Ergosteryl-allophanat, $C_{27}H_{41}O \cdot CO \cdot NHCONH_2$. Zur Bildung des Allophanates leitet man den durch Erhitzen von Cyanursäure bereiteten Cyansäuredampf in eine 1proz. Lösung von Ergosterin in Benzol. Das schwerlösliche Allophanat fällt hierbei direkt aus der Lösung aus. Es bildet weiche Nadeln vom Schmelzpunkt 250° und ist mit Ausnahme von Pyridin in allen anderen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die schonende Darstellungsweise und die charakteristische Schwerlöslichkeit machen diese Reaktion besonders geeignet, um das Ergosterin von Begleitstoffen nicht sterinartiger Natur abzutrennen.

h) Fungisterin, $C_{25}H_{40}O$.

Im Mutterkorn wurde von TANRET außer dem Ergosterin noch ein zweites mit ihm nahe verwandtes Sterin aufgefunden. TANRET gab ihm den Namen Fungisterin, weil er in ihm ein für die Pilze charakteristisches Sterin erkannte.

Die Trennung des Fungisterins vom Ergosterin beruht auf der geringeren Löslichkeit des letzteren in Äther. Dementsprechend erhält man durch Umlösen von Rohergosterin aus heißem Äther Fraktionen, deren spezifische Drehung allmählich bis $[\alpha]_D = -126°$, dem Wert für reines Ergosterin, ansteigt. Entfernt man durch systematisches Fraktionieren die ergosterinreichen Krystallisationen, so erhält man aus den Mutterlaugen einen Stoff, dessen Drehung schließlich bei $[\alpha]_D = -22{,}4°$ konstant wird, das Fungisterin.

Aus Alkohol krystallisiert das Fungisterin in schönen glänzenden Blättchen, die ein Mol Krystallwasser enthalten, das sich ebenso wie beim Ergosterin nicht durch Trocknen an der Luft entfernen läßt. Es ist aber etwas weniger fest gebunden und wird über Schwefelsäure abgegeben. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 144°, und die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = -22{,}4°$ in Chloroform bzw. $[\alpha]_D = -12{,}9°$ in Äther. Dem Fungisterin kommt die Formel $C_{25}H_{40}O$ zu; es krystallisiert in demselben System wie Ergosterin; seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist höher als die des Ergosterins. Während ein Teil Ergosterin bei 22° erst in 50 Teilen absoluten Äthers löslich ist, sind für ein Teil Fungisterin nur 23 Teile absoluter Äther zur Lösung notwendig.

Das Acetat des Fungisterins schmilzt bei 158,5° und hat die Drehungswerte $[\alpha]_D = -15{,}9°$ in Chloroform bzw. $[\alpha]_D = -10{,}8°$ in Äther.

Farbreaktionen.

Eine Unterscheidung des Fungisterins vom Ergosterin erlaubt die Farbreaktion mit 90proz. Schwefelsäure. Ein Blättchen Fungisterin färbt sich bei Berührung mit einigen Tropfen dieser Säure in einigen Sekunden rubinrot, nach einigen Minuten geht die Farbe in Rotviolett über. Ergosterin gibt keine derartige Färbung, vielmehr erscheint nach Minuten nur ein schmutzigroter Farbton.

Wie Ergosterin ist auch Fungisterin ziemlich unbeständig, es verfärbt sich beim Aufbewahren an der Luft, besonders bei Lichtzutritt, und wird daher zweckmäßig unter Kohlendioxyd aufbewahrt. Durch Ultraviolettbestrahlung läßt es sich nicht in eine antirachitisch wirksame Form umwandeln.

i) Sterine der Hefe.

Das Hauptsterin der Hefe ist das Ergosterin $C_{27}H_{42}O$. Es wurde als typisches Sterin der Pilze ausführlich behandelt. Solange die Untersuchungen der Hefesterine auf eine Verarbeitung des Rohmaterials im kleineren Maßstabe angewiesen waren, hielt man das Ergosterin für das einzige in der Hefe vorkommende Sterin. Erst bei der Verarbeitung sehr großer Hefemengen und bei sorgfältiger Reindarstellung des daraus isolierten Ergosterins stellte es sich heraus, daß es noch von mehreren schwer rein darzustellenden Nebensterinen begleitet wird. Als einheitliche Verbindungen sind bisher isoliert worden: Zymosterin, Neosterin, Faecosterin und Ascosterin. Es erscheint möglich, daß diese Sterine auch in anderen Pilzen oder sonstigen Pflanzen vorkommen. Bei den großen Schwierigkeiten, die eine Reindarstellung bereitet, und in Anbetracht der verhältnismäßig recht großen Menge Ausgangsmaterial, die hierfür benötigt würde, ist eine sichere Entscheidung in dieser Frage vorerst nicht zu erwarten.

k) Zymosterin, $C_{27}H_{44}O$.

Zymosterin scheint ein regelmäßiger Begleiter des Ergosterins in Hefen der verschiedensten Rassen zu sein. Sein Vorkommen wurde häufig festgestellt; die Reindarstellung und eingehendere Charakterisierung haben verschiedene Autoren (SMEDLEY-MACLEAN, WIELAND und ASANO, REINDEL und WEIJKMANN u. a. m.) unabhängig voneinander vorgenommen.

Zymosterin ist leichter löslich als Ergosterin, es bleibt daher beim Umkrystallisieren des zunächst erhaltenen rohen Hefesterins in der Mutterlauge und kann durch vielfaches Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther und Aceton allmählich von dem schwerer löslichen Ergosterin befreit werden. Besser gelingt die Fraktionierung, wenn man das ganze Gemisch zunächst durch Behandeln mit Benzoylchlorid in die Benzoesäureester überführt und diese mehrmals umkrystallisiert (WIELAND).

Eine etwas abgeänderte Methode gibt REINDEL an: Das Rohzymosterin wird zunächst in Ligroin gelöst, wodurch eine geringe Menge eines darin unlöslichen stickstoffhaltigen Stoffes und ein großer Teil des darin schwerer löslichen Ergosterins abgetrennt wird. Das aus der Ligroinlösung durch Abdampfen wiedergewonnene Sterin wird aus viel Methylalkohol umkrystallisiert. Durch Wiederholung dieser Operation läßt sich eine nochmalige Anreicherung des Zymosterins erzielen. Die so erhaltenen Präparate wiesen eine Drehung von $[\alpha]_D = +30$ bis 35^0 auf. Als bestes Mittel zur weiteren Reinigung wird das wiederholte Auskochen unter Zusatz von Tierkohle empfohlen. Die spezifische Drehung steigt durch diese Behandlung von $[\alpha]_D = +35^0$ schließlich bis auf $[\alpha]_D = +49{,}5^0$.

Außer durch die Veränderung des Drehwertes kann die fortschreitende Befreiung von Ergosterin verfolgt werden durch die Farbreaktion von TORTELLI-

JAFFÉ, durch die noch kleinste Mengen von Ergosterin nachgewiesen werden können (s. S. 734). Das Ausbleiben der Farbreaktion beweist, daß weniger als 0,3% Ergosterin in dem Zymosterinpräparat enthalten sind. Auch das Ultraviolett-Absorptionsspektrum kann zur Erkennung und Bestimmung des Ergosteringehaltes im Zymosterin herangezogen werden. Reines Zymosterin wird nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Essigester entweder in großen einzelnen Platten oder in kleinen zu radialen Büscheln vereinigten Blättchen erhalten, die $^1/_2$ Mol Krystallwasser enthalten und bei 107—110° (Korr.) schmelzen. Die spezifische Drehung ist $[\alpha]_D = +49{,}5°$.

Farbreaktionen. 1. SALKOWSKI-Reaktion: Eine Chloroformlösung des Zymosterins gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Gelbrot-Färbung der Schwefelsäure, während das Chloroform farblos bleibt.

2. LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion: Zymosterin in Chloroformlösung gibt auf Zusatz von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine Blaufärbung, die in beständiges Grün übergeht.

3. Auf Zusatz von Arsentrichlorid färbt sich eine Zymosterin-Chloroformlösung stahlblau, übergehend in Violett mit grüner Fluorescenz.

4. Mit Antimonchlorid wird die Chloroformlösung des Zymosterins schwachrot, die Farbe geht über Gelb in Blaugrün über.

5. Reaktion von TORTELLI-JAFFÉ: Verläuft beim Zymosterin negativ. Sie besteht darin, daß man eine Chloroformlösung des Sterins bei Gegenwart von reinstem Olivenöl mit einer 10proz. Lösung von Brom in Chloroform und etwas Eisessig versetzt.

Zymosterin-acetat, $C_{29}H_{44}O_2$, entsteht beim Kochen von Zymosterin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Eisessig umkrystallisiert; sie bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 104—105°, nach anderen Angaben 115°. $[\alpha]_D^{24} = +33{,}5°$.

Zymosterin-benzoat, $C_{34}H_{46}O_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Zymosterin in Pyridinlösung in der Kälte. Es krystallisiert aus Aceton in charakteristischen, harten, glasklaren Tafeln oder in matten, zu Warzen gruppierten Nadeln. Beide Formen schmelzen bei 122—124° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 138° klar wird. Die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{23} = +36{,}4°$.

l) Neosterin, $C_{27}H_{44}O$.

Zur Gewinnung des Neosterins wird das von der Hauptmenge des Ergosterins befreite Hefesteringemisch benzoyliert durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Essigester werden als schwerstlösliche Anteile die Benzoate des Ergosterins und des Zymosterins erhalten. Nach deren Abtrennung läßt sich aus den Mutterlaugen das Benzoat des Neosterins isolieren. Aus dem Benzoesäureester wird das freie Neosterin in üblicher Weise durch Kochen mit alkoholischem Alkali erhalten. Es krystallisiert aus Aceton in breiten farblosen Nadeln, die bei 164—165° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt von Neosterin und Ergosterin zeigt keine Depression. Diese Tatsache darf aber bei nahe verwandten Vertretern der Steringruppe nicht als Identitätsbeweis angesehen werden.

Die spezifische Drehung weicht erheblich von der des Ergosterins ab, sie beträgt $[\alpha]_D^{24} = -105°$ (für Ergosterin $[\alpha]_D = -133$—$140°$).

Das *Acetat des Neosterins,* $C_{29}H_{46}O_2$, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht, krystallisiert in breiten dünnen Blättern und zeigt den Schmelzpunkt 173—174°.

Neosterylbenzoat, $C_{34}H_{48}O_2$, bildet sich beim Versetzen einer Pyridinlösung des Sterins mit Benzoylchlorid. Es krystallisiert in einheitlichen farblosen Blättchen, die bei 173—175° schmelzen. $[\alpha]_D^{24} = -50{,}6°$.

m) Faecosterin, $C_{27}H_{46}O$.

Faecosterin wird ebenso wie Neosterin erhalten bei der Fraktionierung der Benzoate des Hefesteringemisches. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Aceton lange breite Nadeln vom Schmelzpunkt 161—163° und der spezi-

fischen Drehung $[\alpha]_D^{25} = +42{,}1^0$. Während die Schmelzpunkte von Faecosterin und Ergosterin gleich sind, liegt der Mischschmelzpunkt um 10^0 niedriger. Faecosterin ist leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Aceton und in den Alkoholen.

Faecosterylacetat, $C_{29}H_{48}O_2$, das wie üblich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid hergestellt wird, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende schuppenförmige Blättchen. Es schmilzt bei 159—161°.

Faecosterylbenzoat, $C_{34}H_{50}O_2$, entsteht genau wie die anderen Sterinbenzoate durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung. Es ist in Äther, Petroläther und ähnlichem leicht löslich, schwer löslich in Aceton und sehr schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Der Schmelzpunkt, der erst nach vielfachem Umkrystallisieren scharf erhalten wird, liegt bei 144—146°. $[\alpha]_D^{20} = +35{,}4^0$.

n) Ascosterin, $C_{27}H_{46}O$.

Auch dieses Sterin wird im Verlaufe der mühsamen Fraktionierung der Hefesterine gewonnen. Es krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 141—142°. Die spezifische Drehung ist bemerkenswerterweise positiv, und zwar $[\alpha]_D^{20} = +45{,}0^0$.

Ascosterylbenzoat, $C_{34}H_{50}O_2$, schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 130—131°. $[\alpha]_D^{24} = +37{,}0^0$.

Während die genauer untersuchten Sterine der höheren Pflanzen, Sitosterin, Stigmasterin, Brassicasterin durchweg aus pflanzlichen Ölen gewonnen worden sind, hat man bei der Verarbeitung größerer Mengen von Rhizomen, Wurzeln, Laubblättern, Blüten und Rinden weitere sehr zahlreiche Phytosterine isoliert und beschrieben, denen die Entdecker häufig besondere an die Pflanzennamen anknüpfende Bezeichnungen gegeben haben. Da diese Phytosterine zweifellos in sehr vielen Fällen nicht als reine chemische Individuen anzusehen sind, erübrigt sich eine eingehende Besprechung ihrer Gewinnung und Eigenschaften. Die Methode der Isolierung ist grundsätzlich fast immer die gleiche. Um hierfür ein charakteristisches Beispiel anzugeben, werden im folgenden das Anthesterin (Taraxasterin) und das Homotaraxasterin ausführlich abgehandelt.

o) Anthesterin (Taraxasterin), $C_{29}H_{48}O$.

Aus den Blütenköpfen von Anthemis nobilis, der römischen oder englischen Kamille, isolierten KLOBB sowie POWER und BROWNING eine krystallisierte Verbindung, die zweifellos zu der Klasse der Phytosterine gehört. KLOBB nannte den neuen Stoff Anthesterin, während POWER und BROWNING den Namen Taraxasterin benutzen, da sie vor der Untersuchung des Sterins aus Anthemis nobilis eine mit diesem identische Substanz aus der Wurzel von Taraxacum officinale gewonnen hatten.

Zur Darstellung wurde das Ausgangsmaterial, die Kamillenblüten, zunächst erschöpfend mit Alkohol extrahiert. Der Alkoholextrakt wurde mit Wasser gemischt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Rückstand schied sich eine fettig-harzige Masse ab, die von der wäßrigen Lösung getrennt und dann mit Petroläther ausgezogen wurde. Aus dem Petrolätherextrakt schieden sich Krystalle ab, die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurden. Nach wiederholtem fraktioniertem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester wurden die Fraktionen getrennt acetyliert und weiterfraktioniert, umkrystallisiert unter Benutzung von Essigester als Lösungsmittel. Das schließ-

lich erhaltene reine Sterinacetat bildete farblose glänzende Platten, die konstant bei 248° (251—252°) schmolzen und die Drehung $[\alpha]_D = + 122{,}2°$ in Chloroform hatten. Nach dem Verseifen des Acetats wurde der freie Alkohol $C_{29}H_{48}O$ erhalten, der aus Alkohol mit zwei Mol Krystallwasser krystallisiert. Er schmilzt bei 217—219° und hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 95{,}6°$ (Chloroform).

Die Darstellung des Taraxasterins aus der Wurzel von Taraxacum officinale gestaltet sich wie folgt: Das getrocknete Ausgangsmaterial wird durch fortgesetzte Perkolation mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des größten Teiles des Alkohols erhält man einen zähen, dunkel gefärbten Extrakt, der nach dem Mischen mit Wasser zunächst einer Dampfdestillation unterworfen wird. Im Rückstand bleibt außer der wäßrigen Lösung ein öliges Harz, welches abgetrennt und in Alkohol gelöst wird. Der größte Teil dieses Harzes läßt sich mit Petroläther aus der Lösung ausziehen. Der Rückstand des Petrolätherauszuges wird durch Kochen mit einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung verseift. Nach Zugabe von Wasser gewinnt man in üblicher Weise durch Extraktion mit Äther das Unverseifbare. Um hieraus Taraxasterin krystallisiert zu erhalten, muß man das Material zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylieren und die Acetylderivate einer fortgesetzten fraktionierten Krystallisation aus Essigester und einer Essigester-Alkohol-Mischung unterwerfen. Schließlich resultiert reines Taraxasterinacetat in hübschen, farblosen, hexagonalen Platten vom Schmelzpunkt 251—252°.

Die Farbreaktion nach LIEBERMANN-BURCHARD — Versetzen einer kleinen Substanzprobe in Chloroformlösung mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure — verläuft positiv. Es entsteht eine rosa Färbung, die langsam übergeht in ein dunkles Blaurot mit grüner Fluorescenz.

Monobrom-acetyl-taraxasterin, $C_{31}H_{49}O_2Br$. 0,5 g des oben beschriebenen Acetates werden in Chloroform gelöst. Zu der kalten Lösung fügt man eine Lösung von Brom in Chloroform in geringem Überschuß langsam hinzu. Das Bromadditionsprodukt wird aus Essigester umkrystallisiert und so in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 233—234° erhalten (235—237°).

Benzoyl-taraxasterin erhält man durch kurzes Erhitzen des Sterins mit Benzoylchlorid und einigen Tropfen Pyridin. Das Produkt bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 232°.

p) Homotaraxasterin, $C_{25}H_{40}O$.

Bei der Gewinnung reinen Taraxasterinacetates bei der Aufarbeitung nach der oben beschriebenen Methode erhält man Fraktionen mit niedrigerem Schmelzpunkt, die schließlich nur schwierig zur Krystallisation zu bringen sind. Aus diesen Fraktionen und ihren Mutterlaugen läßt sich ein zweites homologes Sterin, das Homo-taraxasterin, folgendermaßen isolieren: Zunächst wird das Material durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und das so erhaltene Produkt unter vermindertem Druck destilliert, wobei fast die Gesamtmenge zwischen 335 und 340° bei 25 mm Druck übergeht. Das Destillat, welches mit etwas öligem Material durchsetzt ist, wird gereinigt durch Auflösen in hochsiedendem Petroläther und Behandeln mit Tierkohle. Man erhält so nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol einen Stoff, der in kleinen Nadeln krystallisiert und den konstanten Schmelzpunkt 163—164° und die Drehung $[\alpha]_D = + 25{,}3°$ in Chloroform zeigt. Nach seinen Analysenzahlen kommt ihm die Formel $C_{25}H_{39}OH$ zu, so daß er als ein niederes Homologes des Taraxasterins anzusehen ist.

Acetyl-homotaraxasterin, $C_{25}H_{39}O \cdot COCH_3$. Die Verbindung wird erhalten durch Erhitzen des Sterins mit Essigsäureanhydrid. Sie scheidet sich aus einer Mischung von Essigester und Alkohol in kleinen farblosen Nadeln aus, die bei 219—220° schmelzen. Ihre spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = +28{,}1°$.

Das Benzoylderivat des Homotaraxasterins bildet kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 202°.

Das Homotaraxasterin zeigt mit Chloroform, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dieselbe Farbreaktion wie das Taraxasterin.

Als Beispiel für die Gewinnung eines Phytosterin-glykosids sei die Vorschrift angegeben, die von POWER und BROWNING bei der Verarbeitung eines Auszuges aus Anthemis nobilis angewendet wurde:

Nachdem der fettig-harzige Anteil des alkoholischen Extraktes mit Petroläther erschöpfend ausgezogen ist, unterwirft man ihn einer Extraktion mit Äther. Der Ätherextrakt scheidet bei längerem Aufbewahren einen durch Chloroform grün gefärbten Niederschlag aus. Diese Substanz wird gesammelt und durch Behandlung mit verdünntem Pyridin gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich in nahezu farblosen mikroskopischen Krystallen ab, die den Schmelzpunkt 280—283° zeigen. Zur weiteren Identifizierung wird ein Teil der Substanz acetyliert. Das Acetylprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 159—160°. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Verbindung deutet darauf hin, daß ein Gemisch der Glykoside des Sitosterins und des Stigmasterins vorliegt. Der Beweis, daß es sich tatsächlich in der Hauptsache um Sitosteringlykosid handelt, konnte erbracht werden durch Verseifung des Phytosterolins mit Salzsäure in amylalkoholischer Lösung. Das hierbei erhaltene Sterin zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester den Schmelzpunkt 136 bis 139°.

In ganz ähnlicher Weise wie die genannten Autoren gehen TUTIN und CLEWER (17) bei der Isolierung eines Phytosterolins aus Clematis vitalba (Blütenzweige) vor. Es wird in gleicher Weise wie oben angegeben der ätherische Auszug des mit Petroläther erschöpften Harzes bereitet. Der Rückstand, der recht schwer löslich in Äther ist, wird in kochendem Alkohol gelöst. Die Lösung wird eingedampft, bis ein kleiner Teil der angewendeten Substanz sich fest abscheidet, der dann von der noch heißen Lösung abgetrennt wird. Dieser feste Anteil besitzt nach einer Reinigung mit Hilfe von Tierkohle den Schmelzpunkt 295°.

Nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetylderivat, das bei 149° schmilzt.

Nach der Analyse handelt es sich bei dem aus Clematis isolierten Glykosid wahrscheinlich um ein Derivat des Stigmasterins oder eines isomeren Sterins.

Im folgenden wird tabellarisch eine Übersicht über Phytosterine gegeben, die sich auf Grund der bisher in der Literatur angegebenen Daten nicht mit einem der zuvor beschriebenen, genauer untersuchten Phytosterine sicher identifizieren lassen. Bei der Verwertung der Angaben muß berücksichtigt werden, daß die Feststellung der Molekularformel der Sterine allgemein sehr schwierig ist, so daß die angenommenen Formeln fast durchweg nicht als sicher angesehen werden können. Da ferner auch die als einheitlich erscheinenden Phytosterine häufig Gemische sind, wie bereits früher gezeigt wurde, kann man auch den angegebenen Schmelzpunkten und Drehungen nur eine relative Bedeutung beimessen.

3. Tabellarische Übersicht.

	Schmelzpunkt	Formel	Name	Isoliert aus	Drehung	Derivate	Bemerkungen
1	115—116°	$C_{30}H_{48}O$	Euphorbon	Milchsäften vieler Euphorbiaceen	—	—	Krystallisiert gut bei langsamem Verdunsten seiner Essigesterlösung
2	117°	$C_{26}H_{44}O$	Betasterin	Zuckerrüben	inaktiv	—	—
3	125°	$C_{20}H_{34}O$	Quebrachol	der Rinde von weißem Quebracho	linksdrehend	—	—
4	125°	$C_{27}H_{46}O$	—	Harz des Kautschuks von Hevea brasiliensis	$[\alpha]_D^{23} = -24{,}6°$	Acetat F. 114—115° $[\alpha]_D^{22} = -30{,}6°$ Benzoat F. 144—145° $[\alpha]_D^{22} = -20{,}7°$ Propionat F. 98° $[\alpha]_D^{23} = -29{,}4°$	—
5	129°	$C_{26}H_{44}O + H_2O$	Arbusterin	Samen von Arbutus unedo	$[\alpha]_D^{15} = -15{,}20°$	Acetat F. 110° Benzoat F. 137°	—
6	132°	$C_{26}H_{44}O + H_2O$	—	Hartriegelrinde (Cornus sanguinea L.)	—	—	—
7	133°	$C_{26}H_{44}O + H_2O$	—	Blättern von Oenotheria biennis L.	—	Acetat F. 117°	—
8	134°	$C_{20}H_{34}O$	—	Rumex Ecklonianus, Meisner (N. O. Polygonaceae)	—	—	Identisch mit Rhamnol aus Kosamfrüchten und Rhamnus purshiana
9	134°	$C_{24}H_{46}O + H_2O$	—	Rinde von Ulmus campestris	inaktiv	Acetat F. 117—118°	Vielleicht Stigmasterin nach SCHMID und STÖHR
10	134—135°	$C_{26}H_{44}O$	—	Rainweide (Ligustrum vulgare L.)	—	Acetat F. 117°	—
11	134—135°	—	—	Harz des Kautschuks von Hevea brasiliensis	$[\alpha]_D^{20} = -21{,}4°$	Benzoat F. 144,5° $[\alpha]_D^{24} = -12{,}5°$	—
12	135°	$C_{26}H_{44}O + H_2O$	—	Rotbuche (Fagus silvatica L.)	—	Acetat F. 118—119°	—

3. Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

	Schmelzpunkt	Formel	Name	Isoliert aus	Drehung	Derivate	Bemerkungen
13	135°	$C_{26}H_{47}O + H_2O$	—	Baumwollpflanze	—	—	—
14	135—136°	$C_{27}H_{46}O + H_2O$	Verosterin	Rhizom der Veronica virginica	linksdrehend	—	—
15	136°	$C_{26}H_{44}O + H_2O$	—	Pinellia tuberifera Ten	$[\alpha]_D^{20} = -31{,}37°$	Acetat F. 121°	—
16	136°	$C_{22}H_{38}O$	—	Tallöl (Abfallprodukt der Sulfatcellulose-fabrikation)	—	—	—
17	136—137°	$C_{27}H_{46}O$	Slanuto-sterin	Früchten von Cicer arietinum	—	Acetat F. 128°	Besitzt zwei Doppelbindungen
18	136—137°	$C_{27}H_{46}O$	—	Wurzel von Brauneria angustifolia	—	Acetat F. 118—120°	—
19	137°	$C_{27}H_{46}O$	—	Parthenium argentatum	—	Acetat F. 196° mit H_2 und Pd Tetra-hydro-phyto-sterin F. 149,5°, Acetyl-derivat F. 222°	—
20	139°	$C_{20}H_{34}O$	Cinchol	Chinarinde	linksdrehend	—	—
21	140°	$C_{20}H_{34}O$	Cupreol	Cuprearinde	—	—	—
22	142°	$C_{26}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{27}H_{46}O + H_2O$	—	Rinde von Phellodendron amurense Rupr.	$[\alpha]_D^{10} = -28{,}86°$	Acetat F. 135—137°	—
23	142—143°	$C_{27}H_{46}O + H_2O$	—	Blättern von Cassia angustifolia	$[\alpha]_D = -37{,}8°$ Chlf.)	Acetat F. 128°	—
24	142—144°	$C_{17}H_{28}O$ oder $C_{18}H_{30}O$ oder $C_{20}H_{32}O$	Verbasterin	Blüten von Verbascum thapsus	äußerst schwach linksdrehend	Acetat hexagonale Blättchen F. 169—171° bzw. 108—110°	—
25	148°	$C_{27}H_{46}O$	—	Früchten von Ecballium elaterium	$[\alpha]_D = +3{,}2°$ (Chlf.)	Acetat F. 155—157°	—
26	148°	—	—	Iris versicolor L.	$[\alpha]_D = -35{,}6°$ (Chlf.)	—	—

27	149—150°	$C_{24}H_{40}O$ oder $C_{25}H_{42}O$	Para-phytosterin	Samenschalen von Phaseolus vulgaris	$[\alpha]_D = -44{,}1°$	—	—
28	152—153°	$C_{30}H_{50}O + {}^1/_2H_2O$	—	Gleditschia triacanthos	inaktiv	Acetat F. 164°	—
29	153°	$C_{27}H_{46}O$	—	unterirdischen Teilen von Caulophyllum thalictroides	—	—	—
30	154,5—156,5°	$C_{27}H_{46}O$	—	Wurzel von Brauneria angustifolia	—	Acetat F. 131,5—132° $[\alpha]_D^{20} = -42{,}2°$ (Chlf.)	—
31	158—160°	$C_{20}H_{34}O$	—	Früchten von Citrullus colocynthis Schrader	$[\alpha]_D = +8{,}1°$ (Chlf.)	Acetat F. 167—170°	—
32	158°	$C_{27}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{27}H_{46}O + H_2O$	—	Öl von Strychnos nux vomica	—	—	—
33	158°	$C_{24}H_{38}O$	Alstol	Milchsaft von Alstonia costulata Miq.	$[\alpha]_D = +56{,}4°$	—	—
34	159°	$C_{27}H_{44}O + H_2O$	Cluytia-sterin	Cluytia similis	$[\alpha]_D = -52{,}6°$ (Chlf.)	Acetat F. 139°	—
35	158—160°	$C_{20}H_{34}O$	—	Coloquinthensamen	rechtsdrehend	—	—
36	160—162°	$C_{27}H_{44}O + H_2O$	—	Brechwurzel Ipecacuanha	$[\alpha]_D = -53{,}9°$ (Chlf.)	Acetat F. 139—140°	Soll identisch sein mit Cluytiasterin und Caulosterin
37	163°	$C_{14}H_{22}O$	Isoalstonin	Milchsaft von Alstonia costulata Miq.	$[\alpha]_D = +65{,}5°$	—	—
38	186—187°	$C_{27}H_{46}O$	—	Viburnum prunifolium	$[\alpha]_D = +115°$	Acetat F. 223—224°	—
39	189—190°	$C_{24}H_{40}O$ oder $C_{25}H_{42}O$	Phasol	Samenschalen von Phaseolus	$[\alpha]_D = +30{,}6°$	—	Lupeolartig
40	191—192°	$C_{14}H_{22}O$	Alstonin	Milchsaft von Alstonia costulata Miq.	$[\alpha]_D = +49°$	—	—
41	192°	$C_{27}H_{44}O$	Hom-Androsterin	Wurzelstock von Apocynum androsaemifolium	—	—	—

3. Tabellarische Übersicht (Fortsetzung).

	Schmelzpunkt	Formel	Name	Isoliert aus	Drehung	Derivate	Bemerkungen
42	205°	$C_{22}H_{34}O$	Alcornol	Alcornoco-rinde von Bowdichia virgilioides	$[\alpha]_D = +33{,}83°$	—	—
43	208—210°	$C_{30}H_{50}O$	Androsterin	Wurzelstock von Apocynum androsaemifolium	$[\alpha]_D = +29{,}9°$	—	—
44	214°	$C_{27}H_{44}O$	Fagarol	Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides	$[\alpha]_D = +20{,}41°$	Acetat F. 118° Bromderivat F. 110—115° Benzoylderivat F. 265—267° Bromderivat des Acetats F. 200°	—
45	215°	$C_{31}H_{50}O$	Lupeol	Samenschalen von Lupinus luteus, Rinde von Roncheria Griffithiana	$[\alpha]_D = +27{,}2°$	—	—
46	265°	$C_{28}H_{46}O$	—	Hyenanche globosa	$[\alpha]_D^{15} = -22{,}4°$	Acetat F. 244°	—
47	134—135°	$C_{27}H_{46}O_2$	Dipterocarpol	Balsam von Dipterocarpus trinervis	$[\alpha]_D = +64{,}6°$	Anhydrid $C_{27}H_{44}O$, F. 69 bis 70° mit Chromsäure Dipterocarpon $C_{27}H_{44}O_3$, F. 183—184°	—
48	210—212°	$C_{22}H_{34}O_2(OH)_2$	Bryonol	Bryonia dioica	—	—	—
49	232°	$C_{26}H_{44}O_2$	Onocol	Wurzel von Ononis spinosa	—	—	—
50	236°	$C_{30}H_{50}O_2$	Faradiol	Blüten von Tussilago Farfara	$[\alpha]_D = +45°$	—	—
51	249—250°	$C_{28}H_{46}O_2$ oder $C_{29}H_{48}O_2$	Arnidiol	Arnicablüten	$[\alpha]_D = +62°$	—	—
52	251—252°	$C_{24}H_{30}(OH)_2 + {}^1/_2H_2O$ oder $C_{33}H_{54}O_2$ bzw. $C_{32}H_{52}O_2$	Betulin	Birkenrinde	$[\alpha]_D = +15{,}68°$ bzw. $= +20°$	Diacetat $[\alpha]_D = +14{,}26°$ Benzoat F. 145—147° Keton F. 177°	—
53	283°	$C_{26}H_{42}O_4$	Daucosterin	Möhrenwurzel	—	—	—

Literatur.

(*1*) ANDERSON u. NABENHAUER: New York State Agric. Experiment. Station. Technical Bulletin **108**, 1024. — (*2*) ANDERSON u. SHRINER: Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2976 (1926). (*3*) BAEYER u. VILLIGER: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1575 (1900). — (*4*) BONSTEDT: Ztschr. f. physiol. Ch. **176**, 274 (1928). — (*5*) BUTENANDT: Naturwissenschaften **1929**, 879. (*6*) DAM: Biochem. Ztschr. **152**, 101 (1924).

(*7*) HÄUSLER, E. P., u. E. BRAUCHLI: Helv. Chim. Acta **12**, 187 (1929). — (*8*) HEILBRON u. SEXTON: Nature **123**, 567 (1929).

(*9*) REINDEL u. NIEDERLÄNDER: Liebigs Ann. **475**, 147 (1929). — (*10*) REINDEL u. WEICKMANN: Ebenda **475**, 96 (1929). — (*11*) ROSENHEIM u. WEBSTER: Biochem. Journ. **22**, 1426 (1928). — (*12*) ROSENMUND u. KUHNHENN: Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel **46**, 154 (1923).

(*13*) SCHÖNHEIMER: Ztschr. f. physiol. Ch. **185**, 121 (1929). — (*14*) STEINLE u. KAHLENBERG: Journ. Biol. Chem. **67**, 442 (1926). — (*15*) SZENT GYÖRGI, v.: Biochem. Ztschr. **136**, 107 (1923).

(*16*) TUTIN u. CLEWER: Journ. Chem. Soc. London **105**, 1856 (1914).

(*17*) WINDAUS: Ann. **453**, 101 (1927). — (*18*) WINDAUS u. BRUNKEN: Ztschr. f. physiol. Ch. **140**, 109 (1924).

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Phytosterinen[1].

Von **C. WEHMER, W. THIES** und **M. HADDERS**, Hannover.

Nachgewiesen bislang in mehr als 200 Pflanzenarten (besonders Phanerogamen und Pilzen), hauptsächlich als *Bestandteil fetter Öle* zumal der Samen.

Übersicht.

A. Genauer untersuchte Sterine (freie Alkohole, Glykoside und Ester), vorwiegend aus den fetten Ölen gewonnen.
   1. *Sitosterin.*
   2. *Dihydrositosterin.*
   3. *Stigmasterin.*
   4. *Brassicasterin.*
   5. *Phytosteringlykoside:*
      a) Sitosteringlykoside.
      b) Stigmasteringlykoside.
      c) Sonstige Phytosteringlykoside (in Literatur kurz als *Phytosteroline* angegeben).
   6. *Phytosterinester.*

B. Sonstige Sterine, mit den genannten nicht sicher identifizierbar; aus verschiedenen Pflanzenteilen, meist nach der Pflanzenart benannt, wohl mehrfach zweifelhafter Art.

C. Unbenannte Phytosterine, zum Teil näher untersucht (Formel und Schmelzpunkt).

D. Mycosterine (Pilzsterine).

A. Genauer untersuchte Sterine.

1. Sitosterin.

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L., Ginkgo (Samen).
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Samenöl und im *Tallöl* der Cellulosefabrikation). — *P. Pinea* L., Pinie (Samenöl).
Fam. **Typhaceae:** *Typha japonica* MIQ. (Pollen).
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Maisöl); als *α-, β- und γ-Sitosterin.* — *Hordeum sativum* JESS., Gerste (Frucht); im Gersten-, Malz- und Treberfett als *Sitosterinpalmitat*, neben etwas *Dihydrositosterin.* — *Triticum sativum* LMK., Weizen (Embryo, Weizenöl, Kleie); als *α-, β- und γ-Sitosterin.* — *Secale cereale* L., Roggen (Keime). — *Oryza sativa* L., Reis (fettes Öl der Kleie).
Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L., Meerzwiebel (Zwiebel); Sitosterin neben *Scillisterin.* — *Smilax ornata* HOOK. FIL. (Harz); Sitosterin (neben *Sitosterin-d-Glykosid*).
Fam. **Juglandaceae:** *Juglans regia* L., Walnußbaum (fettes Öl der Samen).
Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus campestris* L., Feldulme (Rinde).

[1] Bezüglich der Literatur s. unten S. 245, Note 1.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus Carica* L., Feigenbaum (Blätter und Stengel).
Fam. **Urticaceae:** *Urtica-Species*, viell. *U. dioica*? (Kraut).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Blätter).
Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Triebe, blühend).
Fam. **Menispermaceae:** *Coscinium fenestratum* Colebr. (*Menispermum f.* Gaertn.), (Stengel); im Fett.
Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium religiosum* Sieb. et Zucc., Giftiger Sternanis (Früchte).
Fam. **Anonaceae:** *Anona squamosa* L., Flaschenbaum (Samen).
Fam. **Cruciferae:** *Brassica Rapa* L., Rübsen (Rüböl). — *Eruca sativa* Lam. (fettes Öl, *Jambaöl*).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Wiesenklee (Blüten). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Rinde). — *Glycine Soja* Sieb. (*Soja hispida* Mnch.), Sojabohne (Same); γ-Sitosterin (ident. mit *Weizen-γ-Sitosterin*). — *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (?) (Samen). — *Physostigma venenosum* Balf., Calabarbohnenbaum (Calabarbohne und Calabarfett); neben Stigmasterin (Sitosterin ident. mit Sitosterin aus Weizenkeimen). — *Butea frondosa* Roxb., Kinobaum (Samen). — (*Mimosoideae*): *Adenanthera pavonina* L., Rotholzbaum (Samen). — *Caesalpinioideae*): *Caesalpinia Bonducella* Roxb. (*Guilandina B.* L.), Kugelstrauch (Samen); im *Bonducnußöl*.
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Casimiroa edulis* Llv. (Harz der Früchte).
Fam. **Anacardiaceae:** *Anacardium occidentale* L., Acajubabaum (Acajouöl); Sitosterin zweifelhaft.
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L., Rote Kastanie (Rinde).
Fam. **Malvaceae:** *Althaea officinalis* L., Eibisch (fettes Öl der Wurzel).
Fam. **Sterculiaceae:** *Sterculia diversifolia* G. Don. (Samen). — *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Kakaobutter).
Fam. **Umbelliferae:** *Oenanthe crocata* L. (Kraut); Sitosterin zweifelhaft. — *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); *Sitosterin* (90 %) neben *Stigmasterin* (früher das Gemisch dieser beiden Sterine als *Hydrocarotin*). — *Archangelica officinalis* Hoffm., Engelwurz (Rhizom); wie vorige.
Fam. **Sapotaceae:** *Bassia latifolia* Roxb., Mahwabaum (Samen); als „*Bassisterin*" (isom. Sitosterin).
Fam. **Salvadoraceae:** *Salvadora oleoides* Decne (Samen).
Fam. **Apocynaceae:** *Cerbera Odollam* Gaertn. (Samen). — *Thevetia nereifolia* Juss., Gelber Oleander (Samen). — *Nerium Oleander* L., Oleander (Samen). — *Strophanthus hispidus* DC. (Strophanthusöl der Samen).
Fam. **Solanaceae:** *Scopolia japonica* Max., Japanische Belladonna (Wurzelstock).
Fam. **Compositae:** *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blätter). — *Arctium majus* Schk., Große Klette (Wurzel). — *Anacyclus Pyrethrum* DC., „Römische Bertramswurzel" (Fett); früheres *Hydrocarotin* war Gemenge von *Sitosterin* (90 %) und *Stigmasterin*.

2. *Dihydrositosterin.*

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer; im *Tallöl* der Cellulosefabrikation.
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Maisöl). — *Oryza sativa* L., Reis (Kleie und Reisöl). — *Secale cereale* L., Roggen (Roggenöl und Kleie). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Weizenöl, Embryo und Kleie). — Gerste s. bei *Sitosterin*, Nr. 1!
Fam. **Cruciferae:** *Brassica Napus* L., Raps (Rapsöl).
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (Samen).
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (Samen).

3. *Stigmasterin.*

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Maisöl). — *Oryza sativa* L., Reis (Reisöl).
Fam. **Liliaceae:** *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Wurzelstock); anscheinend als Stigmasteringlykosid. — *Smilax ornata* Hook. fil. (Harz).
Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Cocosöl); „stigmasterinähnl. Substanz".
Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus campestris* L., Feldulme (Rinde).
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus Carica* L., Feigenbaum (Blätter und Stengel).
Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Triebe, blühend); *Stigmasterin* neben *Stigmasteringlykosid* (letzteres nur wahrscheinlich).
Fam. **Cruciferae:** *Brassica Rapa* L., Rübsen (Rüböl); stigmasterinähnlicher Körper.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Rinde). — *Glycine Soja* SIEB. (*Soja hispida* MNCH.), Sojabohne (Samen). — *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (?) (Samen); ein Phytosterin „verwandt mit Stigmasterin". — *Physostigma venenosum* BALF., Calabarbohnenbaum (Samen); neben Sitosterin.
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Kakaobutter).
Fam. **Umbelliferae:** *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); neben Sitosterin, Gemisch früher als Hydrocarotin.
Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. BR., Akon (Akonwachs).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia dioica* JACQ., Rotbeerige Zaunrübe (Rhizom); unsicher!
Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* SOND. (Kraut); ein Phytosterin homolog Stigmasterin. — *Arctium majus* SCHK. (*Lappa major* GAERTN.), Große Klette (Klettenwurzel). — *Cnicus Benedictus* GAERTN., Cardobenedicte (Cardobenedictenkraut); unsicher!

4. Brassicasterin.

Fam. **Cruciferae:** *Brassica Rapa* L., Rübsen (Rüböl); neben einem sitosterinähnlichen Sterin.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Pongamia glabra* VENT., Pongam (fettes Pongamöl). — *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (?) (Samen).

5. Phytosteringlykoside (Phytosteroline).

a) Sitosteringlykoside.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* LMK., Weizen (Weizenkeime).
Fam. **Liliaceae:** *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Harz des Wurzelstocks). — *Smilax ornata* HOOK. FIL. (Harz der Wurzel: Honduras-Sarsaparille).
Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Harz der Blütenköpfe); neben *Stigmasteringlykosid.*

b) Stigmasteringlykoside.

Fam. **Liliaceae:** *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Harz des Wurzelstocks).
Fam. **Ranunculaceae:** *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Harz der blühenden Triebe).
Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Harz der Blütenköpfe); neben *Sitosteringlykosid.*

c) Sonstige Phytosteringlykoside (in Literatur kurz als *Phytosteroline* angegeben).

Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L., Meerzwiebel (Zwiebel).
Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Fruchtstand = „Hopfen").
Fam. **Ranunculaceae:** *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Harz der Blätter). — *Clematis Vitalba* L., Waldrebe (Triebe, blühend); wahrscheinlich *Stigmasteringlykosid.*
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Cassia angustifolia* VAHL., Indische Senna-Cassie (Harz der Sennesblätter). — *Caesalpinia Bonducella* ROXB. (*Guilandina B.* L.), Kugelstrauch (Samen); im *Bonducnußöl.* — (*Papilionatae*): *Physostigma venenosum* BALF., Calabarbohnenbaum (Calabarfett). — *Phaseolus multiflorus* LAM. var. *β-coccineus* (Wurzel).
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (äußere Schicht der Fruchtschale).
Fam. **Euphorbiaceae:** *Croton Gubouga* (?) (Rinde). — *Euphorbia pilulifera* L. (Kraut).
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (aus ölig-harzigem Rückstand der ganzen Pflanze).
Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Jambolana* LAM. (*Syzygium J.* DC.) (Fett der Frucht).
Fam. **Umbelliferae:** *Ferula Sumbul* HOOK. (Harz der „Sumbulwurzel").
Fam. **Labiatae:** *Mentha piperita* HUDS. var. *officinalis* SOLE, Pfefferminze, (Blätter); im fetten Öl.
Fam. **Solanaceae:** *Solanum angustifolium* R. et PAV. (Harz).
Fam. **Caprifoliaceae:** *Viburnum Opulus* L., Gemeiner Schneeball (Harz der Rinde). — *V. prunifolium* L. (fettes Öl der Rinde).

Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus Colocynthis* Schrad., Coloquinte (getrocknete Frucht); als „*Citrullol*".
Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* Sond. (Kraut). — *Taraxacum officinale* Wigg., Löwenzahn (Harz der Wurzel). — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Harz der Blütenköpfe). — *Echinacea angustifolia* DC. (*Brauneria a.*?) (Wurzel).

6. Phytosterinester.

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blütenpollen); *Phytosterinpalmitinsäureester.* — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (fettes Öl).
Fam. **Iridaceae:** *Crocus sativus* L., Safran (Safranfarbstoff); Phytosterinester der *Palmitin-* und *Stearinsäure.*
Fam. **Aristolochiaceae:** *Aristolochia argentina* Griseb. (Wurzelstock); *Palmitylphytosterin.*
Fam. **Polygonaceae:** *Polygonum Persicaria* L., Gemeiner Knöterich (Wachs des Krautes); *Ölsäurephytosterinester.*
Fam. **Hamamelidaceae:** *Hamamelis virginica* L., Virginische Zaubernuß (fettes Öl der Rinde); *Öl-* und *Palmitinsäurephytosterinester.*
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Apfelsinenschalenöl); *Cerotinsäurephytosterinester.*
Fam. **Solanaceae:** *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Harz der Blätter); unsicher.
Fam. **Compositae:** *Calendula officinalis* L., Ringelblume (Blüten); „Cholesterin"-ester verschiedener Fettsäuren.

B. Sonstige Sterine, mit den bisherigen nicht sicher identifizierbar.

Aus verschiedenen Pflanzenteilen, meist nach der Pflanzenart benannt, wohl mehrfach zweifelhafter Art (alphabetisch geordnet).

1. Akundarin.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. Br., Akon, Mudar (Mudar-Alban der Wurzel); als Ester der *Isovaleriansäure.*

2. Alcornol.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Bowdichia virgiloides* H. et B. (*Alcornocorinde*) (auch *Alcornin* oder *Alchornin* genannt).

3. „Alstol".

Fam. **Apocynaceae:** *Alstonia costulata* Miq. (im *Gummi-Gelutong*); (Alstol ist eine Substanz zweifelhafter Art, wohl Gemisch, in dem auch *Lupeol* enthalten ist).

4. „Alstonin"[1].

Fam. **Apocynaceae:** *Alstonia costulata* Miq. (im *Gummi-Gelutong*); gleichfalls zweifelhafte Substanz und später nicht wieder gefunden.

4a. Ambrosterol.

Fam. **Compositae:** *Ambrosia artemisifolia* L., „Ragweed" (Pollen); im Fett.

5. Ampelosterin.

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (fettes *Tresteröl*).
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (im *Olivenöl*).

6. Amyrin.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus alba* Reinw. (Milchsaft, Wachs des Coagulums); als β-Amyrin. — *F. elastica* Roxb., Gummibaum (Coagulum des Milchsaftes);

[1] Alstonin (Chlorogenin) wurde bereits das *Alkaloid* der Rinde von *Alstonia constricta* v. Müll. benannt.

als α-Amyrinacetat. — *F. ceriflua* JUNGH. (*F. variegata* BL.), Wachsfeigenbaum (Harz des *Gondangwachses*); als β-Amyrin. — *F. Vogelii* MIQ. (Kautschukharz des Milchsaftes); *Amyrinacetat* (früher als α- und β-*Alban* angegeben). — *Antiaris toxicaria* LESCH., Javanischer Giftbaum (Milchsaft); α-Amyrin als *Zimtsäureester*. — *Castilloa elastica* CERV. (Kautschuk des Milchsaftes); α-Amyrin und *Acetate* von α- *und* β-*Amyrin*.

Fam. **Balanophoraceae:** *Balanophora elongata* BL. (Knollen); als *Balanophorin* = identisch mit β-*Amyrinacetat*.

Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* LAM., Cocastrauch (Wachs des äther. Cocablätteröls); β-Amyrinpalmitat. — *E. Coca* var. *Spruceanum* BURCK. (Wachs); β-Amyrin.

Fam. **Rutaceae** (*Toddalioideae*): *Amyris elemifera* ROYLE (Amerikanisches oder Westindisches *Yucatanelemi*); als α- und β-Amyrin.

Fam. **Burseraceae:** *Protium Icicariba* MARCH. (*Amyris ambrosiana* L.) (Harz als Westindisches Elemi); α- und β-Amyrin. — *Bursera paniculata* LAM. (*Colophonia mauritiana* DC.) (Mauritiuselemi von Colophonholz); als *Colamyrin*. — *Canarium luzonicum* GRAY. (Manilaelemi); als α- und β-Amyrin (früher als *Manamyrin*). — *C. commune* L. („Nauliharz"); als *Manamyrin*. — *C. album* BL. (im „Arbol-a-Brea-Harz"). — *C. Schweinfurthii* ENGL. (im Kamerunelemi); als *Afamyrin*. — *Aucumea Klaineana* PIERRE (im *Okumeharz*).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia-Species* (*Euphorbiarubber*); als β-*Amyrinacetat*.

Fam. **Guttiferae:** *Calophyllum Tacamahaca* WILLD. (*Tacamahac*).

Fam. **Sapotaceae:** Gattung *Palaquium* (im *Guttapercha*); β-*Amyrinacetat*. — *P. Treubii* BURCK. (Guttapercha); β-*Amyrin*. — *Payena Leerii* KURZ. (Guttapercha); β-*Amyrinacetat*. — *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (*Chiclegummi*); früher als α-, β- und γ-*Chiclalban*, davon ist α-Chiclalban identisch mit α-*Amyrinacetat*, β-Chiclalban = Gemisch von *Lupeol-* und β-*Amyrinestern* der *Essig-*, *Capron-* und *Zimtsäure*, γ-Chiclalban scheint identisch mit β-*Cerotinon*. — *Mimusops globosa* GAERTN. (*M. Balata* CRUEG), Kugelbaum (*Balataharz*); α- und β-Alban (*Balaban*), ersteres identisch mit β-*Amyrinacetat*, letzteres wahrscheinlich ein *Essigester*.

Fam. **Apocynaceae:** *Alstonia scholaris* R. BR. (*Ditarinde*); α- *und* β-*Amyrinacetat*. — *A. costulata* MIQ. (*Guttagelutong*); α- *und* β-*Amyrinacetat*. — *Tabernaemontana sphaerocarpa* BL. (Harz des Milchsaftes); α- *und* β-*Amyrinacetat*.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Asclepias syriaca* L., Syrische Seidenpflanze (Milchsaft); α- *und* β-*Amyrin* und β-*Amyrinacetat*, letzteres nur wahrscheinlich!

7. *Androsterin.*

Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L. (Rhizom).

8. *Angelicin.*

Fam. **Umbelliferae:** *Archangelica officinalis* HOFFM., Engelwurz (Wurzelstock).

9. *Anonol.*

Fam. **Anonaceae:** *Anona muricata* L. (Blätter); isomer mit *Grindelol*, s. Nr. 37!

10. *Anthesterin (Taraxasterin).*

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten); im äther. Öl α-*Anthesterin* (vielleicht identisch mit *Lupeol*), ferner im Harz: „*Taraxasterin*". — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Harz der Wurzel).

11. *Arbusterin.*

Fam. **Ericaceae:** *Arbutus Unedo* L., Erdbeerbaum (im fetten *Sandbeerenöl*).

12. *Arnidiol.*

Fam. **Compositae:** *Arnica montana* L., Arnica (Blüten).

13. *Arnisterin („Arnidiol").*

Fam. **Compositae:** *Arnica montana* L., Arnica (Blüten).

14. Atropurol.

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* Jacq. (Rinde).

14a. Betasterin.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa,* Zuckerrübe (Blätter, Same und Wurzel).

15. Betulin.

Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Rinde).

16. Brein (Oxyamyrin).

Fam. **Burseraceae:** *Canarium luzonicum* Gray (im *Manilaelemi*).

17. Bryonol.

Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia dioica* Jacq., Rotbeerige Zaunrübe (Harz des Rhizoms); homolog *Ipurganol.*

18. Calabarol.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Physostigma venenosum* Balf., Calabarbohnenbaum (Calabarfett aus Samen).

19. Casimirol.

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Casimiroa edulis* Llv. (Früchte).

20. Caulosterin.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Keimpflanze); (verschieden von dem Sterin der Cotyledonen).
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Psychotria Ipecacuanha* Müll.-Arg., Brechwurzel („Brechwurzel"); das gefundene „Phytosterin" wahrscheinlich identisch mit Caulosterin.

21. Chironol.

Fam. **Burseraceae:** *Commiphora erythraea* Engl. (Harz = *Bisabolmyrrhe*; sekundär, von anderen bestritten).

22. Cholestol s. *Cinchol* Nr. 22a.

22a. Cinchol.

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): Gattung *Cinchona* (Chinarinden); Cinchol = cholesterinartiges *Cholestol.*

23. Citrullol.

Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* Michx., Blauer Hahnenfuß (Rhizom und Wurzeln).
Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* Jacq. (Harz der Wahoorinde).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus Colocynthis* Schrad., Coloquinte (Frucht).

24. Cluytanol.

Fam. **Compositae:** *Taraxacum officinale* Wigg., Löwenzahn (Wurzelharz); ist ein *Phytosterolin,* s. S. 752.

25. Cluytiasterin.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Cluytia similis* Müll. (Harz); Cluytiasterin neben *Cluytianol,* letzteres ähnlich dem *Ipuranol.*
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Psychotria Ipecacuanha* Müll.-Arg., Brechwurzel („Brechwurzel").

26. Conduransterin.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Marsdenia Condurango* REICHB. (Condurangorinde); frei und *Zimtester.*

27. Cucurbitol.

Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus vulgaris* SCHRAD., Wassermelone (Melonenkerne). — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samen); wahrscheinlich als Phytosterolin.

28. Cupreol.

Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Remijia Purdieana* WEDD. (Cuprearinde); cholesterinartiges *Cupreol,* ähnlich dem *Cinchol.*

29. Daucosterin.

Fam. **Umbelliferae:** *Daucus Carota* L., Mohrrübe (Wurzel).

30. Dipterocarpol.

Fam. **Dipterocarpaceae:** *Dipterocarpus Hasseltii* BL. (*D. trinervis* BL.) (in „Festem Lagambalsam").

31. Euphorbon.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia resinifera* BERG. (Milchsaft); als Gemisch von *Vitorbol* und *Novorbol.* — *E. canariensis* L. (Milchsaft). — *E. Lathyris* L. (Milchsaft). — *E. palustris* L. (Milchsaft); als „*Pal-Euphorbon*". — *E. Cyparissias* L., Cypressenwolfsmilch (Kraut und Milchsaft). — *E. Cattimandoo* ELL. (Milchsaft). — *E. Eremocarpus* (?) (Milchsaft). — *E. geniculata* ORTG. (Milchsaft). — *E. Tirucalli* L. (Milchsaft). — *E. abyssinica* GMEL. (Milchsaft). — *E. austriaca* KERN. (Milchsaft); als *A-Euphorbon.* — *E. Myrsinites* L. (Milchsaft).
Fam. **Umbelliferae:** *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Milchsaft der Wurzelrinde); Euphorbon wohl von beigemengtem *Euphorbium* stammend.
Fam. **Campanulaceae:** *Campanula Trachelium* L. (Milchsaft bzw. Stengel).

32. Euphosterol.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Euphorbia pilulifera* L. (Kraut).

33. Evonysterol.

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* JACQ. (Rinde, *Wahoorinde*).

34. Fagarol.

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Fagara xanthoxyloides* LAM. (Wurzelrinde = „Fagararinde" und Stammrinde).

35. Faradiol.

Fam. **Compositae:** *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blüten).

36. Gentiosterin.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (Enzianwurzel).

37. Grindelol.

Fam. **Compositae:** *Grindelia robusta* NUTT. (Blätter und Blütenköpfe).

38. Hom-Androsterin.

Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L. (Rhizom).

39. Hom-Olestranol.

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Harz der Blätter).

40. Homoevonysterol.

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* Jacq. (Rinde = *Wahoorinde*).

41. Homotaraxasterin.

Fam. **Compositae:** *Taraxacum officinale* Wigg., Löwenzahn (Wurzel).

42. Hydrocarotin (s. S. 750 u. 751).

42a. Hygrosterin.

Fam. **Acanthaceae:** *Hygrophila spinosa* And. (Wurzel).

43. Icacin.

Fam. **Burseraceae:** *Protium heptaphyllum* March. (*Icica Tacamahaca* Kth.) (*Elemiharz*).

44. Ipuranol.

Fam. **Liliaceae:** *Ornithogalum thyrsoides* Jacq. (Harz).
Fam. **Amaryllidaceae:** *Buphane disticha* Herb. (Harz).
Fam. **Iridaceae:** *Iris versicolor* L. (Harz).
Fam. **Polygonaceae:** *Rumex Ecklonianus* Meissn. (Harz).
Fam. **Menispermaceae:** *Coscinium fenestratum* Colebr. (*Menispermum f.* Gaertn.), (Stengel); im Fett.
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Preßkuchen der Nuß).
Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* Mill., Wildkirsche (Blätter und Rinde).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Erythrophleum guineense* Don. (Harz der Rinde). — *Caesalpinia Bonducella* Roxb. (*Guilandina B.* L.), Kugelstrauch (Samen); im *Bonducnußöl*.
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Casimiroa edulis* Llv. (Harz der Früchte).
Fam. **Umbelliferae:** *Oenanthe crocata* L. (Harz).
Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Rinde).
Fam. **Loganiaceae:** *Gelsemium sempervirens* Ait., Giftjasmin (Harz von Rhizom und Wurzeln).
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum androsaemifolium* L. (Rhizom).
Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzelharz = *Scammonium*). — *Ipomoea purpurea* L. (Harz).
Fam. **Solanaceae:** *Withania somnifera* Don. (Wurzelharz).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Ecballium Elaterium* Rich., Eselsgurke (Früchte); „Ipuranol-ähnlicher Körper".

45. Ipurganol.

Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Purga* Hayne (*I. Jalapa* Nutt.), (*Jalapenharz*).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Bryonia dioica* Jacq., Rotbeerige Zaunrübe (Harz des Rhizoms).

46. Isoalstonin.

Fam. **Apocynaceae:** *Alstonia costulata* Miq. (*Gummi-Gelutong = Gutta-Pontianak*).

47. Lactucerol.

Fam. **Compositae:** *Tragopogon pratense* L., Wiesenbocksbart (Kraut); α- und β-Lactucerol. — *Sonchus arvensis* L., Feldgänsedistel (Milchsaft); wahrscheinlich α- und β-Lactucerol. — *S. asper* L., Rauhe Gänsedistel (Milchsaft); α- und β-Lactucerol. — *Lactuca virosa* L., Giftlattich (im Lactucarium = eingetrockneter Milchsaft); α- und β-Lactucerol. — *L. sativa* L., Salat (Milchsaft); α- und β-Lactucerol. — *Taraxacum officinale* Wigg., Löwenzahn (Milchsaft); α- und β-Lactucerol, ersteres identisch mit *Taraxasterin*. — *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Milchsaft); α- und β-Lactucerol. — *Cichorium Intybus* L., Cichorie (Milchsaft); α- und β-Lactucerol. — *C. Endivia* L., Endivie (Blätter); α- und β-Lactucerol.

48. Liliosterin.

Fam. **Liliaceae:** *Lilium candidum* L., Weiße Lilie (Zwiebelblätter).

49. Lupeol.

Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus alba* REINW. (Milchsaft). — *F. ceriflua* JUNGH. (*F. variegata* BL.), Wachsfeigenbaum (im *Gondangwachs* der Rinde); *Lupeolacetat.* — *F. Vogelii* MIQ. (Milchsaft). — *Castilloa elastica* CERV. (Kautschuk); *Lupeolacetat.*

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samenschale). — *Lupinus albus* L., Weiße Lupine (Samenschale).

Fam. **Linaceae:** *Roucheria Griffithiana* PLANCH. (Rinde); Lupeol identisch mit dem aus *Lupinensamen.*

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Xanthoxylum macrophyllum* OLIV. (Rinde).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Phyllanthus distichus* MÜLL. (Wurzel); zweifelhaft.

Fam. **Sapotaceae:** *Butyrospermum Parkii* KTSCHK., Sheabaum, Karitébaum (Harz von *Karitégutta*); wahrscheinlich. — Gattung *Palaquium* (= *Dichopsis*) (Guttapercha); *Lupeolcinnamat.* — *P. Treubii* BURCK. (*Guttapercha*); *Lupeolcinnamat.* — *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (Chiclegummi); früher als *β-Chiclalban*, Gemisch von *Lupeol-* und *β-Amyrinestern* der *Essig-*, *Capron-* und *Zimtsäure.* — *Mimusops globosa* GAERTN. (*M. Balata* CRUEG.), „Kugelbaum" (in Balata); *Lupeolester*, anscheinend der *Essigsäure.*

Fam. **Loganiaceae:** *Fagraea-Species* (nicht genannt) (Früchte); *Lupeolpalmitat.*

Fam. **Apocynaceae:** *Plumiera acutifolia* POIR. (Wachs des Milchsaftes); als *Lupeolester.* — *Alstonia scholaris* R. BR. (*Ditarinde*). — *A. costulata* MIQ. (*Gutta-Gelutong*); als *Acetat* und *Cinnamat.*

Fam. **Labiatae:** *Mentha aquatica* L., Wasserminze (Harz).

Fam. **Compositae:** *Anthemis nobilis* L., Römische Kamille (Blüten).

49a. Mangostansterin.

Fam. **Guttiferae:** *Garcinia Mangostana* L., Mangostine (Fruchtschale); im *Mangostanharz.*

50. Mudarin.

Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. BR., Akon, Mudar (*Mudaralban* der Wurzel); als Ester der *Isovaleriansäure.*

51. Oleanol.

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Harz der Blätter).

52. Oleasterol.

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Harz der Blätter).

53. Olenitol.

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Rinde).

54. Olestranol.

Fam. **Oleaceae:** *Olea europaea* L., Olive (Harz der Blätter).

55. Onocol (Onocerin).

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Ononis spinosa* L., Dornige Hauhechel (Wurzel); Onocerin = Onocol.

56. Paracholesterin.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* LMK., Weizen (fettes Weizenöl).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Chenopodium album* L., Weißer Gänsefuß (Kraut).

57. Paraphytosterin.

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Maisöl); als *γ-Sitosterin* = wahrscheinlich identisch mit Paraphytosterin.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Samenschale).

58. Parasitosterin.

Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Weizenöl und Embryo).

59. Phasol.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Samenschale).

60. Prunol.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus virginiana* Mill. (*P. serotina* Ehrh.), „Wildcherry" (Harz der Blätter).

61. Quebrachol.

Fam. **Apocynaceae:** *Aspidosperma Quebracho-blanco* Schlecht. (Weiße Quebrachorinde).
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): Gattung *Cinchona* (Chinarinden).

62. Rhamnol[1].

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus Purshianus* DC., Amerikanischer Faulbaum (Rinde); *Arachinsäurerhamnolester.* — *R. Frangula* L., Faulbaum (Rinde).

63. Rhamnosterin.

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Rinde).

64. Scillisterin.

Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L., Meerzwiebel (Zwiebel).

65. Slanutosterin.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Samen).

66. Sojasterol.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Glycine Soja* Sieb. (*Soja hispida* Mnch.), Sojabohne (fettes Öl der Sojabohne = *Bohnenöl*).

67. Trifolianol.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Trifolium pratense* L., Wiesenklee (Harz der Blüten). — *T. incarnatum* L., Incarnatklee (Blüten). — *Physostigma venenosum* Balf., Calabarbohnenbaum (Calabarfett).

67a. α-Typhasterin.

Fam. **Typhaceae:** *Typha orientalis* Prest. und *T. angustata* Bory et Thanb. (Pollen = Droge „*Puhwang*").

68. Verbasterol (Verbasterin).

Fam. **Scrophulariaceae:** *Linaria reticulata* Desf. (Kraut). — *Verbascum Thapsus* L., Königskerze (Blüten).

69. Verosterin.

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* Baill., Rhabarber (Wurzelstock).
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea orizabensis* Led., Mexikanische Winde (Jalapenstengelharz); unsicher.
Fam. **Scrophulariaceae:** *Leptandra virginica* Nutt. (*Veronica v.* L.) (Fett des Wurzelstocks).

[1] Rhamnol vielleicht identisch mit *Quebrachol.*

C. Unbenannte Sterine von Phanerogamen,

z. T. näher untersucht (Formel und Schmelzpunkt)[1].

Freie Phytosterine.

Fam. **Cycadaceae:** *Cycas circinalis* L. (Same).
Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L., Ginkgo (Blätter und Samen).
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Harz, Pollen). — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer (Zirbelnußöl). — *P. banksiana*, (?), Jack pine (Holz). — *Picea excelsa* Lk., Fichte (Wachs der Nadeln, fettes Fichtensamenöl u. im *Tallöl* der Cellulosefabrikation). — *Cedrus Libani* Barr., Libanon-Ceder (Harz); als Cholesterin angegeben (1913!). — (*Taxodineae*): *Sequoja gigantea* Torr., Mammutbaum (Nadeln).
Fam. **Typhaceae:** *Typha japonica* Miq. (Pollen).
Fam. **Gramineae:** *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr). — *Oryza sativa* L., Reis (Reisöl). — *Phalaris arundinacea* L. (Wachs der Blätter). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Frucht, Keimlinge und Aleuronzellen). — *Zea Mays* L., Mais (Griffel mit Narben). — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (keimende Gerste). — *Secale cereale* L., Roggen (fettes Roggenöl). — *Lolium perenne* L., Englisches Raygras (Keimlinge).
Fam. **Cyperaceae:** *Cyperus esculentus* L., Erdmandel (fettes Erdmandelöl). — *Carex flacca* Schreb., Graugrüne Segge (fettes Öl der Blätter).
Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Cocosfett). — *Copernicia cerifera* Mart., Wachspalme (Carnaubawachs). — *Elaeis guineensis* Jacq., Afrikanische Ölpalme (Palmöl); Cholesterin angegeben (1908)!.
Fam. **Araceae:** *Pinellia tuberifera* Ten. (fettes Öl der Wurzelknollen).
Fam. **Liliaceae:** *Sabadilla officinalis* Br., Sabadill (fettes Öl des Samens). — *Gloriosa superba* L., Prachtlilie (Harz des Wurzelstocks). — *Colchicum autumnale* L., Herbstzeitlose (Samen). — *Ornithogalum thyrsoides* Jacq. (Harz).
Fam. **Amaryllidaceae:** *Buphane disticha* Herb. (Zwiebel).
Fam. **Iridaceae:** *Iris versicolor* L. (Harz des Rhizoms); α-Phytosterin.
Fam. **Orchidaceae:** *Neottia Nidus-avis* Rich., Vogelnest.
Fam. **Piperaceae:** *Piper nigrum* L., Schwarzer Pfeffer (fettes Öl der Samen); als Cholesterin angegeben.
Fam. **Juglandaceae:** *Juglans nigra* L., Schwarze Walnuß (Samen). — *Carya olivaeformis* Nutt., Pekan (fettes Öl der Samen); Cholesterin angegeben.
Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (fettes Buchöl und Rinde). — *Quercus Robur* L., Eichbaum (fettes Öl von Rinde und Holz).
Fam. **Betulaceae:** *Corylus avellana* L., Haselstrauch (Pollen und Haselnußöl). — *Carpinus Betulus* L., Hainbuche (Rinde).
Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus campestris* L., Feldulme (Rinde).
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Ficus alba* Reinw. (Wachs des Milchsaftes); unsicher! — *F. Carica* L., Feigenbaum (Blätter und Stengel). — *F. fulva* Reinw. (Wachs von Milchsaft). — *Morus nigra* L., Schwarzer Maulbeerbaum (Rinde). — (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Hanföl). — *Humulus Lupulus* L., Hopfen (Hopfen).
Fam. **Olacaceae:** *Coula edulis* Baill. (Coulanußöl).
Fam. **Hydnoraceae:** *Prosopanche Burmeisteri* (?).
Fam. **Polygonaceae:** *Rheum Emodi* Wall. (Himalayarhabarber). — *Rumex Ecklonianus* Meissn. (Harz des Krautes). — *Polygonum Hydropiper* L., Wasserpfeffer (Kraut). — *P. Persicaria* L., Gemeiner Knöterich (Wachs des Krautes). — *Fagopyrum esculentum* Mnch., Buchweizen (Fruchtschale).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Same, Wurzel); Saft und Schaum eingekochter Säfte. — *Spinacia oleracea* L., Spinat (fettes Öl). — *Salicornia herbacea* L., Glasschmelz (Kraut).
Fam. **Phytolaccaceae:** *Phytolacca abyssinica* Hoffm. (fettes Öl der Frucht); unsicher.
Fam. **Nymphaeaceae:** *Nymphaea alba* L., Weiße Teichrose (Blätter).
Fam. **Trochodendraceae:** *Trochodendron aralioides* (in „Rotem Japanischen Vogelleim" aus Rinde).

[1] Nähere Beschreibung, Zusammensetzung, Literatur u. a. s. bei A. Windaus: Abderhaldens Biochemisches Handlexikon **3**, 268, 302. 1911. — A. Fodor: Ebenda **8**, 489. 1914. — O. Dalmer: Ebenda **10**, 156. 1923. — Welsch: Dissert., Freiburg 1909. — s. auch C. Wehmer: Pflanzenstoffe, 2. Aufl. 1929/31, hier Nachweis der vorwiegend neueren *Literatur für das Vorkommen bei den einzelnen Pflanzenarten.*

Fam. **Ranunculaceae:** *Hydrastis canadensis* L., Blutkraut (Rhizom). — *Cimicifuga racemosa* Bart., Wanzenkraut (Rhizom). — *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Blätter).
Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* Michx., Blauer Hahnenfuß (Rhizom und Wurzeln).
Fam. **Menispermaceae:** *Tiliacora racemosa* Colebr. (Rinde). — *Anamirta paniculata* Colebr. (*Menispermum Cocculus* L.) (fettes Öl der Kokkelskörner).
Fam. **Magnoliaceae:** *Illicium verum* Hook., Echter Sternanis (fettes Sternanisöl).
Fam. **Anonaceae:** *Anona muricata* L. (Blätter).
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica malabarica* Lam., Bombaymuskatnuß („Wilde" od. „Bombay Macis"). — *M. fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Muskatnußbutter).
Fam. **Lauraceae:** *Laurus nobilis* L., Lorbeerbaum (Lorbeerfett).
Fam. **Papaveraceae:** *Papaver somniferum* L., Schlafmohn (fettes Mohnöl).
Fam. **Cruciferae:** *Brassica campestris* L., Feldkohl (fettes Colzaöl). — *B. Rapa* L., Rübsen (Rüböl). — *B. Napus* L., Raps (Rapsöl). — *B. juncea* Hook. f. et Th. (*Sinapis j.* L.), Indischer Senf (fettes Senföl). — *B. oleracea capitata alba* L., Weißkohl („Kohlblätter"), vielleicht auch in Blättern von *B. o. capitata rubra* L., Rotkohl und *B. o. Botrytis* L., Blumenkohl (aus der Literatur nicht deutlich ersichtlich). — *Cheiranthus Cheiri* L., Goldlack (fettes Goldlacksamenöl).
Fam. **Moringaceae:** *Moringa pterygosperma* Gaertn., Ölmoringie (fettes Behenöl aus Samen).
Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Johannisbeerkernöl).
Fam. **Hamamelidaceae:** *Altingia excelsa* Nor., Rasamalabaum (Rasamalaharz).
Fam. **Platanaceae:** *Platanus orientalis* L., Morgenländische Platane (Rinde).
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rubus Idaeus* L., Himbeerstrauch (fettes Himbeerkernöl). — *R. fruticosus* L., Brombeerstrauch (fettes Brombeerkernöl). — *Rosa canina* L., Hundsrose (fettes Hagebuttenkernöl). — (*Prunoideae*): *Prunus emarginata* (Rinde). — *P. Amygdalus* Stok., Mandelbaum (fettes Mandelöl). — (*Pomoideae*): *Amelanchier vulgaris* Moench. (*Pirus v.* L.), Felsenbirne (Rinde); im Fett.
Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Pentaclethra macrophylla* Benth., Owala (fettes Owalaöl). — (*Caesalpinioideae*): *Erythrophleum guineense* Don. (Sassyrinde). — *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum (fettes Öl der Rinde). — *Cassia angustifolia* Vahl., Indische Senna-Cassie (Harz der Sennesblätter). — *C. Tora* L. (Samen); im fetten Öl. — *Caesalpinia Bonducella* Roxb. (*Guilandina B.* L.), Kugelstrauch (Samen); im *Bonducnußöl* neben *Sitosterin*! — *Gleditschia triacanthos* L., Amerikanischer Bohnenbaum (fettes Öl des Samens). — *Gymnocladus canadensis* Lam., Kentucky-Kaffeebaum (fettes Öl der Früchte). — *Daviesia latifolia* R. Br. (Harz). — (*Papilionatae*): *Myroxylon Balsamum* Hrms. var. *Pereirae* Baill., Perubalsambaum (Öl von Perubalsam). — *Trifolium incarnatum* L., Incarnatklee (Blüten). — *Arachis hypogaea* L., Erdnuß (fettes Erdnußöl). — *Pongamia glabra* Vent., Pongam (fettes Pongamöl). — *Andira Araroba* Agur. (Blätter). — *Vicia Faba* L., Pferdebohne (Fett der Samen); *Cholesterin.* — *V. sativa* L., Futterwicke (fettes Öl der Samen). — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (fettes Öl der Samen); „*Cholesterin*". — *Glycine Soja* Sieb. (*Soja hispida* Mnch.), Sojabohne (fettes Öl der Samen). — *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (?), „Dadab" (Samen). — *Physostigma venenosum* Balf., Calabarbohnenbaum (Samen). — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Samen). — *P. multiflorus* Lam. var. *β-coccineus* (Wurzel). — *Canavalia ensiformis* DC., Schwertbohne (*Jackbohne*). — *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (fettes Öl der Samen und Keimpflanzen). — *L. angustifolius* L., Schmalblättrige Lupine (Cotyledonen und Keimpflanzen). — *Trigonella Foenum-graecum* L., Bockshornklee (fettes Öl der Samen). — *Coronilla scorpioides* Koch. (fettes Öl der Samen). — *Derris uliginosa* Benth. (*Dalbergia heterophylla* Willd.) (fettes Öl des Stammes); zwei „Cholesterine" angegeben.
Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse (fettes Öl der Samen).
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (Flachsstaub und Leinöl).
Fam. **Erythroxylaceae:** *Erythroxylon Coca* Lam., Cocastrauch (Samen und Cocablätter). — *E. hypericifolium* Lam. (Blätter).
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Fagara xanthoxyloides* Lam. (Fagararinde). — *Boronia megastigma* Nees (fettes Öl der Pflanze). — (*Toddalioideae*): *Phellodendron amurense* Rupr. (Wachs der Rinde). — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fett der Schale).
Fam. **Simarubaceae:** *Brucea sumatrana* Roxb. (fettes Öl der Samen). — *B. antidysenterica* Lam. (fettes Öl und Harz der Früchte; Harz der Rinde). — *Ailanthus glandulosa* Desf., Götterbaum (Fett der Rinde).
Fam. **Burseraceae:** *Canarium polyphyllum* (?) (Fett der Früchte).

Fam. **Euphorbiaceae:** *Joannesia princeps* VELL. (fettes Öl der Andanüsse). — *Hevea brasiliensis* MÜLL. (Kautschuk und Harz). — *Jatropha Curcas* L., Purgierstrauch (Curcasöl). — *Euphorbia resinifera* BERG. (Euphorbium). — *E. pilulifera* L. (Kraut). — *E.-Species* unbekannt (Euphorbiarubber). — *Lebidieropsis orbicularis* MÜLL. (*Cleistanthus collina* BENTH.) (Rinde).

Fam. **Anacardiaceae:** *Pistacia Lentiscus* L., Mastix-Pistacie (fettes Lentiscusöl). — *P. Terebinthus* var. *Palaestina* ENGL. (Harz); als „Cholesterin" angegeben. — *Rhus succedanea* L. f., Wachssumach (Japantalg).

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus europaea* L., Spindelbaum (Fett der Rinde).

Fam. **Aceraceae:** *Acer Pseudo-Platanus* L., Bergahorn (Wachs der Blätter und Fett der Rinde). — *A. campestre* L., Feldahorn (Fett der Rinde).

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Pavia* L., Rote Kastanie (Rinde). — *Ae. Hippocastanum* L., Roßkastanie (fettes Öl der Samen).

Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus trifoliata* L., Seifennußbaum (Fett der Samen).

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Purgierwegdorn, Kreuzdorn (fettes Kreuzdornöl). — *Chailletia toxicaria* DON. (fettes Öl der Früchte).

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Traubenkernöl). — *V. riparia* × *V. labrusca*, „Noah-Rebe" (Kerne); im fetten Öl, wahrscheinlich identisch mit *Sitosterin*!

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (fettes Öl der Samen). — *Tilia europaea* L., Lindenbaum (fettes Öl der Blätter; Blüten und Frucht); *l-Phytosterin*.

Fam. **Malvaceae:** *Althaea officinalis* J., Gemeiner Eibisch (fettes Öl der Wurzel). — *A. rosea* CAV., Stockrose und *A. r.* var. *nigra*, Schwarze Malve (Blüten). — Gattung *Gossypium*, Baumwollstrauch (ölig-harziger Rückstand der ganzen Pflanze und fettes Baumwollsaatöl). — *Sida cordifolia* L. (Stengel, Blätter, Wurzel und Samen); im fetten Öl phytosterinähnliche Substanz.

Fam. **Bombacaceae:** *Ceiba pentandra* GAERTN., Kapokbaum (Kapoköl).

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Kakaobutter und Fruchtschale).

Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Fett des Krautes und Blüten). — *Pentadesma butyraceum* SAB., Westafrikan. Talgbaum (Kanyabutter).

Fam. **Flacourtiaceae:** *Hydnocarpus Kurzii* WERG. (Chaulmoograöl).

Fam. **Begoniaceae:** *Begonia*-Arten (Blätter und Stiele); unsicher.

Fam. **Thymelaeaceae:** *Lasiosiphon Meissnerianus* ENDL. (Harz der Wurzel).

Fam. **Lythraceae:** *Lythrum salicaria* L., Weiderich (Pflanze, blühend).

Fam. **Myrtaceae:** *Eugenia Jambolana* LAM., „Jamboo" (Samenfett).

Fam. **Oenotheraceae:** *Oenothera biennis* L., Zweijährige Nachtkerze (Blätter, Blüten und fettes Öl der Samen).

Fam. **Araliaceae:** *Hedera Helix* L., Efeu (Fett der Früchte).

Fam. **Umbelliferae:** *Echinophora spinosa* L. (fettes Öl der Wurzel). — *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (fettes Petersiliensamenöl). — *Oenanthe crocata* L. (Harz des Krautes). — *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel). — *Thapsia garganica* L., Spanischer Turbith (Wurzel); Cholesterin und Isocholesterin angegeben. — *Aethusa Cynapium* L., Hundspetersilie (Blätter).

Fam. **Cornaceae:** *Cornus mas* L., Gelber Hartriegel (Rinde).

Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L., Fichtenspargel (Blütensprosse).

Fam. **Ericaceae:** *Rhododendron ferrugineum* L., Rostblättrige Alpenrose (fettes Öl der Blattgallen durch *Exobasidium Vaccinii*). — *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Wachs der Blätter).

Fam. **Primulaceae:** *Anagallis coerulea* SCHREB. (Ganze Pflanze).

Fam. **Sapotaceae:** *Mimusops hexandra* ROXB., Rayanbaum (Samen); vielleicht identisch mit *Ergosterin* von TANRET. — *Bassia longifolia* L. (*Illipe Malabrorum* KOEN.) (fettes Öl der Samen); als „Cholesterin" angegeben.

Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Esche (Fett des Samens). — *Ligustrum vulgare* L., Liguster (Rinde). — *Olea europaea* L., Olive (Rinde und Olivenöl).

Fam. **Loganiaceae:** *Gelsemium sempervirens* AIT., Giftjasmin (Harz des Rhizoms mit Wurzeln). — *Fagraea-Species* (nicht genannt) (Früchte). — *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Strychnosöl).

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (Enzianwurzel). — *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (fettes Öl des Krautes).

Fam. **Apocynaceae:** *Plumiera acutifolia* POIR. (Coagulum des Milchsaftes). — *Alstonia costulata* MIQ. (Gutta-Gelutong) neben phytosterinartiger Substanz im Harz, nach neuerer Angabe ein Gemisch von *Cholesterin* und *Cholesterylacetat* (1920). — *Nerium Oleander* L., Oleander (fettes Oleanderöl). — *Holarrhena antidysenterica* WALL. (fettes Öl des Samens). — *Hancornia-Species* (unbekannt) (Amapamilch).

Fam. **Asclepiadaceae:** *Calotropis gigantea* R. BR., Akon (Akonwachs). — *Asclepias syriaca* L., Syrische Seidenpflanze (Milchsaft); sterinartige Substanz.

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Scammonium). — *Ipomoea Purga* Hayne (*I. Jalapa* Nutt.) (Jalapenharz). — *I. orizabensis* Led., Mexikanische Winde (Jalapenstengelharz). — *Cuscuta europaea* L., Fadenseide (Stengel, frisch).
Fam. **Hydrophyllaceae:** *Eriodyction glutinosum* Benth. (Harz).
Fam. **Borraginaceae:** *Pulmonaria officinalis* L., Lungenkraut (Rohfett von Kraut).
Fam. **Verbenaceae:** *Lippia scaberrima* Sond. (Kraut). — *L. hastulata* Hierom. (Blätter).
Fam. **Labiatae:** *Galeopsis ochroleuca* Lam. (Kraut). — *Salvia nilotica* Murr. (Samen). — *Micromeria Chamissonis* Greene, „Yerba Buena" (Harz des Krautes). — *Mentha piperita* Huds. var. *officinalis* Sole, Pfefferminze (Blätter); im fetten Öl.
Fam. **Solanaceae:** *Atropa Belladonna* L., Tollkirsche (Blätter und Wurzel). — *Scopolia carniolica* Jacq. (= *S. atropoides* Bercht. et Presl.) (Wurzelstock). — *Hyoscyamus niger* L., Schwarzes Bilsenkraut (fettes Bilsenkrautsamenöl). — *Solanum angustifolium* R. et Pav. (Harz). — *Withania somnifera* Dun. (Wurzel). — *Datura Stramonium* L., Stechapfel (Daturaöl). — *D. fastuosa* L. (fettes Öl der Samen). — *Fabiana imbricata* R. et Pav. (Blätter). — *Cestrum Parqui* l'Hérit. (Blätter). — *Nicotiana Tabacum* L., Virginischer Tabak (Samen); „*Cholesterin*"-artige Verbindung.
Fam. **Scrophulariaceae:** *Verbascum Thapsus* L., Königskerze (Blüten); *l-Phytosterin.* — *Linaria vulgaris* Mill., Gemeines Leinkraut (Kraut und Blüten). — *Lathraea Squamaria* L., Gemeine Schuppenwurz (Stengel, blühend).
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (fettes Sesamöl).
Fam. **Orobanchaceae:** *Orobanche gracilis* Sm. (Pflanze, frisch).
Fam. **Globulariaceae:** *Globularia nudicaulis* L. (ganze Pflanze).
Fam. **Acanthaceae:** *Hygrophila spinosa* And. (Blätter); „*Cholesterol*".
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Blüten und Kaffeebonenöl). — *Psychotria Ipecacuanha* Müll.-Arg., Brechwurzel (Echte Ipecacuanhawuhzel). — *Morinda longiflora* G. Don. (Wurzel).
Fam. r **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (fett. Öl der Samen und Zweige). — *S. racemosa* L., Traubenholunder (fettes Öl von Fruchtfleisch u. Samen). — *Lonicera nigra* L., Schwarzes Geisblatt (fettes Öl der Samen). — *Viburnum Lantana* L., Wolliger Schneeball (Beeren). — *V. prunifolium* L. (Rinde). — *V. nudum* L. (Früchte); „*Cholesterin*".
Fam. **Cucurbitaceae:** *Citrullus Colocynthis* Schrad., Coloquinte (Coloquinte und fettes Samenöl). — *C. vulgaris* Schrad., Wassermelone (fettes Öl der Melonenkerne). — *Ecballium Elaterium* Rich., Eselsgurke (Früchte und Elaterium). — *Bryonia dioica* Jacq., Rotbeerige Zaunrübe (Harz des Rhizoms). — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Kürbiskernöl). — *C. Melo* L., Echte Melone (fettes Melonenöl); „*Cholesterin*". — *Ibervillea Sonorae* (?) (Frucht).
Fam. **Campanulaceae:** *Campanula rotundifolia* L., Rundblättrige Glockenblume (Kraut). — *C. Trachelium* L. (Milchsaft). — *C. carpathica* Jacq. (Milchsaft). — *C. latifolia* L. (Milchsaft). — *C. glomerata* L. (Milchsaft). — *C. rapunculoides* L. (Milchsaft). — *C. patula* L. (Milchsaft). — *C. persicifolia* L. (Milchsaft). — *C. lactiflora* (?) (Milchsaft). — *C. alliariaefolia* (?) (Milchsaft). — *C. pyramidalis* L. (Milchsaft). — *Phyteuma spicatum* L. (Milchsaft). — *Ph. orbiculare* L. (Milchsaft).
Fam. **Compositae:** *Dicoma anomala* Sond. (Fett des Krautes). — *Tragopogon pratense* L., Wiesenbocksbart (Milchsaft). — *Gnaphalium dioicum* L., Katzenpfötchen (Blüten). — *Parthenium argentatum* Gray., Guayulepflanze (Guayulekautschuk). — *Ambrosia artemisifolia* L., „Bitterweed" (Pollen). — *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Sonnenblumenöl; geschälte Samen und Samenschale; Blüten, unsicher). — *Spilanthes oleracea* Jacq., Parakresse (Kraut). — *Chrysanthemum cinerariaefolium* Bocc. (*Pyrethrum c.* Trev.) (Blütenköpfe = Dalmatinisches Insektenpulver). — *Tanacetum vulgare* L., Rainfarn (fettes Rainfarnöl). — *Matricaria Chamomilla* L., Echte Kamille (Harz der Blütenköpfe). — *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blätter und Blüten). — *Echinacea angustifolia* DC. (*Brauneria a.* [?]) (Harz der Wurzel). — *Arctium majus* Schk. (*Lappa major* Gaertn.), Große Klette (Klettenwurzel). — *Cnicus Benedictus* Gaertn., Cardobenedicte (Kraut). — *Crepis rhoeadifolia* M. B. (Wurzel).
Fam. **Polypodiaceae** (Farne): *Aspidium spinulosum* DC., Dorniger Punktfarn. — *A. Filix mas* L., Wurmfarn (Sporen); „*Cholesterin*" angegeben.

D. Mycosterine.

Verbreitet im Fett von *Mycelpilzen* („Fruchtkörper" der Basidio- und Ascomyceten) und *Hefen*.

1. Ergosterin[1] (meist neben *Fungisterin*).

Ascomycetes: *Saccharomyces cerevisiae*, Bierhefe (in „Preßhefe"). — *Claviceps purpurea* („Mutterkorn"). — *Helvella esculenta* PERS., Speiselorchel (Ergosterin oder Cholesterin?).

Basidiomycetes: *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz (als „*Agaricin*"). — *A. phalloides* FR. var. *citrina* („*Agaricin*"). — *A. pantherina* DC., Pantherschwamm. — *Lepiota procera* SCOP., Parasolpilz. — *Lactarius vellereus* F. — *L. piperatus* SCOP., Pfefferschwamm. — *L. scrobiculatus* SCOP. — *L. pallidus* PERS. — *Psalliota campestris* L., Champignon. — *P. xanthoderma* GEN. — *Rhymovis atramentosa* BATSCH. — *Hypholoma fasciculare* HUDS., Schwefelkopf (*Mycosterin, Cerebrin, Mycoraphin*). — *Cantharellus cibarius* FR., Pfifferling. — *Boletus edulis* BULL., Steinpilz. — *B. luridus* SCHAEF., Hexenpilz. — *B. Satanas* LENZ. — *Polyporus confluens*, Semmelpilz, A. et S. — *P. officinalis* L., Echter Zunder. — *P. nigricans* = *P. betulinus* BULL., Birkenpilz. — *P. pinicola* FR. — *P. applanatus* WALLR. — *P. sulfureus* BULL., Gemisch von *Ergo-* und *Fungisterin*. — *P. igniarius* FR., Unechter Feuerschwamm. — *Calocera viscosa* FR. — *Lenzites sepiaria* FR. — *Panus stypticus* FR. — *Exidia auricula Judae* FR. — *Trametes suaveolens* FR. — *Hydnum repandum* L., Stoppelschwamm. — *H. versipelle* (?), zweifelhaft. — *H. ferrugineum* FR. — *H. imbricatum* L., Habichtschwamm. — *Lycoperdon gemmatum* BATSCH., Flaschenstäubling. — *L. Bovista* L., Bovist (soll zwei Ergosterine enthalten). — *Scleroderma aurantiacum* BULL. — *S. vulgare* FR. — *Polysaccum pisocarpium* FR. — *P. crassipes* DC. — *Collybia maculata* ALB. et SCH. — *C. phocopoelia* BULL. — *Hebeloma firmum* PERS. — *Craterellus cornucopioides* L. — *Hygrophorus limacinus* SCOP. — *Tricholoma Georgii* FR. — *T. album* SCH. — *T. pesrundatum* FR. — *T. terreum* SCH. — *Clavaria flava* FR., Gelber Keulenschwamm. — *C. flaccida* SOW. — *Armillaria mellea* FL. dan., Hallimasch. — *Pholiota squarrosa* MÜLL., Schüppling.

Exobasidiaceae: *Exobasidium Vaccinii* WORON. (Gallen).

Ustilaginaceae: *Tilletia laevis* KÜHN und *T. Tritici* WINT., Weizenbrand (Sporenmehl). — *Ustilago Maydis* TUL., Maisbrand (Sporen).

Mucoraceae: *Mucor Mucedo* L.

Lichenes (Flechten): *Sticta pulmonacea*, Lungenflechte.

2. Fungisterin.

Ascomycetes: *Claviceps purpurea* KÜHN (Mutterkorn), neben *Ergo-* und *Fungisterin* noch ein drittes Sterin. — *Aspergillus Oryzae* COHN, Reisschimmel (im Mycel).

Basidiomycetes: *Polyporus betulinus* BULL. — (*P. nigricans*?), Birkenpilz. — *P. pinicola* FR. — *P. sulfureus* BULL., Gemisch von *Ergo-* und *Fungisterin*. — *Omphalia Campanella* BATSCH. — *Calocera viscosa* FR. — *Lactarius piperatus* SCOP., Pfefferschwamm. — *Lepiota procera* SCOP., Parasolpilz. — *Lycoperdon Bovista* L., Bovist. — *Psalliota campestris* L., Champignon. — *P. xanthoderma* GENEV. — *Collybia maculata* ALB. et SCH. — *C. phoeopodia* BULL. — *Hebeloma firmum* PERS. — *Craterellus cornucopioides* L. — *Hydnum repandum* L., Stoppelschwamm. — *Hygrophorus limacinus* SCOP. — *Tricholoma Georgii* FR. — *T. album* SCH. — *T. pessundatum* FR. — *T. terreum* SCH. — *Clavaria flaccida* SOW.

3. Zymostertn, Neosterin, Faecosterin, Ascosterin, Episterin, Anasterin, Hyposterin und Kryptosterin.

Saccharomyces-Arten (Bierhefe, spez. „Preßhefe") neben *Ergosterin*.

4. „Cholesterin"

wurde früher die Substanz folgender benannt:

Fucaceae (*Algen*): *Fucus crispus* (?).

Ascomycetes: *Claviceps purpurea* KÜHN (*Mutterkorn*). — „*Penicillium glaucum*" LNK., Grüner Pinselschimmel.

Basidiomycetes: *Psallota campestris* L., Champignon. — *Cantharellus cibarius* FR., Pfifferling. — *Boletus edulis* L., Steinpilz. — *B. luridus* SCHAEF., Satanspilz.

Myxomycetes: *Fuligo varians* SOMMF., Lohblüte; als „*Paracholesterin*" (unreines *Ergosterin*?). — *Reticularia lycoperdon* (?) (*Plasmodium*). — *Lycogala epidendron* FR. (im Plasmodium und unreifen Fruchtkörper).

Bacteriaceae (Bakterien): *Bacterium mallei*, Rotzbacillus. — *B. tuberculosis*, Tuberkelbacillus; zweifelhaft. — *Staphylococcus albus* (?).

[1] In Literatur oft als „*ergosterinartiger Körper*" benannt, der wohl mit *Ergosterin* identisch.

10. Zuckeralkohole.

Von **H. PRINGSHEIM**, Berlin und **D. KRÜGER**, Berlin-Dahlem.

Die folgenden Zuckeralkohole kommen in der Natur vor:
Tetrite: i-Erythrit (durch intramolekulare Kompensation inaktiv).
Pentite: Adonit.
Hexite: Dulcit, Mannit, Sorbit, Idit.
Heptite: Perseit, Volemit.

Für die *Erkennung* und *Isolierung* der Zuckeralkohole sind ihre *Benzalverbindungen* (MEUNIER [12]) wichtig, die in Wasser schwer löslich sind und sich daher aus dem Gemisch der Komponenten in Gegenwart von starker Salzsäure oder Schwefelsäure oder von Phosphorpentoxyd direkt abscheiden. Sie können durch Umkrystallisieren gereinigt und dann auf Grund ihres Schmelzpunktes, Drehungsvermögens oder ihrer Löslichkeit zur Identifizierung der Alkohole dienen. Gegenwart von reduzierenden Zuckern, Farbstoffen oder anderen Begleitstoffen ist auf die Bildung der Benzalverbindungen ohne Einfluß. Da diese ferner in Wasser, Alkalien, Säuren oder heißem Alkohol unlöslich oder schwer löslich sind, kann man sie leicht durch geeignetes Auswaschen von begleitenden Verunreinigungen befreien und, da sie leicht wieder in Zuckeralkohol und Benzaldehyd spaltbar sind, auf dem Wege über die Benzalverbindungen die Zuckeralkohole in reiner Form aus Pflanzensäften gewinnen (MEUNIER).

Über *Farbreaktionen mit Orcin* nach Hypochloritbehandlung, wobei aber einige Hexosen und Hexonsäuren ebenfalls reagieren, vgl. NEUBERG und MANDEL (14).

A. Pentite.

a) Erythrit.

Vorkommen. Der Erythrit findet sich in Form des Orsellinsäureesters, *Erythrin*, in vielen Flechten, z. B. in den Roccellaarten, frei in einigen Algen, z. B. Protococcus vulgaris und Trentepohlia Jolithus.

Eigenschaften. Tetragonale Prismen, die bei 120° schmelzen und bei 200 mm Druck bei 294—296° sieden. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Optisch inaktiv. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mesoweinsäure, bei der Oxydation mit Bromwasser die entsprechende Ketose, Erythrulose. Die sehr charakteristische *Dibenzalverbindung* ist auch in heißem Wasser fast unlöslich, löst sich in 200 Teilen siedenden Alkohols und krystallisiert daraus in Nädelchen vom Schmelzpunkt (korr.) 201—202° (FISCHER [6]); 100 cm³ der bei 16—18° gesättigten Lösung enthalten: Aceton 0,340, Chloroform 3,640, Alkohol 0,020 g Dibenzalerythrit (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN [10]).

Nachweis des Erythrits nach DENIGÈS (3). Wird 0,10 g Erythrit in 1 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 cm³ Bromwasser (0,3 cm³ Brom auf 100 cm³ Wasser) 20 Minuten in siedendem Wasserbade erhitzt (wenn hernach noch Bromfarbe vorhanden, muß das Brom weggekocht werden), so entsteht Erythrulose, die folgende Farbreaktionen gibt:

Mit Codein (1 g in 20 cm³ 95proz. Alkohol): gelbbraune Farbe mit starkem Absorptionsband im Blau.

Mit Resorcin (1 g in 20 cm³ 95proz. Alkohol): blutrote Farbe mit sehr starkem Absorptionsband im Gelb und schwachem im Blau.

Mit Thymol (1 g in 20 cm³ 95proz. Alkohol): gelbrote Farbe, rasch braun werdend.

Mit β-Napthol (1 g in 20 cm³ 95proz. Alkohol): erst rote, dann braune, dann dunkelgrüne Farbe.

0,02 mg Erythrit gibt noch eine deutliche Reaktion.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Die *Isolierung* des Erythrits aus Roccella tinctoria oder fuciformis geschieht nach HOFMANN (1874) am besten durch Extraktion mit verdünnter Kalkmilch. Die schnell abgegossene Flüssigkeit wird mit HCl versetzt, der gallertige Niederschlag der Flechtensäure sorgfältig ausgewaschen, mehrere Stunden mit Kalkhydrat gekocht und die von $CaCO_3$ abfiltrierte, Orcin und Erythrit enthaltende Flüssigkeit eingedampft und mit CO_2 entkalkt. Das zum Sirup eingedampfte Filtrat wurde alsdann mit Sand gemischt und zur Entfernung des Orcins mit Äther behandelt. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung wird der Erythrit mit Alkohol gefällt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heißer, mit Tierkohle behandelter wäßriger Lösung krystallisiert.

b) Adonit.

Vorkommen. In Adonis vernalis.

Eigenschaften. Aus Wasser schöne große Prismen, die bei 102° schmelzen. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol beim Erwärmen löslich, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung ist auch nach Zusatz von Borax oder Ammoniummolybdat inaktiv.

Zur *Erkennung* geeignet ist die *Dibenzalverbindung*, die nach FISCHER (5) in folgender Weise gewonnen wird: 1 Teil Adonit wird in 3 Teilen 50proz. Schwefelsäure gelöst und 2 Teile Benzaldehyd zugefügt, worauf beim Umrühren alsbald eine krystalline Ausscheidung auftritt; nach zwölfstündigem Stehen ist die ganze Flüssigkeit von dickem Krystallbrei erfüllt. Die Dibenzalverbindung schmilzt bei 164—165° und ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser schwer löslich. Nach LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN (10) enthalten 100 cm³ der bei 16—18° gesättigten Lösung in Aceton 0,64 g, in Chloroform 1,36 g, in Alkohol 0,14 g Dibenzaladonit. Die Chloroformlösung ist optisch inaktiv.

B. Hexite.

Nach DENIGÈS (3) sind bei den Alkoholen mit höherer Valenz als 4 die Rotfärbungen mit Codein nach Bromoxydation (vgl. S. 764) (0,6 cm³ Br auf 100 cm³ Wasser) wenig charakteristisch und ähnlich denjenigen der entsprechenden Aldehydzucker. Dagegen gestattet nach DENIGÈS die Hydrazinreaktion die Differenzierung der verschiedenen Alkohole. Gleiche Volumina der mit Brom behandelten Flüssigkeit und von Phenylhydrazinacetatlösung (1 cm³ Phenylhydrazin, 20 cm³ 1 : 20 wäßrige Na-Acetatlösung [kryst.], 4 cm³ Eisessig) werden 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen und mikroskopisch untersucht.

a) Dulcit.

Eigenschaften. Monokline Säulen vom Schmelzpunkt 188,5°, löslich in ca. 30 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Durch intramolekulare Kompensation inaktiv.

Die zur Charakterisierung geeignete *Dibenzalverbindung* wird nach FISCHER (6) in folgender Weise gewonnen: 4 g Dulcit wird in 15 cm³ HCl (D. 1,19) gelöst und nach Zusatz von 7 g Benzaldehyd auf 0° abgekühlt, wobei letzterer sich löst. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird die salzsaure Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkalk verdunsten gelassen, die ausgeschiedenen Krystalle von Dibenzaldulcit werden durch Waschen mit kaltem Wasser von HCl, durch Äther vom Benzaldehyd und durch Waschen mit warmem Wasser vom Dulcit befreit und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dibenzaldulcit schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, löslich in 60—70 Teilen heißen Alkohols (FISCHER [6]). Die Chloroformlösung ist optisch inaktiv. 100 cm³ der bei 16—18° gesättigten Lösungen ent-

halten: in Aceton 0,42, g in Chloroform 0,83 g; in kaltem Alkohol sehr schwer löslich (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN [10]).

Mikrochemischer Nachweis (vgl. MOLISCH [13]). Werden Schnitte von Melampyrum nemorosum mit Alkohol behandelt und der Alkohol dann unter dem Deckglas langsam verdunsten gelassen, so krystallisiert der Dulcit in ziemlich großen, den Salpeter- oder Asparaginkrystallen ähnlichen prismatischen Krystallen aus; sie können von diesen unterschieden werden 1. durch ihre Unlöslichkeit in einer gesättigten Dulcitlösung; 2. durch ihren Übergang in eine braune, glasige Masse beim Erwärmen auf 190° (BORODIN). Statt Alkohol kann nach MOLISCH auch Glycerin benutzt werden, um den Dulcit in Schnitten zum Auskrystallisieren zu bringen; werden z. B. nicht zu dünne Schnitte der eben austreibenden Stengel von Evonymus japonicus in 1 Tropfen Glycerin gebracht und mit dem Deckglase bedeckt, so erscheinen nach einem Tag oder mehreren Tagen große Einzelkrystalle oder klumpige Drusen von Dulcitkrystallen in der Cambial- oder Markgegend.

Zur *Isolierung* des Dulcits aus der Manna von Madagaskar, die fast reiner Dulcit ist, genügt es, die Manna aus Wasser umzukrystallisieren. Aus dem Saft von Melampyrum vulgatum und nemorosum wird reiner Dulcit gewonnen, indem man den Saft mit Bleizucker fällt, mit H_2S entbleit, das Filtrat bis zur Krystallisation eindampft und die Krystalle durch mehrfaches Umkrystallisieren reinigt.

b) d-Idit (Sorbierit).

Vorkommen. Im Vogelbeersaft als Begleiter des d-Sorbits.

Eigenschaften. Zerfließliche, wasserfreie Prismen. Schmelzpunkt 73—74°. $[\alpha]$ in 10proz. wäßriger Lösung = —3,53°. Sehr leicht löslich in Wasser. Idit wird im Gegensatz zu d-Sorbit durch B. Xylinum nicht oxydiert, was seine Trennung von d-Sorbit ermöglicht.

Charakteristisch ist die *Tribenzalverbindung*, die nach FISCHER und FAY (7) in folgender Weise gewonnen wird: 1 Teil Idit wird in 2 Teilen HCl (D. 1,19) gelöst, 2 Teile Benzaldehyd zugesetzt, umgerührt, wobei die Masse sofort krystallinisch erstarrt, nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Wasser verdünnt, filtriert und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Tribenzalidit sintert bei 215° und schmilzt bei 224—228° (korr.) vollständig. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol oder Äther, leichter in Chloroform, Aceton oder Benzol. Nach einstündigem Kochen der fein gepulverten Substanz mit käuflichem Aceton (Siedepunkt 56—58°) enthielt die gesättigte Lösung 1 Teil Tribenzalidit auf 105 Teile Aceton, wobei das Verhältnis zu der in gleicher Weise bestimmten Löslichkeit des sonst sehr ähnlichen Tribenzalmannits 1 : 34,5 betrug.

Isolierung des Idits aus dem Vogelbeersaft nach BERTRAND (1). Zur Trennung des d-Idits vom gleichzeitig anwesenden d-Sorbit wird das Gemisch der beiden Hexite der Einwirkung des Sorbosebacteriums unterworfen, durch das nur d-Sorbit oxydiert wird. Nach Auskrystallisierenlassen der Hauptmenge Sorbose durch Eindunsten und Zusatz von Alkohol wird der d-Idit über die Benzalverbindung gereinigt.

c) d-Sorbit.

Eigenschaften. Aus Wasser feine, krystallwasserhaltige Nadeln, die bei etwas über 100° das Krystallwasser verlieren. Schmelzpunkt des wasserfreien Sorbits bei 110—111°, des Hydrats bei 75°. $[\alpha]_D^{15}$ in Wasser = —1,73°. Bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Durch das Sorbosebakterium (B. Xylinum) wird d-Sorbit in d-Sorbose verwandelt. Zum Nachweis geeignet ist die Benzalverbindung, die aus Sorbit und Benzaldehyd bei Gegenwart von starker Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht. Hierbei wird nach ZÄCH (23) ein Gemisch von Di- und Tribenzalsorbit erhalten, die durch Behandlung mit siedendem Wasser, worin nur die Dibenzalverbindung löslich ist, oder auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Chloroform (die Tribenzalverbindung ist viel leichter löslich) getrennt werden können. $[\alpha]_D$ der $^1/_2$—$^1/_4$proz. Lösung des Dibenzalsorbits in Aceton = +29°; 100 cm³ der bei 16—18° gesättigten Lösung enthalten: in Aceton 5,44 g, in Chloroform 0,16 g, in Alkohol 0,10 g Dibenzal-d-Sorbit (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN [10]).

Nachweis des Sorbits mit Hilfe der Benzalverbindung nach WERDER. Nach WERDER (23) läßt sich Sorbit in Obstsäften u. dgl. über die Benzalverbindung (MEUNIER) empfindlich nachweisen.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit reinster Tierkohle geschüttelt (bewährt hat sich für diesen Zweck Carbo animalis siccus von MERCK [FIESSELMANN (4)]), 2—3 Minuten gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck eingedampft, bis ein dicker Sirup entsteht. Auf die richtige Konsistenz dieses Sirups kommt es wesentlich an. Dampft man zu stark ein, so läßt sich der Rückstand nicht mehr gut mischen, ist der Sirup noch zu wasserhaltig, so tritt die Kondensation mit Benzaldehyd nicht oder nur sehr unvollständig ein. Der Rückstand wird unter Vakuum erkalten gelassen, dann je nach der Menge des zu erwartenden Sorbits vier oder mehr Tropfen Benzaldehyd und 1 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) (D. 1,400 = 50,1 % H_2SO_4) zugegeben, das Ganze längere Zeit tüchtig geschüttelt und mindestens 10 Stunden kalt stehen gelassen. Dann wird allmählich unter Schütteln 100 cm³ destilliertes Wasser zugesetzt.

Nach einstündigem Stehen wird der sich abscheidende, mehr oder weniger flockige Niederschlag zunächst mikroskopisch geprüft. Mannit gibt sich sofort in Form von eigenartigen Nadeln zu erkennen. Im Polarisationsmikroskop erweist sich der Benzalsorbit als ausgesprochen doppelbrechend (WERDER). Nach ROEHLING und RICHARZ (18) fluoresciert die Sorbitverbindung unter der Quarzlampe weiß mit einem Stich ins Gelbgrünliche, während Benzalmannit tiefdunkelviolett erscheint.

Zur Identifizierung durch Schmelzpunktsbestimmung ist der so erhaltene Niederschlag von Benzalsorbit nicht geeignet, da er aus einem Gemisch von Di- und Tribenzalsorbit besteht und infolgedessen keinen konstanten Schmelzpunkt zeigt (ZÄCH [25] u. a.). Zur Identifizierung wird er daher in die *Hexacetylverbindung* verwandelt (TUTIN [21], ZÄCH [26], JAHR [8]). Dabei verfährt man nach FIESSELMANN (4) zweckmäßig folgendermaßen: 15—30 mg des mit kaltem und zuletzt mit lauwarmem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschenen und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages werden in einem offenen dickwandigen Absaugeröhrchen von 20 mm lichter Weite und 180 mm Höhe mit 3 cm³ ca. 1 n-HCl übergossen, in ein siedendes Wasserbad gestellt und darin $^1/_2$ Stunde erhitzt. Dann wird die Lösung im Wasserbade von 90° unter Verwendung einer bis auf den Boden des Röhrchens reichenden Capillare im Vakuum zur Trockne verdampft, anfangs unter nur schwach vermindertem Druck, um ein Überschäumen zu verhindern. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag mit 2 cm³ Wasser übergossen und wieder im Vakuum bis zur vollständigen Entfernung von Wasser und Salzsäure verdampft. Der Rückstand wird nach ZÄCH (26) acetyliert. Man gibt zu dem Rückstand 0,5 cm³ Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Pyridin, verschließt den Ansatz des Saugröhrchens mit einem kleinen Kork, setzt ein Steigrohr auf und erhitzt $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade. Die Lösung wird wieder im Vakuum unter den gleichen Bedingungen wie nach der Verseifung eingedampft. Der ölige, beim Erkalten leicht erstarrende Rückstand wird je nach der Menge des Ausgangsmaterials in 1—2 cm³ Wasser in heißem Wasserbade gelöst und die Lösung unter Nachspülen mit $^1/_2$—1 cm³ Wasser in ein kleines Glasschälchen gegossen, wobei nach wenigen Minuten gut ausgebildete Krystalle des Hexacetylsorbits anschießen. Diese stellen nach JAHR (8) Prismen dar, die beiderseits eine schiefe, ziemlich flache Spitze zeigen; oft bilden sich sternförmig zusammengesetzt, an dem einen Ende breiter werdende Strahlenbündel. Der Hexacetylmannit krystallisiert rhombisch in Prismen oder Tafeln; bei den Prismen bemerkt man meist

dreieckige Zeichnungen, die von der Basis in der Richtung der Diagonalen verlaufen. Der Hexacetylsorbit (evtl. sind die Krystalle noch durch Umkrystallisieren zu reinigen) wird durch den Schmelzpunkt (98—99°) identifiziert. Über die direkte Gewinnung der Acetylverbindung unter Umgehung der Benzalverbindung vgl. KLOSTERMANN und FACHMANN (9).

Nach REIF (16) läßt sich der nach WERDER erhaltene Niederschlag von Benzalsorbit auch durch eine Farbenreaktion nachweisen. In wäßriger Schwefelsäure bestimmter Konzentration geht nur Benzalsorbit in Lösung, während Benzalmannit ungelöst bleibt und so aus dem Analysengang ausgeschaltet werden kann. Der Benzalsorbit spaltet sich bei seiner Auflösung in Benzaldehyd und Sorbit; ersterer bildet bei Gegenwart von Aceton Dibenzalaceton, das sich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löst.

In *zuckerhaltigen Flüssigkeiten* werden die Zucker vor Ausführung der Sorbitreaktion nach WERDER zweckmäßig durch Vergärung entfernt. Nach REIF (15) stört Glykose am wenigsten, Fructose, Saccharose und Invertzucker stärker, Dextrine am stärksten. Letztere können durch Ausziehen des Destillationsrückstandes mit siedendem absoluten Alkohol, in dem sich der Sorbit zum Unterschied vom Dextrin nicht löst, abgetrennt werden.

Mikrochemischer Nachweis des Sorbits nach TUNMANN (20). Der mikrochemische Nachweis ist schwierig. Sorbit gibt kein brauchbares Sublimat. Der Nachweis gelingt einigermaßen nur mit heißem Alkohol oder Wasser; es ist ratsam, den Objektträger eine Woche in den Exsiccator zu legen. Zum Aufsuchen von Sorbitausscheidungen ist polarisiertes Licht heranzuziehen. Vielfach findet man den Sorbit in sphärokrystallinen Gebilden, die bei gekreuzten Nicols ein dunkles Kreuz zeigen und später moosartige Figuren bilden. Reiner Sorbit krystallisiert ebenfalls am Objektträger nur schwierig. Zuweilen gelingt der Nachweis mit Benzaldehyd; nicht zu dünne Schnitte (von Sorbus aucuparia) werden mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) befeuchtet und in Benzaldehyd gelegt.

Über die *Isolierung des Sorbits* über die Benzalverbindung aus Vogelbeersaft vgl. VINCENT und DELACHANEL (20).

d) d-Mannit.

Eigenschaften. Mannit krystallisiert aus Wasser in dicken rhombischen Prismen, aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 166,05°, Siedepunkt unter 1 mm Druck 276—280°. Löslichkeit bei 20—25° in 100 g Wasser 18,98 g, in reinem Pyridin 0,47 g, in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, in Äther unlöslich. $[\alpha]_D^{25} = -0{,}49°$ (c = 7 in Wasser), bei Gegenwart von Borax stark rechtsdrehend.

Zur *Identifizierung* besonders geeignet ist die *Tribenzalverbindung*, Schmelzpunkt 213—217° (unkorr.) (FISCHER und FAY [7]); 224° (PETTE [15]). Unlöslich in Wasser, besser löslich in siedendem Benzin, Chloroform oder Essigsäure. $[\alpha]_D = -13°$ ($^1/_2$- bis $^1/_4$proz. Lösung in Chloroform). 100 cm³ der bei 16—18° gesättigten Lösung enthalten: in Aceton 0,42 g, in Chloroform 8,75 g, in Alkohol 0,10 g Tribenzalmannit (LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN [10]).

Mikrochemischer Nachweis (vgl. MOLISCH [13]). Mannit kann aus Gewebeschnitten in ähnlicher Weise wie Dulcit zum Auskrystallisieren gebracht werden; nach dem Verdampfen des Alkohols erhält man die orthorhombischen, zumeist strahlig angeordneten, derben Nadeln oder Säulen des Mannits, die in Wasser und Anilin löslich, in Alkohol schwer löslich und in Äther und Glycerin unlöslich sind.

Über eine Modifikation der Alkoholmethode vgl. TUNMANN (20).

Bei der Sublimation auf der Asbestplatte liefert nach TUNMANN (20) Handelsmanna reine Mannitkrystalle. Werden ca. 0,5 cm² Blattfläche oder Rinde fein zerschnitten und sublimiert, so erhält man die charakteristischen Krystallformen des Mannits. Die Krystalle sind wasserlöslich und werden nach BORODIN identifiziert (Mannitkrystalle wachsen und vermehren sich in gesättigter, wäßriger Mannitlösung, während Dulcitkrystalle langsam gelöst werden). Wenn Wert auf reines Sublimat gelegt wird, so werden Alkoholmethode

und Sublimation kombiniert. Man zieht einige Schnitte auf dem Glase der Asbestplatte mit Alkohol aus, läßt den Auszug nach Beiseiteschieben der Schnitte eindunsten und sublimiert den Rückstand.

Quantitative Bestimmung. Die Tatsache, daß mehrwertige Alkohole die Fällung des Kupferhydroxyds in alkalischer Lösung verhindern (vgl. die Glycerinbestimmungsmethode von WAGENAAR) wird von SMIT (17) in folgender Weise zur Bestimmung des Mannits benutzt:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem 100-cm³-Meßzylinder mit eingeschliffenem Stöpsel bis zu 50 cm³ aufgefüllt. Man setzt 25 cm³ 4-n-NaOH und 25 cm³ Kupfersulfatlösung (125 g krystallisiertes $CuSO_4$ im Liter) zu, schüttelt kräftig und läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der $Cu(OH)_2$-Niederschlag hat sich dann vollständig abgesetzt. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit werden 25 cm³ herauspipettiert, 10 cm³ 30proz. KJ-Lösung und darauf 10 cm³ 25proz. Schwefelsäure zugesetzt. Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$ titriert. Zwischen der abgeschiedenen Jodmenge und der vorhandenen Menge Mannit besteht keine direkte Proportionalität. Die Mannitmenge wird daher aus der nebenstehenden empirischen Tabelle ermittelt.

cm³ $^1/_{10}$-n-Thiosulfat je 25 cm³ Mischung	mg Mannit in 100 cm³ Mischung	cm³ $^1/_{10}$-n-Thiosulfat je 25 cm³ Mischung	mg Mannit in 100 cm³ Mischung
0,25	—	14	472,4
0,5	8,3	15	503,1
1,0	27,4	16	534,4
1,5	47,8	17	565,6
2,0	68,0	18	596,9
2,5	88,0	19	628,1
3,0	107,1	20	659,7
4,0	142,8	21	691,9
5	176,7	22	724,1
6	210,0	23	756,6
7	243,3	24	789,6
8	277,0	25	822,6
9	310,7	26	855,6
10	344,4	27	888,6
11	378,1	28	930,9
12	410,8	29	992,4
13	441,6	29,1	1000,0

Aus der Tabelle geht hervor, daß auch bei Abwesenheit von Mannit eine gewisse Menge Thiosulfat verbraucht wird, und in diesem Falle färbt sich der Niederschlag in einigen Stunden, offenbar infolge Entwässerung, tiefschwarz. Schon 20 mg Mannit genügen jedoch, um die Entwässerung völlig zu verhindern.

Folgende Substanzen geben ähnlich wie Mannit eine in Alkalien lösliche Kupferverbindung und müssen daher vor der Bestimmung des Mannits entfernt werden:

1. Ammoniakverbindungen und Derivate werden durch Kochen in alkalischer Lösung entfernt.

2. Aminosäuren werden mit Phosphorwolframsäure gefällt.

3. Die Zucker werden durch alkoholische Gärung oder durch Erhitzen mit Lauge zersetzt. Bei Gegenwart von viel Zucker bräunt sich hierbei die Lösung beträchtlich, so daß man sie durch Fällung mit Bleiessig reinigen muß. Das Blei wird mit H_2SO_4 entfernt und bis zum Verschwinden der bei der Erhitzung mit Lauge entstandenen Milchsäure mit Äther perforiert.

4. Oxysäuren sind durch Perforation mit Äther in Gegenwart von etwas H_2SO_4 quantitativ zu entfernen.

5. Bei Gegenwart von Glycerin ist eine unabhängige Glycerinbestimmung erforderlich, da Glycerin die Löslichkeit des Kupfers additiv erhöht.

Bei Gegenwart anderer Hexite versagt die Methode.

ZANDA (24) bestimmte den Mannitgehalt von Manna, indem er den wäßrigen Extrakt des Mannas mit neutralem Bleiacetat behandelte, filtrierte und das Filtrat mit basischem Bleiacetat versetzte. Dabei fällt das Fraxin aus. Im Filtrat wird der Mannit polarimetrisch nach Zusatz von Borsäure ermittelt.

Zur *Isolierung des Mannits* aus der Eschenmanna kocht man diese mit Alkohol aus, engt die Extrakte unter vermindertem Druck ein und überläßt sie der Krystallisation.

C. Heptite.

a) Volemit (Primulit) (α-Sedoheptit).

Eigenschaften. Krystallisiert in Kügelchen feiner, weißer Nadeln, die bei 147° sintern und bei 151—152° (unkorr.) schmelzen. Löslich bei 14° in 4,5 Teilen Wasser und in 280 Teilen 90proz. Alkohol. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$ in ca. 10proz. wäßriger Lösung = +2,25°. Die Tribenzalverbindung bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°, ist linksdrehend und in 75proz. Alkohol leicht löslich.

Zur *Isolierung* aus Lactarius volemus werden nach BOUGOULT und ALLARD (2) 500 g getrocknete Pilzstücke zweimal mit je 2 l 85proz. Alkohol 20 Minuten im Wasserbade ausgekocht, die vereinigten Filtrate nach Abdestillieren des Alkohols zum Sirup eingeengt, der Sirup mit 95proz. Alkohol ausgezogen und die Lösung 3—4 Tage stehen lassen. Die an der Luft getrockneten Krystalle werden in 8 Teilen heißen Alkohols aufgelöst, heiß filtriert, das Filtrat 1—2 Tage bei 10—14° stehen lassen, die abgesaugten Krystalle mit 95proz. Alkohol und Äther gewaschen und bei 60° getrocknet.

b) Perseit (d-Mannoheptit).

Eigenschaften. Feine Nadeln aus 90proz. Alkohol vom Schmelzpunkt 188°. Dichte 1,485. 100 Teile der wäßrigen Lösung enthalten bei 14° 6,26 Teile Perseit. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem. In wäßriger Lösung kaum merklich linksdrehend; $[\alpha]_D^{20}$ in gesättigter Boraxlösung = + 4,53°.

Zur *Isolierung* werden nach MAQUENNE (11) die zerriebenen Samen von Laurus persea mit Wasser von 60° erschöpfend ausgelaugt. Der wäßrige Auszug wird durch Bleiacetat (kein Überschuß) geklärt, das Filtrat mit H_2S entbleit, zum Sirup eingedampft, der Perseit durch Methylalkohol ausgefällt und aus Methylalkohol enthaltendem Wasser umkrystallisiert.

Literatur.

(*1*) BERTRAND: Compt. rend. **139**, 802 (1904); Ann. chim. phys. (8) **10**, 450 (1907). — (*2*) BOUGAULT u. ALLARD: Compt. rend. **135**, 796 (1902).
(*3*) DENIGÈS: Ann. chim. phys. (8) **18**, 168 (1909).
(*4*) FIESSELMANN: Chem.-Ztg. **1931**, 490. — (*5*) FISCHER: Ber. **26**, 633 (1893). — (*6*) Ebenda **27**, 1524 (1894). — (*7*) FISCHER u. FAY: Ebenda **28**, 1979 (1895).
(*8*) JAHR: Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **59**, 285 (1930).
(*9*) KLOSTERMANN u. FACHMANN, Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **61**, 100 (1931).
(*10*) LOBRY DE BRUYN u. VAN EKENSTEIN: Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 151 (1899).
(*11*) MAQUENNE: Ann. chim. phys. (6) **19**, 5 (1890). — (*12*) MEUNIER: Compt. rend. **106**, 1425, 1732 (1888); **107**, 910 (1888); **108**, 408 (1889). — (*13*) MOLISCH: Mikrochemie der Pflanzen. 1913.
(*14*) NEUBERG u. MANDEL: Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **66**, 4 (1916).
(*15*) PETTE, Ber. **64**, 1567 (1931).
(*16*) REIF: Ztschr. f. Unters. Lebensm. **62**, 82 (1931). — (*17*) Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **59**, 99 (1930). — (*18*) ROEHLING u. RICHARZ: Chem.-Ztg. **54**, 61 (1930).
(*19*) SMIT: Ztschr. f. analyt. Ch. **53**, 473 (1914).
(*20*) TUNMANN: Apoth.-Ztg. **27**, 971 (1912). — (*21*) TUTIN: Biochem. Journ. **19**, 416 (1925).
(*22*) VINCENT u. DELACHANEL: Compt. rend. **108**, 147 (1889).
(*23*) WERDER: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 394 (1928); **20**, 7 (1929); **21**, 121 (1930).
(*24*) ZANDA: Arch. Farmacologia sperim. **15**, 66 (1913). — (*25*) ZAECH: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **21**, 123 (1930). — (*26*) Ebenda **20**, 14 (1929).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der Zuckeralkohole.

Von **C. Wehmer, W. Thies** und **M. Hadders**, Hannover.

Übersicht der Alkohole s. S. 245[1]. Hierher gehören: die *4—7-wertigen*: Erythrit (Phycit), Adonit, Mannit, Dulcit (Melampyrit), d-Sorbit, Perseit (Mannoheptit), Volemit (Glucoheptit), d-Idit (Sorbierit) und Styracit.

1. Erythrit (Mesoerythrit).

Vorkommen: Nur bei einigen Algen, Pilzen und Flechten.

Algen: Fam. **Protococcaceae**: *Protococcus vulgaris* L. — Fam. **Chroolepidaceae**: *Chroolepus Jolithus* = *Trentepohlia Jolithus* als „Veilchenstein".

Pilze: Fam. **Ustilaginaceae**: *Ustilago Maydis* Tul., Maisbrand (Sporen); *i-Erythrit.*

Flechten: Fam. **Roccellaceae**: *Roccella Montagnei* Bél.; frei und verestert. — *R. peruensis* Krempelh. (Rinde); frei und verestert. — *R. fuciformis* DC.; als Ester. — *R. phycopsis* Ach. (Rinde); frei und verestert. — *Aspicillia calcarea* (L.) Kbr.?

2. Adonit.

Vorkommen: Nur in einem Falle bekannt geworden.

Fam. **Ranunculaceae:** *Adonis vernalis* L., Adonisröschen (Blätter, als Droge).

3. Dulcit (Melampyrit).

Vorkommen: Bei wenigen Familien, meist im Saft der Blätter und Rinde.

Fam. **Gramineae:** *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (in gelagertem Rohrzucker); sekundär?

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus atropurpurea* Jacq. (*Wahoorinde* = Rinde der Wurzel und Zweige). — *E. japonica* Thunbg. (Honigtau der Triebe). — *E. europaea* L., Spindelbaum (Zweige und Rinde). — *Celastrus obscurus* Rich. (Blätter).

Fam. **Scrophulariaceae:** *Rhinanthus minor* Ehrh., Kleiner Klappertopf (Kraut). — *Melampyrum cristatum* L., Kammähriger Wachtelweizen (Kraut). — *M. nemorosum* L., Blauer Wachtelweizen (Kraut). — *M. arvense* L., Feld-Wachtelweizen (Kraut). — *M. pratense* L., Wiesen-Wachtelweizen (Kraut).

3a. d-Idit (Sorbierit).

Vorkommen: Nur für eine Pflanze angegeben.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Aucuparia* Gaertn. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Früchte = *Vogelbeeren*).

4. d-Sorbit.

Vorkommen: Nachgewiesen besonders bei Rosaceen, nach Angabe auch in wenigen anderen Familien.

Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eiche (an Stammwunden).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. *var. Rapa*, Zuckerrübe (in Endlaugen der Fabriksäfte).

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Cotoneaster Nummularia* Lindl. („Manna" der Zweige). — In den Früchten folgender Arten: *Pirus Malus* L., Apfelbaum, *P. communis* L., Birnbaum, *Sorbus commixta* Hedl., *S. Aucuparia* L. (*Pirus A.* Gaertn.), Vogelbeere; *Mespilus germanica* L., Mispel. — (*Prunoideae*): *Prunus Laurocerasus* L., Kirschlorbeer; *P. avium* L., Süßkirsche; *P. domestica*-Varietäten, Pflaumen.

Fam. **Polyporaceae** (Pilze): *Boletus bovinus* L. (Variet.), Kuhpilz (Hut des Pilzes).

---

[1] Das dreiwertige *Glycerin* s. S. 237! Die 1—2-wertigen Alkohole s. S. 245.

5. *d*-Mannit[1].

Vorkommen: Für viele Familien, vorzugsweise der *Angiospermen*, angegeben, verbreitet besonders bei Oleaceen, in Knospen, Blättern, Zweigen, Früchten und Wurzeln, bei Compositen im Milchsaft der Organe; außerdem bei *Pilzen* (im Saft der Fruchtkörper) vielfach nachgewiesen, mehrfach auch bei *Algen* (besonders Braunalgen) und *Bakterien* (Gärprodukt).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* Lk., Fichte (Cambialsaft der Rinde); unsicher!

Fam. **Gramineae:** *Agropyrum repens* Beauv., Quecke (Rhizom). — *Andropogon annulatus* (Forsk. ?) in „Manna".

Fam. **Cyperaceae:** *Carex brunescens* (?), (Halm).

Fam. **Palmae:** *Sabal serrulata* R. et Sch., Sägepalme (Fruchtfleisch). — *Phoenix dactylifera* L., Dattelpalme (Palmzucker der Früchte).

Fam. **Bromeliaceae:** *Ananas sativus* Schult., Ananas (Fruchtfleisch).

Fam. **Liliaceae:** *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Zwiebel); angeblich! — *Asparagus officinalis* L., Spargel (junge Sprosse); sekundär!

Fam. **Salicaceae:** *Populus nigra* L., Schwarzpappel (Knospen).

Fam. **Fagaceae:** *Quercus Robur* L., Eichbaum (Blätter, Knospen und Triebe); hier *i-Mannit*!

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. *var. Rapa*, Zuckerrübe (im Saft bzw. „Rübengallert", durch *Leuconostoc*).

Fam. **Ranunculaceae:** *Aconitum Napellus* L., Echter Eisenhut (Wurzelknollen). — *Delphinium Nelsonii* Gr. (Wurzel).

Fam. **Lauraceae:** *Cinnamomum ceylanicum* Nees, Ceylon-Zimtstrauch (Rinde). — *Persea gratissima* Gaertn., Advogado (Fruchtfleisch); der hier früher angegebene Mannit ist *Perseit*! s. Nr. 7!

Fam. **Cruciferae:** *Brassica oleracea v. Botrytis* L., Blumenkohl (Blütenstand). — *B. o. sabauda* L., Wirsingkohl (Blätter).

Fam. **Platanaceae:** *Platanus orientalis* L., Morgenländische Platane („Manna" der Wurzel).

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Laurocerasus* L., Kirschlorbeer (Fruchtfleisch).

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Glycyrrhiza glabra* L., Süßholz (Wurzelst.). — *Alhagi Maurorum* Tournf., Mannaklee (*Alhagi-Manna* der Blätter). — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Hülsen, unreif); sekundär. — *Pachyrrhizus angulatus* Rich. (Knollen); wahrscheinlich!

Fam. **Polygalaceae:** *Myoporum platycarpum* R. Br. (in „Manna").

Fam. **Euphorbiaceae:** *Manihot utilissima* Pohl., Bittere Cassave (Knollen).

Fam. **Anacardiaceae:** *Corynocarpus laevigata* Forst., Karakabaum (Frucht).

Fam. **Celastraceae:** *Evonymus europaea* L., Spindelbaum („Manna" der Wurzel). — *Catha edulis* Forsk. (Blätter = „*Catha leaves*").

Fam. **Aceraceae:** *Acer Ginnala* Max. (Blätter); „*Aceritol*" (Spaltprodukt des *Acertannin*), ist wahrscheinlich *Mannit-* oder *Sorbit*derivat?

Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Lindenbaum (Honigtau der Blätter).

Fam. **Winteranaceae:** *Canella alba* Murr., Weißer Caneelbaum (Rinde). — *Warburgia Stuhlmanni* Engl., Karambusibaum (Rinde).

Fam. **Cactaceae:** *Opuntia vulgaris* Mill. (*Cactus Opuntia* L.), Opuntie (Saft).

Fam. **Elaeagnaceae:** *Hippophae rhamnoides* L., Sanddorn (Früchte = *Sandbeeren*).

Fam. **Lythraceae:** *Lawsonia inermis* L., Hennahstrauch (Blätter und Stengel).

Fam. **Umbelliferae:** *Apium graveolens* L., Gemeine Sellerie (Kraut und Knolle). — *Oenanthe crocata* L. (Wurzelstock). — *Aethusa Cynapium* L., Hundspetersilie (Kraut und Frucht). — *Meum athamanticum* Jacq., Bärwurz (Wurzelstock). — *Daucus Carota* L., Möhre (Blätter und Wurzel); unsicher!

Fam. **Sapotaceae:** *Chrysophyllum imperiale* B. et Hook. (Blätter); unsicher!

Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume, Dattelfeige (Fruchtfleisch).

Fam. **Styraceae:** *Styrax Obassia* Sieb. et Zucc. (Fruchtschale); als mannitartiger *Styracit*!

Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus excelsior* L., Gemeine Esche (Blätter und Rinde). — *F. Ornus* Sibt., Mannaesche (Eschenmanna). — *F. Eedenii* Boerl. et Kds., „Selaton" (Rinde und Blätter). — *Syringa vulgaris* L., Gemeine Syringe (Rinde und Früchte). — *Phillyrea latifolia* L., Steinlinde (Rinde und Blätter). — *Ligustrum Ibota* Sieb. (Same). — *L. vulgare* L., Gemeiner Liguster (Blätter; in Rinde neuerdings nicht angegeben). — *Olea europaea* L., Olive (Blätter, junge Zweige, Früchte

[1] *Mannit* kann in Pflanzensäften auch erst nachträglich (durch Gärung) entstehen; ähnlich wie *Milchsäure*.

und „Manna"). — *Jasminum officinale* L. (Zweige). — *J. nudiflorum* LINDL. (Zweige). — *J. fruticans* L. (Zweige). — *Nyctanthes arbor-tristis* L., Trauerbaum (Blüten).
Fam. **Apocynaceae:** *Halophyton cimicidum* (Kraut).
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Purga* HAYNE (*I. Jalapa* NUTT). (Jalapenknollen).
Fam. **Scrophulariaceae:** *Linaria vulgaris* MILL., Gemeines Leinkraut (Blüten). — *Veronica officinalis* L., Arzneilicher Ehrenpreis (Kraut). — *Leptandra virginica* NUTT. (Wurzelstock). — *Rhinanthus minor* EHRH. (*Rh. crista-galli* L.), Kleiner Klappertopf (Kraut). — *Lathraea squamaria* L., Gemeine Schuppenwurz (Stengel, blühend).
Fam. **Orobanchaceae:** *Orobanche cumana* WALLR., Sommerwurz (Inflorescenz). — *O. ramosa* L. (ebenso). — *O. Muteli* SCHLTZ (ebenso).
Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* L. und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Blätter und Zweige).
Fam. **Myoporaceae:** *Myoporum platycarpum* R. BR. (Australische Manna). — *M. laetum* FORST., Ngaio-Baum (Holz, Blätter und Beeren).
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Basanacantha spinosa var. ferox* SCHUM., Wilder Jasmin (Blätter und Rinde). — *Gardenia turgida* ROX. (Gummi). — *G. radicans* THBG. (Früchte, als „Chinesische Gelbbeeren"). — *G. brasiliensis* SPRENG. (Blätter und Rinde). — *Genipa americana* L. (Rinde, Frucht und Blätter). — (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (fleischige Fruchtschale der Kaffeekirschen).
Fam. **Compositae:** *Tragopogon pratense* L., Wiesenbocksbart (Kraut). — *Sonchus asper* L., Rauhe Gänsedistel (Milchsaft). — *S. arvensis* L., Feld-Gänsedistel (ebenso). — *Lactuca virosa* L., Giftlattich (Lactucarium). — *L. sativa* L., Salat (Milchsaft). — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Wurzel); sekundär! — *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Wurzel). — *Cichorium Intybus* L., Cichorie (Milchsaft).
Algen und **Flechten:** Fam. **Laminariaceae**: *Laminaria digitata* EDM., Fingertang. — *L. saccharina* LAM., Zuckertang. — *L. Cloustoni* EDM. — *Alaria esculenta*? — Fam. **Fucaceae:** *Fucus serratus* L., Sägetang. — *F. vesiculosus* L., Blasentang. — *F. nodosus* L. (*Ascophyllum n.*), Knotentang. — *Halidrys siliquosa* LYNGB., Schotentang. — Fam. **Chordaceae:** *Chorda filum* LAM., Meersaite. — Fam. **Mesogloeaceae:** *Chordaria flagelliformis* AG., Geißeltang. — Fam. **Ectocarpaceae:** *Ectocarpus litoralis*? (*Pylaiella l.* KJELLM.). — Fam. **Spermatochnaceae:** *Spermatochnus paradoxus*? — Fam. **Sphacelariaceae:** *Sphacelaria bipinnata*? — Fam. **Desmarestiaceae:** *Desmarestia aculeata* LAM., Stacheltang. — Fam. **Dictyosiphonaceae:** *Dictyosiphon hippuroides*? — Fam. **Rhodymeniaceae** (Rotalgen): *Rhodymenia palmata*; Mannit ist zweifelhaft. — Fam. **Peltigeraceae** (Flechten): *Solorina crocea* ACH.
Pilze[1]: Fam. **Aspergillaceae:** *Aspergillus fumigatus* FRES. (Mycel). — *A. Oryzae* COHN (Mycel). — *Penicillium expansum* TH. — Fam. **Hypocreaceae:** *Claviceps purpurea* KÜHN, Mutterkornpilz (Sclerotien = „Mutterkorn"). — Fam. **Elaphomycetaceae:** *Elaphomyces hirtus*? — Fam. **Ustilaginaceae** (Brandpilze): *Ustilago Maydis* TUL., Maisbrand (Sporen). — *Tilletia laevis* KÜHN u. *T. Tritici* WINTER, Weizenbrand. — Fam. **Agaricaceae** (Blätterschwämme): *Lenzites sepiaria* SW. — *Panus stipticus* BULL. — *Pholiota squarrosa* MÜLL., Schüppling. — *Lactarius piperatus* L., Pfefferschwamm. — *L. scrobiculatus* SCOP. — *L. rufus* SCOP. — *L. pallidus* PERS. — *Armillaria mellea* VAHL., Hallimasch. — *Cortinellus Shiitake* P. HENN. — *Russula alutacea* FR., Ledergelber Täubling. — *Hypholoma fasciculare* HUDS., Büschliger Schwefelkopf. — *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *Lentinus squamosus* SCHROET. (*L. lepideus* FR.), Schuppenschwamm. — *Omphalia Campanella* BATSCH., Glöckchenpilz. — *Psalliota campestris* L., Champignon. — Fam. **Hydnaceae** (Stachelschwämme): *Hydnum ferrugineum* FR. — *H. imbricatum* L., Habichtschwamm. — *H. versipelle*? — Fam. **Polyporaceae** (Löcherschwämme): *Polyporus sulfureus* L., Schwefelgelber Löcherpilz. — *P. applanatus* WALLR. — *P. betulinus* BULL., Birkenpilz. — *P. igniarius* L., Unechter Feuerschwamm. — *Boletus Satanas* LENZ., Satanspilz. — *B. cavipes* OPAT., Hohlfußröhrling. — Fam. **Sclerodermataceae:** *Scleroderma vulgare* FR., Kartoffelbovist. — Fam **Lycoperdaceae:** *Lycoperdon ceronicum* (?).
Bakterien (*Bacteriaceae*): Als Gärprodukt bei mehreren Arten.

6. Styracit.

Fam. **Styraceae:** *Styrax Obassia* S. et ZUCC. (Fruchtschale).

[1] Die hier aufgeführten Angaben sind neueren Datums (ab 1907); Mannit bei ca. 240 *Pilzen* wurde früher schon von ZELLNER angegeben (Chemie der Pilze, 1907), wo Literatur.

7. Perseit (Mannoheptit).

Fam. **Lauraceae:** *Persea gratissima* GAERTN. (*Laurus Persea* L.), Advogado (Fruchtfleisch), alte Angabe!

8. Volemit (Glucoheptit).

Fam. **Primulaceae:** *Primula officinalis* JACQ., Himmelschlüssel (Wurzelstock). — *P. elatior* JACQ., Gartenprimel (desgl.). — *P. grandiflora* LMK. (*P. vulgaris* HUDS. = *P. acaulis* JACQ.) (desgl.).
Fam. **Agaricaceae** (Pilze): *Lactarius volemus* FR., Brätling (Fruchtkörper).

11. Einfache Kohlehydrate (Mono- und Disaccharide. Zucker).

Von **H. PRINGSHEIM**, Berlin und **J. LEIBOWITZ**, Köln.

Mit 5 Abbildungen.

Stoffumgrenzung und Literatur.

Es werden nur die in analytischer und wissenschaftlich-technischer Hinsicht interessierenden Seiten der Zuckerchemie behandelt. Bezüglich ihrer theoretischen Grundlagen, insbesondere der Struktur- und Stereochemie der Zucker, und ihrer synthetischen Ausgestaltung muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

Die älteren Handbücher: C. v. LIPPMANN: Die Chemie der Zuckerarten (3. Aufl., Braunschweig 1904) und B. TOLLENS: Kurzes Handbuch der Kohlehydrate (3. Aufl., Leipzig 1914) sind zwar in theoretischer Hinsicht veraltet, behalten aber als Materialsammlungen ihren Wert. Neuere Lehrbücher: W. F. ARMSTRONG: The Simple Carbohydrates and the Glucosides (4. Aufl., London 1924); H. PRINGSHEIM mit J. LEIBOWITZ: Zuckerchemie (Leipzig 1925) (70), ergänzt durch die Sammelreferate von J. LEIBOWITZ: Ztschr. f. angew. Ch. **39**, 1143, 1240 (1926) und Cellulosechemie **9**, 125 (1928); M. CRAMER: Les sucres et leurs dérivés (Paris 1927). Ferner sind wichtig die Abschnitte über Zucker von C. NEUBERG u. B. REWALD im 2. Band des Biochemischen Handlexikons (Berlin 1911) und von G. ZEMPLÉN im 3. Ergänzungsband zu diesem Werk (Berlin 1923) sowie von C. NEUBERG u. J. LEIBOWITZ in GRAFES Handbuch der chemischen Warenkunde (Wien 1928). Die präparative Zuckerchemie behandeln: G. ZEMPLÉN u. NORD im 5. Band des 1. Teils von ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Berlin 1922) und H. PRINGSHEIM u. A. STEINGROEVER im 3. Band von HOUBEN-WEYLS Methoden der organischen Chemie (Berlin 1929). In analytischer Hinsicht sind wertvoll: Der Abschnitt Kohlehydrate in C. NEUBERG: Der Harn, 1. Teil (Berlin 1911) (36) und besonders das Buch von A. W. VAN DER HAAR: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren (Berlin 1920).

a) Allgemeine Eigenschaften.

Alle Zucker sind feste, krystallinische, farblose Substanzen, sehr leicht bis leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Methylalkohol und Pyridin, sehr schwer bis unlöslich in fast allen übrigen organischen Solvenzien. Beim Erhitzen zersetzen sich die Zucker mehr oder weniger rasch, oft schon unterhalb ihres Schmelzpunktes; keiner von ihnen (bis auf die nur synthetisch erhaltenen Di- und Triosen) ist unzersetzt destillierbar. Die wäßrigen Lösungen der Zucker leiten den elektrischen Strom nicht und zeigen neutrale Reaktion gegen Lackmus.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und somit auch des Verhaltens bei der Analyse hat man zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. die Monosaccharide und diejenigen Disaccharide, die — gleich den Monosacchariden — in ihrem Molekül eine (durch Oxocyclo-desmotropie verdeckte)

7. Perseit (Mannoheptit).

Fam. **Lauraceae:** *Persea gratissima* GAERTN. (*Laurus Persea* L.), Advogado (Fruchtfleisch), alte Angabe!

8. Volemit (Glucoheptit).

Fam. **Primulaceae:** *Primula officinalis* JACQ., Himmelschlüssel (Wurzelstock). — *P. elatior* JACQ., Gartenprimel (desgl.). — *P. grandiflora* LMK. (*P. vulgaris* HUDS. = *P. acaulis* JACQ.) (desgl.).
Fam. **Agaricaceae** (Pilze): *Lactarius volemus* FR., Brätling (Fruchtkörper).

11. Einfache Kohlehydrate (Mono- und Disaccharide. Zucker).

Von **H. PRINGSHEIM**, Berlin und **J. LEIBOWITZ**, Köln.

Mit 5 Abbildungen.

Stoffumgrenzung und Literatur.

Es werden nur die in analytischer und wissenschaftlich-technischer Hinsicht interessierenden Seiten der Zuckerchemie behandelt. Bezüglich ihrer theoretischen Grundlagen, insbesondere der Struktur- und Stereochemie der Zucker, und ihrer synthetischen Ausgestaltung muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

Die älteren Handbücher: C. v. LIPPMANN: Die Chemie der Zuckerarten (3. Aufl., Braunschweig 1904) und B. TOLLENS: Kurzes Handbuch der Kohlehydrate (3. Aufl., Leipzig 1914) sind zwar in theoretischer Hinsicht veraltet, behalten aber als Materialsammlungen ihren Wert. Neuere Lehrbücher: W. F. ARMSTRONG: The Simple Carbohydrates and the Glucosides (4. Aufl., London 1924); H. PRINGSHEIM mit J. LEIBOWITZ: Zuckerchemie (Leipzig 1925) (70), ergänzt durch die Sammelreferate von J. LEIBOWITZ: Ztschr. f. angew. Ch. **39**, 1143, 1240 (1926) und Cellulosechemie **9**, 125 (1928); M. CRAMER: Les sucres et leurs dérivés (Paris 1927). Ferner sind wichtig die Abschnitte über Zucker von C. NEUBERG u. B. REWALD im 2. Band des Biochemischen Handlexikons (Berlin 1911) und von G. ZEMPLÉN im 3. Ergänzungsband zu diesem Werk (Berlin 1923) sowie von C. NEUBERG u. J. LEIBOWITZ in GRAFES Handbuch der chemischen Warenkunde (Wien 1928). Die präparative Zuckerchemie behandeln: G. ZEMPLÉN u. NORD im 5. Band des 1. Teils von ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Berlin 1922) und H. PRINGSHEIM u. A. STEINGROEVER im 3. Band von HOUBEN-WEYLS Methoden der organischen Chemie (Berlin 1929). In analytischer Hinsicht sind wertvoll: Der Abschnitt Kohlehydrate in C. NEUBERG: Der Harn, 1. Teil (Berlin 1911) (36) und besonders das Buch von A. W. VAN DER HAAR: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren (Berlin 1920).

a) Allgemeine Eigenschaften.

Alle Zucker sind feste, krystallinische, farblose Substanzen, sehr leicht bis leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Methylalkohol und Pyridin, sehr schwer bis unlöslich in fast allen übrigen organischen Solvenzien. Beim Erhitzen zersetzen sich die Zucker mehr oder weniger rasch, oft schon unterhalb ihres Schmelzpunktes; keiner von ihnen (bis auf die nur synthetisch erhaltenen Di- und Triosen) ist unzersetzt destillierbar. Die wäßrigen Lösungen der Zucker leiten den elektrischen Strom nicht und zeigen neutrale Reaktion gegen Lackmus.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und somit auch des Verhaltens bei der Analyse hat man zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. die Monosaccharide und diejenigen Disaccharide, die — gleich den Monosacchariden — in ihrem Molekül eine (durch Oxocyclo-desmotropie verdeckte)

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

Carbonylgruppe enthalten: sie zeichnen sich durch Empfindlichkeit und Reaktionsfähigkeit gegenüber verschiedensten Oxydanzien und Kondensationsreagenzien aus (*reduzierende* Zucker);

2. die Disaccharide (und die wenigen bekannten Tri- und Tetrasaccharide), die keine Carbonylgruppe enthalten: sie sind viel weniger empfindlich und reaktionsfähig, aber durch einfache chemische oder biochemische Verfahren (Säure- oder enzymatische Hydrolyse) in Monosaccharide überführbar (*nichtreduzierende* Zucker).

Allen Zuckern *gemeinsam* ist außerdem das Verhalten als *Polyalkohole.*

Als für *alle Zucker* charakteristische Reaktionen kommen nur einige Farbreaktionen in Frage:

α-Naphtholprobe nach MOLISCH-UDRÁNSZKY. Violettfärbung in schwefelsaurer Lösung. Ausführung: $^1/_2$ cm³ der verdünnten wäßrigen Zuckerlösung wird mit 1—2 Tropfen (nicht mehr!) einer 15proz. alkoholischen Lösung von *reinem* α-Naphthol gemischt und vorsichtig mit 1 cm³ *reiner* konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. An der Berührungsstelle beider Schichten entsteht alsbald ein violetter Ring. Bei Durchmischung beider Flüssigkeiten, wobei man durch Eintauchen in kaltes Wasser einer zu starken Erhitzung vorzubeugen hat, nimmt die Lösung einen roten bis blauvioletten Farbton an. Spektroskopisch zeigt sie Totalabsorption des blauen und violetten Teils und einen vergänglichen schmalen Streifen zwischen D und E.

Sämtliche verwendete Reagenzien müssen absolut nitrat- und nitritfrei sein! Die Reaktion ist, richtig angestellt, sehr empfindlich; sie wird noch mit 0,06 % Glucose, die Ringbildung allein noch mit 0,01—0,02 % Glucose erhalten. Außer den Zuckern (und überhaupt allen Kohlehydraten) geben nur noch einige Eiweißkörper die positive α-Naphtholreaktion.

p-Phenylsulfosäureprobe nach WACKER. Rotfärbung in alkalischer Lösung. Sie wird von allen Zuckern gegeben, ist aber für sie nicht spezifisch, da sie auch mit Alkohol und Aldehyden positiv ausfällt.

Allgemeine Naphthoresorcinprobe nach TOLLENS. Beim Erwärmen mit etwas Naphthoresorcin (1,3-Dioxy-naphthalin), fest oder in alkoholischer Lösung, und dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure (d = 1,19), geben alle Zuckerlösungen gefärbte Flüssigkeiten bzw. dunkle Niederschläge, die sich nach dem Absetzen in Alkohol, zum Teil auch in anderen organischen Solvenzien, lösen. Der Farbton und die Löslichkeit der gebildeten Farbstoffe, sowie ihre Absorptionsspektra, sind für die einzelnen Zucker etwas verschieden und sollen daher im speziellen Teil (vgl. S. 804) noch eingehender besprochen werden.

Allgemeine Indolreaktion nach DISCHE-POPPER (16). 1 cm³ der zu untersuchenden Lösung wird mit 9 cm³ 77,5proz. Schwefelsäure und 0,3 cm³ einer 1proz. alkoholischen Indollösung 10 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Zucker erzeugen eine intensive Braunfärbung. Hierbei reagieren Hexosen und Pentosen sowohl frei wie gebunden mit annähernd gleicher Intensität. Die Methode kann daher für eine colorimetrische Gesamtkohlehydratbestimmung verwertet werden. Eiweiß als Begleitstoff stört kaum, da es selbst in großer Konzentration nur eine gelbbraune Färbung erzeugt.

Fällungsreaktionen, die es gestatten, *alle* Zucker (reduzierende wie nichtreduzierende) aus ihren Lösungen, evtl. auch aus Gemischen mit begleitenden anderen Substanzen, zu isolieren, sind nur in beschränktem Umfange vorhanden. Die wichtigsten seien hier genannt:

Benzoylierung. Sie beruht auf der Fähigkeit der alkoholischen Zuckerhydroxyle, in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid zu reagieren und in Wasser schwer- bis unlösliche Benzoate zu bilden. Sie wird in der Weise vorgenommen, daß die Zucker in ca. 10proz. Natronlauge bzw. in Gegenwart von Na-Bicarbonat

mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt werden. Es scheiden sich dann aus der alkalischen Lösung die Ester ab, aus denen die Zucker durch saure oder alkalische Verseifung regeneriert werden können. Das Verfahren ist keineswegs quantitativ und hat heute nur noch historisches Interesse.

Wichtiger ist das *Bleiverfahren*. Alle Zucker werden durch Bleiessig und Ammoniak aus ihren Lösungen niedergeschlagen. Die Bleiverbindungen können ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff, Ammoniumcarbonat, Schwefelsäure oder Kohlensäure zerlegt werden, wobei die Zucker wieder in Lösung gehen. Das Verfahren gestattet in gewissem Umfange eine Reinigung der Zucker, da gewisse Begleitstoffe (z. B. Proteine) durch Bleiacetat oder Bleiessig allein vor der Fällung mit Bleisssig + NH_3 entfernt werden können. Doch werden manche Zucker auch schon durch Bleiessig allein niedergeschlagen. Über Differenzierungen innerhalb der Zuckergruppe auf Grund des Bleiverfahrens vgl. spezieller Teil.

Kupferverfahren nach SULKOWSKI. Alle Zucker werden mit Kupfersulfat und Alkali als unlösliche blaue oder grüne Kupferhydroxyd-Doppelverbindungen gefällt. Die Fällung ist nicht quantitativ; nur Glucose läßt sich unter bestimmten Standardbedingungen fast vollständig ausfällen.

Eine vollständige Zuckerfällung erreicht man nach VAN SLYKE (82) mit Kupfersulfat und Kalk. Man versetzt die Zuckerlösung mit einer Kupfersulfatlösung (ca. 4,3 Mol. $CuSO_4$ pro Mol. Glucose) und gibt überschüssiges pulverisiertes Calciumhydroxyd hinzu. Man schüttelt die Mischung mehrere Minuten, bis sie alkalisch gegen Lackmus reagiert, läßt absitzen und filtriert nach 20 bis 30 Minuten.

Beiden obengenannten Zuckertypen, den reduzierenden wie den nichtreduzierenden, sind an quantitativ bestimmbaren Eigenschaften in chemischer Hinsicht die *optische Aktivität*, in physiologischer — die *Süße* gemeinsam. Während erstere Eigenschaft für die Chemie und Analyse der Zucker von grundlegender Bedeutung ist, spielt letztere nur eine nebensächliche Rolle.

Polarimetrie der Zucker. Alle Glieder der Zuckergruppe (wieder mit Ausnahme der natürlich nicht vorkommenden Triosen) enthalten in ihren Molekülen mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und sind daher (sofern sie nicht als Racemate vorliegen) optisch-aktiv. Freilich kann bei gewissen Zuckerderivaten (Zuckeralkoholen und -säuren) aus stereochemischen Gründen (vgl. PRINGSHEIM u. LEIBOWITZ [70], S. 133) innere optische Kompensation eintreten. Das Maß der optischen Aktivität, die *spezifische Drehung* oder der *Drehwert*, stellt für jeden Zucker ein besonders wichtiges und charakteristisches Merkmal dar. Es ist aber stets zu berücksichtigen, daß die Anwesenheit gewisser, an sich optisch-inaktiver Begleitstoffe imstande ist, infolge von Komplexbildung mit den Zuckern deren optisches Verhalten zu beeinflussen. So kann sich die Drehung eines Zuckers in alkalischer Lösung — und zwar in Abhängigkeit vom Alkalitätsgrad — infolge von Saccharatbildung wesentlich ändern (vgl. z. B. GROOT [24]). Von Neutralsalzen, die die spezifische Drehung in der Zuckergruppe beeinflussen, sei besonders der Borate und Molybdate (vgl. S. 786) gedacht. Über die Besonderheiten des optischen Verhaltens reduzierender Zucker vgl. S. 778.

Bezüglich der Methodik der optischen Analyse von Zuckern vgl. H. KLEINMANN, Bd. I, S. 341—350 dieses Werkes. Über die bei der Polarisation sehr verdünnter Zuckerlösungen möglichen Fehlerquellen vgl. LUNDSGAARD, GRAM, HOLBØLL und RUD (56).

Einige aus der Praxis der Zuckerindustrie in die wissenschaftliche Analyse eingedrungenen apparativen Besonderheiten müssen hier erwähnt werden:

Neben den normalen, mit Kreisgradteilung versehenen Polarisationsapparaten kommen oft noch die *Saccharimeter* zur Verwendung, die zwecks Rechnungsvereinfachung bei der Bestimmung bestimmter Zucker in besonderer Weise geeicht sind. So entspricht im VENTZKE*schen Rohrzuckerapparat* 1 Skalenteil = 0,345°. In den auf Volumprozente Glucose geeichten Apparaten

nach JELLET-CORNN ist 1 Skalenteil = 1,05°. Arbeitet man mit normalem Polarisationsapparat, jedoch mit dem für die Glucosebestimmung bestimmten Polarisationsrohr von 0,947 dm (bzw. dem doppelten = 1,894 dm) Länge, so ist jede Ablesung zwecks Umrechnung auf Kreisgrade mit dem Faktor 1,06 zu multiplizieren.

Die optischen Konstanten der einzelnen Zucker sind im speziellen Teil angeführt. Eine tabellarische Zusammenstellung findet sich bei PRINGSHEIM-LEIBOWITZ (70), S. 300—306 und VOGEL u. GEORG, Tabellen der Zucker, Berlin 1931.

Hervorgehoben sei noch, daß *die wissenschaftliche Nomenklatur in der Zuckergruppe keine Rücksicht auf die Drehungsrichtung der Zucker nimmt* (vgl. PRINGSHEIM-LEIBOWITZ [70], S. 153); so ist z. B. d-Fructose linksdrehend, l-Arabinose rechtsdrehend.

Refraktometrie der Zucker. Über die Brechungsindices der Lösungen verschiedener Zucker vgl. KEENAN (46).

Ultraviolettspektrographie der Zucker. NIEDERHOFF (62) beschreibt eine für reduzierende Zucker charakteristische Absorptionsbande im Ultraviolett. Aus den Untersuchungen von KWIECINSKI und MARCHLEWSKI (52) scheint jedoch hervorzugehen, daß dieses Spektrum nicht den Zuckern selbst, sondern gewissen, in Spuren hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen (Zersetzungs- oder Abwandlungsprodukten? vgl. HENRI und SCHOU [39]) zuzuschreiben ist, so daß das Fehlen einer selektiven Absorption im Ultraviolett direkt als Kriterium der höchsten Reinheit eines Zuckerpräparats ausgewertet werden kann („optische Reinheit").

Süßkraft des Zuckers. Alle Zucker sind — wie auch viele andere Polyoxyverbindungen — mehr oder weniger stark süß. Auch der praktisch wichtigste aller Süßstoffe, der Rohrzucker, gehört zu dieser Gruppe. Über die Methoden zur Bestimmung der relativen Süßkraft von Zuckern vgl. PAUL (65), PAULI (66), TÄUFEL (86), VON FRISCH (21). Wegen des unvermeidlichen starken subjektiven Faktors bei der Süßebestimmung gehen die quantitativen Schätzungen verschiedener Autoren ziemlich stark auseinander.

TÄUFEL (71) gibt folgende tabellarische Zusammenstellung:

Zuckerart	Süßungsgrad bezogen auf Rohrzucker = 1	Molekularer Süßungsgrad bezogen auf Rohrzucker = 1
Glucose	0,52	0,27
Fructose	1,03	0,54
Galaktose	0,27	0,14
Maltose	0,35	0,35
Lactose	0,28	0,28
Saccharose	1,00	1,00
Glykol	0,49	0,09
Glycerin	0,49	0,13
Erythrit	0,45	0,16
Mannit	0,45	0,24
Sorbit	0,48	0,26
Dulcit	0,41	0,22
Stärkesirup (ca. 78 % Trockensubstanz)	0,26	—

Dagegen ergeben sich nach WILLAMAN (90) folgende Relativwerte (bezogen auf Rohrzucker = 100):

Fructose	173	Maltose, Rhamnose, Galaktose	32
Invertzucker	123		
Rohrzucker	100		
Glucose	74	Raffinose	23
Xylose	40	Milchzucker	16

Reduzierende Zucker.

Die Glieder dieser Gruppe sind in analytischer Hinsicht durch vier charakteristische Merkmale gekennzeichnet:

I. Besonderheit des polarisationsoptischen Verhaltens (Mutarotation).

II. Empfindlichkeit gegen Alkali (MOORESche Probe).

III. Reduktionsvermögen, insbesondere gegenüber Schwermetalloxyden und -salzen.

IV. Typische Kondensationsreaktionen (Osazon- und Hydrazonproben).

Alle diese Eigenschaften sind durch ein und denselben strukturellen Faktor bedingt. Ist daher eine dieser Eigenschaften an einem Zucker nachgewiesen, so ist auch das Vorliegen der anderen zu erwarten.

I. *Mutarotation.* Über die komplizierte theoretische Grundlage dieser Erscheinung vgl. die zitierten Lehrbücher, insbesondere PRINGSHEIM u. LEIBOWITZ (70), Kap. V, 2. Für analytische Zwecke genügt die Kenntnis der Tatsache, daß jeder reduzierende Zucker (Mono- oder Disaccharid) in zwei stereoisomeren („*mutameren*") Formen (außerdem wahrscheinlich noch in mehreren strukturisomeren Formen) auftreten kann, von denen jede in festem Zustande für sich existenzfähig und beständig ist, während sich in Lösung ein durch die Versuchsbedingungen (Natur des Lösungsmittels, Konzentration, Temperatur, p_H, Begleitstoffe usw.) bestimmtes Gleichgewicht einstellt. Jede mutamere Form besitzt eine für sie charakteristische spezifische Drehung; daher zeigt eine frisch hergestellte Zuckerlösung parallel mit der sich in ihr abspielenden sterischen Umlagerung eine in typischer Weise verlaufende allmähliche Drehungsänderung, die schließlich zu einem *konstanten Endwert* führt. Die Geschwindigkeit dieser *Mutarotation* (auch *Multirotation* oder *Birotation* genannt) ist von all denjenigen Faktoren abhängig, die auch die Lage des Gleichgewichtes bestimmen; ihre Dauer kann zwischen Bruchteilen einer Sekunde und vielen Tagen schwanken. Unter normalen Bedingungen (reines Wasser als Lösungsmittel, Zimmertemperatur) ist sie von der Größenordnung einiger Stunden.

Jedes feste Zuckerpräparat stellt je nach seinen Herstellungsbedingungen (Krystallisation unter verschiedenen Bedingungen, Ausfällung aus einer Lösung) die eine oder die andere reine mutamere Form oder ein Gemisch beider in wechselnder Zusammensetzung dar. Daher kann die sofort nach Auflösung eines Zuckers in Wasser abgelesene Anfangsdrehung nur dann zur Charakterisierung und Identifizierung des Zuckers herangezogen werden, wenn die Krystallisationsbedingungen bekannt und reproduzierbar sind. Da aber auch unter nur annähernd gleichen Bedingungen Anfangsdrehung und Mutarotationsverlauf annähernd gleich bleiben, können diese Merkmale *neben der charakteristischen Enddrehung* zur Zuckeranalyse ausgewertet werden. *Die Enddrehung stellt* (unter gleichen Versuchsbedingungen) *für jeden Zucker eine konstante, von der Anfangsdrehung des verwendeten Präparates unabhängige Größe dar.* Sie ist zwar von den obenerwähnten äußeren Einflüssen abhängig, doch erst extreme Änderungen von Temperatur, p_H, Konzentration usw. ändern sie in erheblichem Maße.

Soll in einer frisch hergestellten Zuckerlösung sofort die Enddrehung bestimmt werden, so läßt sich durch äußere Eingriffe die Geschwindigkeit der Mutarotation vervielfachen. Schon ein kurzes Aufkochen genügt, um eine fast momentane Einstellung des Gleichgewichts herbeizuführen. Ebenso wirkt Zusatz einer Spur (weniger als 0,1 %) Ammoniak oder Soda, da OH'-Ionen (in schwächerem Maße auch H'-Ionen) die Mutarotation stark katalysieren.

Über die Darstellung der reinen mutameren Formen vgl. spezieller Teil.

II. MOORE-HELLER*sche Probe.* Wird die Lösung eines reduzierenden Zuckers mit verdünnter Allkailauge erwärmt, so färbt sie sich gelb bis braun; nach dem Ansäuern tritt Karamelgeruch und Ausscheidung dunkler Huminsubstanzen auf.

Die komplizierten Veränderungen, die in einer Zuckerlösung unter dem Einfluß schwacher Alkalien in der Kälte eintreten, äußern sich in einer

allmählichen Änderung der Drehung (17). Diese nähert sich Null und kann unter Umständen die der ursprünglichen entgegengesetzte Richtung annehmen.

Durch Erdalkalien bzw. konzentrierte Alkalien werden die reduzierenden Zucker in Saccharinsäuren bzw. Milchsäure umgewandelt.

RUBNER*sche Probe.* 5 cm³ Zuckerlösung werden mit 4 g festem Bleiacetat versetzt; man kocht 1—2 Minuten und fügt Ammoniak hinzu, bis die Lösung stark danach riecht und ein bleibender Niederschlag auftritt. Es entsteht eine rote Flüssigkeit bzw. in ihr eine rote Fällung; die Rotfärbung geht allmählich in Gelb bis Hellbraun über.

III. *Reduktionsproben: Das Vermögen der Monosaccharide und der reduzierenden Disaccharide, gewisse alkalische Metallsalze, Farbstoffe und andere sauerstoffabgebende Verbindungen energisch zu reduzieren, stellt das in analytischer Hinsicht wichtigste Merkmal dieser Gruppe dar.* Es dient sowohl zum Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Zucker. Es sollen zunächst die für sämtliche reduzierende Zucker charakteristischen Reduktionsproben behandelt werden. Deren wichtigste sind die *Kupferreduktionsverfahren*, bei denen aus Cuprilösung in der Hitze rotes *Kupferoxydul* (*Cuprooxyd*, Cu_2O) abgeschieden wird (in Gegenwart gewisser Begleitstoffe, wie Alkohol, Purine, Milchsäure, gewisse Aminokörper u. a. m., bildet sich eine gelbe Modifikation; bei der Reduktion in der Kälte fällt im allgemeinen gelbes Kupferoxydulhydrat aus.

a) TROMMER*sche Probe.* Einige Kubikzentimeter Zuckerlösung werden mit je einigen Tropfen Kupfersulfatlösung und Kali- oder Natronlauge versetzt und bis zum Aufkochen erwärmt; aus der dunkelblauen Lösung fällt Kupferoxydul als roter, seltener als gelber Niederschlag aus. Die Reaktion ist, richtig angestellt, sehr empfindlich und gestattet, Glucose noch in 0,0025proz. Lösung nachzuweisen.

Liegen die Komponenten Zucker-$CuSO_4$-Alkali in einem ungünstigen Mischungsverhältnis vor, so erfolgt neben der Reduktion eine Abscheidung von nichtreduziertem schwarzem Kupferoxyd, CuO, bzw. eine Braunfärbung der Lösung durch die MOORESche Reaktion. Man bevorzugt daher Kupferreagenzien, bei denen überschüssiges Kupferoxyd durch einen geeigneten Komplexbildner in Lösung gehalten wird. Hierzu gehören die drei folgenden Reagenzien.

b) *Reduktion der* FEHLING*schen Lösung.* Für qualitative Zwecke benötigt man folgende zwei Flüssigkeiten:

1. 35 g krystallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) in 500 cm³ Wasser.
2. 175 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) + 55 g Stangennatron in 500 cm³ Wasser.

Die Lösungen sind getrennt aufzubewahren. Unmittelbar vor Gebrauch werden je 1—3 cm³ gemischt, mit dem gleichen Volumen Zuckerlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Oxydul ist gut zu erkennen, besonders wenn man es nach dem Aufkochen absitzen läßt. In einer *reinen* Zuckerlösung sind noch 0,0008% Glucose zu erkennen.

Über Beimengungen, die die Reaktion stören, vgl. S. 785. Hier schon sei hervorgehoben, daß Eiweiß und Eiweißabkömmlinge im Überschuß Kupferoxydul kolloid oder durch Komplexbildung in Lösung zu halten und somit das Vorliegen eines reduzierenden Zuckers zu verdecken vermögen (61, 83).

Andererseits ist die FEHLING-Probe nicht für Zucker spezifisch. Sie fällt auch mit einfachen Aldehyden, mit gewissen Aminokörpern und anderen Verbindungen positiv aus.

c) *Reduktion der* BENEDICT*schen Lösung.* Erforderliche Reagenzien:

1. 17,3 g krystallisiertes Kupfersulfat in 500 cm³ Wasser.
2. 173 g neutrales Natriumcitrat + 100 g wasserfreie Soda in 500 cm³ Wasser.

Ausführung wie unter b. Die BENEDICTsche Lösung wird von Kreatin, Harnsäure usw. nicht reduziert.

Die FEHLINGsche und die BENEDICTsche Lösung enthalten eine zersetzliche organische Substanz (Weinsäure oder Citronensäure), die bei Gegenwart von Spuren von Metallsalzen außerordentlich photosensibel sind und bei Belichtung reduzierende Verbindungen ergeben. Die Lösungen sind daher unbedingt getrennt aufzubewahren; vor Anstellung eines Versuchs ist — besonders bei der BENEDICTschen Lösung — auf Autoreduktion zu prüfen.

Von diesen Mängeln frei ist die

d) OSTsche *Lösung.* Man löst 250 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 100 g Kaliumbicarbonat in Wasser, läßt langsam (zur möglichsten Vermeidung von Kohlensäureentwicklung) eine Lösung von 17,5 g krystallisiertem Kupfersulfat hinzufließen und füllt die Mischung auf 1 l auf. Das Reagens ist in verschlossenen braunen Flaschen monatelang unverändert haltbar. Infolge des niedrigen Alkalitätsgrades dieser Lösung greift sie einfache Aldehyde überhaupt nicht an. Die Reduktion durch Zucker setzt langsamer (meist erst nach 1—2 Minuten langem Kochen) als mit FEHLINGscher Lösung ein, doch ist dann die Kupferoxydulabscheidung um so reichlicher.

Weitere Modifikationen der FEHLINGschen Lösung sind die Zuckerreagenzien nach BERTRAND ($CuSO_4$ + NaOH + Seignettesalz, vgl. S. 782), PAVY ($CuSO_4$ + KOH + NH_3 + Seignettesalz, vgl. S. 782), HAINE ($CuSO_4$ + KOH + Glycerin), SOLDAINI ($CuCO_3$ + $KHCO_3$), SJOLLEMA ($CuSO_4$ bzw. Cu-Acetat + NH_3) (17a).

Die BARFOEDsche *Lösung*, Cupriacetat, wird von Disacchariden nicht oder nur viel langsamer als von Monosacchariden reduziert und kann zur Erkennung beider Zuckertypen nebeneinander dienen (vgl. S. 817).

Andere *Schwermetallreduktionsproben.*

Quecksilberproben. Alkalisches Quecksilber-Kaliumjodid (SACHSEsche Lösung [70]) und alkalische Mercuricyanidlösung (KNAPPsche Lösung [70]) werden von reduzierenden Zuckern zu schwarzgrauem metallischem Quecksilber reduziert. Die Proben sind wenig spezifisch, da sie auch mit Alkohol und Glycerin positiv ausfallen.

Wichtiger ist die NYLANDERsche *Probe* (*Wismutprobe*). Erforderliche Lösung: 2 g Wismutnitrat + 4 g Seignettesalz, gelöst in 100 cm^3 10proz. Natronlauge. Beim Erwärmen mit reduzierendem Zucker erfolgt Bildung eines schwarzbraunen Niederschlags aus Witmutoxydul bzw. metallischem Wismut. Recht empfindliche Reaktion. Bei der Untersuchung sehr verdünnter Zuckerlösungen muß man 2—5 Minuten vorsichtig über freier Flamme kochen und dann 5 Minuten abwarten.

Reduktion ammoniakalischer Silberlösung. Das Reagens wird durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Kalilauge und Hinzufügung von so viel Ammoniak, daß der Niederschlag wieder gelöst wird, hergestellt. Reduzierende Zucker scheiden aus der Lösung bei gelindem Erwärmen (bei längerem Stehen auch in der Kälte) metallisches Silber aus, das entweder an den Gefäßwandungen einen glänzenden Spiegel bildet oder als grauweißes Pulver niederfällt.

Alkalische Goldlösung wird in der Siedehitze unter Bildung einer rotvioletten kolloidalen Goldlösung reduziert.

Lösliche *Molybdate* geben mit reduzierenden Zuckern beim Erwärmen auf 100° eine intensiv *blaue Färbung.* Diese entwickelt sich besonders gut, wenn man die Reaktionsflüssigkeit nach dem Sieden 15—20 Minuten verkocht und (unter Luftabschluß) stehen läßt.

Ferricyankalium, $K_3Fe(CN)_6$, wird in alkalischer Lösung von Zuckern zu Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$, reduziert, das nach dem Ansäuern auf Zusatz von Ferrisalz Berlinerblau gibt.

Alkalische *Permanganatlösung* wird von reduzierenden Zuckern momentan oder fast momentan unter Braunsteinabscheidung entfärbt. In saurer Lösung verläuft die Reaktion recht langsam (vgl. S. 799).

Reduktion von organischen Substanzen. Zahlreiche organische Stoffe, die leicht Sauerstoff abgeben oder als Wasserstoffakzeptoren fungieren, werden von reduzierenden Zuckern, namentlich in alkalischer Lösung, leicht angegriffen. Hierzu gehören gewisse Nitrokörper und solche Farbstoffe, die leicht zu ihren Leukoverbindungen reduzierbar sind, sowie manche ungesättigte Verbindungen.

o-Nitrophenyl-propiolsäure-Probe: Sie beruht auf der Reduktion des farblosen Reagens zu Indigoblau:

$$2C_6H_4(NO_2) \cdot C \vdots C \cdot COOH + 4H = 2H_2O + 2CO_2 + C_6H_{10}N_2O_2.$$

Reagens: 5,76 g o-Nitrophenyl-propiolsäure, gelöst in 100 cm³ 10proz. Natronlauge. 5 cm³ der aufs Zehnfache verdünnten Lösung werden mit *wenig* Zuckerlösung aufgekocht. Bei Anwesenheit von etwa 0,1 % Zucker tritt Grünfärbung, bei höherer Zuckerkonzentration intensive Blaufärbung auf.

Überschüssiger Zucker reduziert das gebildete Indigoblau weiter zu Indigoweiß; beim Schütteln mit Luft erfolgt dann von der Oberfläche her wieder Bläuung durch Reoxydation. Nach demselben Prinzip verlaufen die Proben mit *Methylenblau*, Eosin, Fuchsin, Lackmus und anderen Farbstoffen, die in alkalischer Lösung durch Zucker reduziert werden und deren Leukoverbindungen sich an der Luft reoxydieren.

Pikrinsäureprobe. Erwärmt man eine Zuckerlösung mit Lauge und setzt verdünnte Pikrinsäurelösung hinzu, so tritt eine tiefe Rotfärbung infolge Bildung von Pikraminsäure auf:

$$C_6H_3(NO_2)_3OH \longrightarrow C_6H_3(NO_2)_2(NH_2) \cdot OH.$$

b) Allgemeine Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung nach Reduktionsverfahren.

1. Titration nach Fehling-Soxhlet. Sie beruht darauf, daß man ermittelt, wieviel Kubikzentimeter Zuckerlösung zur Entfärbung eines gemessenen Volumens Fehlingscher Lösung von bekanntem Zuckertiter erforderlich sind.

Reagenzien: 1. 34,639 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 500 cm³ Wasser.
2. 173 g Seignettesalz + 51,6 g Ätznatron in 500 cm³ Wasser.

Unmittelbar vor der Bestimmung werden je 10,0 cm³ beider Lösungen in einer Porzellanschale gemischt. Man erhitzt die Mischung zum Sieden und läßt aus einer Bürette die Zuckerlösung *auf einmal* zufließen. Durch wiederholte Einzelbestimmungen ermittelt man auf 0,1 cm³ genau, welche Zuckerlösungsmenge hinreicht, die siedenden 20 cm³ Fehlingsche Lösung gerade zu entfärben, während bei einer nur 0,1 cm³ kleineren Menge noch eine Blaufärbung wahrnehmbar sein soll. Zur Erzielung richtiger Werte muß die Zuckerkonzentration 0,5—1 % sein, so daß 10—20 cm³ Lösung bei der Titration verbraucht werden.

Die Konzentration der Reagenzien war so gewählt, daß 1 cm³ der angewandten Mischung = 5,0 mg Glucose, also 20 cm³ = 0,1 g Zucker sein sollten. Es hat sich jedoch später gezeigt, daß in Wirklichkeit 1 cm³ nur 4,75 mg Glucose entspricht. 1 g Glucose reduziert also 211 cm³ Fehlingsche Lösung.

Neuerdings (67) ist eine Modifikation der Fehlingschen Lösung vorgeschlagen worden, die den Vorzug der unbegrenzten Haltbarkeit der Reagenzien und eines

genauen Zuckertiters von 1 cm^3 = 5,0 mg besitzen soll. Zusammensetzung der Lösungen:

a) 150 g Weinsäure in 450 cm^3 Wasser.

b) 52,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + einige Tropfen Schwefelsäure in 250 cm^3 Wasser. Vor dem Gebrauch werden die Lösungen im Verhältnis a : b = 45 : 25 cm^3 gemischt und mit Natronlauge zu 150 cm^3 ergänzt.

Eine andere ältere Form der direkten Zuckertitration ist die Titration mit *ammoniakalischer Kupfersulfatlösung* ($CuSO_4$ + Seignettesalz + KOH + NH_3) *nach* Pavy-Kumayawa-Suto-Kinoshito. Ausführung vgl. Neubergs „Der Harn" (36), S. 393.

Ein schwerer Nachteil aller direkten Zuckertitrationsverfahren ist die Notwendigkeit, für jeden zu ermittelnden Zuckerwert eine Reihe von Einzelbestimmungen auszuführen. Auch ist eine schwach bläuliche Färbung der Lösung in Gegenwart des roten Kupferoxyduls nicht immer deutlich erkennbar, so daß der Endpunkt der Titration vielfach nur mit Hilfe eines umständlichen Tüpfelverfahrens (mit Kaliumferrocyanid und Essigsäure; Bildung von rotbraunem Ferrocyankupfer, solange noch Cupriionen in der Lösung sind) bestimmt werden kann.

Sehr genau, aber auch recht umständlich, ist die

2. gravimetrische Bestimmung nach Allihn-Pflüger. Das durch überschüssige Fehlingsche Lösung mit Zucker gebildete Kupferoxydul wird als solches oder nach geeigneter Reduktion zu metallischem Kupfer oder Oxydation zu Kupferoxyd zur Wägung gebracht. Ausführung und Zuckertabellen vgl. Pflüger (68).

In neuerer Zeit sind die unzuverlässigen direkten titrimetrischen und die zeitraubenden gravimetrischen Methoden durch indirekte Verfahren verdrängt worden, die die Vorzüge der Genauigkeit und der Bequemlichkeit in sich vereinigen. Ihnen allen liegen Reaktions*folgen* zugrunde: an die eigentliche Reduktion einer Kupferlösung schließen sich Reaktionen an, die es gestatten, entweder das gebildete Kupferoxydul oder das unveränderte überschüssige Cuprisalz zu bestimmen. Der dem ermittelten Kupferwert entsprechende Zuckerwert wird empirischen *Zuckertabellen* entnommen.

Das heute wohl am häufigsten angewandte Verfahren zur Bestimmung reduzierender Zucker ist die

3. Titration nach Bertrand. Prinzip: Das beim Kochen mit einer Fehlingschen Lösung bestimmter Zusammensetzung unter vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen gebildete Kupferoxydul wird in einer schwefelsauren Ferrisulfatlösung gelöst, wobei es eine äquivalente Menge Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert, das mit Kaliumpermanganat titriert wird:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + H_2O + 2FeSO_4.$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Erforderliche Lösungen:

I. 40 g krystallisiertes Kupfersulfat in 1000 cm^3 Wasser.

II. 200 g Seignettesalz + 150 g Stangennatron in 1000 cm^3 Wasser.

III. 50 g Ferrisulfat (auf Abwesenheit von Ferrosalz prüfen!) + 200 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure in 1000 cm^3 Wasser.

IV. Kaliumpermanganat von bekanntem Titer (etwa n/10), gegen Ammoniumoxalat eingestellt.

Ausführung. Die Bestimmung wird mit 20 cm^3 einer 0,05—0,5proz. Zuckerlösung, die also 10—100 mg Zucker enthält, ausgeführt. Stärkere Zuckerlösungen sind entsprechend zu verdünnen, für schwächere kommen die weiter unten (vgl.

S. 786) behandelten Halbmikro- und Mikroverfahren in Frage. Man versetzt die Zuckerlösung in einem Erlenmeyerkolben von 150 cm³ mit je 20 cm³ der Lösungen I und II, erhitzt die Mischung auf einem Drahtnetz über freier Flamme zum Kochen und läßt, nachdem die ersten Blasen sich gebildet, 3 Minuten gelinde sieden. Man entfernt nun das Kölbchen von der Flamme, läßt das Kupferoxydul absitzen und gießt die überstehende Flüssigkeit, *die noch blau sein, d. h. einen Überschuß an Kupfersulfat enthalten muß*, durch ein Saugfilter. Man benutzt entweder ein Glasfilter (SCHOTT) oder — noch besser — ein Asbestfilterröhrchen, in dessen Verjüngungsstelle man einen Glaswollebausch einführt und darüber einen Pfropfen aus Goochtiegelasbest feststampft. Vom roten Niederschlag soll beim Dekantieren möglichst wenig auf das Filter gelangen. Nachdem die blaue Flüssigkeit abgelaufen ist, wäscht man den Niederschlag im Kölbchen mit destilliertem Wasser und bringt das Waschwasser auf dasselbe Filter. Das Auswaschen ist bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion zu wiederholen (meist genügen 2—3mal). Dabei halte man zweckmäßig das Kupferoxydul stets vom Waschwasser bedeckt und lasse es möglichst wenig mit Luft in Berührung kommen. Nun entfernt man das Filter von der Saugflasche, spült diese mit destilliertem Wasser aus, bringt den Oxydulniederschlag im Kölbchen mit 10—20 cm³ der Lösung III in Lösung, gießt die grüne Flüssigkeit auf das wieder auf der Saugflasche befestigte Filter und saugt *langsam* durch. Löst sich dabei nicht alles Oxydul, so gießt man noch etwas III nach. Kölbchen und Filter werden mit Wasser gut nachgespült. Die in der Saugflasche mit dem Waschwasser vereinigte Lösung wird sofort mit IV titriert. Der Umschlag vom Hellgrün ins Rosa ist scharf und bei natürlichem und künstlichem Licht gut zu erkennen.

Während *1 cm³ n/10-$KMnO_4$ immer 6,36 mg Cu entspricht*, kann der ermittelte Kupferwert nicht ebenso direkt auf Zucker umgerechnet werden, da die Reduktion der FEHLINGschen Lösung durch Zucker nicht stöchiometrisch verläuft. Im allgemeinen nimmt der Quotient mg Cu/mg Zucker mit der angewandten Zuckermenge ab. Die Reduktionswerte der Monosaccharide (mit Ausnahme des Dioxyacetons) sind annähernd — aber nicht genau — identisch, während bei den — naturgenäß schwächer — reduzierenden Disacchariden die individuellen Verschiedenheiten recht groß sind.

Zur Berechnung des Zuckergehaltes aus dem Cu dienen folgende empirisch ermittelte Tabellen:

Tabellen für die BERTRAND-Methode.

Zucker mg	Reduziert mg Cu durch					Zucker mg	Reduziert mg Cu durch				
	Glucose	Invertzucker	Galaktose	Maltose	Milchzucker		Glucose	Invertzucker	Galaktose	Maltose	Milchzucker
10	20,4	20,6	19,3	11,2	14,4	26	51,5	51,7	48,9	28,9	36,6
11	22,4	22,6	21,2	12,3	15,8	27	53,4	53,6	50,7	30,0	38,0
12	24,3	24,6	23,0	13,4	17,2	28	55,3	55,5	52,5	31,1	39,4
13	26,3	26,5	24,9	14,5	18,6	29	57,2	57,4	54,4	32,2	40,7
14	28,3	28,5	26,7	15,6	20,0	30	59,1	59,3	56,2	33,3	42,1
15	30,2	30,5	28,6	16,7	21,4	31	60,9	61,1	58,0	34,4	43,4
16	32,2	32,5	30,5	17,8	22,8	32	62,8	63,0	59,7	35,5	44,8
17	34,2	34,5	32,3	18,9	24,2	33	64,6	64,8	61,5	36,5	46,1
18	36,2	36,4	34,2	20,0	25,6	34	66,5	66,7	63,3	37,6	47,4
19	38,1	38,4	36,0	21,1	26,9	35	68,3	68,5	65,0	38,7	48,7
20	40,1	40,4	37,9	22,2	28,4	36	70,1	70,3	66,8	39,8	50,1
21	42,0	42,3	39,7	23,3	29,8	37	72,0	72,2	68,6	40,9	51,4
22	43,9	44,2	41,6	24,4	31,1	38	73,8	74,0	70,4	41,9	52,7
23	45,8	46,1	43,4	25,5	32,5	39	75,7	75,9	72,1	43,0	54,1
24	47,7	48,0	45,2	26,6	33,9	40	77,5	77,7	73,9	44,1	55,4
25	49,6	49,8	47,0	27,7	35,2	41	79,3	79,5	75,6	45,2	56,7

Tabellen für die BERTRAND-Methode (Fortsetzung).

Zucker mg	Reduziert mg Cu durch Glucose	Invert-zucker	Galak-tose	Maltose	Milch-zucker	Zucker mg	Reduziert mg Cu durch Glucose	Invert-zucker	Galak-tose	Maltose	Milch-zucker
42	81,1	81,2	77,4	46,3	58,0	72	133,1	132,4	128,3	78,6	96,6
43	82,9	83,0	79,1	47,4	59,3	73	134,7	134,0	130,0	79,7	97,9
44	84,7	84,8	80,8	48,5	60,6	74	136,3	135,6	131,5	80,8	99,1
45	86,4	86,5	82,5	49,5	61,9	75	137,9	137,2	133,1	81,8	100,4
46	88,2	88,3	84,3	50,6	63,3	76	139,6	138,9	134,8	82,9	101,7
47	90,0	90,1	86,0	51,7	64,6	77	141,2	140,5	136,4	84,0	102,9
48	91,8	91,9	87,7	52,8	65,9	78	142,8	142,1	138,0	85,1	104,2
49	93,6	93,6	89,5	53,9	67,2	79	144,5	143,7	139,7	86,1	105,4
50	95,4	95,4	91,2	55,0	68,5	80	146,1	145,3	141,3	87,2	106,7
51	97,1	97,1	92,9	56,1	69,8	81	147,7	146,9	142,9	88,3	107,9
52	98,9	98,8	94,6	57,1	71,1	82	149,3	148,5	144,6	89,4	109,2
53	100,6	100,6	96,3	58,2	72,4	83	150,9	150,0	146,2	90,4	110,4
54	102,3	102,3	98,0	59,3	73,7	84	152,5	151,6	147,8	91,5	111,7
55	104,1	104,0	99,7	60,3	74,9	85	154,0	153,2	149,4	92,6	112,9
56	105,8	105,7	101,5	61,4	76,2	86	155,6	154,8	151,1	93,7	114,1
57	107,6	107,4	103,2	62,5	77,5	87	157,2	156,4	152,7	94,8	115,4
58	109,3	109,0	105,0	63,5	78,8	88	158,8	157,9	154,3	95,8	116,6
59	111,1	110,9	106,6	64,6	80,1	89	160,4	159,5	156,0	96,9	117,9
60	112,8	112,6	108,3	65,7	81,4	90	162,0	161,1	157,6	98,0	119,1
61	114,5	114,3	110,0	66,8	82,7	91	163,6	162,6	159,2	99,0	120,3
62	116,2	115,9	111,6	67,9	83,9	92	165,2	164,2	160,8	100,1	121,6
63	117,9	117,6	113,3	68,9	85,2	93	166,7	165,7	162,4	101,1	122,8
64	119,6	119,2	115,0	70,0	86,5	94	168,3	167,3	164,0	102,2	124,0
65	121,3	120,9	116,6	71,1	87,7	95	169,8	168,8	165,6	103,2	125,2
66	123,0	122,6	118,3	72,2	89,0	96	171,4	170,3	167,2	104,2	126,5
67	124,7	124,2	120,0	73,3	90,3	97	173,1	171,9	168,8	105,3	127,7
68	126,4	125,9	121,7	74,3	91,6	98	174,6	173,4	170,4	106,3	128,9
69	128,1	127,5	123,3	75,4	92,8	99	176,2	175,0	172,0	107,4	130,2
70	129,8	129,2	125,0	76,5	94,1	100	177,8	176,5	173,6	108,4	131,4
71	131,4	130,8	126,6	77,6	95,4						

Zucker mg	Reduziert mg Cu durch Fructose (23)	Sorbose	Arabinose	Xylose	Dioxyaceton(11)
10	20,2	15,4	21,2	20,1	13,0
20	38,1	30,5	41,9	39,6	26,1
30	55,7	45,3	62,0	58,7	40,5
40	73,1	59,9	81,5	77,3	55,7
50	90,3	74,2	100,6	95,4	70,8
60	107,2	88,4	119,3	113,2	85,9
70	123,8	102,3	137,5	130,6	99,7
80	140,2	115,9	155,3	147,6	113,4
90	156,3	129,4	172,7	164,2	127,2
100	172,2	142,8	189,8	180,5	140,9

Dioxyaceton

Zucker mg	mg Cu
10	13,0
25	34,3
50	69,8

Cellobiose (45)

Zucker mg	mg Cu	Zucker mg	mg Cu	Zucker mg	mg Cu
10	14,4	25	36,2	40	57,3
15	21,8	30	43,3	45	63,1
20	29,5	35	50,2	50	69,0

Aus den Tabellen kann man für jeden Zucker einen Mittelwert des Quotienten mg Cu : mg Zucker errechnen. Setzt man diesen Wert für Glucose = 100, so läßt sich das Reduktionsvermögen der anderen Zucker in Prozenten Glucose ausdrücken. ROHNY (73) gibt folgende Übersicht über die wichtigsten natürlichen Zucker:

Zucker	Glucose	Fructose	Xylose	Galaktose	Milchzucker	Maltose
mg Cu/mg Zucker	1,97		1,96	1,88	1,40	1,11
Reduktionsvermögen . .	100		$99^1/_2$	95	71	56

Hier ist der Reduktionswert der Fructose auf Grund der BERTRANDschen Tabellen berechnet worden, die nur die Kupferwerte von Glucose und Invertzucker enthielten. Da die Werte für Glucose und das Glucose-Fructose-Gemisch praktisch identisch sind, wurde allgemein angenommen, daß das Reduktionsvermögen der Fructose nicht merklich von dem der Glucose verschieden sein könne. Überraschenderweise fand ROHNY (74) später, daß dieses doch der Fall ist (vgl. Tabelle S. 792). Dieselbe Anomalie zeigt sich im Falle der Galaktose: sie reduziert deutlich schwächer als Glucose (vgl. Tabelle S. 792), dennoch ist ein äquimolekulares Glucose-Galaktose-Gemisch (z. B. Milchzuckerhydrolysat) reduktometrisch nicht von Glucose zu unterscheiden. *Das Reduktionsvermögen der Zucker ist also keine streng additive Größe.* Hierauf ist bei der Analyse von Zuckergemischen zu achten.

In reinen Zuckerlösungen gibt die BERTRANDsche Methode sehr genaue und scharf reproduzierbare Resultate. Über den Einfluß der Kochdauer und der Zusammensetzung der FEHLINGschen Lösung auf den Ausfall der Bestimmung vgl. LÁNYI (53) und ADLER (1); hervorzuheben ist der Einfluß des Alkalinitätsgrades. *Saure Zuckerlösungen* (z. B. Hydrolysate von Di- und Polysacchariden oder Glykosiden) *sind stets vor Anstellung der Bestimmung zu neutralisieren.* Zu beachten ist, daß bei BERTRAND-Lösungen, die einige Monate aufbewahrt worden sind, die Zuckerbestimmungen um einige Prozent zu hoch ausfallen können (JOSEPHSON [42])[1].

Bei der Untersuchung von Lösungen, in denen der Zucker nicht rein vorliegt, also z. B. in den meisten pflanzlichen oder tierischen Rohextrakten und -hydrolysaten, ist auf den Einfluß der Begleitstoffe auf den Ausfall der Zuckerbestimmungen zu achten. Zunächst ist selbstverständlich auf reduzierende Nichtzucker zu prüfen. Eine noch gefährlichere Fehlerquelle sind Begleitstoffe, die selber nicht FEHLINGsche Lösung reduzieren, aber dennoch die Bestimmung beeinflussen, da sie entweder mit dem Zucker oder mit Kupfer (in der Cupri- oder Cuproform) reagieren. In erster Linie sind hier Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte zu nennen. In Gegenwart von *viel* Proteinen, Peptonen, Polypeptiden oder Aminosäuren können beträchtliche Mengen Kupferoxydul in komplexer Bindung oder kolloidal in Lösung gehalten werden, so daß die Reduktionswerte zu niedrig ausfallen; unter Umständen wird die Anwesenheit von Zucker durch diese Begleitstoffe völlig verdeckt (61, 83). Über die Störung der Zuckerbestimmung durch Aminosäuren vgl. auch HOLDEN (41) und LUNDIN (54). Zu den weiteren häufiger (z. B. in den Hydrolysaten mancher Glykoside) vorkommenden störenden Begleitstoffen pflanzlicher Herkunft gehört die Blausäure. Sie muß aus der *angesäuerten* Lösung vor der Ausführung der Zuckerbestimmung durch gelindes Eindampfen oder durch Wasserdampfdestillation oder durch längeres Durchleiten eines Luft- oder Kohlensäurestromes entfernt werden. Man kann die Blausäure auch mit Silbernitrat fällen, muß dann aber das überschüssige Silber vollständig mit Chlornatrium entfernen, um eine Oxydation des Zuckers

[1] Nach BRAUN u. BLEYER (10) sollen die Kupferwerte nach BERTRAND durchweg um ca. 1,4 % zu niedrig liegen, und zwar infolge der unter den Arbeitsbedingungen unvermeidlichen Autoxydation des Ferrosulfats. Dieser Fehler ist für die Zuckerbestimmung belanglos, da ja der dem Kupferwert entsprechende Zuckerwert einer *empirisch* ermittelten Tabelle entnommen wird.

durch Silberoxyd während des Erhitzens mit der alkalischen BERTRAND-Lösung zu vermeiden (40, 92).

Von störenden anorganischen Begleitstoffen sind zu beachten:

viel Ammoniumsalze, aus denen beim Erhitzen mit der FEHLINGschen Lösung Ammoniak frei gemacht wird, das Cu_2O löst (zu beachten bei durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat enteiweißten Lösungen); wenig Ammoniumsalz, das durch das überschüssige Alkali der Reagenzien zersetzt wird, ohne daß sich der Alkalitätsgrad der Lösung merklich ändert, stören nicht;

Bicarbonate und Alkalicarbonate: carbonathaltige Kupferlösungen werden von Zuckern stärker reduziert als kaustisch-alkalische; *so sind die Kupferwerte der Zucker gegenüber* OSTscher *Lösung* (vgl. S. 780) *um mehr als 100% höher als gegenüber* FEHLINGscher;

Borate, die mit Zuckern Komplexverbindungen bilden und sie der Einwirkung der Kupferreagenzien entziehen (55);

manche andere anorganische Salze verursachen kleinere Fehler, vgl. z. B. KH_2PO_4 (89).

4. Mikro-BERTRAND. Mit denselben Reagenzien und in derselben Ausführungsweise ist die BERTRAND-Methode auch für 10—100mal geringere Zuckermengen (0,5—2,0 mg) anwendbar, wenn man nur an Stelle einer n/10 Permanganatlösung 0,03—0,05 n $KMnO_4$ zum Titrieren verwendet (43).

BIERRY und GOIRAN (9) geben folgende genauere Vorschrift für die Bestimmung von 0,1—10,0 mg Glucose: 3 cm^3 der zu untersuchenden Lösung werden in einem Zentrifugierröhrchen mit 6 cm^3 BERTRAND-Mischung 6 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, zentrifugiert 2—3 Minuten bei 2000 Touren pro Minute, wobei sich der Niederschlag als Klümpchen am Boden des Röhrchens festsetzt, gießt die überstehende Flüssigkeit durch eine Filtriervorrichtung nach BERTRAND, wäscht den Niederschlag zweimal mit heißem Wasser, löst ihn in 3—5 cm^3 BERTRANDsche Eisenlösung, saugt die Lösung durch das Filter, spült nach und titriert mit ca. n/60 $KMnO_4$ (sie wird gegen Ammoniumoxalat eingestellt und zweckmäßig so verdünnt, daß 1 cm^3 1 mg Cu entspricht).

Tabelle für MIKRO-BERTRAND.

Glucose mg	Cu mg	Glucose mg	Cu mg	Glucose mg	Cu mg	Glucose mg	Cu mg
0,10	0,55	1,00	2,40	1,90	4,15	5,00	9,95
0,20	0,80	1,10	2,60	2,00	4,30	5,50	10,80
0,30	1,00	1,20	2,80	2,25	5,00	6,00	11,90
0,40	1,15	1,30	3,00	2,50	5,30	6,50	12,80
0,50	1,35	1,40	3,20	2,75	5,95	7,00	13,90
0,60	1,60	1,50	3,40	3,00	6,20	7,50	14,90
0,70	1,80	1,60	3,60	3,50	7,10	8,00	15,90
0,80	2,00	1,70	3,80	4,00	8,00	8,50	16,90
0,90	2,20	1,80	4,00	4,50	9,00	9,00	17,80

5. Zuckerbestimmung nach LEHMANN-MAQUENNE-SCHOORL (30). Prinzip: Die Zuckerlösung wird mit überschüssiger FEHLINGscher Lösung behandelt und das nichtreduzierte Kupfer nach dem Zusatz von Schwefelsäure und Jodkali jodometrisch (mit $Na_2S_2O_3$) bestimmt.

Ausführung: In einem 200—300 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben werden 20 cm^3 FEHLINGsche Lösung (vgl. S. 781) mit einer abgemessenen Menge Zuckerlösung, die nicht mehr als 100 mg reduzierenden Zucker enthalten soll, gemischt und mit Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt. Auf einem Asbestdrahtnetz wird die Flüssigkeit in 3 Minuten zum Sieden erhitzt und während 2 Minuten im Sieden gehalten.

Nach dieser Zeit wird der Kolben im Kaltwasserstrahl schnell auf 25° abgekühlt, dann werden 3 g Jodkalium in 10 cm³ Wasser und hiernach 10 cm³ 25proz. Schwefelsäure zugegeben. Man mischt und titriert sofort mit n/10-Thiosulfatlösung, zum Schluß unter Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung, bis zur Entfärbung. Unter denselben Bedingungen wird ein Leerversuch (ohne Zucker) ausgeführt; aus der Differenz beider Titrationen ist aus der Tabelle die Menge des Zuckers abzulesen.

Tabelle nach N. SCHOORL.

cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$	mg Zucker						
	Glucose	Fructose	Galaktose	Mannose	Arabinose	Xylose	Rhamnose
1	3,2	3,2	3,3	3,1	3,0	3,1	3,2
2	6,3	6,4	7,0	6,3	6,0	6,3	6,5
3	9,4	9,7	10,4	9,5	9,2	9,5	9,9
4	12,6	13,0	14,0	12,8	12,3	12,8	13,3
5	15,9	16,4	17,5	16,1	15,5	16,1	16,8
6	19,2	20,0	21,1	19,4	18,7	19,4	20,2
7	22,4	23,7	24,7	22,8	21,9	22,8	23,7
8	25,6	27,4	28,3	26,2	25,2	26,2	27,2
9	28,9	31,1	32,0	29,6	28,6	29,6	30,8
10	32,3	34,9	35,7	33,0	32,0	33,0	34,4
11	35,7	38,7	39,4	36,5	35,4	36,5	38,0
12	39,0	42,4	43,1	40,0	38,8	40,0	41,6
13	42,4	46,2	46,8	43,5	42,2	43,5	45,2
14	45,8	50,0	50,5	47,0	45,6	47,0	48,8
15	49,3	53,7	54,3	50,6	49,0	50,6	52,4
16	52,8	57,5	58,1	54,2	52,4	54,2	56,0
17	56,3	61,2	61,9	57,9	55,8	57,9	59,8
18	59,8	65,0	65,7	62,6	59,3	62,6	63,5
19	63,3	68,7	69,6	65,3	62,9	65,3	67,3
20	66,9	72,4	73,4	69,2	66,5	69,2	71,0
21	70,7	76,2	77,2	73,1	70,2	73,1	74,8
22	74,5	80,1	81,2	77,0	74,0	77,0	78,6
23	78,5	84,0	85,1	81,0	77,9	81,0	82,4
24	82,6	87,8	89,0	85,0	81,8	85,0	86,2
25	86,6	91,7	93,0	89,0	85,7	89,0	90,0
26	90,7	—	—	—	—	—	—
27	94,8	—	—	—	—	—	—

Selbstverständlich läßt sich die LEHMANN-MAQUENNE-Bestimmung auch mit den BERTRAND-Reagenzien ausführen. Nur muß man dann die Reduktion nach der BERTRANDschen Vorschrift vornehmen und die Zuckerwerte der entsprechenden Kupfer-Zucker Tabelle entnehmen. 1 cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$ entspricht immer 6,36 mg Cu.

Der große Vorzug der LEHMANN-MAQUENNE-Methode besteht darin, daß sie von der Anwesenheit des bei der Reduktion gebildeten Kupferoxyduls unabhängig ist und daher eine Filtration unnötig macht. Auch sind Begleitstoffe, die Kupferoxydul in Lösung halten, nicht störend. Daher ist die LEHMANN-MAQUENNE-Methode besonders für Zuckerbestimmung in eiweißhaltigen Lösungen geeignet.

6. Zuckerbestimmung nach SHAFFER-HARTMANN (80). Bei der Zuckerbestimmung durch Kupferreduktion kann man nicht nur das überschüssige Cuprisalz, sondern auch direkt das gebildete Kupferoxydul jodometrisch bestimmen: unter gewissen Säuerungsbedingungen reagiert nur einwertiges Kupfer mit Jod unter Bildung von Jodid; durch Oxalatzusatz entzieht man überdies die Cupriionen möglichst rasch der Einwirkung des Reagens.

Erforderliche Lösungen:

1. FEHLINGsche Lösung nach S. 781.
2. Jodlösung: 60 g Jodkalium und 5,4 g Kaliumjodat (nur letzteres braucht *genau* abgewogen zu werden) werden mit einer Spur Alkalilauge zu 1 l gelöst.

Man versetzt eine abgemessene Menge Zuckerlösung (20—200 mg Zucker) mit 50 cm³ FEHLINGscher Lösung, ergänzt mit Wasser zu 100 cm³, erhitzt auf einer Asbestplatte in 4 Minuten zum Sieden, läßt 2 Minuten kochen und kühlt 4 Minuten in fließendem Wasser ab. Dann setzt man 50 cm³ der Jod-Jodkalilösung hinzu und *sofort* anschließend 15—17 cm³ (Menge beachten!) 25proz. Schwefelsäure, wobei der Niederschlag ganz oder fast ganz in Lösung geht. Man versetzt noch mit 20 cm³ K-Oxalatlösung und titriert mit n/10 $Na_2S_2O_3$ gegen Stärke. 1 cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$ = 6,36 mg Cu.

Will man dagegen das überschüssige Cuprisalz bestimmen, so versetzt man die abgekühlte Reduktionsflüssigkeit mit 6 g festem Kaliumjodid und 25 cm³ (Menge beachten!) 25proz. Schwefelsäure, titriert mit Thiosulfat und subtrahiert den erhaltenen Wert vom entsprechend ermittelten Blindwert. Wieder ist 1 cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$ = 6,36 mg Cu.

Zur Umrechnung der Cu-Werte auf Zucker dienen folgende Kurven, von denen *a* (mit den unteren Abszissenwerten) für Glucose und *b* (mit den oberen Abszissenwerten) für Milchzucker gilt. Indem man den Cu-Wert durch den jeweiligen Quotienten mg Cu : mg Zucker dividiert, erhält man direkt den Zuckerwert.

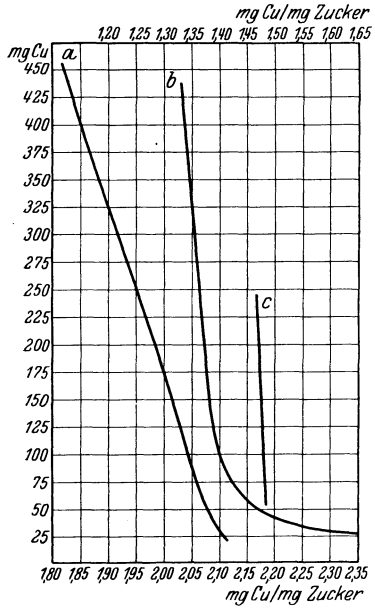


Abb. 158.

Die Cuprobestimmung liefert befriedigendere Werte als die Cupribestimmung. Man kann erstere durch Verwendung eines von SHAFFER und HARTMANN vorgeschlagenen Reagens noch weiter vereinfachen. Dieses stellt eine Kupferlösung vom Typus der BENEDICTschen Lösung (vgl. S. 779) dar, die mit der Jodlösung zu *einer* Flüssigkeit vereinigt ist.

Carbonat-Citrat-Jod-Reagens: 25 g krystallisiertes $CuSO_4$, 81 g krystallisiertes K-Citrat, 70 g K_2CO_3 und 90 g K-Oxalat werden in Wasser gelöst, mit einer Lösung von 50 g KJ und 3,57 g (genau!) KJO_3 in 150 cm³ Wasser versetzt und zum Liter aufgefüllt. Ausführung der Cuprobestimmung wie oben, nur wird 5 Minuten gekocht und nachher mit 25 cm³ Schwefelsäure angesäuert. Zur Umrechnung der Cu-Werte auf Glucose dient Kurve *c*.

In der folgenden Tabelle sind die relativen Reduktionswerte (bezogen auf Glucose = 100) nach der SHAFFER-HARTMANN-Methode für verschiedene Zucker angeführt (23):

Zucker	Reduktionsvermögen	Zucker	Reduktionsvermögen
Glucose	100	Arabinose	80
Fructose	90	Xylose	96
Galaktose	80	Maltose	42
Mannose	81	Milchzucker	53

7. Mikrozuckerbestimmung nach SHAFFER u. HARTMANN (77, 80). Reagens: Man löst 40 g wasserfreie Soda in 400 cm³ Wasser, fügt eine Lösung von 5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 7,5 g Weinsäure in 150 cm³ Wasser sowie eine Lösung von 10 g KJ, 0,70 g KJO_3 und 18,5 g

K-Oxalat in 250 cm³ Wasser hinzu und füllt die Mischung auf 1 l auf. 5 cm³ des Reagens werden mit 5 cm³ Zuckerlösung, die weniger als 2 mg Zucker enthalten, im bedeckten weiten Reagensglas 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann abgekühlt, mit 5 cm³ n H_2SO_4 versetzt und mit n/200 Thiosulfat gegen Stärke titriert. 1 cm³ n/200 $Na_2S_2O_3$ = 0,318 mg Cu.

Zucker mg	reduziert mg Cu durch			Zucker mg	reduziert mg Cu durch		
	Glucose	Arabinose	Glucuronsäure		Glucose	Arabinose	Glucuronsäure
0,5	1,00	0,82	0,35	1,3	2,92	2,69	2,07
0,6	1,24	1,05	0,57	1,4	3,16	2,92	2,28
0,7	1,48	1,28	0 79	1,5	3,40	3,16	2,50
0,8	1,72	1,52	1,00	1,6	3,64	3,39	2,71
0,9	1,96	1,75	1,22	1,7	3,88	3,62	2,93
1,0	2,20	1,99	1,43	1,8	4,12	3,85	3,13
1,1	2,44	2,23	1,64	1,9	4,36	4,08	3,34
1,2	2,68	2,46	1,85	2,0	4,60	4,31	3,54

Somogyi (84) gibt ein etwas modifiziertes Reagens an, das den Vorzug größerer Haltbarkeit besitzen und bei der Bestimmung gleichmäßigere Werte liefern soll:

6,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 12 g Seignettesalz, 20 g Na_2CO_3, 25 g $NaHCO_3$, 10 g KJ, 0,80 g KJO_3 und 18 g K-Oxalat zu 1 l gelöst. Ausführung wie oben. In der folgenden Tabelle ist die Glucose in Milligrammprozenten (= mg in 100 cm³ Lösung) ausgedrückt.

cm³ 0,005 n $Na_2S_2O_3$	0,1 cm³ 0,005 n $Na_2S_2O_3$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	mg Glucose in 100 cm³									
0	—	—	21	23	26	29	31	34	36	39
1	41	44	46	49	51	53	56	58	61	63
2	65	68	70	72	75	77	80	82	84	86
3	89	92	94	97	99	101	103	106	108	110
4	113	115	117	119	121	124	126	128	130	132
5	135	137	139	141	143	146	148	150	152	154
6	157	159	161	163	165	168	170	172	174	176
7	179	181	183	185	187	190	192	194	196	199
8	201	203	205	207	210	212	214	216	218	221
9	223	225	227	230	232	234	237	239	241	243
10	245	248	250	252	254	256	259	261	263	265
11	267	270	272	274	276	279	281	283	285	288
12	290	292	294	296	299	301	303	305	308	310
13	312	314	316	318	321	323	326	328	330	332
14	334	337	339	341	343	345	347	350	352	354
15	356	359	361	363	365	367	370	372	374	376
16	378	381	383	386	388	390	392	394	396	398
17	400									

8. Zuckertitration nach Bang. Prinzip: Zucker reduziert eine carbonathaltige Kupferlösung vom Typus der Ostschen Lösung (vgl. S. 780), wobei das entstehende Kupferoxydul durch gleichzeitig zugesetztes Rhodankali in Lösung gehalten wird. Das nach der Reduktion noch anwesende überschüssige Cuprisalz wird mit Hydroxylamin bis zur Entfärbung der Lösung titriert.

Lösungen: 1. 100 g Kaliumbicarbonat werden im 2-l-Meßkolben in ca. 1500 cm³ Wasser unter Erwärmen bis auf ca. 60° gelöst. Man läßt erkalten und gibt 500 g Kaliumcarbonat und 400 g Kaliumrhodanid hinzu. Dann wird eine Lösung von 25 g krystallisiertem Kupfersulfat in ca. 150 cm³ Wasser langsam in die Carbonatlösung gegossen, wobei keine nennenswerte CO_2-Entwicklung stattfinden soll. Die Lösung wird auf 2 l aufgefüllt, nach 24stündigem Stehen filtriert und ist dann 3 Monate haltbar.

2. 200 g KCNS werden im 2-l-Meßkolben in ca. 1500 cm³ Wasser gelöst. Man gibt eine Lösung von 6,55 g Hydroxylaminsulfat in Wasser hinzu, ergänzt die Mischung mit Wasser zu 2 l und bewahrt sie in einer dunkel gefärbten Flasche auf.

Ausführung: 10 cm³ Zuckerlösung, die höchstens 0,6proz. sein darf, werden in einem 200 cm³ Erlenmeyerkolben mit 50 cm³ der Kupferlösung versetzt. Man erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sieden, läßt 3 Minuten kochen, kühlt rasch auf Zimmertemperatur ab und titriert mit der Hydroxylaminlösung. Der Umschlag von Blaugrün in Farblos ist recht scharf. Zur Umrechnung dient folgende Tabelle.

cm³ Hydroxylaminlösung	mg Glucose	cm³ Hydroxylaminlösung	mg Glucose	cm³ Hydroxylaminlösung	mg Glucose
0,75	60,0	17,0	33,9	33,5	14,9
1,0	59,4	17,5	33,3	34,0	14,4
1,5	58,4	18,0	32,6	34,5	13,9
2,0	57,3	18,5	32,0	35,0	13,4
2,5	56,2	19,0	31,4	35,5	12,9
3,0	55,0	19,5	30,8	36,0	12,4
3,5	54,3	20,0	30,2	36,5	11,9
4,0	53,4	20,5	29,6	37,0	11,4
4,5	52,6	21,0	29,0	37,5	10,9
5,0	51,6	21,5	28,3	38,0	10,4
5,5	50,7	22,0	27,7	38,5	9,9
6,0	49,8	22,5	27,1	39,0	9,4
6,5	48,9	23,0	26,5	39,5	9,0
7,0	48,0	23,5	25,8	40,0	8,5
7,5	47,2	24,0	25,2	40,5	8,1
8,0	46,3	27,5	24,6	41,0	7,6
8,5	45,5	25,0	24,1	41,5	7,2
9,0	44,7	25,5	23,5	42,0	6,7
9,5	44,0	26,0	22,9	42,5	6,3
10,0	43,3	26,5	22,3	43,0	5,8
10,5	42,5	27,0	21,8	43,5	5,4
11,0	41,8	27,5	21,2	44,0	4,9
11,5	41,1	28,0	20,7	44,5	4,5
12,0	40,4	28,5	20,1	45,0	4,1
12,5	39,7	29,0	19,6	45,5	3,7
13,0	39,0	29,5	19,1	46,0	3,3
13,5	38,3	30,0	18,6	46,5	2,9
14,0	37,7	30,5	18,0	47,0	2,5
14,5	37,1	31,0	17,5	47,5	2,1
15,0	36,4	31,5	17,0	48,0	1,7
15,5	35,8	32,0	16,5	48,5	1,3
16,0	35,1	32,5	15,9	49,0	0,9
16,5	34,5	33,0	15,4		

Für jeden $^1/_{10}$ cm³ Hydroxylaminlösung *Mehr*verbrauch, als in der Tabelle angeführt, wird zwischen 49,0—15,0 cm³ 0,1 mg Zucker und zwischen 15,0 bis 1,0 cm³ 0,2 mg Zucker von dem entsprechenden Zuckerwert *subtrahiert.*

9. Zuckertitration nach KNECHT-HIBBERT (48): Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden liegt dieser eine stöchiometrisch verlaufende Reaktion zugrunde. Der Zucker reduziert in alkalischer Lösung einen Farbstoff (Methylenblau oder Indigotin-tetrasulfonat), der als Wasserstoffacceptor zu fungieren vermag, oder Kaliumferricyanid. Der Überschuß des Oxydationsmittels wird mit einer auf Eisen eingestellten Titantrichloridlösung zurücktitriert.

Ausführung: Für die Bestimmung mit Methylenblau verwendet man eine Lösung von 10 g des käuflichen Farbstoffs in 1 l Wasser. 0,01—0,05 g Zucker werden mit einem Überschuß an Farbstoff *im Stickstoffstrom* erhitzt. Zur siedenden Lösung gibt man 5 cm³ 10proz. Kalilauge, läßt noch 5 Sekunden kochen, säuert an und titriert mit $TiCl_3$-Lösung (1 cm³ = 0,002 g Fe) *im Kohlensäurestrom.*

Für die Bestimmung mit Indigotin-tetrasulfonat dient eine Lösung von 40 g krystallisiertem K-Salz in Wasser. Auch hier muß unter Luftausschluß gearbeitet werden. Nach dem Alkalisieren läßt man $^1/_2$ Minute kochen, säuert mit Schwefelsäure an und titriert nach Zusatz von Na-Tartrat mit Titantrichlorid.

Einfacher gestaltet sich die Bestimmung mit Ferricyanid, da hier an der Luft gearbeitet werden kann. Man verwendet eine Lösung von 50 g Ferricyankalium im Liter, kocht nach dem Alkalisieren 15 Sekunden, kühlt ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und titriert (ohne Kohlensäure).

Es verbrauchen: 1 Mol. Glucose, Galaktose oder Glucosamin genau 3 Äquivalente O, 1 Mol. Fructose 4 Äquivalente O, 1 Mol. Maltose (die wohl zu Glucose hydrolysiert wird), *6 Äquivalente O.*

In den letzten Jahren ist eine große Anzahl von Mikrozuckerbestimmungsmethoden ausgearbeitet und vorgeschlagen worden, speziell zum Zwecke der Blutzuckeruntersuchung. Hier hat man es mit einer Zuckerkonzentration von der Größenordnung 0,1 % zu tun in einer eiweißhaltigen Lösung, von der nicht mehr als einige Tropfen (ca. 0,1 cm^3) zur Verwendung gelangen sollen. Man muß also enteiweißen und im Filtrat ca. 0,1 mg Zucker quantitativ bestimmen. Von diesen Verfahren hat sich die *Mikrozuckertitration nach* HAGEDORN-JENSEN (s. u.) am stärksten durchgesetzt; ihre besondere Handlichkeit und Bequemlichkeit gab Veranlassung, sie nachträglich auch als Halbmikroverfahren auszubauen (vgl. S. 792). Die mannigfaltigen colorimetrischen Verfahren liefern bei der Blutzuckerbestimmung nicht unerheblich voneinander abweichende Werte, doch beruhen die Differenzen darauf, daß reduzierende Nichtzuckerbestandteile des Blutes in verschiedenem Maße miterfaßt werden; zugesetzter Zucker wird immer richtig wiedergefunden (85). Man wird diesen Verfahren daher auch ein weiteres Anwendungsfeld einräumen können. Bei der Untersuchung pflanzlicher eiweißhaltiger Zuckersäfte lassen sich die Originalvorschriften unverändert anwenden, während bei der Untersuchung reiner Zuckerlösungen die Enteiweißungsreaktionen fortfallen können.

10. *Mikrozuckerbestimmung nach* HAGEDORN-JENSEN (34). Prinzip: Die mit einer Zinkhydroxydaufschwemmung enteiweißte Zuckerlösung reduziert eine alkalische Ferricyanidlösung. Das gebildete Ferrocyanid wird als Zinkverbindung ausgefällt und das überschüssige Ferricyanid jodometrisch bestimmt:

$$2\,K_4FeCy_6 + 3\,ZnSO_4 = K_2Zn_3(FeCy_6)_2 + 3\,K_2SO_4$$
$$2\,H_3FeCy_6 + 2\,HJ = 2\,H_4FeCy_6 + 2\,J.$$

Erforderliche Lösungen:

1. n/10 Natronlauge } für die Eiweißfüllung; alle 8 Tage frisch aus
2. 0,45proz. Zinksulfatlösung } 2n NaOH und 45proz. $ZnSO_4$ zubereiten.

3. 5 g KJ + 10 g Zinksulfat puriss. (eisenfrei) + 50 g NaCl zu 200 cm^3 gelöst. Von der Lösung hält man zweckmäßig größere Mengen ohne Kaliumjodid vorrätig und versetzt nach Bedarf kleinere Mengen hiervon mit entsprechenden Mengen Kaliumjodid.

4. 1,65 g Kaliumferricyanid (zur Analyse) + 10,6 g wasserfreie Soda zu 1 l gelöst; vor Licht geschützt aufbewahren.

5. 3proz. Essigsäure: 3 cm^3 eisenfreier Eisessig auf 100 cm^3 Wasser.

6. n/200 $Na_2S_2O_3$, gegen Jod (Kaliumjodat + KJ in saurer Lösung) eingestellt: 0,3566 g reinstes KJO_3 werden auf 2 l gelöst.

Ausführung: In ein Präparatenglas (15 × 150 mm) werden 1 cm^3 Lösung 1 und 5 cm^3 Lösung 2 gegeben. 0,1 cm^3 Blut werden in die Zinkhydroxydaufschwemmung einpipettiert und die Capillarpipette zweimal mit der Mischung ausgespült und ausgeblasen. Man erhitzt 3 Minuten im siedenden Wasserbad, wobei das Eiweiß grobflockig ausfällt, filtriert durch einen kleinen Trichter mit feuchtem Baumwollfilter in ein Präparatenglas (30 × 90 mm) und wäscht

Trichter und Filter zweimal mit je 3 cm³ Wasser nach. Zum Filtrat setzt man 2 cm³ Lösung 4 und erhitzt 15 Minuten im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen soll innerhalb 6 Stunden titriert werden. Man gibt 3 cm³ Lösung 3, dann 2 cm³ Lösung 5 hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod, gegen Ende unter Stärkezusatz, mit Lösung 6 aus einer Mikrobürette. Um den beim Blindversuch ermittelten $Na_2S_2O_3$-Verbrauch von dem beim eigentlichen Versuch erhaltenen Wert abzuziehen, müssen beide Werte erst an Hand der Tabelle in Glucose umgerechnet werden. Ein Blindversuch ist stets unerläßlich, da Lösung 4 ihren Titer mit der Zeit verändert.

cm³ n/200 $Na_2S_2O_3$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	mg Glucose									
0,0	0,385	0,382	0,379	0,376	0,373	0,370	0,367	0,364	0,361	0,358
0,1	0,355	0,352	0,350	0,348	0,345	0,343	0,341	0,338	0,336	0,333
0,2	0,331	0,329	0,327	0,325	0,323	0,321	0,318	0,316	0,314	0,312
0,3	0,310	0,308	0,306	0,304	0,302	0,300	0,298	0,296	0,294	0,292
0,4	0,290	0,288	0,286	0,284	0,282	0,280	0,278	0,276	0,274	0,272
0,5	0,270	0,268	0,266	0,264	0,262	0,260	0,259	0,257	0,255	0,253
0,6	0,251	0,249	0,247	0,245	0,243	0,241	0,240	0,238	0,236	0,234
0,7	0,232	0,230	0,228	0,226	0,224	0,222	0,221	0,219	0,217	0,215
0,8	0,213	0,211	0,209	0,208	0,206	0,204	0,202	0,200	0,199	0,197
0,9	0,195	0,193	0,191	0,190	0,188	0,186	0,184	0,182	0,181	0,179
1 0	0,177	0,175	0,173	0,172	0,170	0,168	0,166	0,164	0,163	0,161
1,1	0,159	0,157	0,155	0,154	0,152	0,150	0,148	0,146	0,145	0,143
1,2	0,141	0,139	0,138	0,136	0,134	0,132	0,131	0,129	0,127	0,125
1,3	0,124	0,122	0,120	0,119	0,117	0,115	0,113	0,111	0,110	0,108
1,4	0,106	0,104	0,102	0,101	0,099	0,097	0,095	0,093	0,092	0,090
1,5	0,088	0,086	0,084	0,083	0,081	0,079	0,077	0,075	0,074	0,072
1,6	0,070	0,068	0,066	0,065	0,063	0,061	0,059	0,057	0,056	0,054
1,7	0,052	0,050	0,048	0,047	0,045	0,043	0,041	0,039	0,038	0,036
1,8	0,034	0,032	0,031	0,029	0,027	0,025	0,024	0,022	0,020	0,019
1,9	0,017	0,015	0,014	0,012	0,010	0,008	0,007	0,005	0,003	0,002

Verglichen mit den weiter unten beschriebenen Mikromethoden liefert das Verfahren nach HAGEDORN-JENSEN die gleichmäßigsten Resultate. Die Reduktionswerte der verschiedenen Zucker (bezogen auf Glucose = 100) sind in folgender Tabelle vereinigt (72):

Zucker	Reduktionsvermögen	Zucker	Reduktionsvermögen
Glucose	100	Xylose	91,8
Fructose	118,7	Maltose	75,4
Galaktose	79,5	Milchzucker	65,5
Arabinose	91,9		

11. Zuckertitration nach HAGEDORN-JENSEN, *Halbmikroverfahren.* HANES (35) hat den Anwendungsbereich der HAGEDORN-JENSEN-Methode auf Zuckermengen, die um eine Zehnerpotenz höher als bei der Originalvorschrift liegen, erweitert.

Reagenzien:

1. 6,25 g Kaliumferricyanid + 10,6 g wasserfreie Soda in 1 l Wasser; 2—3 Tage vor Benutzung herzustellen und in dunkler Flasche aufzubewahren.
2. 12,5 g KJ + 25,0 g Zinksulfat + 125,0 g NaCl in 500 cm³ Wasser; durch dickes Filtrierpapier von ausgeschiedenem Jod abfiltrieren.
3. 5 cm³ Eisessig in 100 cm³ Wasser.
4. n/75 $Na_2S_2O_3$ (3,33 g im Liter), gegen Jodat eingestellt.

Ausführung: 5 cm³ Lösung 1 werden mit 5 cm³ Zuckerlösung, die bis 4 mg Zucker enthalten dürfen, im bedeckten Reagensglas 15 Minuten im siedenden

Wasserbade erhitzt. Man kühlt 3 Minuten mit kaltem Wasser ab, setzt 5 cm³ Lösung 2, dann 3 cm³ Lösung 3 hinzu und titriert mit Lösung 4 aus einer in $^1/_{50}$ cm³ eingeteilten Bürette.

mg Glucose	cm³ n/100 $Na_2S_2O_3$	mg Glucose	cm³ n/100 $Na_2S_2O_3$
0,20	0,58	2,00	3,40
0,50	1,45	2,50	7,38
0,80	2,32	3,00	8,93
1,00	2,91	3,50	10,55
1,50	4,40	3,80	11,53

Für *Maltose* ist das Verhältnis $Na_2S_2O_3$: Zucker streng linear, und zwar entspricht immer 1 cm³ n/100 $Na_2S_2O_3$ 0,414 mg Maltose.

Von Issekutz und von Both (44) haben das Hagedorn-Jensen-Verfahren für Glucosemengen von 1—15 mg ausgestaltet:

Reagenzien:
1. 16,5 g K_3FeCy_6 + 70 g Na_2CO_3 in 1 l Wasser.
2. 10 g Zinksulfat + 50 g NaCl + 5 g KJ in 200 cm³ Wasser.
3. 9proz. Essigsäure.
4. 0,05 n $Na_2S_2O_3$.

Ausführung: 20 cm³ Zuckerlösung werden mit 10 cm³ Lösung 1 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man je 10 cm³ der Lösungen 2 und 3 hinzu und titriert mit Lösung 4 gegen Stärke.

cm³ 0,05 n K_3FeCy_6	mg Glucose									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	—	—	—	—	—	0,725	0,87	1,015	1,18	1,34
1	1,51	1,67	1,83	2,00	2,16	2,31	2,47	2,62	2,78	2,94
2	3,10	3,26	3,42	3,58	3,74	3,90	4,06	4,22	4,38	4,54
3	4,72	4,88	5,04	5,20	5,36	5,53	5,70	5,96	6,03	6,20
4	6,37	6,54	6,71	6,88	7,05	7,22	7,39	7,55	7,72	7,89
5	8,06	8,22	8,39	8,56	8,72	8,89	9,06	9,22	9,39	9,55
6	9,72	9,89	10,06	10,23	10,41	10,58	10,75	10,92	11,10	11,28
7	11,46	11,54	11,72	12,00	12,18	12,36	12,54	12,73	12,91	13,10
8	13,28	13,46	13,63	13,80	13,97	14,14	14,31	14,49	14,66	14,83
9	14,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—

12. Mikrozuckerbestimmung nach Bang (5). Nach Enteiweißung mit Uranylacetat wird die Zuckerlösung mit alkalischer Kupferlösung behandelt und das gebildete Cuprooxyd in saurer Lösung mit Jodsäure oxydiert. Man bestimmt den Jodsäureüberschuß durch Titration des aus Jodkalium frei gemachten Jods.

$$3Cu_2O + HJO_3 = 6CuO + HJ$$
$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O.$$

Erforderliche Lösungen:
1. (Zur Eiweißfällung): 13,60 cm³ gesättigte KCl-Lösung (= 30 g KCl auf 100 cm³ Wasser) + 3 g fein zerriebenes Uranylacetat werden in 200 cm³ Wasser gelöst, mit 1,5 cm³ 25proz. Salzsäure versetzt und auf 2 l aufgefüllt.
2. 75 g K_2CO_3 + 20 g Seignettesalz in 1 l Wasser.
3. 3,5667 g reinstes KJO_3 werden mit 20 cm³ 20proz. Schwefelsäure und Wasser auf 1 l verdünnt.
4. 100 cm³ der Lösung 3 werden mit 0,25 g krystallisiertem Kupfersulfat versetzt und auf 100 cm³ verdünnt.

Ausführung. Das Blut läßt man auf ein kleines etwa 2 cm³ großes, vorher gewogenes Stückchen von dickem Filtrierpapier sich aufsaugen und stellt seine Menge durch Wiederwägen des Papierchens fest. Für die Wägungen benutzt man eine Torsionswaage oder eine empfindliche analytische Waage. Man kann das

Blut (bzw. die reine verdünnte Zuckerlösung) auch mittels einer Capillarpipette abmessen (0,1 cm^3). Das blutgetränkte Papierchen (bzw. der Pipetteninhalt) wird in ein Reagensglas überführt, das 6,5 cm^3 Lösung 1 enthält. Nach einer halben Stunde ist das Eiweiß im Papier koaguliert, während der Zucker in Lösung gegangen ist. Man gießt die Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben von 100—125 cm^3, spült mit weiteren 6,5 cm^3 Lösung 1 nach und fügt je 2 cm^3 der Lösungen 2 und 4 hinzu. Aus einer Dampfkanne leitet man durch ein bis auf den Boden des Reaktionskolbens reichendes Glasrohr 4 Minuten Wasserdampf durch die Reaktionsflüssigkeit, setzt dann 2 cm^3 20proz. Schwefelsäure hinzu, unterbricht die Dampfeinleitung, läßt mindestens 5 Minuten abkühlen und setzt 25 cm^3 Wasser hinzu. Nach Zusatz von 0,5 cm^3 5proz. Jodkaliumlösung titriert man gegen Stärke auf Entfärbung mit n/100-Thiosulfat (aus n/10-$Na_2S_2O_3$ durch Verdünnen frisch bereitet).

Zur Umrechnung der Thiosulfatwerte auf Milligramm Zucker dienen für die verschiedenen Zucker folgende Faktoren (70):

Zucker	$\frac{cm^3\ n/100\text{-}Na_2S_2O_3}{mg\ Zucker}$	Zucker	$\frac{cm^3\ n/100\text{-}Na_2S_2O_3}{mg\ Zucker}$
Glucose	2,77	Galaktose	1,93
Fructose	2,29	Milchzucker	1,47
Xylose	2,57	Maltose	1,41

So wird z. B.

$$\frac{cm^3\ Jodat - cm^3\ Thiosulfat}{0{,}28} = \text{Zehntelmilligramm Glucose.}$$

Von der benutzten Menge Jodat ist die im Leerversuch gebrauchte abzuziehen.

Nach COHN und WAGNER (14) liefert die BANG-Methode genaue Resultate bis zu Glucosekonzentrationen von 0,035%.

Ein Vergleich der relativen Reduktionswerte der Zucker nach BANG (bezogen auf Glucose = 100) ergibt folgende Tabelle (73):

Zucker	Glucose	Xylose	Fructose	Galaktose	Milchzucker	Maltose
Reduktionsvermögen	100	92	82	69	$52^1/_2$	50

Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Werten nach BERTRAND (vgl. Tabelle auf S. 785) ist sehr lehrreich. Er zeigt, daß zwischen den nach verschiedenen Methoden ermittelten Reduktionswerten der einzelnen Zucker nicht einmal annähernde Proportionalität besteht.

13. Mikrozuckerbestimmung nach FOLIN-WU (19). Prinzip: Das mit Natriumwolframat und Schwefelsäure enteiweißte Blut (bzw. die Zuckerlösung) wird mit alkalischer Kupferlösung gekocht. Das gebildete Cuprooxyd reduziert Phosphormolybdänsäure zu einem blauen Molybdänoxyd. Die Färbung wird gegen eine Standardlösung colorimetriert.

Erforderliche Reagenzien:

1. 10proz. Natriumwolframatlösung
2. $^2/_3$ n-H_2SO_4 } zur Eiweißfällung.

3. 40 g wasserfreie Soda in 400 cm^3 Wasser + 7,5 g Weinsäure. In die Lösung gibt man 4,5 g krystallisiertes Kupfersulfat, mischt durch und füllt zu 1 l auf. Unbegrenzt haltbar.

4. 35 g Molybdänsäure + 5 g Na-Wolframat werden mit 200 cm^3 10proz. Natronlauge + 300 cm^3 Wasser 30 Minuten stark gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf ca. 350 cm^3, fügt 125 cm^3 sirupöse Phosphorsäure (85%) hinzu und verdünnt auf 500 cm^3.

Für Zuckerbestimmungen in reinen Lösungen, wobei die Enteiweißung mit 1 und 2 wegfallen kann, läßt man in 4 das Na-Wolframat weg.

Beim Zusammengießen von je 2 cm³ 3 und 4 muß vollständige Entfärbung eintreten.
5. Vergleichslösungen:
a) 1proz. Glucose- oder Invertzuckerlösung, die mit etwas Toluol konserviert wird. Durch Verdünnen auf je 5 cm³ a auf 500 cm³ bzw. 250 cm³ werden hergestellt:
b) Lösung, die 1 mg Zucker in 10 cm³ enthält.
c) Lösung, die 2 mg Zucker in 10 cm³ enthält.

Ausführung. 1 Vol. Blut wird mit der 7fachen Menge Wasser verdünnt, wobei man die benutzte Pipette mehrmals mit diesem Wasser ausspritzt. Man setzt je 1 Vol. 1 und 2 hinzu, schüttelt kräftig um und gießt die ganze Flüssigkeit durch ein trockenes Falterfilterchen. Im wasserklaren Filtrat befindet sich das Blut in 10facher Verdünnung.

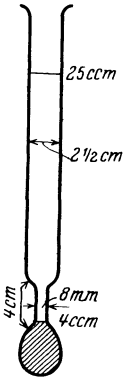


Abb. 159.

2 cm³ Blutfiltrat (bzw. reine verdünnte Zuckerlösung) werden in ein Röhrchen von nebenstehender Form gebracht (Abb. 159), in zwei andere gleiche Röhrchen je 2 cm³ Lösungen 5b und 5c. Dazu gibt man je 2 cm³ 3, so daß die Kugel ganz gefüllt ist, sonst muß man noch etwas verdünnte Kupferlösung (1 : 1) zufügen. Alle Röhrchen werden 6 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann 3 Minuten in einem kalten Wasserbad, möglichst ohne zu schütteln, abgekühlt. Man gibt in jedes Röhrchen 2 cm³ 4, verdünnt nach der Auflösung des Cu_2O-Niederschlags bis zur Marke 25 mit Wasser, verschließt mit einem Gummistopfen und mischt. Die Blaufärbung entwickelt sich voll innerhalb 10 Minuten bis 1 Stunde. Die zwei Vergleichslösungen gestatten eine Bestimmung zwischen 70—400 mg Zucker in 100 cm³ Blut. Man vergleicht diejenige Standardlösung mit der Probe, deren Farbton ihr am nächsten kommt.

Relatives Reduktionsvermögen (Glucose = 100) der Zucker nach Folin-Wu (75):

Glucose	100	Mannose	55
Fructose	90	Milchzucker	45 (86)
Galaktose	77	Maltose	40 (76)

Die eingeklammerten Zahlen sind die Reduktionswerte von den Hexosen äquimolekularen Disaccharidmengen.

14. Mikrozuckerbestimmung nach Folin (18). Prinzip: Alkalisches Ferricyanid wird durch Zucker zu Ferrocyanid reduziert. Letzteres gibt mit Ferrisalz Berlinerblau, das durch geeignete Zusätze kolloidal in Lösung gehalten und colorimetriert werden kann.

Erforderliche Reagenzien:
1. 20 cm³ 10proz. Na-Wolframatlösung werden auf etwa 800 cm³ verdünnt, mit 20 cm³ $^2/_3$ n-H_2SO_4 versetzt, zum Liter aufgefüllt und mit etwas Toluol aufbewahrt (Enteiweißungsreagens).
2. 1 g reinstes K_3FeCy_6 in 500 cm³ Wasser, im Dunkeln aufbewahrt.
3. 150 cm³ 1proz. NaCN-Lösung + 100 cm³ 8proz. Sodalösung, zu 500 cm³ aufgefüllt.
4. 5 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ + 75 cm³ 85proz. Phosphorsäure + 100 cm³ Wasser werden mit 30 g Gummi arabicum in etwa 600 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst; man ergänzt die Lösung ohne zu starkes Umschütteln zum Liter und hebt sie unfiltriert auf.
5. Standardzuckerlösung, die 0,01 mg Glucose im Kubikzentimeter enthält. Zu ihrer Herstellung werden 2 g Benzoesäure in $^1/_2$ l heißem Wasser gelöst, mit 2 g Glucose versetzt, mit Wasser zu 900 cm³ ergänzt und nach dem Abkühlen zum Liter aufgefüllt; diese Lösung ist haltbar. 10 cm³ hiervon werden mit 0,5 g Benzoesäure in 1500 cm³ Wasser durch Schütteln gelöst; man füllt zu je 2 l auf und konserviert die Lösung mit etwas Toluol.

Ausführung. Das Blut wird nach S. 795 mit Lösung 1 enteiweißt. 4 cm³ des Filtrats bzw. der reinen Zuckerlösung (die 0,007—0,014 mg Glucose im Kubikzentimeter enthalten soll) werden in einem Reagensglas mit 25-cm³-Marke mit je 1 cm³ der Lösungen 2 und 3 versetzt. Man erhitzt 8 Minuten im siedenden

Wasserbad, kühlt ab und fügt unter Umschütteln 3 cm³ Lösung 4 hinzu. Nach 5 Minuten ergänzt man die Mischung zu 25 cm³. Parallel und gleichzeitig damit hat man 4 cm³ Lösung 5 in derselben Weise behandelt. Die beiden Flüssigkeiten werden gegeneinander colorimetriert.

15. Colorimetrische Zuckerbestimmung nach BENEDICT (7). Sie entspricht im Prinzip der Methode von FOLIN-WU (vgl. S. 794), nur ist die Zusammensetzung der Reagenzien etwas geändert, insbesondere die Phosphormolybdänsäure durch Phosphorwolframsäure ersetzt. Die Bestimmung ist für Zucker spezifischer als die von FOLIN-WU.

Erforderliche Reagenzien:

1. 6,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 200 g Na-Citrat, 50 g Na_2CO_3 und 1 g $NaHSO_3$ auf 1 l.
2. 100 g Na-Wolframat werden in 600 cm³ Wasser gelöst; man versetzt die Lösung mit 50 g As_2O_3, 25 cm³ 85proz. Phosphorsäure und 20 cm³ konzentrierte Salzsäure, kocht 20 Minuten, fügt 50 cm³ Handelsformalin hinzu und ergänzt zum Liter.

Ausführung: 2 cm³ der (evtl. mit Wolframsäure nach FOLIN-WU enteiweißten) Zuckerlösung werden mit 2 cm³ Lösung 1 4—5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt; nach dem Abkühlen gibt man 2 cm³ Lösung 2 hinzu, wartet die Farbentwicklung 6—10 Minuten ab, verdünnt auf 25 cm³ und colorimetriert gegen eine gleichzeitig und parallel hierzu hergestellte Standardlösung, die 0,1—0,2% Glucose enthält.

16. Colorimetrische Zuckerbestimmung mit Pikrinsäure nach LEWIS-BENEDICT. Prinzip: (s. u.).

Ausführung nach BENEDICT und OSTBERG (8).

Erforderliche Reagenzien:

1. 160 cm³ konzentrierte Salpetersäure werden mit 220 g Quecksilberoxyd in kleinen Portionen versetzt; nach dem Auflösen wird die Lösung gekocht, abgekühlt, mit 60 cm³ 5proz. Natronlauge versetzt, zum Liter aufgefüllt, filtriert und in einer braunen Flasche aufbewahrt (Enteiweißungsreagens).
2. 500 cm³ 1proz. Natronlauge + 36 g Pikrinsäure werden mit 400 cm³ heißem Wasser bis zur Auflösung geschüttelt und nach dem Abkühlen zum Liter aufgefüllt. Die Lösung ist in bezug auf Pikrinsäure gesättigt; ein gelegentliches geringfügiges Auskrystallisieren ist belanglos.

15—20 cm³ Zuckerlösung werden mit 15—20 cm³ Lösung 1 und mit festem Natriumbicarbonat bis zur Lackmusbläuung versetzt, die Fällung wird abfiltriert. 1—4 cm³ des enteiweißten Filtrats bzw. der eiweißfreien Lösung, die 0,5—2 mg Glucose enthalten sollen, werden in ein weites Reagensglas (mit 12,5- und 25-cm³-Marken) einpipettiert, wenn nötig mit Wasser zu 4 cm³ ergänzt und mit 1 cm³ 20proz. Sodalösung und 4 cm³ Lösung 2 versetzt. Man verstopft das Röhrchen mit einem Baumwollbausch, erhitzt 10 Minuten im Wasserbad, kühlt ab, füllt — je nach der Zuckerkonzentration — auf 25 cm³ bzw. 12,5 cm³ auf und colorimetriert gegen einen Standard. Als solche dient entweder eine Lösung von 1 mg Glucose pro Kubikzentimeter, die in derselben Weise behandelt wird, oder eine Dauerstandardlösung aus a) Pikramat-Pikrat oder b) Bichromat:

a) 105 cm³ 0,01proz. Pikraminsäure + 0,5 cm³ 20proz. Sodalösung + 15 cm³ Lösung 2, zu 300 cm³ ergänzt.
b) 0,536 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter.

Für Blutzuckerbestimmung gibt BENEDICT (6) folgende Vorschrift:

2 cm³ lackfarbenes Blut werden mit Lösung 2 zu 25 cm³ ergänzt und nach 1—2 Minuten vom Eiweiß abfiltriert. Man versetzt 8 cm³ des Filtrats mit 1 cm³ 20proz. Sodalösung, erhitzt das mit einem Baumwollbausch verschlossene Probierglas 10 Minuten im Wasserbad, kühlt ab, füllt auf 12,5 bzw. 25 cm³ auf und colorimetriert.

Standard:

Entweder a) 0,64 mg Glucose in 4 cm³ Wasser, wie oben mit 4 cm³ Lösung 2 + 1 cm³ 20proz. Sodalösung behandelt, auf 12,5 cm³ aufgefüllt;

oder b) 100 mg Pikraminsäure + 200 mg wasserfreie Soda im Liter, davon 126 cm³ mit 1 cm³ 20proz. Sodalösung + 15 cm³ Lösung 2 zu 300 cm³ ergänzt;

oder c) 800 mg $K_2Cr_2O_7$ im Liter.

b und c sind dauernd haltbar.

Zucker	Reduktionsvermögen (75) (bezogen auf Glucose = 100)	Zucker	Reduktionsvermögen (75) (bezogen auf Glucose = 100)
Glucose	100	Galaktose	85
Mannose	100	Maltose	82
Fructose	99	Milchzucker	76

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der entsprechenden für die FOLIN-WU-Bestimmung (vgl. S. 795) bestätigt die Erfahrungstatsache, daß die relativen Reduktionswerte der Zucker für die verschiedenen Methoden sehr verschieden ausfallen.

Als vereinfachte Makromethode für reine Glucoselösungen wird das Verfahren von LEWIS-BENEDICT von SCHACHKELDIAN (76) angegeben:

Erforderliche Reagenzien:

1. 0,5 g Pikrinsäure + 2,75 g wasserfreie Soda in 100 cm³ Wasser.
2. Standardlösung: 0,1 g reiner Glucose in 100 cm³ Wasser.

Ausführung. 25 cm³ Lösung 2 werden mit 45 cm³ Lösung 1 versetzt. Man kocht die Mischung 2 Minuten, kühlt ab und verdünnt sie auf 500 cm³. In derselben Weise wird die zu untersuchende Zuckerlösung, die bis herab zu 0,05% Glucose enthalten darf, behandelt. Man vergleicht beide Lösungen gegeneinander im Dubosq. Die Intensität der Färbung ist für verschiedene Zucker verschieden, sie dürfen daher nicht gegen einen und denselben Standard colorimetriert werden. Fructose und Maltose färben intensiver als Glucose. Für Invertzuckerbestimmung setzt man die Standardlösung aus je 0,05 g Glucose und Fructose in 100 cm³ zusammen.

Die Färbung wird durch Natriumchlorid beeinflußt, in dessen Anwesenheit man die Reagenzien folgendermaßen zusammensetzt:

1. 0,65 g Pikrinsäure + 2,75 g Na_2CO_3 in 100 cm³.
2. 0,1 g Glucose + 2,5=g NaCl in 100 cm³.

Als Makromethode für die Bestimmung verschiedener Zucker wird das Verfahren von LEWIS-BENEDICT von WILLAMAN und DAVISON (91) benutzt. Sie benutzen als Dauerstandard Lösungen von 0,08% Glucose oder 0,076% Rohrzucker in gesättigter Pikrinsäurelösung und geben *Tabellen für die Bestimmung von Glucose, Fructose, Maltose, Mannose, Galaktose, Rhamnose, Milchzucker, Arabinose und Xylose* an.

17. Mikrozuckerbestimmung nach KOMM (50). Prinzip: Das aus FEHLINGscher Lösung durch Zucker ausgeschiedene Cuprooxyd wird abzentrifugiert, mit Salpetersäure zum Cuprisalz reoxydiert und als blaues Kupferamin colorimetriert.

Erforderliche Reagenzien:

1. Enteiweißungsreagenzien nach FOLIN und WU (vgl. S. 794).
2. FEHLINGsche Lösungen (vgl. S. 779).
3. Standardlösung: 195 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 70 cm³ Wasser, mit 25proz. Ammoniak zu 100 cm³ aufgefüllt; 2 cm³ enthalten 1,0 mg Cu.

Ausführung. 0,4 cm³ Blut werden mit je 1 cm³ 10proz. Na-Wolframatlösung und $^2/_3$ n H_2SO_4 nach FOLIN-WU (vgl. S. 795) in einem Zentrifugierröhrchen

enteiweißt; der Niederschlag wird abzentrifugiert. Von der überstehenden Flüssigkeit oder von einer reinen Zuckerlösung werden 2 cm³ mit je $^1/_2$ cm³ FEHLING 1 und 2 versetzt und $^1/_2$ Minute über einer kleinen freien Flamme gekocht. Man kühlt ab, zentrifugiert in einem graduierten Röhrchen, wobei sich das Cuprooxyd als Klümpchen am Boden des Röhrchens absetzt, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag zweimal mit Wasser aus, löst ihn in 0,3 cm³ 0,5proz. Salpetersäure, fügt 0,6 cm³ 25proz. Ammoniak zu, ergänzt mit Wasser zu 2 cm³ und colorimetriert im AUTENRIETH gegen die Standardlösung.

Berechnung: 1,0 mg Cu entspricht 0,69 mg Glucose.

Die Methode ist für Zuckermengen von 0,1—2,0 mg anwendbar.

Nach ganz anderen Prinzipien verfährt die

18. Mikrozuckerbestimmung nach HAWKINS *und* VAN SLYKE (38). Prinzip: Die schwach alkalische gelbe Ferricyanidlösung wird durch Zucker in der Hitze zu dem in der hohen Verdünnung praktisch farblosen Ferrocyanid reduziert. Man bestimmt die Konzentration einer Zuckerlösung, indem man sie *im Überschuß* auf Ferricyanid einwirken läßt und die Zeitdauer bis zur vollständigen Entfärbung mißt.

Reagens: 75 g wasserfreies K_2CO_3 + 75 g $KHCO_3$ werden in etwa $^3/_4$ l Wasser gelöst; man fügt eine Lösung von 1 g Kaliumferricyanid in 100 cm³ zu, füllt zum Liter auf, filtriert die Lösung und bewahrt sie im Dunkeln auf.

Ausführung: 2 cm³ Zuckerlösung (mit weniger als 0,05% Glucose) werden in einem etwa 14 mm weiten und 125 mm hohen Reagensglas mit 2 cm³ Reagenslösung versetzt. Man taucht das Glas in ein Becherglas mit siedendem Wasser und verfolgt die Entfärbung gegen einen weißen Hintergrund mit der Stoppuhr. Die Umrechnung der Entfärbungszeit auf Zuckerkonzentration erfolgt mit Hilfe einer empirisch ermittelten Kurve. Genaue Werte werden mit Zuckerlösungen erhalten, für die die Entfärbungszeit zwischen 300—120 Sekunden liegt. Höher konzentrierte Zuckerlösungen, die rascher entfärben, sind zweckmäßig zu verdünnen.

mg Glucose pro cm³	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,15	0,1
Entfärbungszeit in Sekunden	88	96	108	132	185	240	390

19. Elektrometrische Zuckerbestimmung (58). Prinzip: Glucose reduziert eine citratalkalische Kupferlösung. Das gebildete Cu_2O wird direkt (*ohne Filtration!*) durch Ferrisalz in salzsaurer Lösung oxydiert und das gebildete Ferrosalz mit Bromat titriert, wobei der Potentialsprung in der Ladung einer in die Reaktionslösung eintauchenden Platinelektrode als Indicator für die Beendigung der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ dient.

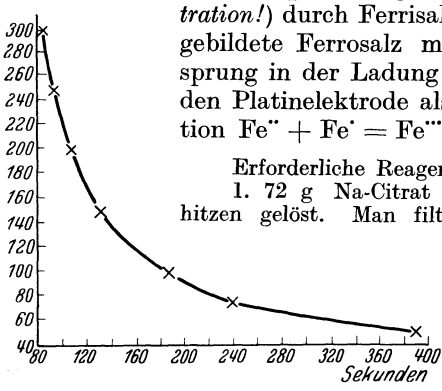


Abb. 160.

Erforderliche Reagenzien:

1. 72 g Na-Citrat werden in ca. 140 cm³ Wasser unter Erhitzen gelöst. Man filtriert, kühlt ab, fügt eine Lösung von 5,4 g Stangennatron in 25 cm³ Wasser und dann eine Lösung von 1,68 g reinstem Kupfersulfat in 25 cm³ Wasser hinzu und füllt das Ganze auf 200 cm³ auf.

2. 50 g Ferrisulfat + 200 g konzentrierte Schwefelsäure (1,84) werden auf 1 l mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 25 cm³ mit 225 cm³ konzentrierter Salzsäure (1,19) gemischt.

3. n/50- und n/100-Kaliumbromatlösung. Titerstellung über Jodid und Thiosulfat.

Die Methode ist als Halbmikro- und Mikromethode ausgearbeitet.

Halbmikroverfahren. 10,0 cm³ (die Volumina sind genau einzuhalten!) Zuckerlösung, die 0,60—2,40 mg Glucose enthalten, werden in einem 50-cm³-Jenabecher mit 4,0 cm³ Lösung 1 versetzt und auf einem Asbestdrahtnetz in $1^1/_2$—2 Minuten zum Sieden erhitzt (Siedekapillaren!). Man läßt genau 3 Minuten kochen, wobei man den Becher mit einem Uhrglas bedeckt hält, kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser ab und löst den Niederschlag durch Zugabe von 5,0 cm³ Lösung 2 auf. Die Titration wird in der *wiedererkalteten* Lösung ausgeführt. Man stellt in den Becher eine Platinelektrode und einen elektrolytischen Stromschlüssel oder ein Agarröhrchen, dessen anderes Ende in eine mit KCl-Lösung gefüllte Wanne führt, in die eine gesättigte Kalomelelektrode eintaucht. Sehr bequem ist die Becherglaselektrode nach MISLOWITZER (57). Man verwendet das Potentiometer nach MISLOWITZER, stellt den rechten Skalendrehkopf auf 800, den linken auf 0 und schaltet den Einschalter vorsichtig von A in Richtung E; der Zeigerausschlag geht nach rechts. Nun gibt man aus einer Mikrobürette in kleinen Portionen n/50-$KBrO_3$ in den Becher, schüttelt nach jedem Zufügen einmal um und überzeugt sich nach jeder Portion durch vorsichtiges Betätigen des Einschalters, daß der Zeiger noch nach rechts ausschlägt. Die Titration ist beendet, wenn der Zeiger beim Einschalten deutlich nach links ausschlägt und auch beim wiederholten Umschütteln im Verlaufe von 1 Minute nicht mehr nach rechts zurückkehrt. Es ist unumgänglich notwendig, jedesmal eine Leerbestimmung auszuführen. Zu diesem Zweck gibt man die Lösung 2, dann die Lösung 1 und dann die Versuchslösung (in dieser Reihenfolge) in denselben Mengen wie bei der Hauptbestimmung in den Becher und titriert den Leerwert aus. Er kann in enteiweißten physiologischen Flüssigkeiten oder sonstigen salzhaltigen Zuckerlösungen recht hoch sein und ist daher zu berücksichtigen.

Berechnung. Es sei der Titrationswert = A cm³ n/50-$KBrO_3$, der Leerwert = L cm³ n/50-$KBrO_3$. Dann sind

$$\text{mg Glucose} = (A—L) \cdot 0{,}74 + 0{,}2.$$

Mikroverfahren. Anwendungsgebiet 0,24—0,90 mg Glucose in 5 cm³ Lösung. Die Reduktion wird in schlanken Bechergläsern von 50 cm³ Inhalt, 6,7 cm Höhe und 3,5 cm äußerem Durchmesser vorgenommen. Ausführung wie oben, nur sind die Flüssigkeitsvolumina und der Bromattiter geändert. Auch hier ist auf die Volumina genau zu achten.

Versuchslösung	5,0 cm³	Titrationswert	A cm³ n/100-$KBrO_3$
Lösung 1	2,0 cm³	Leerwert	L cm³ n/100-$KBrO_3$
Lösung 2	3,0 cm³	Berechnung: mg Glucose = $(A — L) \cdot 0{,}4 + 0{,}084$	

Zur quantitativen Charakterisierung der Zucker kann auch die verschieden große Geschwindigkeit dienen, mit der sie Permanganat in saurer Lösung (vgl. S. 781) reduzieren. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß man die Acidität genau durch Puffer regulieren. Als *„Zeitwert der Permanganatreduktion"* definieren KUHN und WAGNER-JAUREDG (51) die Zeit in Minuten, die 5,00 g Hexose bzw. die äquivalente Menge Pentose bzw. Disaccharid braucht, um 20 cm³ n/10-$KMnO_4$, die in 100 cm³ n/25-prim.-Kaliumphosphat-Phosphorsäure-Mischung (1 : 1) enthalten sind, bei 18° zu 25% zu entfärben. Zur Bestimmung des Zeitwerts entnimmt man der Versuchsmischung von Zeit zu Zeit Proben und bestimmt den Permanganatgehalt jodometrisch.

Zucker (Gleichgewichtslösung)	Zeitwert der Permanganatreduktion	Zucker (Gleichgewichtslösung)	Zeitwert der Permanganatreduktion
Maltose	9,0	Mannose	21,0
Fructose	9,5	Glucose	30,5
Arabinose	10,0	Milchzucker	34,0
Galaktose	13,5		

IV. Hydrazon- und Osazonproben. Von den Kondensationsreaktionen der reduzierenden Zucker sind in analytischer Hinsicht am wichtigsten die Kondensationen mit aromatischen Hydrazinen, insbesondere mit Phenylhydrazin und substituierten Phenylhydrazinen. Mit diesen Reagenzien bilden die reduzierenden Zucker zwei Reihen von Verbindungen: die *Hydrazone* und die *Osazone*.

Die *Hydrazone* sind unter Wasseraustritt entstandene Kondensationsprodukte von 1 Mol. Zucker mit 1 Mol. Hydrazin. Sie entstehen beim Zusammenbringen der Komponenten in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Kälte oder Hitze oder in essigsaurer Lösung in der Kälte. Die Phenylhydrazone sind farblose krystallisierte Verbindungen, *die (mit einer markanten Ausnahme, der Mannose,* vgl. S. 829) *leicht wasserlöslich sind* und sich daher nicht zur Isolierung der Zucker aus ihren Lösungen eignen. Dagegen liefern manche Substitutionsprodukte und Analoga des Phenylhydrazins mit verschiedenen Zuckern schwerlösliche und wohlkrystallisierende Hydrazone. Die wichtigsten sind:

p-Bromphenylhydrazin, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH_2$

p-Nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot NH_2$;

dazu in gewissen Fällen noch:

Methylphenylhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$

Benzylphenylhydrazin, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$

β-Naphthylhydrazin, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$, usw.

Die Derivate der Analoga und Homologa des Phenylhydrazins sind — wie die Phenylhydrazone — farblose Körper, die Derivate des bromierten und nitrierten Phenylhydrazins gelb bis rot.

Diese Hydrazone scheiden sich oft aus der Lösung der Komponenten in nahezu quantitativer Ausbeute aus, so daß die Reaktion zur quantitativen Zuckerbestimmung dienen kann. Aber auch bei geringerer Ausbeute sind die Hydrazone von größter Bedeutung zur Erkennung und Unterscheidung der Zucker, deren Hydrazone sich durch Bruttozusammensetzung, Schmelzpunkt, Löslichkeit, optisches Verhalten und Krystallform unterscheiden. Das geeignete Reagens muß man sich im gegebenen Falle aussuchen. Bei der Identifizierung ist zu berücksichtigen, daß viele Hydrazone in mehreren, stereo- oder strukturisomeren (tautomeren) Formen existieren, die sich nach Schmelzpunkt, Drehung usw. unterscheiden können.

Aus den Hydrazonen können die Zucker unverändert regeneriert werden. Dieses geschieht entweder durch Hydrolyse mit Salzsäure, wobei salzsaure Hydrazinbase und Zucker entstehen, oder in bequemerer und schonender Weise durch Austausch des Zuckerrestes gegen einen einfachen Aldehyd (Benzaldehyd oder Formaldehyd) nach einem der folgenden Verfahren:

Benzaldehydmethode nach HERZFELD. Sie kommt für die Phenylhydrazone in Frage. 2 g Hydrazon werden 5 Stunden mit 1,6 g Benzaldehyd, 14 cm³ 95proz. Alkohol und 10 cm³ Wasser erhitzt. Das Filtrat des nach Abkühlung auskrystallisierenden Benzaldehydhydrazons wird nach Verdampfen des Alkohols dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um überschüssiges Benzaldehyd und Benzoesäure zu entfernen. Die wäßrige Lösung enthält den reinen Zucker.

Formaldehydmethode nach RUFF-OLLENDORFF *und* TOLLENS-BROWNE. Sie kommt für die schwerlöslichen zusammengesetzten Hydrazone in Frage. 2 g Hydrazon werden mit 10 g 95proz. Alkohol und 1,5 cm³ 40proz. Formalin erhitzt, so daß die Flüssigkeit auf ein Drittel eingedampft wird, dann erhitzt man noch 2 Stunden im Wasserbad unter Rückfluß, gibt 10 cm³ Wasser hinzu und äthert dreimal aus. Die wäßrige Flüssigkeit wird zur Sirupdicke eingedampft, der Sirup mit etwas absolutem Alkohol versetzt und wieder eingedampft und diese Operation bis zur völligen Entfernung des Formaldehyds wiederholt. Dann kann der Zucker zum Krystallisieren hingestellt werden. Bei β-Naphthylhydrazonen und Nitrophenylhydrazonen schüttelt man vorteilhaft mit Essigester statt mit Äther aus. Bei den Diphenylhydrazonen ist es nötig, einen großen Überschuß an Formaldehyd zu benutzen, weil sie sonst sehr unvollständig zersetzt werden (VAN DER HAAR [S. 228]). Über Reinigung, Schmelzpunktsbestimmung und Polarisation der Hydrazone vgl. S. 803.

Fast noch wichtiger als die Hydrazone für die analytische Praxis sind die *Osazone*, die auch Verbindungen von Zuckern mit Hydrazinbasen darstellen, aber 2 Mol. Hydrazin im Molekül enthalten. Sie entstehen bei der Einwirkung von *überschüssiger* Hydrazinbase (*mindestens 3 Mol. auf 1 Mol. Zucker*) in schwach saurer Lösung in der Hitze auf Zucker; da Mineralsäuren in der Hitze die Osazone wieder zerlegen, arbeitet man nach der Originalvorschrift von EMIL FISCHER in essigsaurer Lösung oder benutzt nach BÖESEKEN eine Lösung, die durch Einleiten von Schwefeldioxyd in ein Gemisch des Hydrazins und Wasser erhalten wird. Zur Darstellung der Phenylosazone (kurz Osazone genannt) erhitzt man 1 Teil Zucker mit 2 Teilen Phenylhydrazinchlorhydrat und 2 Teilen Natriumacetat in 20 Teilen Wasser 1—$1^1/_2$ Stunden *im* siedenden Wasserbad, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt. Falls die Osazonabscheidung nicht schon in der Hitze erfolgt, beginnt sie nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit. Noch bequemer ist die Verwendung des freien Phenylhydrazins, gelöst in verdünnter Essigsäure. Ein unnötiger Überschuß von Phenylhydrazin ist zu vermeiden, da hierin (und in manchen anderen N-haltigen Substanzen) die Osazone (und auch die Hydrazone) leichter löslich sind als in reinem Wasser. Auch ist die Qualität des angewandten Phenylhydrazins, das schlechter haltbar ist als sein Chlorhydrat, von Einfluß auf das Gelingen der Probe. Es muß hellgelb (nicht braun) sein und sich in der zehnfachen Menge 5proz. Essigsäure klar lösen. Dunkelgefärbte Proben sind durch Vakuumdestillation zu reinigen. Die Abscheidung der Osazone aus der Reaktionsflüssigkeit wird in manchen Fällen durch Zusatz von etwas Kochsalz und von Natriumacetat befördert.

Die Phenylosazone sind schön hellgelb bis goldgelb gefärbte krystallisierte Stoffe, die in kaltem Wasser, z. T. auch in heißem, schwer bis sehr schwer löslich sind. Noch schwerer löslich sind die (seltener benutzten) Bromphenylosazone (gelb, oft grünstichig), Nitrophenylosazone (scharlachrot bis rotbraun) und Methylphenylhydrazone (orangefarben). Die Bedeutung der Osazone für den Zuckernachweis ist darin gelegen, daß sie sich auch aus sehr verdünnten und Verunreinigungen aller Art enthaltenden Lösungen ausscheiden. Die Empfindlichkeit der Osazonprobe ist sehr groß, besonders wenn die Reagens- und Säuremenge vorteilhaft dosiert wird. Für den *Mikrozuckernachweis durch die Osazon-*

probe (QUAGLIARIELLO und CAPONETTO [72a]) liegt das Optimum bei $p_H = 4:5$ cm³ der zu untersuchenden Lösung werden mit 1 cm³ acetatgesättigter 50proz. Essigsäure und 2 Tropfen (nicht mehr!) Phenylhydrazin versetzt und 1 Stunde im Wasserbad erhitzt; man erhält schon aus einer 0,003proz. Glucoselösung unreine Osazonkrystalle, während mit einer 0,004proz. die Probe bereits vollkommen deutlich positiv wird. HASSAN (37) erhielt Glucosazon noch aus einer 0,0025proz. Lösung, nach mehrstündigem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf 3—5° sogar aus einer 0,001proz.

Da die Osazonbildung im Gegensatz zur Hydrazonbildung keine einfache Kondensation darstellt, sondern kompliziertere Vorgänge (Zuckeroxydation) einschließt, lassen sich bei der ersteren Nebenreaktionen kaum ausschließen, so daß die Ausbeute an Osazon ungeachtet seiner Schwerlöslichkeit und hohen Krystallisationsfähigkeit *nicht quantitativ* ist. Unter den oben angeführten Standardreaktionsbedingungen, wie sie von EMIL FISCHER vorgeschlagen worden sind, kann die Glucosazonausbeute bestenfalls auf 82% d. Ph. gebracht werden (49). Bei Anwendung eines sehr großen Überschusses an Phenylhydrazin (12 Mol. auf 1 Mol. Zucker) ist die Osazonbildung zwar quantitativ, aber die Ausscheidung der Osazone aus der viel Phenylhydrazin enthaltenden Lösung bleibt unvollständig. Dennoch gestattet der quantitative Verlauf der Reaktion unter diesen Bedingungen eine *quantitative Zuckerbestimmung* (47). Diese beruht darauf, daß sich Osazone durch Reaktion mit überschüssiger Titanchloridlösung in Gegenwart von Natriumtartrat bestimmen lassen, indem der $TiCl_3$-Überschuß mit Krystallviolett titriert wird. Die Reaktion verläuft streng stöchiometrisch: je 1 Mol. Osazon verbraucht eine 6 H äquivalente Menge des reduzierenden Agens.

Ausführung: 10 cm³ einer 0,1—0,2proz. Zuckerlösung werden mit 1 cm³ gesättigter Natriumtartratlösung und einer Lösung von 0,25 g Phenylhydrazin in Essigsäure 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Man gibt ein abgemessenes Volumen titrierter $TiCl_3$-Lösung (beträchtlicher Überschuß!) hinzu, erhitzt unter Kohlensäuredurchleitung 1—2 Minuten über freier Flamme, säuert mit Salzsäure an und titriert mit einer gegen $TiCl_3$ eingestellten Krystallviolettlösung bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Methode ist für Glucose, Fructose, Galaktose, Xylose, Maltose, Milchzucker und Rohrzucker (nach der Inversion) erprobt worden.

Die Spaltung der Osazone mit Salzsäure oder Benzaldehyd ist zwar möglich, führt aber nicht zu den Zuckern, sondern zu ihren Oxydationsprodukten, den Osonen. *Aus den Osazonen* — im Gegensatz zu den Hydrazonen — *können also die Zucker nicht in einfacher Weise wiedergewonnen werden.*

Die verschiedenen Osazone zeigen Unterschiede in der Bruttozusammensetzung, in der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt, der Krystallform und dem optischen Verhalten. Alle diese Merkmale dienen zu ihrer Charakterisierung und zur Identifizierung der ihnen zugrunde liegenden Zucker. Die Osazone bieten die einfachsten und zuverlässigsten Wege zur Entscheidung über die Gruppenzugehörigkeit eines unbekannten Zuckers: während beispielsweise alle Monosen (mit Ausnahme der Methylpentosen und der seltneren Desoxyzucker) die gleiche prozentische Zusammensetzung $(CH_2O)_n$ besitzen, können die einzelnen Reihen durch Analyse, evtl. schon durch eine einfache Stickstoffbestimmung der Osazone differenziert werden.

Zum Beispiel: Pentosazone $C_{17}H_{20}O_3N_4$: 62,19% C, 6,09% H, 17,07% N;
Hexosazone $C_{18}H_{22}O_4N_4$: 60,33% C, 6,14% H, 15,64% N.

Für die Ermittlung der physikalischen Daten ist weitgehende Reinheit der Osazone erforderlich. Gerade die Erfüllung dieser Forderung bietet oft Schwierig-

keiten wegen der hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen, die von den Nebenreaktionen der Osazonbildung herrühren können. Schon geringe Mengen von Begleitstoffen verändern den Schmelzpunkt und die Drehung sehr stark. Es kommt auch vor, daß Analyse und Schmelzpunkt stimmen, trotzdem aber das Osazonpräparat eine solch dunkelgefärbte Lösung gibt, daß die polarimetrische Ablesung unmöglich wird. Die Entfernung der Beimengungen erfordert unter Umständen langwieriges Auswaschen oder Umkrystallisieren. Das geeignete Solvens ist von Fall zu Fall verschieden (vgl. die einzelnen Osazone). Ein allgemeines Lösungsmittel für Osazone ist Pyridin, das die Löslichkeit der Osazone auch in allen zum Umkrystallisieren verwendbaren Solvenzien (Wasser, Alkohol, Aceton, Essigsäure usw.) erhöht. Es scheint eine lockere Salz- oder Komplexbindung Osazon-Pyridin zu bestehen, zu deren vollständiger Aufhebung man vorteilhaft etwas Essigsäure zugibt. Stark verunreinigte und schwer umzukrystallisierende Osazonpräparate werden durch Auflösen in Pyridin und Wiederausfällen mit Wasser (unter Essigsäurezusatz) gereinigt.

Als ein Reinheitskriterium darf — außer dem beim Umkrystallisieren unverändert bleibenden Schmelzpunkt — das Äußere gelten: die Phenylosazone sollen rein zitronengelb (lichtgelb) sein und dieselbe Farbe auch ihren Lösungen erteilen; einige substituierte Osazone sind gold- bis dunkelgelb, die Nitrosazone dunkelrötlich gefärbt.

Das wichtigste Charakterisierungsmerkmal der Osazone ist der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt, dessen richtige Bestimmung jedoch bei den Osazonen (und zum Teil auch bei den Hydrazonen) etwas mehr Übung fordert, als bei den meisten anderen Substanzen. Zunächst ist in obenerwähnter Weise für die absolute Reinheit zu sorgen. Dann aber ist der Schmelzpunkt stark von der Bestimmungsmethode abhängig. Nach verschiedenen Methoden ermittelte Schmelzpunkte weichen oft erheblich voneinander ab, insbesondere liegen die (hauptsächlich von französischen Autoren) auf dem „Bloc Maquenne" gewonnenen Daten bis zu 20° (!) höher als die mit dem Schmelzpunktkolben bestimmten. Da bei längerem Erhitzen Zersetzungserscheinungen schon unterhalb des Schmelzpunktes oder eigentlichen Zersetzungspunktes beginnen, ist die Erhitzungsgschwindigkeit (und damit auch -dauer) von großer Wichtigkeit. Schon Emil Fischer empfiehlt, schnell und regelmäßig zu erhitzen (2—3° Temperatursteigerung in der Sekunde). Van der Haar (26) gibt eine genauere Vorschrift: man bestimmt zunächst einen ungefähren (Orientierungs- oder vorläufigen) Schmelzpunkt durch schnelles Erhitzen im Capillarröhrchen in dem mit Paraffinöl oder Schwefelsäure beschickten Rothschen Schmelzpunktkolben; dann läßt man *etwas* abkühlen, bringt ein neues Röhrchen an, wartet einen Augenblick und erhitzt dann vorsichtig weiter, bis die Substanz schmilzt, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunkt hinaus steigt. Die Schmelzpunkte sind stets korrigiert anzugeben.

Für die Polarisation *kommen alle geeigneten* Solvenzien als Medien in Frage. Vielfach benutzt man das alle Osazone und Hydrazone lösende von Neuberg vorgeschlagene Gemisch von 40 Vol.-% Pyridin + 60 Vol.-% absolutem Alkohol und wendet — um besser vergleichbare Werte zu erhalten — immer eine 2proz. Lösung des Osazons (bzw. Hydrazons) in diesem Medium an. Zu beachten ist, daß *die Osazone in den meisten Lösungsmitteln Mutarotation zeigen.*

Van der Haar (31) erkennt den Osazonen, als Ganzes *zusammengefaßt*, in der Zuckeranalyse einen geringeren Identifizierungswert zu als den Hydrazonen, und zwar wegen der größeren Schwierigkeit zur völligen Reinigung der ersteren. Abgesehen von diesem technischen Gesichtspunkt, ist zu berücksichtigen, daß *die Osazonreaktion nicht eindeutig* ist. Während jeder Zucker sein charakteristisches Hydrazon bildet, entsprechen jedem Osazon aus hier nicht näher zu erörternden (struktur- und stereochemischen) Gründen

mehrere Zucker, und zwar theoretisch jeweils zwei Aldosen und eine Ketose. So bilden in der Hexosenreihe die drei wichtigen natürlichen Zucker Glucose, Fructose und Mannose (zu denen noch das Glucosamin tritt) dasselbe Hexosazon; aus beiden Triosen entsteht dasselbe Triosazon, aus den Pentosen Arabinose und Ribose dasselbe Pentosazon.

c) Gruppenreaktionen des Zuckers.

1. Allgemeine Farbenreaktionen.

α) Allgemeine Naphthoresorcinprobe (vgl. S. 775): Hier zeigen sich folgende, nicht sehr ausgesprochene Unterschiede im Verhalten verschiedener Zucker bzw. Zuckergruppen:

Die Hexosen Glucose, Mannose und Galaktose geben blaue Niederschläge und grünblaue wäßrige Lösungen; die alkoholischen Auszüge zeigen bei den ersten beiden Zuckern ein Band im Grün, bei der Galaktose noch ein zweites im Gelb bei der *D*-Linie. Die Chloroform- und Ätherauszüge sind grünblau bis grün.

Die Ketohexosen Fructose und Sorbose geben braunrote bis purpurrote Fällungen und Färbungen, Absorptionsstreifen wie oben.

Die Pentosen Arabinose und Xylose geben blaue Niederschläge und dunkelpurpurblaue wäßrige Lösungen; die alkoholischen Extrakte geben starke grünliche Fluorescenz und ein verwaschenes Band im Grün; die Chloroform- und Ätherextrakte sind leicht violettblau.

Die Methylpentosen Rhamnose und Fucose geben violettblaue Niederschläge und ebensolche Alkohollösungen mit außerordentlich starker Fluorescenz und Absorptionsstreifen im Grün und Gelb (bei *D*); die Chloroform- und Ätherextrakte sind rotviolett.

Sämtliche genannten Zucker geben keine benzollöslichen Farbstoffe. Im Gegensatz hierzu ist die von Glucuronsäure (und anderen Uronsäuren) herrührende Blaufärbung, die sich in Alkohol mit prächtig blauer Farbe löst, auch durch Benzol extrahierbar; sie färbt ihn rotviolett, wobei ein Streifen in Gelb auftritt (VAN DER HAAR [32]).

β) Allgemeine Carbazolreaktion (15). 1 cm³ der zu untersuchenden Lösung wird mit 2 (bzw. 4) cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 0,1 cm³ einer $^1/_2$proz. alkoholischen Carbazollösung versetzt. Man erhitzt 10 Minuten im siedenden Wasserbad.

Zucker	Färbung		Bemerkungen
	Versuch mit 2 cm³ H_2SO_4	Versuch mit 4 cm³ H_2SO_4	
Triosen	blau	olivengrün	Empfindlichkeitsgrenze 0,001 %
Arabinose } Hexosen } . . .	lila	rot	Empfindlichkeitsgrenze 0,001 %
Glucuronsäure .	lila	rot	Farbintensität halb so stark wie bei Hexosen

γ) Allgemeine Anilin- und Xylidinacetatprobe. Zahlreiche Zucker ergeben beim Kochen mit starker Schwefelsäure oder einfach bei trockenem Erhitzen im Probierröhrchen Dämpfe, die Anilinacetatpapier (oder mit essigsaurem Xylidin, Benzidin usw. getränktes Papier) intensiv rot färben; Befeuchten des Papierstreifens mit Alkohol hat häufig eine Vertiefung des Farbtones zur Folge. Die Reaktion dient in erster Linie zur Unterscheidung der „eigentlichen" Zuckerarten (Pentosen, Hexosen und ihre Disaccharide) von den Triosen, mit denen sie nicht oder nur undeutlich eintritt. Innerhalb der C_5-C_7-Reihen ist die Stärke der Reaktion sehr verschieden.

2. Triosenreaktionen.

α) Farbreaktionen. Sie beruhen auf der besonderen Leichtigkeit, mit der die Triosen bei der Behandlung mit Säuren in Methylglyoxal übergehen. Dieser reaktionsfähige Körper gibt mit zahlreichen Reagenzien charakteristisch gefärbte Verbindungen.

a) Triosenreaktion nach DÉNIGÈS. Triosen geben mit Schwefelsäure und gewissen Phenolen oder Opiumalkaloiden Farbstoffe mit charakteristischen Absorptionsspektren.

Ausführung. 0,1 cm³ Phenol- bzw. Alkaloidlösung (1 g in 28 cm³ 90—95proz. Alkohol), 0,4 cm³ der zu untersuchenden Lösung (*die nicht mehr als 0,1 % Triose enthalten soll*) und 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure werden zusammengegeben, evtl. 2 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Dioxyaceton gibt unter diesen Bedingungen:

mit Kodein beim Erhitzen — grünliche Färbung, starkes Absorptionsband im Rot (noch mit 0,00002 % Triose!);

mit Resorcin in der Kälte — Rotgelbfärbung, schmales Band im Gelbgrün, breites im Blaugrün;

mit Thymol in der Kälte — Rosagelb- bis Bordeauxrotfärbung;

mit β-Naphthol — intensive Grünfärbung mit Fluorescenz.

Die Färbungen lassen sich durch Brom verstärken. Man verwendet: 0,1 cm³ einer 5proz. alkoholischen Reagenslösung, 0,1 cm³ 4proz. Bromkaliumlösung, 0,4 cm³ Triosenlösung (wieder nicht mehr als 0,1proz.) und 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure. Man erhält:

mit Guajacol — Violettblaufärbung, Band im Orange (noch mit 0,001 %);

mit Salicylsäure — Rosafärbung, je ein Band im Gelb und im Anfang des Blau (noch mit 0,0001 %);

mit Gallussäure — Violettfärbung.

Ähnlich, aber etwas verschieden sind die Reaktionen des Glycerinaldehyds:

mit Thymol bzw. Kodein — violettrot;

mit Resorcin — weinrot;

mit β-Naphthol — gelb, mit grüner Fluorescenz.

b) Veratrolreaktion nach BAER (4). Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wird aus Triosen Methylglyoxal abgespalten, das mit Veratrol einen roten Farbstoff bildet. Die Probe ist zu einer colorimetrischen Mikrotriosenbestimmung ausgebaut worden: 0,5 cm³ einer Triosenlösung, die eine Konzentration von 5—15 mg % hat, werden in einem weiten Reagensglas unter Eiskühlung tropfenweise mit genau 3 cm³ reinster konzentrierter Schwefelsäure (Acidum sulfuricum conc. pro analysi acidi lactici) versetzt und genau 4 Minuten in einem stark siedenden Wasserbade erhitzt. Hierauf wird die Lösung sofort in Eis abgekühlt und nach 2 Minuten mit 0,1 cm³ einer 0,125proz. Lösung von Veratrol in absolutem Alkohol versetzt. Die auftretende Rosafärbung, die einen reinen Farbton besitzen muß, wird nach genau 20 Minuten im AUTENRIETH-Colorimeter abgelesen. Der zum Vergleich dienende Keil wird mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Carbolfuchsin gefüllt, welcher ein Tropfen Orange G zugefügt ist. Diese Lösung wird zunächst mit Triosenlösungen von genau bekanntem Gehalt geeicht und kann dann als Dauerstandard dienen. Man kann auf diesem Wege Glycerinaldehyd, Dioxyaceton (und Methylglyoxal) noch bis zu einer Konzentration von 4 mg % herab oder absolut 0,02 mg mit ausreichender Genauigkeit quantitativ bestimmen.

c) Verhalten der Triosen bei den Pentosenreaktionen (vgl. S. 807) (60). Die Orcinprobe wird von den Triosen gegeben, während die Phloroglucin- und Resorcinprobe nur mit Dioxyaceton positiv ausfällt.

Methylglyoxal gibt die Pentosenfarbreaktionen nicht. Damit ist eine Möglichkeit zur *Unterscheidung der Triosen von dem ihnen sonst so ähnlichen Ketoaldehyd gegeben.* Weiter gibt Methylglyoxal mit Nitroprussidnatrium und Lauge oder organischen Basen (sekundären Aminen) eine kräftige Rotfärbung, die durch Essigsäure violettblau wird, während die Triosen entweder nicht reagieren oder eine wenig spezifische Gelbfärbung geben, die auf Zugabe von Essigsäure einer gleichfalls unspezifischen grünstichigen Bläuung weicht.

β) Reduktionsvermögen. Im Gegensatz zu sämtlichen „höheren" Zuckern (Pentosen, Hexosen und ihren Disacchariden) reduzieren Triosen FEHLINGsche *und* OSTsche *Lösung schon in der Kälte* und können dadurch neben anderen Zuckern erkannt und bestimmt werden (vgl. S. 779). Auch alkalisches Ferricyanid wird durch Triosen beim längeren Stehen schon in der Kälte reduziert (vgl. S. 791) (87). Selbstverständlich ist auch die übliche Zuckerbestimmung in der Hitze, z. B. nach BERTRAND, bei Triosen anwendbar (vgl. S. 782).

Zum Unterschied von den echten Triosen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton reduziert Methylglyoxal OSTsche Lösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung, da es von starkem Alkali momentan zerstört wird.

γ) Kondensationsreaktionen. Das aus Triosen durch Säureeinwirkung abgespaltene Methylglyoxal bildet charakteristische, sehr schwer lösliche Osazone, z. B. mit p-Nitrophenylhydrazin. Unter bestimmten Bedingungen verläuft sowohl die Methylglyoxalbildung als auch die Osazonbildung quantitativ.

Triosenbestimmung nach NEUBERG (59). 10 cm³ der triosehaltigen Lösung werden mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure aus einem 100-cm³-Destillierkolben am absteigenden Energiekühler destilliert. Sobald 5 cm³ übergetrieben sind, füllt man aus einem Tropftrichter 5 cm³ Wasser nach und setzt diese Behandlung fort, bis im ganzen etwa 75 cm³ abdestilliert sind. Hierbei erfährt

der Rückstand im Kolben Bräunung, es darf aber zu keiner Kohleabscheidung kommen. Das Destillat wird mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 12 cm³ verdünnter Essigsäure + 12 cm³ Alkohol versetzt; es entsteht sofort eine scharlachrote Fällung. Durch $^1/_2$—1stündiges Erhitzen im siedenden Wasserbad vervollständigt man die Bildung und Abscheidung des Osazons, saugt dann den Krystallbrei ab, wäscht mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Essigsäure, dann mit Wasser aus und trocknet im Vakuum. Die Substanz ist sofort analysenrein: $C_{15}H_{14}N_6O_4$, Fp. 277°. Die Ausbeute ist quantitativ: 1 g Triose liefert 3,80 g Methylglyoxal-p-nitrophenylosazon.

Eine titrimetrische Methode zur Methylglyoxalbestimmung geben FISCHLER und BOETTNER (17) an; sie führen den Ketoaldehyd mit alkalischer Jodlösung in Jodoform über und bestimmen den Jodverbrauch mit Thiosulfat:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHO + 4J_2 + 7KOH = CHJ_3 + K_2C_2O_4 + 5KJ + 5H_2O$$
bzw. $$CH_3 \cdot CO \cdot CHO + 4KJO = CHJ_3 + K_2C_2O_4 + KOH + H_2O.$$

3. Pentosenreaktionen.

Pentosen spalten beim Erhitzen mit starken Säuren Furfurol ab, das mit verschiedenen Reagenzien charakteristische Färbungen und Fällungen gibt. Die Reaktion läßt sich quantitativ auswerten.

Unter denselben Bedingungen entstehen aus Methylpentosen Methylfurfurol und aus Hexosen Oxymethylfurfurol, die ein anderes Verhalten gegen die entsprechenden Reagenzien zeigen.

$$C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_4H_3O \cdot CHO$$
$$C_6H_{12}O_5 = 3H_2O + CH_3 \cdot C_4H_2O \cdot CHO$$
$$C_6H_{12}O_6 = 3H_2O + CH_2OH \cdot C_4H_2O \cdot CHO.$$

α) Farbreaktionen. Hier ist nicht nur auf die entstehenden Farbstoffe und ihre Lösungen, sondern besonders auf die von ihnen gegebenen Absorptionsspektra zu achten. Während Tönung und Intensität der Färbungen mit der Art der Reaktionsanstellung und der Natur etwaiger Begleitstoffe schwanken können, ist die Lage der Absorptionsstreifen ein sehr spezifisches und charakteristisches Merkmal. Dem Buch von VAN DER HAAS ist folgende Übersicht entnommen:

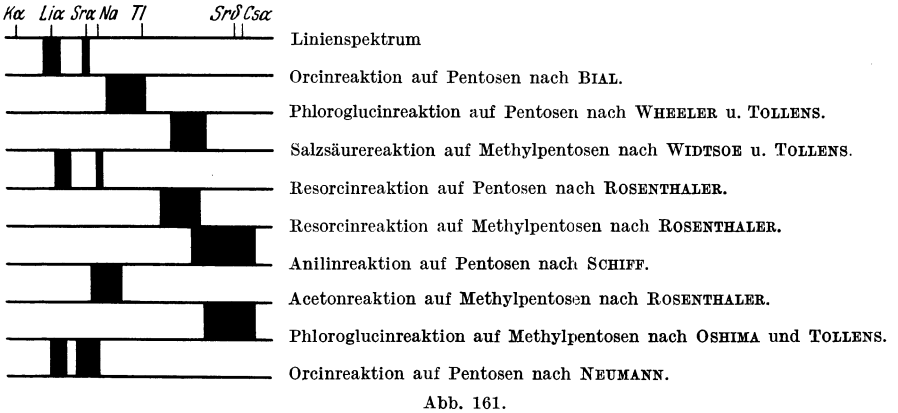


Abb. 161.

a) Phloroglucinreaktion nach WHEELER *und* TOLLENS. Pentosen und deren Polysaccharide geben beim Erwärmen mit starker Salzsäure und etwas Phloroglucin (= 1, 3, 5-Trioxybenzol) einen kirschroten bis rotvioletten Farbstoff, der einen charakteristischen Absorptionsstreifen in Grün zeigt.

Ausführung. Einer Zuckerlösung wird so viel konzentrierte (38proz.) Salzsäure zugegeben, bis der HCl-Gehalt etwa 18 % beträgt. Dann fügt man ein wenig Phloroglucin hinzu und erhitzt einige Minuten oder kürzer im siedenden Wasserbad. Die bei Anwesenheit von wenig Pentose auftretende Violettrotfärbung wird mit reinem (furfurolfreiem!) Amylalkohol ausgeschüttelt und der Auszug sofort spektroskopiert. Bei größeren Mengen Pentose (bzw. Pentosan) scheidet sich der Farbstoff als wasserunlöslicher Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Übergießt man das Filter samt Niederschlag mit Alkohol, so läuft eine violettrote Flüssigkeit ab, die zur Spektroskopie gelangt. Für Pentosen charakteristisch ist *ein* Absorptionsstreifen zwischen Na- und Tl-Linie.

Die Reaktion ist für Pentosen sehr empfindlich und charakteristisch. Methylpentosen und Hexosen geben die Phloroglucinreaktion nicht; unter Umständen bilden sie zwar gefärbte Flüssigkeiten, geben jedoch nicht den Absorptionsstreifen. Nur das natürlich nicht vorkommende Dioxyaceton und die seltenen Heptosen geben noch ähnliche Färbungen. Dagegen geben die den Pentosen nahestehenden Uronsäuren die identische Reaktion.

b) Orcinreaktion. Beim Erwärmen von pentosehaltigem Material mit Orcin (= 1-Methyl-3,5-dioxybenzol, Dioxytoluol) und Salz- oder Schwefelsäure entsteht eine blaue bis grüne Lösung. Die Färbung ist mit Amylalkohol ausschüttelbar und zeigt spektroskopisch typische Banden im Rot und Gelb. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich: es lassen sich mit ihr noch 0,005 % Pentose nachweisen. Eine weitere Verschärfung der Orcinreaktion gelingt nach einer der folgenden Vorschriften:

Orcin-Eisenchlorid-Probe nach Bial. Reagens: Man löst 1 g Orcin in 500 cm³ 25proz. Salzsäure und fügt 25 Tropfen 10proz. Ferrichloridlösung hinzu. 4 cm³ dieser Lösung erhitzt man zum Sieden und gibt 1 cm³ der zu untersuchenden Lösung dazu. Die Flüssigkeit färbt sich blaugrün bis grün, der amylalkoholische Extrakt ist lichtblau und zeigt ein starkes, breites Band in der Gegend der Li_α-Linie und ein schmäleres, schwächeres links von der Sr_α-Linie. Methylpentosen geben die Färbung schwerer; es tritt nur das Band bei Li_α auf. Hexosen verhalten sich indifferent, doch nimmt bei Anwesenheit von viel Hexosen die Empfindlichkeit des Pentosen- (und evtl. des Methylpentosen-) Nachweises ab. Uronsäuren geben eine positive Bialsche Probe.

Orcin-Eisessig-Probe nach Neumann *(Ausführung nach* van der Haar*).* 10 Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden mit 5 cm³ Eisessig und 5 Tropfen einer 5proz. alkoholischen Orcinlösung gemischt. Man erhitzt zum Sieden und gibt 10 Tropfen (nicht mehr!) konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Bei Anwesenheit von Pentosen tritt schwache Blau- bis Grünblaufärbung auf. Die Flüssigkeit ist direkt spektroskopierbar und zeigt je einen Streifen bei Li_α und bei Sr_α-Na. Mit Methylpentosen und Hexosen tritt höchstens Gelb- bis Braunfärbung auf, jedoch ohne die charakteristischen Streifen im Spektrum. Viel Methylpentosen oder Hexosen als Beimengungen setzen die Empfindlichkeit des Pentosennachweises herab.

Andere Form der Neumann-Probe. Die zu untersuchende Substanzprobe bzw. einige Tropfen ihrer Lösung werden mit 10 Tropfen 25proz. Salzsäure, 5 cm³ Eisessig und 5 Tropfen 5proz. alkoholischer Orcinlösung versetzt und 3 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Färbung und Spektrum wie oben.

Uronsäuren geben auch eine positive Orcinprobe.

c) Resorcinreaktion nach Rosenthaler. Das zu untersuchende Material oder die Lösung wird nach Art der Pentosanbestimmung (vgl. S. 808) mit 30 cm³ 12proz. Salzsäure destilliert. Unter jedesmaliger Hinzugabe von 5 cm³ 12proz. Salzsäure destilliert man neunmal 5 cm³ und das letzte Mal 10 cm³ ab. Proben der Destillate werden mit gleichen Teilen konzentrierter (38proz.) Salzsäure und kleinen Mengen Resorcin im siedenden Wasserbade mehrere Minuten erhitzt. Nach einiger Zeit trübt sich die grüne bis violettblaue Flüssigkeit unter Ausscheidung des Farbstoffes. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, vom Filter mit Eisessig gelöst und in dieser mit Eisessig genügend verdünnter Lösung spektroskopiert: ein Band zwischen Li_α und Sr_α, ein zweites, schwaches und dünneres, auf der Na-Linie; der rechte Teil des Spektrums ist verdunkelt. Die Reaktion wird außer von den Pentosen nur noch von den Uronsäuren gegeben. Methylpentosen, die an sich nur unbeständige, beim Erwärmen wieder verschwindende Färbungen verursachen, setzen die Empfindlichkeit der Probe herab; Hexosen sind fast einflußlos.

d) Anilinreaktion nach Schiff. *Wenige Milligramm* Pentose werden wie unter c) mit 30 cm³ 12proz. Salzsäure destilliert. Einige Tropfen der erhaltenen Destillate geben mit Anilin und Eisessig schöne Rotfärbungen, welche *ein* Absorptionsband, die Sr_δ-Linie bedeckend, erzeugen. Methylpentosen erzeugen Gelbfärbungen und kein Band. Sehr empfindliche und charakteristische Reaktion.

e) β-Naphtholreaktion nach THOMAS (87). Blaufärbung mit β-Naphthol und Schwefelsäure. Ausführung: Eine 0,3proz. Lösung von β-Naphthol in konzentrierter Schwefelsäure wird mit der zu untersuchenden Lösung überschichtet; es entsteht ein blauer Ring. Allmählich diffundiert der Farbstoff in die Schwefelsäure hinein, die sich schließlich ganz blau färbt. In der abgetrennten blauen Lösung ist die Färbung haltbar. Sie absorbiert zunächst das ganze linke Spektrum von Rot bis Blau; nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure erscheinen je ein Band im Orange und im Anfang des Grün. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Färbung in Schmutziggrün um. Man kann sie mit Amylalkohol ausschütteln; die amylalkoholische Lösung wird auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure braunrot. Unter denselben Reaktionsbedingungen gibt Glucuronsäure eine karmoisinrote Färbung.

f) Benzidinreaktion (vgl. S. 809).

β) Quantitative Pentosenbestimmung.

a) Phloroglucidmethode. Prinzip: Unter vorgeschriebenen Standardbedingungen erfolgt die Furfurolabspaltung aus Pentosen in einem ganz bestimmten, genau reproduzierbaren Ausmaße. Das gebildete Furfurol wird mit Phloroglucin ausgefällt und gravimetrisch bestimmt (TOLLENS).

Ausführung. 2—5 g Pflanzenmaterial (bzw. 100—200 mg Pentose oder Pentosan oder eine Lösung derselben) werden mit 100 cm³ 12proz. Salzsäure (d = 1,06) in einem 200—300 cm³ fassenden Destillierkolben, der mittels Kautschukstopfen einerseits mit einem Tropftrichter, andererseits mit einem absteigenden LIEBIG-Kühler verbunden ist, in einem geeigneten Bade (z. B. von ROSE's Metall = Bi 50, Pb 30, Sn12) erhitzt, bis in 10 Minuten 30 cm³ überdestilliert sind. Man läßt aus dem Tropftrichter 30 cm³ Salzsäure (d = 1,06) in den Destillierkolben einlaufen und destilliert wiederum 30 cm³ in 10 Minuten ab. Dieses wird so oft wiederholt, bis etwa 400 cm³ übergetrieben sind und kein Furfurol mehr übergeht; vom letzteren überzeugt man sich durch eine Tüpfelprobe auf Anilinacetatpapier, wobei keine Rotfärbung mehr eintreten darf. Nun wird dem gesammelten Destillat, das in einem 750-cm³-Erlenmeyer aufgefangen ist, doppelt soviel Phloroglucin (gelöst in warmer Salzsäure von d = 1,06), als man Furfurol erwarten kann, zugegeben. Schnell tritt Gelbbraunfärbung, dann schwarzgrüne Fällung von Furfurolphloroglucid auf. Man prüft nach einigen Stunden durch Tüpfeln auf Anilinacetatpapier nach, ob alles Furfurol gebunden ist, und setzt nötigenfalls noch etwas Phloroglucin in Salzsäure hinzu. Dann wird mit Salzsäure (d = 1,06) auf 400 cm³ aufgefüllt. Am nächsten Tag wird durch einen mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschenen, bei 100° getrockneten und zur Gewichtskonstanz gebrachten GOOCH-Tiegel mit Asbesteinlage unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe filtriert. Man wäscht mit insgesamt 150 cm³ Wasser nach, so daß die zuletzt abfließenden Waschwasserportionen neutral reagieren, trocknet den Tiegel mit Inhalt in einem Wägegläschen 4 Stunden bei 100°, läßt im Exsiccator erkalten und wägt.

Ist die gefundene Furfurolphloroglucidmenge a, so berechnet man, falls $a > 0{,}300$ g, nach folgenden Formeln:

$$\begin{aligned}\text{Furfurol} &= (a + 0{,}0052) \cdot 0{,}5180\\ \text{Pentose} &= (a + 0{,}0052) \cdot 1{,}0025\\ \text{Pentosan} &= (a + 0{,}0052) \cdot 0{,}8822\end{aligned}$$

oder, wenn $a < 0{,}030$ g, nach den Formeln:

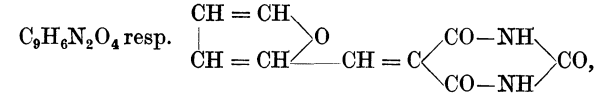
$$\begin{aligned}\text{Furfurol} &= (a + 0{,}0052) \cdot 0{,}5170\\ \text{Pentose} &= (a + 0{,}0052) \cdot 1{,}0156\\ \text{Pentosan} &= (a + 0{,}0052) \cdot 0{,}8935.\end{aligned}$$

(Hier bedeutet 0,0052 die in Lösung bleibende Menge Phloroglucid.)

Für Phloroglucidmengen von 0,030—0,300 g hat KRÖBER eine Tabelle ausgearbeitet, nach der gegenwärtig die Pentosanbestimmungen fast allgemein ausgeführt werden. Die aus verschiedenen Pentosen hervorgehenden Mengen Furfurol und somit auch Furfurolphloroglucid sind etwas verschieden.

Furfurolphloroglucid ist alkoholunlöslich (wichtig für die Pentosenbestimmung neben Methylpentosen, vgl. S. 810).

b) Barbitursäuremethode. Statt mit Phloroglucin kann bei der üblichen TOLLENSschen Salzsäuredestillation das Furfurol auch mit Barbitursäure gefällt werden, wobei ein gelbes, krystallinisches Kondensationsprodukt,



$C_9H_6N_2O_4$ resp.

entsteht. Diese Methode ist noch etwas zuverlässiger und genauer als die Phloroglucinmethode, da manche Nichtfurfurolsubstanzen, die aus Begleitstoffen der Pentosen im Pflanzenmaterial entstehen und sich mit Phloroglucin kondensieren und daher mitbestimmt werden, mit Barbitursäure nicht ausfallen. Dazu gehört z. B. Formaldehyd (20).

c) Mikrocolorimetrie nach MC CANCE (13). Das aus Pentosen mit Salzsäure abgespaltene Furfurol gibt in trockenem Benzol mit Benzidin eine intensive karmoisinrotviolette Färbung, die sich colorimetrieren läßt.

Reagens. 0,5 g Benzidin werden in 100 cm³ einer Mischung gleicher Volumina absolutem Alkohol und Eisessig gelöst; die filtrierte Lösung ist mindestens 1 Woche haltbar.

Ausführung. 1—3 cm³ der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit Wasser auf 6 cm³ aufgefüllt und mit 3 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Man verschließt das Reagensglas mit einem Korkstopfen mit hindurchgeführtem langen Glasrohr, das als Luftkühler dient, und erhitzt 2 Stunden im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen spült man die im Kühlrohr kondensierten Tröpfchen in das Reagens ab, fügt 4 cm³ Benzol hinzu, schüttelt 3 Minuten um und läßt 30 Minuten absitzen. Nach vollständiger Trennung der Schichten werden 2 cm³ der Benzolschicht abpipettiert (wobei nichts von der wäßrigen Schicht mitgerissen werden darf!), in ein trockenes Reagensglas entleert und mit 4 cm³ des Reagens versetzt. Nach 15 Minuten ist die Färbung voll entwickelt. In einem gleichzeitig ausgeführten Parallelversuch stellt man sich in derselben Weise eine Vergleichslösung her, ausgehend von 3 cm³ einer Pentosenlösung bekannter Konzentration. Vergleichslösung und Hauptversuchslösung müssen dieselbe Pentose enthalten, da verschiedene Pentosen eine verschiedene Farbintensität geben. Beide Lösungen werden gegeneinander colorimetriert.

d) Mikrocolorimetrie nach Youngburg (94). Alle auf der Salzsäuredestillation beruhenden Bestimmungsmethoden liefern nicht ganz genau reproduzierbare Werte, da sich während des Erhitzens etwas Salzsäure verflüchtigt, wodurch sich die Reaktionsbedingungen in unkontrollierbarer Weise verändern. Dieser Fehler wird behoben bei Verwendung der nichtflüchtigen Phosphorsäure als Furfurolabspaltungsmittel; man bekommt dann gleichmäßigere und höhere Furfurolwerte als nach der TOLLENSschen Methode. Die Furfurolbestimmung kann durch Colorimetrie der mit Anilinacetat erzeugten Rotfärbung ausgeführt werden.

Reagenzien.

I. 1 cm³ Furfurol (destilliert) wird in 500 cm³ Wasser gelöst. Von dieser Lösung wird 1 cm³ entnommen und mit Wasser auf 232 cm³ verdünnt. Diese Standardlösung enthält je Kubikzentimeter 0,01 mg Furfurol.

II. Redestilliertes Anilin.

Ausführung. In ein Reagensglas (25 × 150 mm) bringt man einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Lösung, 0,1—1 mg Pentose enthaltend, und 3 cm³ sirupöse (85proz.) Phosphorsäure. Man verschließt mit einem doppeldurchbohrten Stopfen; durch eine Bohrung geht ein Dampfeinleitungsrohr bis

zum Boden des Reagensglases, durch die andere führt ein Dampfableitungsrohr zu einem absteigenden Kühler. Man erhitzt das Reagensglas mit einem Mikrobrenner auf 125°, leitet aus einer Dampfkanne Wasserdampf hindurch und läßt die Destillation bei 175—180° vor sich gehen. Das Destillat wird in graduierten Reagensgläsern in getrennten 10-cm³-Portionen aufgefangen. Von jeder Portion werden 2 cm³ entnommen und mit 0,25 cm³ II und 2 cm³ Eisessig versetzt. Wenn sich innerhalb $^1/_2$ Minute keine Färbung mehr entwickelt, kann die Destillation abgebrochen werden. Aliquote Teile (je 2 cm³) der Destillatportionen werden miteinander vereinigt und von dieser Lösung 5 cm³ in einem Gläschen mit 10-cm³-Marke mit 0,5 cm³ II und 4 cm³ Eisessig versetzt. Man füllt zur Marke auf und läßt 30 Minuten im Dunkeln oder Halbdunkeln stehen. Die Vergleichslösung für die Colorimetrie stellt man in einem zweiten 10-cm³-Gläschen in derselben Weise aus 5 cm³ I, 0,5 cm³ II und 4 cm³ Eisessig her.

Die Umrechnung der gefundenen Furfurolmengen auf Pentosen geschieht mittels eines konstanten Faktors, der jedoch für die einzelnen Zucker verschieden ist. Man findet

d-Xylose	=	Furfurol	× 1,56
d-Ribose	=	„	× 2,00
l(d)-Arabinose	=	„	× 2,40
d-Lyxose	=	„	× 3,00

4. Methylpentosenreaktionen.

α) *Farbreaktionen* (vgl. S. 804).

a) Pentosenreaktionen. Methylpentosen geben die Phloroglucinreaktion nach WHEELER und TOLLENS (vgl. S. 806) und die Orcinreaktion nach NEUMANN (vgl. S. 807) nicht. Bei der Orcinreaktion nach BIAL (vgl. S. 807) tritt nur *ein* Absorptionsband (bei Li_α) auf. Bei der Resorcinreaktion nach ROSENTHALER (vgl. S. 807) entsteht eine lichtrote Färbung und ein Band zwischen Tl- und Cs-Linie; Farbe und Band sind aber unbeständig und verschwinden nach einigen Minuten Erwärmens. Anilinacetat nach SCHIFF (vgl. S. 807) erzeugt eine Gelbfärbung, die durch die viel stärkere Rotfärbung evtl. begleitender Penosen völlig verdeckt werden kann.

b) Acetonreaktion nach ROSENTHALER. Wird eine Methylpentose mit 10 cm³ konzentrierter Salzsäure (d = 1,18) und 1—2 cm³ reinem Aceton im siedenden Wasserbad erhitzt, so tritt alsbald eine violette (oder himbeerrote) Färbung auf, welche im Spektroskop ein die Na-Linie bedeckendes Band erzeugt. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Hexosen stören nicht; Pentosen erzeugen zwar auch ein Absorptionsband (zwischen Na- und Tl-Linie), doch verschwindet dieses, wenn man die Flüssigkeit 3—5 Minuten erhitzt und dann $^1/_2$—1 Stunde ruhig erkalten läßt. Die Reaktion ist also auch sehr spezifisch.

c) Salzsäurereaktion nach WIDTSOE *und* TOLLENS. Von dem nach der Pentosanbestimmungsmethode (vgl. S. 808) hergestellten Destillat wird eine Probe mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure langsam auf 100° erwärmt und dann im siedenden Wasserbad bis zum Auftreten einer Gelbfärbung erhitzt. Nur bei Methylpentosen ist dann *ein* Band im Grünblau wahrzunehmen. Die Reaktion ist für reine Methylpentosen sehr empfindlich, doch setzen Pentosen und andere Begleitstoffe in großen Mengen die Empfindlichkeit herab. Doch bleibt die Reaktion immer für Methylpentosen charakteristisch.

d) Phloroglucinreaktion nach OSHIMA *und* TOLLENS. Die Salzsäurereaktion nach WIDTSOE und TOLLENS wird durch Zugabe von etwas Phloroglucin noch bedeutend verschärft. Das Destillat nimmt eine orangegelbe Färbung an; bei sofortiger Beobachtung ist ein Absorptionsband im Blau wahrzunehmen, das die Sr_β und Cs_α-Linie bedeckt; allmählich wird der ganze rechte Teil des Spektrums von Grün an verdunkelt. Leider geht mit der Zunahme der Reaktionsschärfe eine Abnahme der Spezifität Hand in Hand, da auch von evtl. vorliegenden Pentosen herrührendes Furfurol im Destillat unter denselben Bedingungen reagiert unter Erzeugung einer Grünfärbung, die das Orangegelb völlig verdecken kann. Manchmal gelingt es, beide Zuckergruppen nebeneinander nachzuweisen, indem nach einigem Stehen das Furfurolphloroglucid sich ausscheidet (vgl. S. 808) und das Filtrat dann das reine Methylpentosenband zeigt. Sehr charakteristisch ist die Reaktion jedenfalls für den Nachweis der Gruppe Pentosen + Methylpentosen neben Hexosen, die nicht reagieren.

β) Quantitative Methylpentosenbestimmung.

Ebenso wie bei der Destillation nach TOLLENS Pentosen Furfurol abspalten (vgl. S. 806), liefern Methylpentosen (und Methylpentosane) bei genau gleicher Behandlung Methylfurfurol, das wieder mit Phloroglucin als orange gefärbtes Methylfurfurolphloroglucid niedergeschlagen und gravimetrisch bestimmt wird. Der Umrechnung der Phloroglucidwerte auf Methylpentosen dienen die Tabellen von ELLETT (für Rhamnose) und von MAYER (für Fucose). Den Tabellen liegen folgende empirisch ermittelte Beziehungen zugrunde (Phl. = Methylfurfurolphloroglycid):

ELLETT: Rhamnose = Phl. $\times$ 1,6467 — (Phl.)^2 $\times$ 1,842 + 0,009673 (in g).
MAYER: Fucose = 2,66 $\times$ Phl. — 0,012 Phl.^{2} + 0,6 (in mg). Vgl. Tabellen S. 808ff.

Im Gegensatz zu Furfurolphloroglucid ist das Methylpentosenderivat alkohollöslich[1]. Darauf gründet sich die Möglichkeit der Bestimmung von Pentosen und Methylpentosen nebeneinander nach der Phloroglucinmethode:

Das nach S. 808 im GOOCH-Tiegel gesammelte Phloroglucidgemisch wird vorschriftsmäßig getrocknet und gewogen. Nun stellt man den Tiegel mit Inhalt in ein kleines Becherglaschen, gießt in den Tiegel 15—20 cm^3 96proz. Alkohol und stellt das Becherglaschen samt Tiegel für 10 Minuten in auf 60° erwärmtes Wasser. Dann wird die Flüssigkeit aus dem Tiegel abgesaugt. Man wiederholt die Operation 2—3mal, wobei alles Methylfurfurolphloroglucid in Lösung geht, trocknet den Tiegel samt Rückstand 2 Stunden bei 100° und wägt zurück.

5. Hexosenreaktionen.

α) Farbreaktionen.

Das aus Hexosen mit Säuren primär abgespaltene ω-Oxymethylfurfurol wird leicht durch Säuren zu Lävulinsäure aufgespalten:

Daher erhält man mit Orcin, Phloroglucin usw. keine den Pentosen- und Methylpentosenreaktionen analoge Hexosenreaktionen.

Für Hexosen spezifische Farbreaktionen mit Indol und Skatol haben neuerdings DISCHE und POPPER (16) beschrieben:

Skatolreaktion. 1 cm^3 der zu untersuchenden Lösung wird mit 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 0,5 cm^3 einer 0,5proz. alkoholischen Skatollösung versetzt; man erhitzt 3 Minuten im siedenden Wasserbad. Hexosen erzeugen eine Violettfärbung, die noch 0,02 % Glucose deutlich anzeigt. Noch intensiver reagiert Fructose, die noch in 0,001proz. Lösung zu erkennen ist. Hexosenhaltige zusammengesetzte Kohlehydrate verhalten sich wie die freien Hexosen. Pentosen und Glucuronsäure geben eine schwache Braunfärbung.

Indolreaktion. 1 cm^3 Zuckerlösung wird mit 10 cm^3 20proz. Salzsäure und 0,25 cm^3 1proz. alkoholischer Indollösung 10 Minuten im Wasserbad erhitzt. Es entsteht eine mahagonibraune bis goldbraune Lösung, die sich beim Erkalten trübt. Der Farbstoff wird von Amylalkohol mit braunroter Farbe aufgenommen.

Über die Carbazolreaktion vgl. S. 804.

β) Biologische Reaktionen.

Ein *spezifisches Merkmal der Hexosen*, das in analytischer Hinsicht von größter Bedeutung ist, ist ihre *Gärfähigkeit*. Die 4 natürlichen Hexosen, d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose und d-Galaktose, werden von der Hefezymase in Gestalt lebender Hefe oder geeigneter Hefepräparate oder -säfte praktisch vollständig (bis zu über 95 %) in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Sämtliche anderen natürlichen Monosen sind unter keinerlei Bedingungen der alkoholischen Zuckerspaltung zugänglich. Vergärbar sind nur noch das Kunstprodukt Dioxyaceton und eine synthetische, gänzlich belanglose Nonose.

[1] Wegen der Fehlerquellen vgl. jedoch E. HÄGGLUND: Holzchemie. Leipzig: Akadem. Verlags-G. m. b. H. 1928. — W. GIERISCH: Cellulosechemie **6**, 140 (1926).

Die Gärung verläuft fast vollständig nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Theoretisch liefern 180 g Zucker 88 g Kohlensäuregas = 48,9%, wovon bis zu 46,6% praktisch erhältlich sind. Abgerundet entspricht also

1 g Hexose — 0,5 g CO_2
oder 1 cm³ CO_2 — 4 mg Hexose.

Als Gärungserreger kommen viele Rassen von Kulturhefen und zahlreiche wilde Hefen in Frage. In erster Linie ist die gewöhnliche Hefe — Saccharomyces cerevisiae — zu nennen, die als frische Preß- oder Bäckerhefe, als Trockenhefe oder als Aceton-Äther-Dauerpräparat angewandt wird; man kann auch einen Preßsaft aus der Frischhefe oder — viel bequemer — einen Macerationssaft aus der Trockenhefe anwenden.

Für qualitative Prüfungszwecke setzt man den Gärversuch in einem SCHRÖTTER-EINHORNschen Gärungsröhrchen an. Man verwendet eine etwa 0,5—5proz. Zuckerlösung (evtl. Zuckerauflösung im Macerationssaft), der Hefe in etwa der doppelten Menge des vorhandenen Zuckers zugesetzt wird. Durch Umschütteln stellt man eine feine Suspension der Hefe in der Lösung her, mit der man das geschlossene Bein des Gärungsröhrchens vollständig füllt, so daß darin zu Beginn des Versuches keine Luftblasen zurückbleiben. Bei jedem Versuch sind Kontrollen des Gärvermögens der Hefe bzw. des Hefepräparates und der „Selbstgärung" der Hefe unerläßlich. Man muß daher den Versuch stets dreifach ansetzen:

1. 1 Röhrchen mit Hefe und Wasser (Kontrolle der Selbstgärung);
2. 1 Röhrchen mit derselben Menge Hefe und Wasser nebst 10—50 mg Glucose (Kontrolle des Gärvermögens);
3. 1 Röhrchen mit derselben Menge Hefe und Wasser nebst 10—50 mg der zu untersuchenden Substanz (Hauptversuch).

Der Versuch ist mißglückt, wenn Nr. 2 nicht positiv ausfällt. Fällt Nr. 3 auch positiv aus und Nr. 1 negativ oder doch wesentlich schwächer, so ist die Anwesenheit eines gärfähigen Zuckers erwiesen. Der Versuch wird bei 30—35° vorgenommen (doch findet auch bei Zimmertemperatur langsam Vergärung statt) und soll innerhalb einiger Stunden bis höchstens 1—2 Tage abgeschlossen sein. Zur Prüfung, ob die Gasentwicklung von einer reinen alkoholischen Gärung herrührt, setzt man der Gärflüssigkeit nach Versuchsschluß Kalilauge hinzu: wenn nur CO_2 entwickelt worden ist, muß die Flüssigkeit sofort im geschlossenen Bein hochsteigen und den ganzen Raum, aus dem sie verdrängt worden war, bis auf ein kleines Luftbläschen wieder füllen.

Wegen der Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser und wegen der Verluste, die im offenen Schenkel durch Diffusion nach außen eintreten, stellen die Ablesungen nach dieser rohen Methode nur ungenaue Minimalwerte dar. Die Empfindlichkeitsgrenze nach unten liegt bei 0,05—0,1% Glucose.

Fehlerquellen der Gärprobe. Gewisse in biologischen Lösungen häufig vorkommende Nichtzucker, wie die Salze mancher Keto- und Oxysäuren (Brenztraubensäure, Glycerinsäure, Oxalessigsäure, Wein- und Citronensäure), werden durch Hefe unter CO_2-Entwicklung zerlegt (carboxylatische Spaltung). Andererseits können gewisse Begleitstoffe oder Milieubedingungen stark hemmend auf die Gärung oder vergiftend auf die Hefe als empfindliches biologisches Agens wirken. In erster Linie ist an die Wirkung übermäßiger Alkalität oder Acidität zu denken. So ist es z. B. unmöglich, in den stark sauren Hydrolysaten von Polyosen oder Glykosiden direkt die Gärprobe anzustellen. Ist mit Schwefelsäure hydrolisiert worden, so neutralisiert man vorteilhaft mit $BaCO_3$ und filtriert vom Überschuß und vom $BaSO_4$ ab. Salzsäure wird mit $PbCO_3$ gebunden, wobei man aber alles in Lösung gegangene Blei mit Na_2SO_4 oder mit H_2S wieder ausfällen muß, da Schwermetallsalze Hefegifte sind; Schwefelwasserstoff seinerseits muß durch Durchlüften entfernt und die Lösung schließlich

mit Alkali oder Soda genau neutralisiert werden. Man macht die Lösung für den Gärversuch, besonders mit Trockenhefe und Hefesaft, eher ganz schwach sauer als schwach alkalisch.

Eine gefährliche Fehlerquelle bei länger ausgedehnten Gärversuchen ist die bakterielle Infektion. Die bakterielle Gärung erfaßt auch Nichthexosen und kann bei oberflächlicher Betrachtung eine alkoholische Hexosenspaltung vortäuschen. Deshalb sollte man eigentlich nur mit Hefereinkulturen und unter sterilen Bedingungen arbeiten. Bei Versuchen, die innerhalb weniger Stunden zu Ende gehen, ist es jedoch statthaft, diese Vorsichtsmaßnahmen zu unterlassen, da die Hefezellen im Vergleich zu den sich erst allmählich vermehrenden Bakterien so stark überwiegen, daß letztere nicht ins Gewicht fallen.

Die überwiegende Mehrzahl der Heferassen vergärt auch einige aus gärfähigen Hexosen aufgebaute Di- und Trisaccharide. Über die Unterscheidung und Bestimmung von Monosen und Polyosen nebeneinander auf biochemischem Wege vgl. S. 817.

Innerhalb der Gruppe der gärfähigen Hexosen ist zwischen den eigentlichen „*Zymohexosen*" Glucose, Fructose und Mannose einerseits und der Galaktose andererseits zu differenzieren. Die ersteren werden von allen Hefen glatt vergoren, die letztere wird von einigen Rassen überhaupt nicht oder nur nach einer längeren „Gewöhnung", von vielen anderen wesentlich langsamer als die Zymohexosen vergoren. Nur gewisse spezielle „Milchzuckerhefen" bevorzugen Galaktose. Es ist jedoch schwierig, bei der qualitativen Gärprobe ohne genaue Untersuchung der Natur der angewandten Hefe zwischen Zymohexosen und Galaktose zu unterscheiden. Im allgemeinen deutet ein rascher Verlauf der Gärprobe (innerhalb einiger Stunden) auf das Vorliegen von Zymohexosen.

Quantitative Hexosenbestimmung durch Vergärung. Die Ausführung ist im Prinzip dieselbe wie bei der qualitativen Gärprobe. Die Apparate, die hier in Frage kommen, sind: das LOHNSTEINsche *Präzisionsgärungssaccharimeter* und der VAN-ITERSON-KLUYVERsche Apparat. Der LOHNSTEINsche Apparat ist ein verfeinertes EINHORNsches Gärröhrchen mit einer empirischen Skaleneinteilung, die den Zuckergehalt der vergorenen Lösung aus dem entwickelten CO_2-Volumen genau und einfach wiedergibt. VAN DER HAAR und andere Autoren bestätigen die Zuverlässigkeit des Apparats. Jedem Apparat wird eine ausführliche Beschreibung und eine Tabelle beigegeben, die die Umrechnung der Ablesungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen auf die Standardbedingungen erleichtert.

Der VAN-ITERSON-KLUYVERsche Apparat (Beschreibung bei VAN DER HAAR, S. 109) läßt sich leicht sterilisieren und ist besonders für Arbeiten unter sterilen Bedingungen geeignet. Man verwendet ihn daher vorteilhaft bei langsam verlaufenden Gärversuchen, um während der mehrtägigen Versuchsdauer einer bakteriellen Infektion vorzubeugen.

Für exakte quantitative Bestimmungen muß man Hefereinkulturen verwenden und unter genau regulierten Milieubedingungen arbeiten. Um eine Verhinderung der Weiterentwicklung der Hefezellen zu vermeiden, muß anstatt Impfung der zu vergärenden Lösung mit einigen Hefezellen von vornherein die zur Gärung notwendige Menge einer Reinkultur zugesetzt werden. Die störende Selbstgärung kann durch 24stündiges Ausbreiten der Hefen an der Luft, wobei sie ihr Glykogen veratmen, beseitigt werden. Bei $p_H = 5{,}5$ (Phosphatpuffer) können alle gärbaren Hexosen, getrennt oder im Gemisch, durch verschiedene Stämme Saccharomyces cerevisiae (z. B. durch Münchener untergärige Löwenbräuhefe) vollständig innerhalb 18—24 Stunden vergoren werden (94). Ebenso wirkt Saccharomyces Vordermannii bei $p_H = 3{,}7$ (Glykokollpuffer) (78). Zur Bestimmung der Zymohexosen neben Galaktose eignet sich z. B. Schizosaccharomyces Pombe bei $p_H = 3{,}7$ (Acetatpuffer).

6. Heptosenreaktionen.

Die seltenen und wenig bedeutsamen natürlichen Heptosen sind nur wenig untersucht. Es ist beobachtet worden, daß sie eine positive Phloroglucin- und Orcinprobe (vgl. S. 806) und besonders intensiv die Anilinacetatprobe (vgl. S. 807) geben.

7. Unterscheidung von Aldosen und Ketosen.

α) Ketosenfarbreaktionen.

a) PINOFF*sche Reaktion mit α-Naphthol.* Sie stellt eine Modifikation der allgemeinen α-Naphtholreaktion (MOLISCHsche Probe, vgl. S. 775) dar.

Ausführung. Der zu untersuchende Zucker wird in 10 cm³ Alkoholschwefelsäure (75 cm³ konzentrierte H_2SO_4 + 20 cm³ 96proz. Alkohol) gelöst und dann mit 0,2 cm³ alkoholischer α-Naphthollösung (5 g in 100 cm³ 96proz. Alkohol) gemischt. Man erhitzt im siedenden Wasserbad: bei Anwesenheit von Ketosen und ketosehaltigen Polysacchariden tritt *innerhalb 15—30 Minuten* Violettfärbung auf; Aldosen reagieren erst nach längerem (15—30 Min.) Erhitzen. Die Ketosenfärbung zeigt spektroskopisch 2 Banden im Grün (bei 508,8 $\mu\mu$ und 573,6 $\mu\mu$), die viel schwächere Aldosenfärbung nur ein Band im Grün (bei 532,5 $\mu\mu$, für Methylpentosen bei 562,5 $\mu\mu$). Sehr empfindliche Reaktion; man erhält noch mit 0,1 % Fructose neben der 15fachen Menge Aldosen, die für sich nicht reagieren, einen starken positiven Ausfall.

b) PINOFF*sche Reaktion mit β-Naphthol.* Ausführung wie oben. Ketosen geben innerhalb 1—3 Minuten eine gelbbraune bis braune Färbung, Aldosen erst nach viel längerem Erhitzen. Die Reaktion ist nicht ganz zuverlässig, da unreine Zuckerlösungen vielfach gelb gefärbt sind, und die Färbung sich auch beim Erhitzen für sich verstärken kann.

c) SELIWANOFF*sche Reaktion mit Resorcin.* Eine Lösung von Ketosen in n-HCl wird mit etwas Resorcin (10 mg auf 10 cm³) im siedenden Wasserbad erhitzt. In 10—15 Minuten tritt Rotfärbung ein; schließlich fällt ein dunkler Niederschlag aus, der sich in Alkohol mit dunkelroter Nuance löst. Empfindlichkeitsgrenze für reine Fructose 0,001 %.

Die Reaktion hat nur relativen Wert, da sie auch mit Aldosen, wenn auch *außerordentlich viel schwächer*, positiv ausfallen kann. Eine Verschärfung der Probe, die Verwechslungen mit Aldosen ausschließen soll, hat ROSIN vorgeschlagen:

Die erkaltete rote Lösung bzw. den ausgeflockten Farbstoff enthaltende Suspension wird mit fester Soda oder gesättigter Sodalösung schwach alkalisch gemacht; sie wird dabei orange. Man schüttelt dann mit Amylalkohol aus. Der Auszug soll gelbstichig sein, grün fluorescieren, auf Zusatz von Alkohol rosarot werden und dann im Spektrum einen scharfen Streifen im Grün, bei starker Konzentration noch eine schwächere Linie im Blau zeigen.

Die beste Abänderung der SELIWANOFFschen Reaktion hat WEEHNIZEN (29) vorgeschlagen: Man arbeitet mit alkoholischer, statt mit wäßriger, Salzsäure. Wäßrige Zuckerlösungen müssen zuvor zum Sirup eingedampft werden. Der Sirup (bzw. der krystallisierte Zucker) wird mit 3—4 cm³ chlorwasserstoffgesättigtem absolutem Alkohol und 50 mg Resorcin gemischt. Mit Ketosen entsteht *ohne Erwärmung* binnen 3 Minuten eine kirschrote Färbung. *Sehr scharfe und für Ketosen spezifische Reaktion.*

d) IHL-PECHMANN*sche Diphenylaminreaktion.* 1 cm³ der zu untersuchenden Lösung wird mit 0,5 cm³ 20proz. alkoholischer Diphenylaminlösung und 1 cm³ 25proz. Salzsäure 5—10 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Ketosen erzeugen Blaufärbung.

Durch neuere Vorschriften ist die Probe verschärft und zu einer *colorimetrischen Mikroketosenbestimmung* ausgestaltet worden.

e) HCl- und HBr-Reaktion nach COLIN *und* RUPPOL (15). In Berührung mit feuchtem Chlorwasserstoffgas durchlaufen *feste* Ketosen (bzw. ketosehaltige Polysaccharide) innerhalb kurzer Zeit (15 Minuten bis 1 Stunde) folgende Farbenskala: Rötlich → Violett → Braun → Schwarz. Aldosen reagieren nicht. Feuchtes Bromwasserstoffgas färbt Ketosen momentan purpur; die Färbung vertieft sich allmählich zu Schwarz. Aldosen reagieren sehr langsam.

f) Skatolreaktion nach DISCHE *und* POPPER (16). Ersetzt man bei der allgemeinen Hexosenreaktion mit Skatol (vgl. S. 811) die konzentrierte Salzsäure durch verdünnte (1 : 1), so verschiebt sich das Farbintensitätsverhältnis Fructose : Glucose bis zu 200 : 1. Man kann also Fructose neben Glucose, sofern die Konzentration der letzteren einige Promille nicht überschreitet, nachweisen.

β) Reduktionsvermögen.

Eine viel sicherere Unterscheidung von Aldosen und Ketosen wird durch ihr verschiedenes Reduktionsvermögen gegenüber einigen Reagenzien ermöglicht.

Aldosenreaktionen.

Bromwasser oxydiert Aldosen rasch zu Aldonsäuren, wobei gleichzeitig Bromwasserstoff gebildet wird:

$$R \cdot CHO + Br_2 + H_2O = R \cdot COOH + 2HBr.$$

Ketosen werden erst nach sehr langer Einwirkung angegriffen. Auf diesem Verhalten beruht die

a) BERGsche *Probe.* 20—30 mg Zucker oder eine konzentrierte Lösung derselben werden mit 10 cm³ *frisch bereitetem* Bromwasser auf 60—70° im Wasserbad erhitzt. Man kocht dann den Bromüberschuß schnell weg und gibt 10 cm³ einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung (4 Tropfen einer Lösung von 3 g $FeCl_3 \cdot 6aq$ + 1 g Wasser auf 100 cm³ Wasser) und 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu. Bei Aldosen (Arabinose, Xylose, Glucose, Galaktose) tritt eine starke Gelbfärbung auf, Ketosen (Fructose, Sorbose) geben keine Verfärbung.

Ein zuverlässigeres Unterscheidungsmerkmal bietet das Verhalten gegen Jod. Alkalische Jodlösung (Hypojodit) oxydiert Aldosen viel rascher und glatter als Ketosen. Der Jodverbrauch ist daher für Aldosen charakteristisch. Bei Anwendung der geeigneten Alkalikonzentration und -menge und Einhaltung einer richtigen Reaktionsdauer kann die Reaktion so geleitet werden, daß sie bei Aldosen einen stöchiometrischen Verlauf nimmt, während Ketosen nicht angegriffen werden:

$$R \cdot CHO + J_2 + 3NaOH = R \cdot COONa + 2NaJ + 2H_2O.$$

Hierauf beruht die spezifische *quantitative Aldosenbestimmung.*

b) Aldosenbestimmung nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL (93). Die Zuckerlösung wird mit ungefähr dem $1^1/_2$—4fachen der erforderlichen Menge Jod in n/10-Lösung versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das $1^1/_2$fache der erforderlichen Menge von n/10-NaOH zutropfen und 12—15 Minuten, bei sehr geringer Zuckermenge besser 20 Minuten, stehen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück. Es entspricht 1 cm³ verbrauchte n/10-Jodlösung 9,005 mg Hexose (bzw. äquivalente Menge Pentose). Auch aldosidische Disaccharide (z. B. Maltose) werden auf diesem Wege quantitativ zu Bionsäuren oxydiert (42, 93).

Ein Nachteil dieser Bestimmungsmethode ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Alkalimenge und -konzentration; selbst die Geschwindigkeit der Alkalizugabe bei Versuchsbeginn ist schon von merklichem Einfluß auf den Ausfall der Bestimmung (22). Es ist auch unter Umständen recht schwierig, die Versuchsdauer so zu regeln, daß einerseits alle Hexose oxydiert wird, andererseits aber die Oxydation nicht über die Stufe der Aldonsäure hinausgeht, was bei verlängerter Einwirkungsdauer, besonders bei größeren Zuckermengen, leicht geschehen kann. Unter derartigen Zeit- und Alkalitätsbedingungen kann auch anwesende Ketose merklich angegriffen werden, da sie sich unter Alkalieinfluß allmählich teilweise in Aldose umlagert.

Diese Fehlerquellen werden weitgehend ausgeschaltet, wenn man anstatt des freien Alkalis eine Pufferlösung anwendet, mit deren Hilfe die Alkalität genau reguliert werden kann. Auf diesem Prinzip beruht die

c) Aldosenbestimmung nach AUERBACH-BODLÄNDER (3). Die Zuckerlösung, die zweckmäßig nicht mehr als 100 mg reduzierenden Zucker in 25 cm³ enthalten soll, wird mit n/10-Jod-Jodkali-Lösung in solcher Menge versetzt, daß die Hälfte oder mindestens ein Drittel davon unverbraucht bleibt. Sodann werden 100 cm³

eines Gemisches gleicher Raumteile 0,2-molarer Na_2CO_3- und 0,2-molarer $NaHCO_3$-Lösung zugefügt. Man läßt die Mischung im Dunkeln $1^1/_2$ bis höchstens 2 Stunden stehen, säuert danach mit 12 cm^3 25proz. Schwefelsäure an und titriert unter ständigem Umschütteln das freie Jod mit n/10-Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück. Der Thiosulfatverbrauch wird von demjenigen abgezogen, der gleichzeitig im Blindversuch für die gleiche Menge Jodlösung unter Anwendung derselben Mengen Carbonatmischung und Schwefelsäure verbraucht wird. Von der Differenz entspricht wieder 1 cm^3 n/10-Jodlösung 9,005 mg Glucose (bzw. 16,21 mg Hexobiose).

γ) Ketosenreaktionen.

Kupferlösungen vom Typus der FEHLINGschen Lösung (ätzalkalische Kupferlösung) gestatten keine Differenzierung zwischen Aldosen und Ketosen. Wohl aber ist eine solche möglich mit Hilfe der carbonatalkalischen Lösungen vom Typus der OSTschen und der BENEDICTschen Lösung, auf die die Zucker viel langsamer ansprechen.

a) Ketosenreaktion mit OSTscher *Lösung.* OSTsche Lösung (vgl. S. 780) reduziert beim *gelinden* Erwärmen nur Ketosen. Zur quantitativen Bestimmung der Fructose neben Aldosen erwärmt NYNS (64) die zu untersuchende Lösung mit OSTscher Lösung $2^1/_2$ Stunden in einem Wasserbad von 48,5—49° und bestimmt das ausgeschiedene Cuprooxyd nach BERTRAND.

PIERAERTS (27) benutzt eine etwas abgeänderte OSTsche Lösung, nämlich 15 g Kupfersulfat, 140 g K_2CO_3 und 100 g $KHCO_3$ auf 1 l. Dieses Reagens ist recht spezifisch für Ketosen, die bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 2 Stunden deutliche Reduktion zeigen; es stören nur die Uronsäuren, die noch schneller reduzieren als Fructose. Bei sehr langer Einwirkungsdauer (bis 24 Stunden) zeigen auch Pentosen schwache Reduktion.

b) Ketosenreaktion mit Glykokoll-Kupfer-Lösung (69). Eine Lösung von 6 g frisch gefälltem Kupferhydroxyd, 12 g Glykokoll und 50 g K_2CO_3 wird sogar innerhalb 12 Stunden bei Zimmertemperatur nur von Ketosen reduziert.

c) Ketosenreaktion mit BENEDICTscher *Lösung* (28). Das Reagens besteht aus 17,3 g Kupfersulfat, 115 g Zitronensäure und 500 g Soda zu 1 l (vgl. S. 779). Man kann damit durch $^1/_2$stündiges Erwärmen auf 37—40° noch 0,2 % Fructose neben viel Aldose deutlich erkennen.

d) Ketosenreaktion mit Phosphormolybdänsäure (12). Phosphormolybdat wird von Ketosen in der Hitze zu einer intensiv blauen Verbindung reduziert. Als Reagens dient die Lösung 4 nach FOLIN-WU (vgl. S. 794). Die unter denselben Bedingungen nur in Spuren reduzierenden Aldosen stören kaum. Die Reaktion läßt sich zu einer exakten spezifischen mikrocolorimetrischen oder mikrotitrimetrischen Ketosenbestimmung ausbauen.

δ) Fällungsreaktionen.

Ein spezifisches Reagens auf Ketosen ist α-Methylphenylhydrazin. Wird eine Ketosenlösung mit einer verdünnten alkolisch-essigsauren Lösung des Hydrazins im siedenden Wasserbad erhitzt, so scheidet sich innerhalb 5—10 Minuten das *Osazon* krystallisiert oder als öliges Produkt, das im Kältegemisch krystallisiert, aus. Aldosen bilden Methylphenyl*osazone* erst nach unvergleichlich längerem Erhitzen. Bei der beschriebenen Probe scheiden sie entweder nichts aus oder ein öliges Produkt, das nicht zum Krystallisieren zu bringen ist (33). Dagegen ist Verwechslung mit denjenigen Aldosen möglich, die (wie Arabinose, Mannose, Galaktose) schwerlösliche Methylphenyl*hydrazone* bilden. Man beachte, daß die *Hydrazone farblos*, die *Osazone aber gelb* sind![1]

[1] VAN DER HAAR, Bio. Z. **76**, 340 (1916).

8. Unterscheidung von Mono- und Disacchariden.

Durch *Farbreaktionen* kann keine Differenzierung zwischen einfachen und zusammengesetzten Zuckern durchgeführt werden. Da die meisten Farbreaktionen in stark saurer Lösung vorgenommen werden müssen, wobei eine mindestens teilweise Hydrolyse unvermeidlich ist, geben die Di- und Polysaccharide (sowie Glykoside) die Farbreaktionen ihrer Konstituenten. Auch hinsichtlich der *optischen Aktivität* besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen Monosacchariden und reduzierenden Polysacchariden (Mutarotation!).

Im *Reduktionsvermögen* gegenüber der überwiegenden Mehrzahl der Zuckerreagenzien bestehen zwischen Monosen und reduzierenden Polyosen nur graduelle Unterschiede. Aus den verschiedenen in Kap. 11 b mitgeteilten Tabellen ergibt sich, daß Disaccharide FEHLINGsche Lösung verschiedenster Zusammensetzung, sowie Hypojodit, Ferricyanid, Pikrat usw. unter denselben Bedingungen reduzieren wie Monosaccharide, nur sind die Reduktionswerte im groben Durchschnitt 25—50 % niedriger und zeigen in der Disaccharidreihe größere individuelle Unterschiede als in der Monosaccharidreihe.

Als einziges von allen Kupferreagenzien gestattet die BARFOED*sche Lösung* (vgl. S. 780) die Erkennung und — unter gewissen Bedingungen — die Bestimmung von Mono- und Disacchariden nebeneinander. Das BARFOEDsche Reagens ist eine neutrale oder schwach essigsaure Lösung von Kupferacetat.

Zusammensetzung: 3—4 g Kupferacetat mit 1 g Eisessig und Wasser zu 100 cm^3 gelöst. Statt dessen kann man auch ein Gemisch von Kupfersulfat und Natriumacetat anwenden. Das Reagens sollte beim Erhitzen nur von Monosen reduziert werden. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, daß der Unterschied im Verhalten der Mono- und Disaccharide gegenüber BARFOEDscher Lösung nur ein gradueller, wenn auch ein sehr beträchtlicher, ist (63). Anwendung zur Bestimmung von Mono- und Disacchariden nebeneinander vgl. S. 780.

Eine wertvolle Gruppenreaktion auf Monosen und reduzierende Polyosen stellt die *Osazonprobe* dar, da sich Monosazone und Polyosazone in ihrer Wasserlöslichkeit wesentlich unterscheiden: erstere scheiden sich bereits in der Hitze, letztere erst nach dem Abkühlen ab. Krystallisiert bei der Osazonprobe das Osazon noch während des Erhitzens aus, so ist es sicher ein Monosazon; dagegen läßt eine Verzögerung der Krystallisation bis nach erfolgter Abkühlung nicht unbedingt auf eine Polyose schließen, da manche Beimengungen die Löslichkeit der Monosazone zu erhöhen vermögen (vgl. S. 803). Wird aber das gebildete Osazon bzw. Osazongemisch abfiltriert, ausgewaschen, evtl. aus einem geeigneten organischen Solvens umkrystallisiert und behält seine Löslichkeit in heißem Wasser bei, so ist fast mit Sicherheit auf ein Polyosazon zu schließen. Ein Gemisch von Monosazon und Polyosazon kann durch Auskochen mit Wasser zerlegt werden; das Polyosazon geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten des Filtrats wieder aus.

Das wichtigste Merkmal zur Erkennung zusammengesetzter Kohlehydrate, auch in Gegenwart von Monosacchariden, ist die *Hydrolysierbarkeit durch Säuren oder durch Enzyme.* Während Monosaccharide durch *verdünnte* Säuren auch in der Hitze nicht verändert werden, erfahren Polysaccharide (und Glykoside) eine mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse, die auch ohne Isolierung des Reaktionsproduktes an der *Drehungsänderung* und der *Zunahme des Reduktionsvermögens* der Lösung erkennbar wird. Zum Nachweis zusammengesetzter Zucker verfährt man folgendermaßen: Die zu untersuchende kohlehydrathaltige Lösung wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß die Säurekonzentration etwa 1—5 % beträgt. Man bestimmt in entnommenen Proben die Drehung und das Reduktionsvermögen (z. B. nach BERTRAND) und erhitzt ein abgemessenes

Volumen der Lösung 1—2 Stunden im siedenden Wasserbad, wobei man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, um eine übermäßige Zunahme der Säurekonzentration zu verhindern. Schließlich bringt man mit Wasser genau auf das Anfangsvolumen und bestimmt wieder Drehung und Reduktionsvermögen. Die Zunahme des Reduktionsvermögens ist das analytisch wichtigste Kennzeichen einer Polysaccharid- (oder Glykosid-) Hydrolyse. Sie ist noch in sehr verdünnten Zuckerlösungen, bei denen die polarimetrische Ablesung unsicher wird, genau zu bestimmen und wird durch die bei der Hydrolyse vielfach eintretende Verfärbung der Lösung, die eine polarimetrische Ablesung erschwert oder gar unmöglich macht, nicht gestört. Gestützt auf den Umstand, daß alle Monosaccharide in erster Annäherung dasselbe Reduktionsvermögen besitzen, kann man aus dem Zuwachs des Reduktionswertes bei der Hydrolyse ohne Kenntnis der Natur des hydrolysierbaren Kohlehydrats und des Hydrolysats einen ungefähren Schluß auf die Menge des vorhandenen Disaccharids (bzw. Glykosids) ziehen; dagegen sagt die Drehungsänderung bei der Hydrolyse so lange nichts über die quantitativen Verhältnisse aus, als die spezifische Drehung der Ausgangs- und der Endprodukte unbekannt sind.

Literatur.

(*1*) ADLER: Biochem. Ztschr. **190**, 433 (1927). — (*3*) AUERBACH u. BODLÄNDER: Ztschr. f. angew. Ch. **36**, 602 (1923).

(*4*) BAER: Arb.physiol. **1**, 130 (1928). — (*4a*) BAKER u. HULTON: Biochem. Journ. **14**, 754 (1920). — (*5*) BANG: Biochem. Ztschr. **87**, 248 (1918); Biochem. Journ. **15**, 171 (1921). — (*6*) BENEDICT: Journ. Biol. Chem. **34**, 203 (1918). — (*7*) Ebenda **64**, 207 (1925). — (*8*) BENEDICT u. OSTBERG: Ebenda **34**, 195 (1918). — (*8a*) BERNHAUER u. SCHÖN: H. **177**, 107 (1928). — — (*9*) BIERRY u. GOIRAN: Comptes rendus de la Soc. de biol. **99**, 253 (1928). — (*10*) BRAUN u. BLEYER: Ztschr. f. anal. Ch. **76**, 1 (1929).

(*12*) CAMPBELL: Journ. Biol. Chem. **69**, 703 (1926). — (*13*) MCCANCE: Biochem. Journ. **20**, 1111 (1926). — (*14*) COHN u. WAGNER: Biochem. Ztschr. **160**, 43 (1925). — (*15*) COLIN u. RUPPOL: Bl. Soc. Chim. Biol. **9**, 928 (1928).

(*15a*) DISCHE: Biochem. Ztschr. **189**, 77 (1927). — (*16*) DISCHE u. POPPER: Ebenda **175**, 371 (1926).

(*17*) FISCHLER u. BOETTNER: Ztschr. f. anal. Ch. **74**, 28 (1928). — (*17a*) FISCHLER, TÄUFEL u. SOUCI: Ztschr. f. angew. Ch. **41**, 950 (1928). — (*18*) FOLIN: Journ. Biol. Chem. **77**, 421 (1928). — (*19*) FOLIN u. WU: Ebenda **38**, 81 (1919); **41**, 367 (1920). — (*20*) FREUDENBERG u. HARDER: B. **60**, 581 (1927). — (*21*) FRISCH, v.: Naturwiss. **16**, 307 (1928).

(*22*) GOEBEL: Journ. Biol. Chem. **72**, 801 (1927). — (*23*) GREENWALD, SAMET u. GROSS Ebenda **62**, 397 (1924/25). — (*24*) GROOT: Biochem. Ztschr. **146**, 72 (1924).

(*25*) HAAR, VAN DER: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren. Berlin: Gebr. Borntträger 1920. — (*26*) Ebenda S. 30. — (*27*) Ebenda S. 87. — (*28*) Ebenda S. 88. — (*29*) Ebenda S. 96. — (*30*) Ebenda S. 122. — (*31*) Ebenda S. 209. — (*32*) Biochem. Ztschr. **88**, 205 (1918). — (*33*) Ebenda **76**, 340 (1916); siehe (25), S. 222. — (*34*) HAGEDORN u. JENSEN: Biochem. Ztschr. **135**, 46; **137**, 92 (1923). — (*35*) HANES: Biochem. Journ. **23**, 99 (1929). — (*36*) Der Harn, hrsg. v. C. NEUBERG, Teil I. Berlin: Julius Springer 1911. — (*37*) HASSAN: Biochem. Journ. **22**, 1332 (1928). — (*38*) HAWKINS u. VAN SLYKE: Journ. Biol. Chem. **81**, 459 (1929). — (*39*) HENRI u. SCHOU: H. **174**, 295 (1928). — (*40*) HÉRISSEY u. CHALMETA: Journ. Pharmacie **8**, 393 (1928). — (*41*) HOLDEN: Biochem. Journ. **20**, 263 (1926).

(*42*) JOSEPHSON: B. **56**, 1758 (1923). — (*43*) C. **1925 II**, 2105. — (*44*) ISSEKUTZ, v., u. v. BOTH: Biochem. Ztschr. **183**, 298 (1927).

(*45*) KARRER u. Mitarbeiter: Helv. **7**, 154 (1924). — (*46*) KEENAN: Journ. Washington Acad. of Science **16**, 433 (1927). — (*47*) KNECHT u. HIBBERT: Soc. **125**, 2009 (1924). — (*48*) Ebenda **127**, 2854 (1925). — (*49*) KNECHT u. THOMPSON: Ebenda **125**, 222 (1924). — (*50*) KOMM: Ztschr. f. angew. Ch. **38**, 1094 (1925). — (*51*) KUHN u. WAGNER-JAUREGG: B. **58**, 1441 (1925). — (*52*) KWIECINSKI u. MARCHLEWSKI: H. **169**, 300 (1927); **176**, 292 (1928); C. **1929 I**, 1092.

(*53*) LÁNYI: Biochem. Ztschr. **180**, 85 (1927). — (*54*) LUNDIN: Ebenda **207**, 91 (1929). — (*55*) Ebenda **207**, 107 (1929). — (*56*) LUNDSGAARD, GRAM, HOLBØLL u. RUD: Ebenda **201**, 341 (1928).

(*57*) MISLOWITZER: Biochem. Ztschr. **159**, 72 (1925). — (*58*) MISLOWITZER: Ebenda **168**, 217 (1925).

(*59*) NEUBERG, FÄRBER, LEVITE u. SCHWENK: Biochem. Ztschr. **83**, 244 (1917). — (*60*) NEUBERG u. REWALD: Ebenda **71**, 150 (1915). — (*61*) NEUBERG u. SIMON: B. **60**, 817 (1927). — (*62*) NIEDERHOFF: H. **165**, 130 (1927); **167**, 310 (1927); **174**, 300 (1928). — (*63*) NOTTIN: C. r. **179**, 410 (1924). — (*64*) NYNS: C. **1925 I**, 1463.

(*65*) PAUL: Ztschr. El. Ch. **27**, 539 (1921). — (*66*) PAULI: Biochem. Ztschr. **125**, 97 (1921). — (*67*) PÉGURIER: C. **1926 I**, 1311. — (*68*) PFLÜGER: Pflügers Arch. d. Physiol. **69**, 399 (1898). — (*69*) PIERAERTS: C. **1908 I**, 1855. — (*70*) PRINGSHEIM-LEIBOWITZ: Zuckerchemie. Leipzig: Akadem. Verlagsges. m. b. H. 1925. — (*71*) Ebenda S. 306. — (*72*) PUCHER u. FINCH: Journ. Biol. Chem. **76**, 331 (1928).

(*72a*) QUAGLIARIELLO u. CAPONETTO: C. **1927 I**, 2117.

(*73*) ROHNY: Biochem. Ztschr. **199**, 48 (1928). — (*74*) Ebenda **199**, 53 (1928). — (*75*) ROWE u. WIENER: Amer. Soc. **47**, 1698 (1925).

(*76*) SCHACHKELDIAN: C. **1929 I**, 2907. — (*77*) SCHEFF: Biochem. Ztschr. **194**, 96 (1928). — (*78*) SCHMIDT, E., ATTERER u. SCHNEGG: Cellulosechemie **10**, 126 (1929). — (*79*) SCHMIDT, E., TREFZ u. SCHNEGG: B. **59**, 2635 (1926). — (*80*) SHAFFER u. HARTMANN: Journ. Biol. Chem. **45**, 365 (1921). — (*81*) SILBERSTEIN u. RAPPAPORT: Biochem. Ztschr. **194**, 108 (1928). — (*82*) SLYKE, VAN: Journ. Biol. Chem. **32**, 455 (1917). — (*83*) SÖRENSEN u. LORBER: B. **60**, 999 (1927). — (*84*) SOMOGYI: Journ. Biol. Chem. **70**, 599 (1926). — (*85*) STEPP: Ergebn. d. Physiol. **20**, 126 (1922).

(*86*) TÄUFEL: Biochem. Ztschr. **165**, 96 (1925). — (*87*) THOMAS: Bull. Soc. Chim. Biol. **7**, 102 (1925).

(*89*) VISSCHER: Journ. Biol. Chem. **69**, 1 (1926).

(*90*) WILLAMAN: C. **1928 I**, 1814. — (*91*) WILLAMAN u. DAVISON: C. **1925 I**, 1463. — (*92*) WILLSTÄTTER u. CSANYI: H. **117**, 172 (1921). — (*93*) WILLSTÄTTER u. SCHUDEL: B. **51**, (1918).

(*94*) YOUNGBURG: Journ. Biol. Chem. **73**, 599 (1927).

d) Histochemie.

(*Nachweis.* 1. Allgemein zum Nachweis von Zucker in freiem oder gebundenem Zustand läßt sich die Farbenreaktion mit α-Naphthol und Schwefelsäure (von MOLISCH) verwenden.

Das Präparat wird mit einem Tropfen 15proz. alkoholischer α-Naphtholl ösung und dann 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure überdeckt. Bei Gegenwart von Zucker in irgendeiner Form zeigt sich in kurzer Zeit tiefviolette Färbung. Die Reaktion hat orientierenden Charakter.

2. *Einfache Zucker* kann man orientierend auf Grund ihrer Fähigkeit, alkalische Kupfersulfatlösung zu rotem Kupferoxydul zu reduzieren, nachweisen. Dazu benötigt man FEHLINGsche Lösung. Sie besteht aus einer Lösung von Kupfersulfat (ca. 7 g auf 100 cm^3 Wasser) I und einer Mischung von 17 g Seignettesalz in 40 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Natronlauge (50 g in 100 cm^3 Wasser) II. Der Schnitt wird mit einem Tropfen von I und dann von II bedeckt und erwärmt. Es zeigt sich im Moment des Siedens eine gelbrote Fällung von reduziertem Kupfer in und außerhalb des Schnittes. Will man die Reaktion lokalisiert, so legt man die Schnitte erst in Schälchen in die Kupferlösung (I), spült in Wasser ab und überträgt in die siedende Lösung (II).

Dies Reagens zeigt bei längerer Einwirkung allerdings auch Glykosid- und Hemicellulosezucker, der abgespalten wird, an.

3. Die eindeutigste und beste Methode (Krystallprodukt) ist die *Phenylhydrazin*probe nach SENFT.

Monosaccharide geben mit essigsauren Hydrazinen gelbe krystallisierte *Osazone*. Man legt die Schnitte in eine Lösung von 1 Tropfen Phenylhydrazinchlorhydrat (in Glycerin 1 : 10 gelöst) und 1 Tropfen Natriumacetat (ebenfalls in Glycerin 1 : 10). Läßt man das Präparat einige Stunden bis Tage liegen, so bilden sich meist an Ort und Stelle prachtvolle Sphärite und Garbenbündel des

goldgelben Osazons von Glucose (Abb. 162); erhitzt man aber am Wasserbad, so treten schon nach $^1/_2$ Stunde beim Abkühlen die Osazone von Glucose und Fructose auf.

4. Man kann aber auch Trauben-, Frucht- und Rohrzucker in mehreren Schnitten nebeneinander nachweisen.

Einige Schnitte behandelt man genau so, wie vorher angegeben, mit entsprechendem Reagens von *Methylphenylhydrazin*chlorhydrat und Natriumacetat 10 Minuten auf dem Wasserbad. Es reagiert nur Fructose in Form von gelben bis braunroten, flachen Einzelnadeln, Garben und Sphäriten. Ein zweiter Schnitt wird mit Phenylhydrazin 10 Minuten erhitzt. Es treten Osazone von Glucose und Fructose auf.

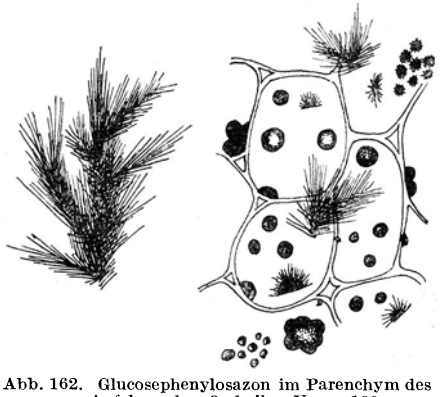


Abb. 162. Glucosephenylosazon im Parenchym des Apfels und außerhalb. Vergr. 180.

Ein dritter Schnitt wird mit dem Phenylhydrazinreagens $1^1/_2$ Stunden erwärmt. Dabei spaltet sich Rohrzucker in je ein Molekül Glucose und Fructose und zeigt durch Vermehrung des Niederschlages gegenüber den vorhergehenden Proben seine Anwesenheit. Aus dem Vergleich der drei Proben erhält man also ein annäherndes Bild vom Vorhandensein von Glucose, Fructose und Rohrzucker nebeneinander.

Zum eindeutigen Nachweis von Trauben-, Frucht- und Rohrzucker in Zelle und Gewebe kann nur frisches Material benützt werden, da beim Trocknen, Konservieren usw. durch enzymatische Spaltungen Hexosen abgespalten werden, also nativ nicht vorhanden waren.

Bei manchen Pflanzen ist in gewissen Organen der Zuckergehalt so hoch, daß beim Trocknen der Zucker auskrystallisiert (Feige, Dattel, Pflaume, Rosine usw.).)

e) Biochemie.

(Die Hexosen spielen im Leben der Zelle als Betriebs- und Baustoffe die erste Rolle. Im Fundamentalprozeß der grünen Pflanze, bei der Kohlensäureassimilation, im grünen Chlorophyllkorn entstehend, sind sie die ersten organischen Substanzen, aus denen und durch deren Vermittlung alle anderen Stoffe gebildet werden.

Entsprechend der Bayerschen Formaldehydhypothese, die in neuerer Zeit durch die Untersuchungen Willstätters (5) eine wesentliche Stütze gefunden hatte, konnten einerseits exakte Fütterungsversuche (Sabalitschka [4]), bei denen sich die Verwertbarkeit von Formaldehyd zur Bildung von Kohlehydraten ergab, andererseits die im physiologisch einengenden Experiment gelungenen Abfangversuche, bei denen Formaldehyd in Substanz während der Assimilation abgebunden werden konnte (Abfangung mit Dimethylhydroresorcin — Klein u. Werner [2]; mit Harnstoff — Klein u. Tauböck [1]), Formaldehyd als ersten organischen Kohlenstoffkörper bei der Assimilation erweisen.

Das nächste Kondensationsprodukt von Zuckercharakter ist nicht die Stärke, die bei den meisten Pflanzen schon nach 5—10 Minuten im Chlorophyllkorn als morphologisch sichtbares Gebilde *nachweisbar* ist (mikroskopisch im Chlorophyllkorn, makroskopisch im ganzen Blatt, Sachssche Jodprobe), sondern sind wohl Hexosen.

Sie werden sehr schnell weiterverwertet, bei den meisten Pflanzen zum großen Teil zu Stärke polymerisiert (Stärkeblätter); der Rest bleibt als solcher an Ort und Stelle, wird nach den Orten des Verbrauches abgeführt, vielleicht auch in Fructose umgelagert und bildet mit diesem Rohrzucker. Andere Pflanzen bilden normal auch bei günstigster Assimilation nie Stärke (Liliaceen, Iridaceen, Amaryllidaceen); man findet nur Glucose, Fructose und Saccharose (Zuckerblätter); aber auch diese Pflanzen können bei künstlicher Erzielung hoher Zuckerkonzentrationen zur Stärkebildung gebracht werden (Iris). Die Stärke hat also mit der Assimilation direkt *nichts* zu tun. Sie wird jedenfalls (besonders bei Nacht oder Abnahme des Wassergehaltes) aus den Chlorophyllkörnern zu Maltose und Glucose (Diastase, Amylase) gelöst, wandert als Traubenzucker in alle Organe und Zellen, wird dort veratmet, zum Aufbau von Zellinhalts- und Membranstoffen verwertet und vorübergehend oder dauernd als solcher oder als Rohrzucker und Stärke gespeichert. In allen Chromatophoren (grüne — Chloroplasten, gelbe — Chromoplasten, farblose — Leukoplasten, besonders in Samen, Rhizomen usw.) wird bei genügender Konzentration Stärke gespeichert (im Weizenkorn 80 % des Trockengewichts). In die Früchte wandert wahrscheinlich Glucose aus den Blättern und wird dort teilweise in Fructose verwandelt. Es bildet sich Saccharose, die in reifen Früchten den Hauptteil des Zuckers ausmacht (KOKIN [3]). Stärke und Rohrzucker sind also *zwei* Formen der Kohlehydratspeicherung, die kolloide Stärke (in Holz, Rinde, Rhizomen und Samen) aus dem Stoffwechsel für längere Zeit ausgeschaltet, inaktiv, der Rohrzucker leicht wieder zerfallend und als osmotisch wirksamer Körper in den lebenden Zellen Turgescenz erhaltend (Früchte). Beim Verbrauch des Rohrzuckers verschwindet *erst* die *Glucose*.

Die ganzen Vorgänge sind, weil örtlich, zeitlich und kausal ineinanderspielend, schwer durchsichtig.

Pro Quadratmeter Blattfläche und Stunde wird bei guter Belichtung und sonst günstigen Assimilationsbedingungen etwa 0,4—0,8 g Kohlehydrat gebildet.)

Literatur.

(*1*) KLEIN, G.: Ergebn. d. Agrikulturchemie **2**, 143 (1930). — (*2*) KLEIN, G., u. O. WERNER: Biochem. Ztschr. **168**, 361 (1926). — (*3*) KOKIN, A.: Ebenda **221**, 17 (1930).

(*4*) SABALITSCHKA: Biochem. Ztschr. **172**, 45 (1926). — BODNÁR, J., Biochem. Ztschr. **201**, 281 (1928).

(*5*) WILLSTÄTTER u. STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.)

12. Charakterisierung, Bestimmung und Darstellung der einzelnen Zucker.

Von **H. PRINGSHEIM**, Berlin und **D. KRÜGER**, Berlin-Dahlem.

Zusammenfassende Darstellungen:

ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon **2**, **8**, **11**; Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden **1**, 5.

PRINGSHEIM: Zuckerchemie. Leipzig 1925. — Die Polysaccharide, 3. Aufl. Berlin 1931. — PRINGSHEIM u. STEINGROEVER in HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie **3**. 1929. — HONCAMP: Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung. Berlin 1931.

VOGEL u. GEORG: Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Berlin 1931.

WAGNER-JAUREGG: Die Methodik der Fermente. 1927.

Sie werden sehr schnell weiterverwertet, bei den meisten Pflanzen zum großen Teil zu Stärke polymerisiert (Stärkeblätter); der Rest bleibt als solcher an Ort und Stelle, wird nach den Orten des Verbrauches abgeführt, vielleicht auch in Fructose umgelagert und bildet mit diesem Rohrzucker. Andere Pflanzen bilden normal auch bei günstigster Assimilation nie Stärke (Liliaceen, Iridaceen, Amaryllidaceen); man findet nur Glucose, Fructose und Saccharose (Zuckerblätter); aber auch diese Pflanzen können bei künstlicher Erzielung hoher Zuckerkonzentrationen zur Stärkebildung gebracht werden (Iris). Die Stärke hat also mit der Assimilation direkt *nichts* zu tun. Sie wird jedenfalls (besonders bei Nacht oder Abnahme des Wassergehaltes) aus den Chlorophyllkörnern zu Maltose und Glucose (Diastase, Amylase) gelöst, wandert als Traubenzucker in alle Organe und Zellen, wird dort veratmet, zum Aufbau von Zellinhalts- und Membranstoffen verwertet und vorübergehend oder dauernd als solcher oder als Rohrzucker und Stärke gespeichert. In allen Chromatophoren (grüne — Chloroplasten, gelbe — Chromoplasten, farblose — Leukoplasten, besonders in Samen, Rhizomen usw.) wird bei genügender Konzentration Stärke gespeichert (im Weizenkorn 80% des Trockengewichts). In die Früchte wandert wahrscheinlich Glucose aus den Blättern und wird dort teilweise in Fructose verwandelt. Es bildet sich Saccharose, die in reifen Früchten den Hauptteil des Zuckers ausmacht (KOKIN [3]). Stärke und Rohrzucker sind also *zwei* Formen der Kohlehydratspeicherung, die kolloide Stärke (in Holz, Rinde, Rhizomen und Samen) aus dem Stoffwechsel für längere Zeit ausgeschaltet, inaktiv, der Rohrzucker leicht wieder zerfallend und als osmotisch wirksamer Körper in den lebenden Zellen Turgescenz erhaltend (Früchte). Beim Verbrauch des Rohrzuckers verschwindet *erst* die *Glucose*.

Die ganzen Vorgänge sind, weil örtlich, zeitlich und kausal ineinanderspielend, schwer durchsichtig.

Pro Quadratmeter Blattfläche und Stunde wird bei guter Belichtung und sonst günstigen Assimilationsbedingungen etwa 0,4—0,8 g Kohlehydrat gebildet.)

Literatur.

(*1*) KLEIN, G.: Ergebn. d. Agrikulturchemie **2**, 143 (1930). — (*2*) KLEIN, G., u. O. WERNER: Biochem. Ztschr. **168**, 361 (1926). — (*3*) KOKIN, A.: Ebenda **221**, 17 (1930).

(*4*) SABALITSCHKA: Biochem. Ztschr. **172**, 45 (1926). — BODNÁR, J., Biochem. Ztschr. **201**, 281 (1928).

(*5*) WILLSTÄTTER u. STOLL: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918.)

12. Charakterisierung, Bestimmung und Darstellung der einzelnen Zucker.

Von **H. PRINGSHEIM**, Berlin und **D. KRÜGER**, Berlin-Dahlem.

Zusammenfassende Darstellungen:

ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon **2**, **8**, **11**; Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden **1**, 5.

PRINGSHEIM: Zuckerchemie. Leipzig 1925. — Die Polysaccharide, 3. Aufl. Berlin 1931. — PRINGSHEIM u. STEINGROEVER in HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie **3**. 1929. — HONCAMP: Handbuch der Pflanzenernährung und Düngung. Berlin 1931.

VOGEL u. GEORG: Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Berlin 1931.

WAGNER-JAUREGG: Die Methodik der Fermente. 1927.

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

A. Monosaccharide.

a) Pentosen.

1. l-Arabinose.

Eigenschaften. Nadeln oder Prismen mit dem Schmelzpunkt 164°. Löslich in 2,18 Teilen Wasser von 0°. Die wäßrigen Lösungen zeigen Mutarotation; $[\alpha]$ der α-Form = —54°, der β-Form = —174°; Gleichgewichtswert —105°. Sie liefert ein Phenylosazon vom Schmelzpunkt 166° (identisch mit Ribosazon), ein p-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 168° und ein zur quantitativen Bestimmung geeignetes Diphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 218°.

Nachweis. Zur Identifizierung der Arabinose bei alleiniger Gegenwart eignen sich nach VAN DER HAAR (21) vorzugsweise:

das *α-Benzylphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 174°, $[\alpha]_D$ in Methanol = —14,6° ($c = {}^1/_2$), $[\alpha]_D$ in Eisessig = —12,8°;

das *Diphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 218°, 0,2 g in 4 cm³ reinem Pyridin + 6 cm³ absoluten Alkohols zeigen im 1-dm-Rohr eine Drehung von + 0,70°, $[\alpha]_D$ in Pyridin = +14,9°,

das *p-Bromphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 168°, $[\alpha]_D$ = —19,9° (c in Pyridin = 1,555);

das *α-Methylphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 165°;

das *Benzhydrazid*, Schmelzpunkt 207°.

Über die Identifizierung der l-Arabinose in Gegenwart anderer Zucker vgl. VAN DER HAAR (21).

Quantitative Bestimmung. Nach NEUBERG und WOHLGEMUTH gestattet die Schwerlöslichkeit des Arabinosediphenylhydrazons, die Arabinose neben anderen Monosacchariden, außer einer größeren Menge Mannose, zu bestimmen. Fucose gibt ebenfalls ein schwerlösliches Diphenylhydrazon.

Methode. Zu der Arabinoselösung, die mindestens 1proz. an Arabinose sein soll (verdünntere Lösungen sind vorher im Vakuum einzuengen), wird das doppelte Volumen 96proz. Alkohols und soviel Diphenylhydrazin, in einem Teil des Alkohols gelöst, zugesetzt, als zur Bindung aller vorhandenen Aldo- oder Ketozucker (durch Polarisation oder Titration annähernd ermittelt) ausreicht. Im Becherglase ${}^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade unter Ergänzung des verdampfenden Alkohols erhitzen, 24 Stunden stehen lassen, in einem GOOCH-Tiegel mit Hilfe der Mutterlauge alles abgeschiedene Hydrazon sammeln, mit etwas 50proz. Alkohol waschen, bei 80° trocknen und wägen. Hydrazon × 0,4747 = Gewicht an Arabinose.

Nach VAN DER HAAR (21) (S. 131) ist die Methode auch in mehr oder weniger verunreinigter Lösung ein sehr gutes Bestimmungsmittel für Arabinose bei Abwesenheit von Mannose und Fucose. Es bleibt allerdings die Möglichkeit bestehen, daß in sehr verdünnter Lösung ein Teil des Hydrazons nicht auskrystallisiert, also die Resultate etwas zu niedrig sind. In manchen Fällen kann eine Pentosanbestimmung als Kontrolle herangezogen werden.

Besonders glatt läßt sich nach dieser Methode die sonst schwierige *Trennung von Arabinose und Xylose* ausführen, selbst wenn letztere der Menge nach überwiegt.

Darstellung nach HARDING (25). Das bequemste Ausgangsmaterial für die Gewinnung der l-Arabinose sind die ausgelaugten Rübenschnitzel der Zuckerfabrikation, die die Arabinose als Bestandteil des Rübenpektins enthalten.

300 g ausgelaugte Rübenschnitzel werden mit 6 l 1proz. Schwefelsäure ${}^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird durch Zusatz von 175 g Barythydrat gegen Lackmus neutralisiert und über Nacht absitzen gelassen. Die überstehende klare Flüssigkeit kann dann zum größten Teil abgehebert werden,

der Rest filtriert leicht in der Wärme. Die Lösung mit basischen Bleiacetat behandeln, nach dem Filtrieren mit Schwefelwasserstoff entbleien, mit Tierkohle behandeln und wieder filtrieren. Das Filtrat wird auf 250 cm³ eingeengt und mit 500 cm³ 95proz. Alkohols versetzt. Das weiter eingeengte Filtrat scheidet schließlich die rohe l-Arabinose krystallin aus. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder aus Alkohol, dem 1% seines Volumens an Salpetersäure zugesetzt worden ist. Ausbeute 4—5% der angewandten Schnitzel.

2. d-Arabinose.

Eigenschaften. Kleine, längliche Prismen der β-Form mit dem Schmelzpunkt 159—160°; sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{16} = -105^0$ (Gleichgewicht). Das Benzylphenylhydrazon schmilzt bei 168,8—169,8° (korr.), ist in Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser unlöslich (LÉGER [49]).

Darstellung aus Barbaloin vgl. LÉGER (49).

3. d-Xylose.

Eigenschaften. Nadeln vom Schmelzpunkt 153° (α-Form). Die wäßrigen Lösungen zeigen eine sehr starke Mutorotation: in 10proz. Lösung ist $[\alpha]_D$ 5 Minuten nach dem Auflösen ca. + 80°, während der Endwert nur + 19° beträgt. Die Hydrazone sind im allgemeinen löslicher als die der Arabinose, was zur Trennung beider Pentosen benutzt werden kann.

Nachweis. Zur Identifizierung eignen sich nach VAN DER HAAR (21) besonders *die Reaktion von* BERTRAND, die auf der Bildung von wetzsteinförmigen (bootförmigen) Krystallen der Doppelverbindung *xylonsaures Cadmium-Bromcadmium* beruht. Die Reaktion wird nach WIDTSOE und TOLLENS (1900) folgendermaßen ausgeführt: 200 mg Xylose oder des auf Xylose zu prüfenden Gemisches werden in einem Reagensglas in 1 cm³ Wasser gelöst, mit 500 mg Cadmiumcarbonat gemischt und mit 7—8 Tropfen Brom schwach erwärmt. Nach 8—12 stündigem Stehen wird fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 4—5 cm³ Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf ca. 1 cm³ eingedampft und mit 1 cm³ absolutem Alkohol vermischt. Nach einiger Zeit wird die ausgeschiedene Verbindung unter dem Mikroskop untersucht: nur die wetzstein- (boots-) förmigen Krystalle sind beweisend für Xylose. — Die Krystallisation dieser Krystalle wird durch die Gegenwart anderer Monosaccharide verzögert und kann bei relativ zu diesen sehr geringen Mengen Xylose ganz ausbleiben, ist jedoch auch in ungünstigen Mischungsverhältnissen empfindlich genug. So sind z. B. nach VAN DER HAAR 25 mg Xylose neben 150 mg anderer Monosaccharide noch gut nachweisbar:

Die aus dem Bromcadmiumdoppelsalz durch Entfernung des Cd mit H_2S und des HBr durch Ag_2O gewonnene d-Xylonsäure kann nach NEUBERG (53) (1902) auch mit Hilfe von Alkaloidsalzen identifiziert werden, wenn die Abscheidung als Bromcadmiumdoppelsalz z. B. infolge Gegenwart von Proteinspaltprodukten mißlingt. Zum Nachweis eignen sich ferner:

das *m-Nitrophenylhydrazon*, Schmelzpunkt 130°;

das *Phenylosazon*, Schmelzpunkt 163°; in Aceton gut löslich (Unterschied von Glucosazon); α_D in Pyridin-Alkohol (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ Alkohol, 1 dm-Rohr) = —0° 15′; $[\alpha]_D$ in Alkohol = —40,9°, während l-Arabinose unter denselben Bedingungen keine merkliche bleibende Drehung ergibt.

Darstellung aus Maiskolben nach HARDING (27) (1923). 1 kg zerkleinerter Maiskolben wird 2 Stunden lang mit 6 l 4proz. Schwefelsäure gekocht, dann wird abfiltriert und ausgepreßt. Gibt man zu dem Filtrat die Hälfte der Menge ursprünglich angewandter Säure an frischer Säure, so läßt es sich für die Hydrolyse eines weiteren, nicht aber eines dritten Kilogramm Maiskolben

verwenden. Die Hydrolysenflüssigkeit wird in der Siedehitze mit Bariumcarbonat gegen Kongopapier neutralisiert. Man filtriert den gebildeten Niederschlag ab, klärt mit Norit und dampft im Vakuum zu einem dünnen Sirup ein. Wünscht man sogleich ein möglichst reines Rohprodukt, so können jetzt Verunreinigungen zum großen Teil durch Zugabe von 2 Volumen Alkohol ausgefällt und abfiltriert werden. Anderenfalls konzentriert man im Vakuum weiter bis zu einem dicken Sirup und bringt aus diesem die Xylose durch Zusatz von Äthyl- oder Methylalkohol zur Abscheidung. Ausbeute 12%. Durch Waschen der Krystalle mit Alkohol, der 1 Vol.% Salpetersäure enthält, wird der Zucker rein weiß erhalten.

4. d-Ribose.

Eigenschaften. Farblose, hygroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt 85°; $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = —19,2° (0,1500 g in 4 cm³). Von anderen Autoren wird der Schmelzpunkt (trocken) zu 95°, $[\alpha]_D$ zu —21,5° angegeben.

Nachweis. Geeignet ist das p-Bromphenylhydrazon, das bei raschem Erhitzen bei 166° sintert und bei 170° (korr.) schmilzt. $[\alpha]_D = +5{,}69°$ (0,1871 g in 5 cm³ absolutem Alkohol, Gesamtgewicht 4,1092 g).

Darstellung. Zur Darstellung eignen sich die Nucleoproteide oder deren Spaltprodukte, vgl. LEVENE und JACOBS (50).

5. Apiose.

Eigenschaften. Apiose ist eine Aldopentose *mit verzweigter Kohlenstoffkette* (β-Oxymethyltetrose). Bisher nicht krystallisiert erhalten. In absolutem Alkohol ziemlich löslich. Sie liefert bei der Destillation mit Salzsäure kein Furfurol und zeigt dementsprechend auch nicht die Phloroglycin-Salzsäure-Reaktion der normalen Pentosen. Durch Hefe nicht vergärbar, was ihre Trennung von vergärbaren Zuckern ermöglicht.

Nachweis. Zur Identifizierung sind geeignet:

das *p-Bromphenylosazon*, aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 211—212°, ziemlich löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser;

das *Phenylosazon*, das bei 145° erweicht und etwa bei 155° schmilzt; inaktiv; leicht löslich in kaltem Alkohol und in Aceton, ziemlich löslich in Äther, löslich in viel heißem Wasser.

Isolierung aus Apiin nach VONGERICHTEN (71a). 35 g Apiin werden in 2,5 l Wasser suspendiert, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von 160 cm³ 1 n-Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde gekocht. Nach 12 Stunden wird filtriert, mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert, eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Tierkohle behandelt. Die zur Sirupdicke eingedampfte Apioselösung wird dann mit absolutem Alkohol übergossen, von abgeschiedenem gelben Harz abdekantiert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wieder mit Alkohol aufgenommen. Die dann restierende Masse wird in Wasser gelöst, nach Zusatz von Tierkohle gekocht, das Filtrat zum Sirup eingeengt und nochmals durch Umlösen in absolutem Alkohol gereinigt. 105 g Apiin (MERCK) gaben ca. 20 g Apiosesirup. Dieser enthielt noch eine kleine Menge Glucose, wie sich bei der Behandlung mit Hefe feststellen ließ.

b) Methylpentosen.

1. l-Rhamnose.

Eigenschaften. Rhamnose scheidet sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen Krystallen eines Monohydrates der α-Form („Isodulcit") ab, die bei 94° schmelzen. Wird durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade entwässert und dann aus trockenem Aceton zweckmäßig unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert, so wird wasserfreie Rhamnose vom Schmelzpunkt 122—126° erhalten. Die frisch hergestellte Lösung der wasser-

haltigen Rhamnose dreht zunächst links; beim Stehen erfolgt Übergang in Rechtsdrehung mit dem Endwert $[\alpha]_D = +8{,}4^0$ (10proz. Lösung, für wasserhaltige Substanz berechnet). Die wasserfreie Rhamnose zeigt Mutorotation im umgekehrten Sinne; ihre wäßrige Lösung dreht anfangs stärker rechts ($[\alpha]_D$ = ca. $+30^0$). In alkoholischer Lösung ist Rhamnose linksdrehend.

Nachweis. Zur Identifizierung sind bei Abwesenheit anderer Zucker nach VAN DER HAAR (21) vorzugsweise geeignet:

das *β-Naphthylhydrazon*, Schmelzpunkt 192—193°;

das *p-Nitrophenylhydrazon*, Schmelzpunkt 190—191°, $[\alpha]_D = +21{,}4^0$ (in Pyridin-Alkohol);

das *p-Tolylhydrazon*, Schmelzpunkt 166°;

das *Phenylosazon*, Schmelzpunkt 182°, $[\alpha]_D$ in Pyridin $= +93^0$, α_D in Pyridin-Alkohol (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ Alkohol) $= +1^0\,24'$;

das *p-Brombenzhydrazid*, Schmelzpunkt 191°;

das *p-Bromphenylosazon*, Schmelzpunkt 218°.

Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der l-Rhamnose bildet zweckmäßig die Droge Quercitron, die Rinde der Färbereiche Quercus nigra; diese enthält das Glykosid Quercitrin, aus dem die Rhamnose durch Hydrolyse erhalten werden kann.

Nach HARDING (26) (1923) wird die käufliche Rinde zur Extraktion des Glykosids mit der fünffachen Menge Wasser 20 Minuten gekocht, filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Einengen der vereinigten Filtrate im Vakuum auf ein Zwanzigstel des ursprünglichen Volumens krystallisiert das Quercitrin aus. Es wird durch Kochen mit 0,4proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird von dem in Wasser unlöslichen Spaltprodukt abfiltriert, die Lösung mit Bleiacetat behandelt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und filtriert. Dann engt man zu einem Sirup mit einem Gehalt von 75—80% an Trockensubstanz ein. Aus diesem Sirup krystallisiert die Rhamnose in wenigen Minuten in einer Ausbeute von 0,75—1% des Gewichtes der angewandten Rinde aus.

Nach WALTON (1921) läßt sich die Rhamnose leicht umkrystallisieren, wenn man sie in der dreifachen Menge 80proz. Alkohols auf dem Wasserbade löst, durch eine Schicht Tierkohle filtriert, das klare Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und zu einem dünnen Sirup einengt. Je nach der Konzentration des Sirups scheidet sich dann die Rhamnose in mehr oder minder großen Krystallen ab.

2. d-Isorhamnose, Isorhodeose (Epifucose).

Eigenschaften. Sirup, der über Schwefelsäure eine starre Masse bildet. Schmelzpunkt (α-Form) = 139—140°. $[\alpha]_D = +30^0$ in Wasser (Gleichgewicht).

Identifizierung. Isorhodeose gibt zum Unterschied von den anderen Methylpentosen (Rhamnose, Rhodeose, Fucose) unter denselben Bedingungen (alkoholische Hydroxylaminlösung) kein Oxim und zum Unterschied von Fucose und Rhodeose mit Diphenylmethandimethyldihydrazin (V. BRAUN) *kein unlösliches Hydrazon* (VOTOČEK [72]).

3. l-Fucose.

Eigenschaften. Mikroskopische Nadeln der α-Form mit dem Schmelzpunkt 144—145°. In wäßriger Lösung mutarotierend mit dem Endwert $[\alpha]_D^{20} = -75^0$ in 9—10proz. Lösung; Anfangsdrehung bedeutend stärker.

Nachweis. Zur Identifizierung eignen sich bei Abwesenheit anderer Zucker nach VAN DER HAAR (21) vorzugsweise:

das *p-Bromphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 178°;

das *Phenylhydrazon*, Schmelzpunkt 173°;

das *Methylphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 180°;

das *Diphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 197—198°, $[\alpha]_D = -15{,}77°$ (2-dm-Rohr 0,417 g in 20 cm³ Pyridin);

das *β-Naphthylhydrazon*, Schmelzpunkt 200—201°;

das *p-, m- und o-Nitrophenylhydrazon*, Schmelzpunkte 210—211°, 206—207° bzw. 181°;

das *Benzhydrazid*, Schmelzpunkt 197°;

Isolierung aus Seetang nach TOLLENS *und* GÜNTHER (1890, 1892). Getrockneter Seetang wird durch Extraktion mit 72proz. Schwefelsäure, Auswaschen und Pressen von löslichen Stoffen befreit und dann mit der sechsfachen Menge 5proz. Schwefelsäure (je 1 l enthält 50 g konzentrierte Schwefelsäure) 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wird abgepreßt, mit Calciumcarbonat neutralisiert, vom Gips abgepreßt und eingedampft. Der mit Alkohol mehrfach vom Gummi befreite Sirup wird mit gleichen Teilen Wasser und ca. seinem halben Gewicht Phenylhydrazin versetzt und das nach 24 Stunden abgeschiedene Phenylhydrazon aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis es bei 170—171° schmilzt. Dann wird es nach dem Verfahren von HERZFELD zerlegt, indem man z. B. 50 g Fucosephenylhydrazon, 50 g Benzaldehyd, 50 g Alkohol und 40 g Wasser am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $^1/_2$—1 Stunde erhitzt. Nach völligem Erkalten saugt man vom Benzalphenylhydrazon ab, schüttelt die Flüssigkeit zweimal mit Äther aus, kocht mit Tierkohle und engt das Filtrat zum Sirup ein, der nach dem Impfen bald krystallisiert.

4. d-Fucose (Rhodeose).

Eigenschaften. Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. $[\alpha]_D = +75°$ (Endwert in 8,5proz. wäßriger Lösung). Löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Das Methylphenylhydrazon schmilzt bei 181°, das Hydrazon bei 218° (unkorr.), das p-Bromphenylhydrazon bei 184°, das Phenylosazon bei 176,5°, das Oxim (aus 96proz. Alkohol) bei 188—189° (unkorr.); letzteres zeigt $[\alpha]_D$ = ca. 13,2° (1,0147 g zu 250 cm³ Wasser gelassen).

Isolierung. 50 g Convulvin mit 375 cm³ gesättigter Barytlösung behandeln, das Ba durch CO_2 und H_2SO_4 entfernen, Wasserdampf durchleiten und mit Bleiessig fällen. Mit Schwefelwasserstoff entbleien, im Vakuum eindampfen, den vorhandenen Traubenzucker vergären und den Rückstand über das Methylphenylhydrazon reinigen (VOTOČEK).

5. Antiarose.

Eigenschaften. Mit Rhamnose isomere Methylpentose. Bisher nur in Sirupform erhalten. Leicht löslich in Wasser und Chloroform. Charakterisiert durch ihr krystallinisches, antiaronsaures Lacton mit Sinterpunkt 180°. $[\alpha]_D = -35°$.

Gewinnung durch Säurespaltung des Antiarins, vgl. KILIANI (42).

6. Chinovose.

Eigenschaften. Stereoisomer mit Rhamnose und Fucose. Bisher nur als Sirup erhalten. Drehung stark rechts (VOTOČEK), löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Identifizierung. Das Phenylosazon schmilzt bei 193—194° (unkorr.), ist in Wasser fast unlöslich, in Äther, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich, löslich in 35—40 Teilen siedenden Alkohols, am leichtesten löslich in siedendem Eisessig. Durch die schwerere Löslichkeit und den höheren Schmelzpunkt unterscheidet es sich von dem isomeren Phenylrhamnosazon (FISCHER und LIEBERMANN [14]).

Isolierung aus Chinovit nach FISCHER und LIEBERMANN (14). 1 Teil der sirupförmigen Äthylverbindung der Chinovose, Chinovit, der bei der Hydrolyse

des Chinovins erhalten wird, wird mit 3 Teilen 5proz. Schwefelsäure 1,5 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol weggekocht. Mit Tierkohle behandeln, das Filtrat heiß mit Bariumcarbonat neutralisieren und auf dem Wasserbad einengen. Den schwach gelben Chinovosesirup durch Auslaugen mit Äther von unverändertem Chinovit befreien.

7. Digitalose. $C_7H_{14}O_5$.

Eigenschaften. Ist nach KILIANI (44) (1916) eine Methoxymethylpentose.

8. Digitoxose. $C_6H_{12}O_4$.

Eigenschaften. Ist eine Desoxymethylpentose. Aus alkoholischer Lösung nach Zusatz von einigen Volumen Äther in schönen Prismen oder Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 107°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{20} = +46°$.

Identifizierung. Digitoxose gibt nur ein Oxim vom Schmelzpunkt 102°, das in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich ist, kein Phenylhydrazon oder Osazon.

Bei der *Orcinprobe ohne Eisensalz* sind die bei Digitoxose und einer Pentose (Arabinose) auftretenden Färbungen erst bei starker Verdünnung der Lösungen zu unterscheiden (grünstichig bzw. mehr blaugrün), bei der *Orcinprobe nach* BIAL *mit Eisensalz* verhält sich Digitoxose wie eine Pentose. Bei der *Destillation mit Salzsäure* nach TOLLENS gibt das Destillat keine Furfurolreaktionen, wohl aber mit Phloroglucin eine Gelbfärbung und einen Absorptionsstreifen im Grün, als ob Methylfurfurol anwesend sei, was jedoch nach KILIANI nicht der Fall ist. Bei der Phloroglucinprobe ohne Destillation unterscheidet sie sich in charakteristischer Weise von Arabinose (KILIANI [43], 1913). Cymarose verhält sich wie Digitoxose.

Unterscheidung von Pentosen. 1. LAFON-KELLER-KILIANIsche Digitoxinreaktion. Wird eine Digitoxoselösung in wenig (3—4 cm³) eisenhaltigem Eisessig (100 cm³ Eisessig + 1 cm³ 5proz. Ferrisulfatlösung) mit eisenhaltiger Schwefelsäure (100 cm³ konzentrierte Schwefelsäure + 1 cm³ 5proz. Ferrisulfatlösung) unterschichtet, so entsteht ein blauer Ring, dessen Farbe sich dem Eisessig mitteilt, der schließlich blaugrün gefärbt (KILIANI [41], 1896) wird.

2. 20 mg Digitoxose in 1 cm³ HCl, D. 1,1 gelöst, färbt einen Tannenholzspan binnen 5 Minuten zuerst grünblau, dann blaugrün, während die Salzsäure nur lichtgrün wird.

Die zweite Reaktion ist weniger empfindlich als die erste.

Darstellung aus Digitoxin, vgl. KILIANI, sowie CLOETTA (9).

9. Cymarose. $C_7H_{14}O_4$.

Eigenschaften. Farblose, feine Prismen vom Schmelzpunkt 88°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, wenig löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol. Besitzt dieselbe Struktur wie Digitoxose. FEHLINGsche Lösung wird beim Erwärmen reduziert. Gibt kein Phenylosazon. Bei geeigneter Oxydation entsteht Essigsäure. Verhält sich bezüglich der Farbenreaktionen mit Phloroglucin, Orcin ohne Eisensalz und in Gegenwart von Ferrichlorid wie Digitoxose.

Isolierung aus Cymarin, vgl. WINDAUS und HERMANNS (75).

c) Hexosen.

I. Aldosen.

1. d-Glucose.

Vorkommen. d-Glucose (Dextrose, Traubenzucker) kommt frei in süßen Früchten, besonders in Weintrauben, vor, ferner im Gemisch mit Fruchtzucker als Invertzucker im Honig. Verbreiteter als in freier Form ist d-Glucose gebunden in den Disacchariden Rohrzucker und Milchzucker, in der Raffinose, als Zuckerkomponente vieler Glykoside, als Grundbaustein von Dextranen (Glucanen), wie Stärke, Glykogen, Lichenin und Cellulose.

Eigenschaften. Glucose krystallisiert aus wäßriger Lösung und aus verdünntem Alkohol in Form des Monohydrats, aus mindestens 70proz. Alkohol wasserfrei in der α-Form mit dem Schmelzpunkt 146° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +111{,}2°$. Die β-Form wird durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder heißem Eisessig erhalten mit dem Schmelzpunkt 148—150° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +17{,}5°$. Gewöhnlich liegt die Glucose in der Gleichgewichtsform mit $[\alpha]_D^{20} = +52{,}5°$ vor. Bei 15° löst sich 1 Teil des Monohydrats in 1,09 Teilen Wasser, in der Hitze ist der Zuckersirup mit Wasser unbegrenzt mischbar. Reiner Methylalkohol löst bei 20° 1,6 %, 80proz. Äthylalkohol 4,5 %, absoluter Alkohol bei 20° 0,3 %, in der Siedehitze 1,4 %, Pyridin bei 26° 7,6 %; unlöslich in Äther, Essigester und Kohlenwasserstoffen.

Nachweis. Zur Identifizierung der Glucose eignen sich nach VAN DER HAAR 21) bei Abwesenheit anderer Monosen besonders:

das *Phenylosazon*, Schmelzpunkt 210°, $\alpha_D = -1° 30'$ (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ absolutem Alkohol, 1-dm-Rohr), $[\alpha]_D$ in absolutem Alkohol = —50° ($c = 0{,}2$); identisch mit d-Mannosazon und d-Fructosazon;

das *p-Nitrophenylhydrazon*, Schmelzpunkt 189° (aus neutraler Lösung), $[\alpha]_D = +21{,}5°$ (gleiche Teile Pyridin und Alkohol);

p-Brombenzhydrazid, Schmelzpunkt 201°;

das *β-Naphthylhydrazon*, Schmelzpunkt 178°;

das *p-Bromphenylosazon*, Schmelzpunkt 215—216°, $\alpha_D = -0° 31'$ (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ absoluten Alkohols, 1-dm-Rohr);

das *p-Nitrophenylosazon*, Schmelzpunkt 252°, $[\alpha]_D$ in Pyridin-Methylalkohol = —21,4°;

das *zuckersaure Silber* (GANS und TOLLENS, 1888).

Nach VAN DER HAAR (21) wird die Zuckersäure-Reaktion in folgender Weise ausgeführt: 5 g oder weniger (mindestens 0,5 g) des Mono- oder Polysaccharids werden in einem Becherglase in siedendem Wasserbade mit der zwölffachen Menge Salpetersäure (D. 1,15) zu einem dünnen Sirup (ca. 1 cm³) eingeengt. Nach Verdünnung mit Wasser wird wieder auf 1 cm³ eingedampft und das Verfahren zur Vertreibung der Salpetersäure noch zweimal wiederholt, danach wird in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren zur Sirupdicke eingedampft, über Nacht stehengelassen, wenn nötig abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach Eindampfen zur Sirupdicke mit Kaliumcarbonat neutralisieren, wenn nötig, filtrieren, mit Essigsäure ansäuern, gegebenenfalls wieder etwas konzentrieren. Nach abermals einer Nacht wird das gebildete saure zuckersaure Kalium auf einem kleinen gewöhnlichen Filter durch Pressen zwischen Filterpapier von dem Rest der Mutterlauge soviel als möglich befreit, mit wenig Wasser betüpfelt und zwischen Filterpapier gepreßt. Dann werden die Krystalle zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert, in Wasser gebracht, mit Ammoniak neutralisiert und die Zuckersäure mit 1proz. Silbernitratlösung unter Umrühren gefällt. Das neutrale Ag-Salz wird auf einem Saugfilterchen mit Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure im Dunkeln vollständig getrocknet. In dem Silbersalz wird der Silbergehalt durch Verbrennung bestimmt; er soll 50,86 % des Gewichtes des zuckersauren Silbers betragen. Obwohl der Identifikationswert hauptsächlich durch die Ag-Bestimmung gegeben ist, ist auch die Krystallform des sauren, zuckersauren Kaliums charakteristisch: dicke, nadelförmige Krystalle mit Trapezflächen. d-Glucuronsäure gibt die Reaktion ebenfalls.

Über den Nachweis der d-Glucose in Gegenwart anderer Zucker vgl. VAN DER HAAR (21).

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der d-Glucose in Abwesenheit anderer Zucker erfolgt nach einer der allgemeinen Methoden zur Bestimmung von Aldohexosen. Über die Bestimmung in Gegenwart anderer Zucker vgl. auch S. 834 sowie VAN DER HAAR (21).

Darstellung. Die Glucose wird technisch durch Säurehydrolyse der Stärke oder Cellulose hergestellt und ist im Handel in hoher Reinheit käuflich. Reinste Glucose gewinnt man entweder durch Umkrystallisieren des käuflichen Stärkezuckers oder durch Hydrolyse von Rohrzucker. Das Umkrystallisieren von Stärkezucker erfolgt nach HUDSON und DALE am besten aus Eisessig.

500 g Stärkezucker werden in 2,5 l kalten Wassers gelöst, mit 20—30 g einer Entfärbungskohle (Norit) vermischt und die Mischung einige Minuten gerührt. Dann wird auf 97° erwärmt, durch Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure gegen Lackmus schwach angesäuert und durch eine Asbestschicht filtriert. Das farblose Filtrat wird im Vakuum zu einem Sirup von 70—75% Trockengehalt eingedampft und das gleiche Volumen Eisessig zugesetzt. Nach dem Einimpfen von Glucosekrystallen und Rühren beginnt die Krystallisation schon in der Wärme und ist in wenigen Stunden oder über Nacht beendet. Die Krystalle werden abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit 95proz. Alkohol und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 50—70° getrocknet. Der so gewonnene Traubenzucker löst sich in Wasser vollständig farblos, Aschegehalt unter 0,1%. Ausbeute 300—350 g.

In dem nach der Methode von HUDSON und DALE gewonnenen reinen Traubenzucker liegt ein Gemisch der α- und β-Modifikation vor. Zur Umwandlung in die reine α- und β-Form löst man nach HUDSON und DALE den Zucker in Wasser auf und läßt unter Zusatz von Eisessig erneut krystallisieren, und zwar zur Gewinnung der β-Glucose aus konzentrierter Lösung in der Wärme, zur Gewinnung der α-Form aus verdünnter Lösung in der Kälte.

2. d-Mannose.

Eigenschaften. Rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 132°. Schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Die gewöhnliche Mannose stellt die linksdrehende β-Modifikation dar. $[\alpha]_D$ der β-Form = —17°, der α-Form + 35°; Gleichgewicht + 14,6°. Charakteristisch ist das Phenylhydrazon; es scheidet sich zum Unterschied von den übrigen Hexosehydrazonen schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der wäßrigen, essigsauren Lösung der Komponenten fast quantitativ ab und eignet sich daher zur quantitativen Bestimmung der Mannose.

Nachweis. Zur Identifizierung der d-Mannose bei Abwesenheit anderer Zucker eignen sich nach VAN DER HAAR (21) besonders:

das *Phenylhydrazon*, Schmelzpunkt 199—204°, $[\alpha]_D$ in Pyridin + 28°. Das Phenylhydrazon der Mannose ist zum Unterschied von den Phenylhydrazonen aller isomerer Zucker schwer löslich;

das *p-Tolylhydrazon*, Schmelzpunkt 190—191°;

das *p-Bromphenylhydrazon*, Schmelzpunkt (aus neutraler Lösung) 208°;

das *Methylphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 181°, $[\alpha]_D$ in Methanol = ca. 8,6° ($c = {}^1/_2$);

das *p-, m- und o-Nitrophenylhydrazon*, Schmelzpunkte 201—202°, 166—167° bzw. 171°; $[\alpha]_D$ der m-Verbindung = + 10,7°, der o-Verbindung = + 16°.

Das Phenylosazon ist identisch mit d-Glucosazon.

Quantitative Bestimmung. d-Mannose läßt sich nach BOURQUELOT und HÉRISSEY (7) als Phenylhydrazon bestimmen. Sie erhielten z. B. gute Resultate, wenn eine Lösung von 1 g Mannose in 16,6 cm³ Wasser mit Phenylhydrazinlösung (1,2 cm³ Phenylhydrazin, 1,2 cm³ Eisessig, Wasser zu 6 cm³) 8 Stunden behandelt, filtriert, mit 15 cm³ Eiswasser, 10 cm³ absolutem Alkohol und 10 cm³ Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Andere Zucker sollen nicht stören. 1 g Mannose gibt theoretisch 1,5 g Hydrazon.

Die Lösungen sollen 3—6% an Mannose enthalten, und die Temperatur soll niedrig sein. Im Falle verdünnterer Lösungen muß zu der aufgefundenen Menge Hydrazon noch 40 mg für je 100 cm³ addiert werden.

Über die *Bestimmung der Mannose in Mannanen* vgl. Bd. III.

Darstellung von d-Mannose aus Steinnußmehl nach der von HUDSON und SAWYER (1917) angegebenen und von HARDING (34) modifizierten Methode:

150 g Steinnußmehl wird mit der gleichen Gewichtsmenge 75proz. Schwefelsäure vermischt und 6—20 Stunden zur Hydrolyse stehengelassen; dann wird mit 2 l Wasser verdünnt und 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wird mit Bariumcarbonat gegen Kongopapier neutralisiert, durch Zugabe einiger Tropfen Phosphorsäure gegen Kongopapier schwach angesäuert, mit etwas Norit versetzt und abgesaugt. Das Filtrat wird mit basischem Bleiacetat behandelt und darauf im Vakuum zu einem dünnen Sirup eingedampft, aus dem durch Zusatz von 2 Vol. Alkohol Verunreinigungen ausgefällt werden. Die filtrierte Lösung wird weiter zu einem möglichst dicken Sirup eingedickt und dieser mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt. Die Krystallisation erfolgt dann ohne Animpfen und ist in 3 Stunden beendet. Man wäscht die Krystalle mit Alkohol, dem man 1 Vol.% Salpetersäure zugesetzt hat, filtriert ab und wäscht nach. Das erhaltene Produkt wird über Nacht im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, fein gepulvert und weitere 24 Stunden getrocknet, wobei die Temperatur nach und nach auf 65° gesteigert wird. Die so gewonnene d-Mannose weist keinen Essigsäuregeruch mehr auf. Ausbeute 35—38% des Mehls. Verwendet man bei der Darstellung statt Eisessig Alkohol, so ist die Ausbeute um 10% geringer.

3. d-Galaktose.

Eigenschaften. Leicht krystallisierend, und zwar aus konzentrierter, wäßriger Lösung in der α-Form in sechsseitigen Tafeln mit dem Schmelzpunkt 168° und $[\alpha]_D = +144°$. Die β-Form läßt sich z. B. aus heißer, wäßriger Lösung durch Zusatz von Alkohol gewinnen; $[\alpha]_D = +52°$. In Wasser und in anderen Lösungsmitteln schwerer löslich als die meisten anderen Monosaccharide; 1 Teil Zucker löst sich bei 22° in 1,75 Teilen Wasser; Löslichkeit in 80proz. Alkohol (20°) 0,6%, in Pyridin (26°) 5%. Durch Erhitzen mit 25proz. Salpetersäure entsteht Schleimsäure, die in Salpetersäure schwer löslich ist, worauf sich eine quantitative Bestimmungsmethode der Galaktose gründet. Eine andere Methode beruht darauf, daß Galaktose im Gegensatz zu Glucose, Mannose und Fructose nur von einigen Heferassen vergoren wird.

Nachweis. Der Nachweis der Galaktose erfolgt in Abwesenheit anderer Zucker nach VAN DER HAAR (21) vorzugsweise als:

o-Tolylhydrazon, Schmelzpunkt 176°;

Methylphenylhydrazon, Schmelzpunkt 190—191°;

p-, m- und o-Nitrophenylhydrazon, Schmelzpunkte 194°, 181° bzw. 177 bis 178°, $[\alpha]_D = +45{,}6°$, 0° bzw. $-26{,}8°$;

Phenylosazon, Schmelzpunkt 184°, $[\alpha]_D$ in Eisessig = 0 ($c = 1$—4), bei höherem Prozentgehalt negativ, α_D in Pyridinalkohol (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ Alkohol, 1-dm-Rohr) = +0° 48′;

Benzhydrazid, Schmelzpunkt 192—193°;

p-Tolylhydrazon, Schmelzpunkt 168°;

Schleimsäure nach der KENT-TOLLENSschen Reaktion: 5 g Substanz werden mit 60 cm³ Salpetersäure (D. 1,15) im Wasserbade auf ein Drittel des Volumens eingedampft und 24 Stunden stehengelassen. Dann werden die Krystalle auf einem Saugfilterchen gesammelt und mit Wasser gewaschen. Besonders bei Krystallisation aus unreinem Medium haben die Schleimsäurekrystalle oft eine undeutliche Form, so daß sie mikroskopisch nicht erkannt werden können. In diesem Falle kann man nach VAN DER HAAR (21) folgende Methoden anwenden:

1. Die Krystalle werden in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und nach Ansäuern mit Salzsäure wieder krystallisieren gelassen, worauf die Schleimsäure meist schön in Prismen krystallisiert.

2. Durch Umwandlung in das Thalliumsalz. Eine kleine Menge Schleimsäure wird in einem kleinen Wassertropfen auf einem Objektglas mit Ammonia liquida neutralisiert. Wird ein Körnchen Thalliumnitrat im Tropfen hin und her bewegt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, so entsteht eine reichliche Ausscheidung rechteckiger Stäbchen (Prismen).

Die obige Umkrystallisation wird so oft wiederholt, bis der richtige Schmelzpunkt, 213°, erreicht ist. — l-Galaktose, Aldehydschleimsäure, Rhamnohexonsäure, Quercit, d-Galakturonsäure sowie alle Galaktose abspaltenden Substanzen geben die Reaktion ebenfalls.

Quantitative Bestimmung als Schleimsäure nach VAN DER HAAR (22), vgl. auch (21), S. 123. Eine gewogene Menge der Substanz (entsprechend höchstens 1000 mg Galaktose) wird in einem Becherglas (12 cm hoch, ca. 60 mm Bodendurchmesser) mit 60 cm^3 Salpetersäure (D. 1,15) bei 15° im siedenden Wasserbade unter wiederholtem Umschwenken in schräger Stellung erwärmt, bis das Gewicht des Inhaltes des Becherglases etwas unter 20 g (19,8—20) beträgt; dann wird abgekühlt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 20 g und Hinzufügen von 500 mg reiner, trockener Schleimsäure wird, genügend abgedeckt, während 48 Stunden beiseite gestellt (Temperatur möglichst 15°) und während dieser Zeit mehrmals vorsichtig umgeschüttelt (die letzten Stunden soll die Temperatur genau 15° sein). Dann wird die Schleimsäure in einem mit Asbest versehenen GOOCH-Tiegel, der nebst Inhalt mit Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen, schließlich getrocknet und geglüht und nach Abkühlen im Exsiccator gewogen worden ist, unter schwachem Saugen mit der Wasserstrahlluftpumpe gesammelt. Mit viermal 5 cm^3 bei 15° gesättigter wäßriger Schleimsäurelösung wird alle Schleimsäure auf dem Asbestfilter gesammelt und gewaschen. Zuletzt wird mit 5 cm^3 Wasser gewaschen, Tiegel mit Inhalt in einem Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewichte getrocknet und wieder nach Abkühlung wie oben gewogen. Nach Abzug der zugesetzten 500 mg Schleimsäure ergibt sich aus dem Gewicht der gebildeten Schleimsäure mittels folgender Tabelle die vorhandene Menge Galaktose.

Tabelle für Galaktose.

Schleimsäure mg	Galaktose mg	Schleimsäure mg	Galaktose mg	Schleimsäure mg	Galaktose mg	Schleimsäure mg	Galaktose mg
—4	0	187	260	383,8	520	597	780
+0,8	10	194	270	392,7	530	606	790
5,6	20	201	280	401,6	540	615	800
10,4	30	208	290	410,5	550	623	810
15,2	40	215	300	419,4	560	631	820
20	50	223,1	310	428,3	570	639	830
27	60	231,2	320	437,2	580	647	840
34	70	239,3	330	446,1	590	655	850
41	80	247,4	340	455	600	663	860
48	90	255,5	350	462	610	671	870
55	100	263,6	360	469	620	679	880
64	110	271,7	370	476	630	688	890
73	120	279,8	380	483	640	695	900
82	130	287,9	390	490	650	703,5	910
91	140	296	400	497	660	712	920
100	150	303	410	504	670	720,5	930
108,4	160	310	420	511	680	729	940
116,8	170	317	430	518	690	737,5	950
125,2	180	324	440	525	700	746	960
133,6	190	331	450	534	710	754,5	970
142	200	338	460	543	720	763	980
149,6	210	345	470	552	730	771,5	990
157,2	220	352	480	561	740	780	1000
164,8	230	359	490	570	750		
172,4	240	366	500	579	760		
180	250	374,9	510	588	770		

Über die Bestimmung der *Galaktose in Galaktanen* Bd. III.

Über die *Bestimmung der Galaktose durch selektive Gärung* vgl. SCHMIDT und Mitarbeiter (65, 66).

Darstellung der d-Galaktose vgl. HARDING (28).

4. d, l-Galaktose.

Eigenschaften. Schmelzpunkt 143°. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°, das Phenylosazon bei 204°.

Gewinnung durch Hydrolyse von Chagualgummi vgl. WINTERSTEIN (76), durch Hydrolyse von „Nori" vgl. OSHIMA und TOLLENS (57).

5. Hamamelose.

Vorkommen. Als Bestandteil des Gerbstoffes Hamamelitannin in der Rinde von Hamamelis virginica.

Eigenschaften. Hamamelose ist eine Hexose mit *verzweigter* Kohlenstoffkette (FREUDENBERG und BLÜMMEL, SCHMIDT). $[\alpha]_{578}^{21} = -7{,}1$. Bildet kein Osazon, aber ein p-Nitrophenylhydrazon mit dem Schmelzpunkt 165—166° und $[\alpha]_{578}^{20}$ in Pyridin (4 %) = + 144° und ein p-Toluolsulfohydrazon mit dem Schmelzpunkt 155° und $[\alpha]_{578}^{21}$ in Pyridin (6 %) = + 76,1° (FREUDENBERG und BLÜMMEL [18]).

Über die *Gewinnung aus Hamamelitannin* vgl. FREUDENBERG und BLÜMMEL (18).

II. Ketosen.

1. d-Fructose.

Vorkommen. Fructose (Fruchtzucker, Lävulose) ist in freier Form neben Traubenzucker in Fruchtsäften enthalten. Gebunden bildet sie einen Bestandteil des Rohrzuckers, der Raffinose, der Gentianose und der Stachyose. Sie ist ferner die Muttersubstanz der Fructosane (Lävulosane), z. B. des Inulins.

Eigenschaften. d-Fructose krystallisiert aus wäßriger Lösung in langen Nadeln in der β-Form als Hemihydrat oder seltener als Monohydrat, aus Alkohol wasserfrei. Schmelzpunkt des Hemihydrats 95—100°. $[\alpha]_D$ (bezogen auf das Anhydrid) für die β-Form = —130,8°. Die Lösungen zeigen Mutarotation; Gleichgewichtswert bei 15° = —94°, bei 25° = —88°. Das Drehungsvermögen der Fructose ist also stark von der Temperatur abhängig, was bei allen quantitativen polarimetrischen Zuckerbestimmungen fructosehaltigen Gemischen zu beachten ist. Fructose ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als Glucose. Methylalkohol löst bei 20° 11,1 %, 80proz. Alkohol 27,4 %, 95proz. Alkohol 4,2 %, Pyridin bei 26° 18,5 %. Fructose ist viel unbeständiger als die Aldosen und wird z. B. schon beim Kochen der wäßrigen Lösungen stark zersetzt. Das krystallinische Ca-Fructosat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1 Teil in 137 Teilen).

Nachweis. Zur Identifizierung der Fructose sind nach VAN DER HAAR (21) bei Abwesenheit anderer Monosen besonders geeignet:

das *o- und p-Nitrophenylhydrazon*, Schmelzpunkte 156—157° bzw. 180—181°, $[\alpha]_D$ in Pyridin-Alkohol = + 31° bzw. + 16°;

das *Phenylosazon* (identisch mit Glucosazon und Mannosazon);

das *p-Nitrophenylosazon*, Schmelzpunkt 251°.

Nachweis der Fructose mittels der Resorcinprobe von SELIWANOFF (64). Man erhitzt eine Spur der Zuckerlösung mit 2 cm³ eines Gemisches von rauchender Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser und fügt einige Krystalle Resorcin hinzu. Beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit tiefrot und läßt allmählich einen braunroten Farbstoff ausfallen, der sich in Alkohol wieder mit tiefroter Farbe löst. Diese Probe geben die Ketosen: Tagatose, Galtose, ψ-Tagatose, Sorbose, Fructose und die Polysaccharide, die bei der Hydrolyse Fructose liefern Vgl. ROSIN (63), OFNER (56), MALOWAN (51). Verschärft wird die Reaktion durch Anwendung alkoholischer Salzsäure nach WEEHUIZEN, vgl. VAN DER HAAR (21).

Nachweis der Fructose mittels Ammoniummolybdatlösung (PINOFF und GUDE [60]). 6 g feingepulvertes Ammoniummolybdat werden in 5 cm³ Wasser in der Siedehitze gelöst, auf 40° abgekühlt, und diese Lösung wird zu 5 cm³

der zu untersuchenden fructosehaltigen Flüssigkeit zugefügt. (Es ist darauf zu achten, daß die Lösung keine freie Säure enthält, weil sonst auch andere Zuckerarten Blaufärbung geben können; freie Säure muß daher vor der Reaktion neutralisiert werden.) Dies soll möglichst so ausgeführt werden, daß sich alles durch Abkühlen wieder ausgeschiedene feste Ammoniummolybdat in den 10 cm^3 Flüssigkeit befindet. Die 5 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit dürfen höchstens 1 g und nicht weniger als 0,03 g Zucker enthalten. Die Lösung wird nun bei 40° 15 Minuten im Wasserbade erhitzt, worauf Blaufärbung eintritt, falls Fructose zugegen ist. (Vgl. auch weiter unten.)

Quantitative Bestimmung (vgl. auch die im allgemeinen Teil angegebenen Bestimmungsmethoden für Hexosen).

Colorimetrische Bestimmung mit Diphenylamin nach PINOFF *und* GUDE (60). Bei Zugabe eines Alkohol-Schwefelsäuregemisches und von Diphenylamin zu einer Fructoselösung entsteht beim Erhitzen auf dem Wasserbade zunächst eine Rotfärbung, die nach kurzer Zeit in ein schönes Dunkelblau übergeht, das im Spektralapparat eine breite Absorptionsbande von der Wellenlänge $\lambda = 500—550\ \mu\mu$ zeigt, während der rote Teil des Spektrums abgedeckt ist. Die Intensität der Blaufärbung nimmt mit dem Fructosegehalt zu. Die Reaktion ist sehr empfindlich und gestattet nach der im folgenden angegebenen Methode noch 0,036% Fructose in einer wäßrigen Lösung deutlich anzuzeigen.

2,5 cm^3 fructosehaltige Lösung, 2,5 cm^3 96proz. Alkohol, 10 cm^3 Alkohol-Schwefelsäuregemisch (750 cm^3 Alkohol von 96% und 200 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure, D. 1,84), 0,1 g Diphenylamin werden 15 Minuten am Rückflußkühler auf 70° erhitzt, dann noch 3 Minuten, vom Sieden des Alkohols an, im Kochen erhalten und rasch abgekühlt. Die Flüssigkeit wird im Colorimetergefäß nach HEHNER oder in einem Meßzylinder von 3 cm lichter Weite mit Alkohol so weit verdünnt, daß im Spektralapparat die Absorptionsbande gerade zu erkennen ist. Multipliziert man den Verdünnungsgrad + 1, d. h. die Zahl, die angibt, wieviel man die fructosehaltige Lösung nach Beendigung der Reaktion mit Alkohol verdünnen mußte, vermehrt um 1, mit 0,036, so erhält man prozentual die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Fructose. Die zuckerhaltige Lösung soll nicht mehr als 10proz. sein, keinesfalls darf sie mehr als 20% enthalten, weil eine 25proz. Glucoselösung eine Blaufärbung liefert, die in der Intensität 0,1% Fructose entspricht. Wenn vor Anstellung der Reaktion die ursprüngliche Zuckerlösung verdünnt werden mußte, so ist selbstverständlich das Ergebnis noch mit der Verdünnungszahl zu multiplizieren.

Vgl. auch VAN CREFELD (11) und CORLEY (10).

Quantitative colorimetrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat nach BREDERECK (8a). Man gibt in Reagensgläsern aus Jenaer Glas zusammen: I. 1 cm^3 der zu untersuchenden Lösung und 10 cm^3 4proz. Ammoniummolybdatlösung; II. 1 cm^3 10proz. Fructoselösung (= 0,1 g) und 10 cm^3 4proz. Ammoniummolybdatlösung. Zu Beginn der Bestimmung werden je 0,25 cm^3 4-n HNO_3 hinzugefügt, beide Gläser mit Gummistopfen leicht verschlossen, $2^1/_2$ Minuten bei 65° erwärmt, dann 3 Minuten in Eiswasser abgekühlt und beide Lösungen mit bloßem Auge verglichen. Ist I dunkler als II, so wird der Versuch mit einem Bruchteil von 1 cm^3 der zu untersuchenden Lösung wiederholt und nach dem Abkühlen in Eiswasser colorimetriert. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von bekanntem Fructosegehalt (0,1 g oder evtl. weniger). Ist der nach 3 Minuten auftretende Farbton nur sehr schwach — 3 mg Fructose geben noch eine schwache Blaufärbung — so konzentriert man zweckmäßig durch Eindampfen unter vermindertem Druck.

Die Methode ist auch bei der Gegenwart eines wesentlich höheren Prozentgehaltes an anderen Monosacchariden oder fructosehaltigen Oligosacchariden anwendbar.

Quantitative Bestimmung in Gegenwart von Aldosen nach KOLTHOFF (45). Im Gemisch mit Glucose kann Fructose auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Aldosen und Ketosen gegen Hypojodit bestimmt werden. Unter geeigneten Bedingungen werden die Aldosen oxydiert, während die Ketosen praktisch unangegriffen bleiben (ROMIJN, 1897).

Die Lösung wird mit einer zur Oxydation der Glucose ausreichenden Menge (vgl. den Abschnitt PRINGSHEIM-LEIBOWITZ, Einfache Kohlehydrate) 0,2 n-Jod und NaOH versetzt, nach 5 Minuten mit HCl schwach angesäuert, der Jodüberschuß zuerst roh mit 10proz. Na_2SO_3-Lösung, dann, wenn die Flüssigkeit nur noch schwach gelb ist, genau mit 1proz. Na_2SO_3-Lösung entfernt und gegen Methylorange genau neutralisiert. Man füllt auf 100 cm^3 auf und bestimmt in einem aliquoten Teil den Fructosegehalt nach SCHOORL (vgl. den Abschnitt PRINGSHEIM-LEIBOWITZ, Einfache Kohlehydrate). Das überschüssige Jod darf hier nicht mit Thiosulfat reduziert werden, weil das entstehende Tetrathionat bei der Fructosebestimmung zerstört wird und dadurch Schwierigkeiten verursachen würde.

Vgl. auch KRUISHER (46), MEES (52) und WIDDOWSON (73).

Bestimmung der Fructose mit modifizierter OSTscher *Lösung nach* NIJN (55). Nach NIJN kann man Fructose im Gemisch mit Glucose und Saccharose durch das Reduktionsvermögen gegen modifizierte OSTsche Lösung bei 48,5—49° bestimmen, wobei die Reduktionswirkung von Glucose und Saccharose zu vernachlässigen sein soll.

Herstellung der Kupferlösung nach NIJN. 250 g K_2CO_3 werden in 700 cm^3 siedendem Wasser gelöst, 100 g $KHCO_3$ langsam bis zur vollständigen Auflösung hinzugefügt und dann eine Lösung von 15 g krystallisiertes Kupfersulfat in 100—150 cm^3 Wasser unter lebhaftem Schütteln hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf 1 l auffüllen und filtrieren.

Zur Bestimmung werden 50 cm^3 der Lösung in kleinen ERLENMEYER-Kolben auf 48,5—49° erwärmt, 20 cm^3 Zuckerlösung mit nicht mehr als 3% Lävulose zugesetzt, mit Stopfen verschlossen und im Wasserbadthermostaten genau $2^1/_2$ Stunden bei obiger Temperatur gehalten.

Nach ZERBAN und SATTLER (78) sind: Milligramm Cu entsprechend m Milligramm Lävulose = 3,6 m — 0,004 m^2 — 6,9.

1 mg Dextrose reduziert ca. 0,27 mg Cu, d. h. etwa $^1/_{13}$ soviel wie Lävulose (abhängig von der Glucose- und Lävulosekonzentration).

Die reduzierende Wirkung von Saccharose ist sehr gering. Milligramm Cu entsprechend m Milligramm Saccharose = m (4,1—0,55 m).

Über die Bestimmung der Fructose mit SOLDAINI-OSTscher Lösung vgl. SCHÜTTE und TERRILL (68).

Über die Bestimmung der Fructose in Gemischen von Rohrzucker, Glucose, Fructose und Maltose vgl. auch WILSON und ATKINS (74).

Darstellung. Die d-Fructose wird durch Hydrolyse von Rohrzucker oder Inulin gewonnen. HARDING (32) empfiehlt folgendes Verfahren:

250 g Rohrzucker werden durch das Ferment Invertase invertiert. Nach vollständiger Inversion wird die Lösung im Vakuum bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 85% eingeengt, mit Glucose geimpft und an einem kühlen Ort zum Auskrystallisieren der Glucose stehengelassen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer halbflüssigen Masse; man rührt mit 80proz. Alkohol an, schleudert die Glucosekrystalle auf der Zentrifuge ab und wäscht gründlich nach. Auf diese Weise erhält man 25% des Rohrzuckergewichtes an reiner

Glucose. Die Mutterlaugen der Glucosekrystallisation werden mit Wasser auf ein Volumen von 1,25—1,50 l verdünnt und mindestens auf $+10^0$ abgekühlt. Man gibt dann 115 g reines käufliches Calciumoxyd, das mit Wasser zu einer Paste angerührt und ebenfalls mindestens auf $+10^0$ abgekühlt worden ist, hinzu und rührt intensiv. Nach ca. 5 Minuten erscheint die Fällung des Calciumfructosats, die man entweder auf dem BÜCHNER-Trichter abnutscht oder besser in der Zentrifuge ausschleudert, wo sie mit eiskaltem Wasser nachgewaschen werden kann. Es ist wichtig, die Isolierung des Fructosats schnell vorzunehmen, da es vermieden werden muß, daß der Niederschlag sich auf Zimmertemperatur erwärmt. Das ausgewaschene Calciumfructosat wird schnell in Eiswasser gegeben und mit 5proz. Schwefelsäure möglichst genau neutralisiert, wobei die Temperatur nicht über 20^0 steigen darf. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Calciumsulfats konzentriert man die Lösung im Vakuum bis zu einem dünnen Sirup, versetzt alsdann zur Entfernung von Salzen mit 2 Vol. Alkohol und etwas Norit und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wird die filtrierte Lösung im Vakuum zu einem dicken Sirup von 90—95% Trockensubstanzgehalt eingeengt; man mischt dann mit demselben Volumen Eisessig, kühlt ab und impft mit Fructose, worauf nach 2—3tägigem Stehen bei 15—20^0 die Fructose vollständig auskrystallisiert. Die isolierten Krystalle müssen zur Entfernung anhaftender Essigsäure zunächst 12 Stunden ohne Erwärmung getrocknet, alsdann gepulvert und nochmals 1 Tag bei 65^0 getrocknet werden. Auf diese Weise werden 20—25% des Rohrzuckers an Fructose erhalten.

Reinigung. 400 g Fructose werden mit 200 cm^3 75proz. Alkohols auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler bis zur Lösung erwärmt; zu dieser Lösung gibt man 300 cm^3 absoluten Alkohol und etwas Tierkohle, kocht einige Minuten am Rückflußkühler und filtriert durch einen BÜCHNER-Trichter. Das farblose Filtrat wird wieder mit 100 cm^3 absoluten Alkohols versetzt, gut durchgerührt und mit Fructose geimpft. Die Krystallisation erfolgt dann bei Zimmertemperatur. Ausbeute 75—80%.

2. d-Sorbose.

Eigenschaften. Rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 165^0. 10 cm^3 der bei 17^0 gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 5,5 g Sorbose; sehr schwer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. $[\alpha]_D^{20}$ in 1proz. wäßriger Lösung $= +42{,}9^0$. Durch Hefe nicht vergoren. Das Phenylosazon schmilzt bei 168^0 und zeigt in 0,4proz. methylalkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -6^0$. Das p-Bromphenylosazon schmilzt bei 181^0. Gibt im Gegensatz zu d-Fructose kein krystallinisches Methylphenylhydrazon.

Darstellung aus dem Vogelbeersaft durch bakterielle Oxydation mittels Bacterium xylinum vgl. BERTRAND (2), KUESTER und SCHODER (47).

3. Sedoheptose.

Eigenschaften. Ketose. Bisher nur in Sirupform gewonnen. α für eine 10proz. Lösung im 2-dm-Rohr $= +0{,}5^0$. Sedoheptose besitzt schwach reduzierende Eigenschaften. Durch Hefe nicht vergärbar. Wird durch verdünnte HCl derart verändert, daß die Drehung negativ und viel größer wird und das Reduktionsvermögen stark zunimmt. Das Phenylosazon schmilzt bei 197^0 unter Zersetzung, das p-Bromphenylosazon bei 227—228^0 unter Zersetzung.

Isolierung aus Sedum spectabile nach LA FORGE und HUDSON (16). 1650 g frische Stengel und Blätter werden durch eine Hackmaschine passiert. Dann setzt man das gleiche Volumen Wasser zu, läßt über Nacht ablaufen, preßt aus und wiederholt das Verfahren nach Befeuchtung mit 500 cm^3 Wasser. Die vereinten Extrakte werden mit Kohle aufgekocht, filtriert, unter vermindertem Druck zum dünnen Sirup eingeengt und mit 95proz. Alkohol bis zum bleibenden

Niederschlag verdünnt. In das 4—5fache Volumen Alkohol eingießen, absaugen, durch gründliches Mischen mit Alkohol waschen und wieder filtrieren. Die vereinigten Filtrate unter vermindertem Druck bis zum dicken Sirup einengen, 1250 g davon mit 10 Teilen Wasser verdünnen, 5—6 g Tannin darin lösen und so lange basisches Bleiacetat zusetzen, als ein Niederschlag entsteht. Absaugen, das Filtrat mit H_2S entbleien und unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eindampfen. Zur Reinigung 70 g in 700 cm^3 Wasser lösen, mit Eis kühlen, mit wäßriger Barytlösung schwach alkalisch machen, mit CO_2 neutralisieren, zum dünnen Sirup (ca. 140 cm^3) eindampfen, 95proz. Alkohol bis gerade vor der bleibenden Trübung zusetzen und in 2 l absoluten Alkohol unter lebhaftem Rühren eingießen. Absaugen, mit Alkohol waschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eindampfen.

4. d-Mannoketoheptose.

Eigenschaften. Bei langsamer Krystallisation große, sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkt 152°. $[\alpha]_{D_i}^{20} = +29{,}37°$ (0,5083 g in Wasser gelöst zu 5,5243 g); Mutarotation nicht beobachtet. Durch Hefe nicht vergoren.

Nachweis. Zur Identifizierung eignen sich das Phenylosazon, 200°; 0,1 g in 5 cm^3 Pyridin-Alkohol (2 : 3) drehen im 5-cm-Rohr sofort + 0,74°, nach 24 Stunden + 0,35°.

Isolierung nach LA FORGE (15). Der wäßrige Extrakt der Birne wird eingeengt, durch Filtration von Proteinen befreit, mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt und vom ausgefällten Gummi abfiltriert. Dann wird wieder im Vakuum eingeengt, absoluter Alkohol bis zur bleibenden Trübung zugesetzt und 12 Stunden im Eisschrank stehengelassen, wobei der Perseit auskrystallisiert. Aus dem bis zum Sirup eingedickten Filtrat kann durch Behandeln mit p-Bromphenylhydrazin und Zerlegung des p-Bromphenylhydrazons reiner Zucker gewonnen werden. Ist man schon im Besitz von krystallisiertem Zucker, so verfährt man bequemer in der Weise, daß man den Sirup mit demselben Volumen Eisessig vermischt und mit einigen Krystallen impft, worauf bei 3—4tägigem Stehen im Exsiccator Krystallisation erfolgt. Die abgesaugten, erst mit Essigsäure, dann mit Alkohol gewaschenen Krystalle können durch Auflösen in sehr wenig Wasser und Zusatz von absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

B. Disaccharide.

a) Pentosidohexosen.

1. Vicianose.

6-β-l-Arabinosido-d-Glucose. *Eigenschaften.* Farblose Nädelchen, die bei ca. 210° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wäßrige Lösung zeigt Mutarotation mit allmählich abnehmender Drehung; Endwert $[\alpha]_D^{20} = +39{,}7°$. Vicianose reduziert FEHLINGsche Lösung. Durch Hefe nicht vergoren, durch Emulsin in d-Glucose und l-Arabinose gespalten.

Isolierung der Vicianose aus Vicianin nach BERTRAND und WEISWEILER (3). 60 g Vicianin, in 3,5 l Wasser gelöst, werden bei 35—37° 5 Tage lang der Einwirkung von 25 g eines aus den Samen von Vicia angustifolia bereiteten Enzyms ausgesetzt. Dann wird die Flüssigkeit unter vermindertem Druck auf ca. 250 cm^3 eingeengt, 1 l 90proz. Alkohol zugesetzt und nach 1—2 Tagen das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Der Sirup wird mehrmals, im ganzen mit 7—8 l 95proz. Alkohol extrahiert, der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert und die einzelnen Fraktionen der freiwilligen Krystallisation überlassen. Die erstarrte Krystallmasse zwischen Filterpapier abpressen und aus 75proz. Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute 5,5 g.

2. Primverose.

6-α-Xylosidoglucose. *Eigenschaften.* Aus Methylalkohol oder 80proz. Alkohol wasserfreie Krystalle, die sich bei 192° bräunen und bei 209—210° schmelzen (MAQUENNE-Block). HELFERICH und RAUCH (36) geben den Schmelzpunkt (korr.) zu 208° (nach Sintern von 192°) an. Löslich in Wasser, 80proz. Alkohol und Methylalkohol. $[\alpha]_D$ sofort nach dem Auflösen +22,7°, nach 24 Stunden —3,4°. FEHLINGsche Lösung wird in der Hitze sofort, in der Kälte langsam reduziert. Aus dem Reduktionsvermögen berechnet entsprechen 0,1 g Zucker 0,114 g Kupfer. Primverosephenylosazon bildet gelbe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich sind; löslich in Methylalkohol, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform. Das Osazon schmilzt bei 220° (korr.) (HELFERICH und RAUCH [36]).

Darstellung durch Hydrolyse des Primverins, vgl. GORIS, MASCRÉ und VISCHNIAC (19).

3. Strophantobiose.

Rhamnose + Mannose. $C_{12}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* Bildet als Methyläther $C_{13}H_{24}O_{16}$ einen Bestandteil des Glykosids Strophantin.

Eigenschaften. Die Biose selbst wurde nicht isoliert. Der bei der Hydrolyse des Glykosids gewonnene krystallisierte Methyläther mit dem Schmelzpunkt 207° ist sehr leicht löslich, nicht direkt reduzierend, nicht gärfähig und mit Phenylhydrazin nicht kondensierbar (FEIST [13]).

4. Gluco-Xylose.

Eigenschaften. Farblose, hornige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol. Die wäßrige Lösung zeigt $[\alpha]_D = -36{,}50$ (0,6630 g in 100 cm³ Lösung). Besitzt kein Reduktionsvermögen und liefert kein Osazon. Bei der Hydrolyse entsteht d-Glucose und Xylose.

Isolierung nach POWER *und* SALWAY (62). Der alkoholische Extrakt der Blätter und Zweige von Daviesia latifolia wird mit Dampf destilliert, wobei eine gelbliche wäßrige Lösung und ein grünes Harz zurückbleiben. Der wäßrigen Lösung werden durch Extraktion mit Äther Benzoesäure, Salicylsäure, p-Cumarsäure und Fumarsäure entzogen und dann durch Amylalkohol die Dibenzoylglucose extrahiert. Farblose Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser und dem Schmelzpunkt 147—148° (aus Wasser); $[\alpha]_D = -106{,}7°$ (0,5094 g wasserfreie Substanz in 20 cm³ methylalkoholischer Lösung). Zur Gewinnung des freien Zuckers wird die kalte, wäßrige Lösung der Dibenzoylverbindung mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 600 cm³ 1/3 n-Barytlauge stehengelassen, Ba mit Schwefelsäure, die Benzoesäure durch Ausäthern entfernt und die wäßrige Lösung unter vermindertem Druck eingedampft.

b) Hexosidohexosen.

1. Rohrzucker.

α-Glucosido-γ-fructosid. *Vorkommen.* Rohrzucker (Saccharose) ist im Pflanzenreich sehr weit verbreitet; Samen und Blätter enthalten allgemein kleine Mengen Rohrzucker, in den Früchten begleitet er häufig die Monosaccharide Fructose und Glucose. Reich an Rohrzucker sind vielfach die Wurzeln und Stammorgane, insbesondere die Wurzeln der Zuckerrübe und die Stengel der Zuckerhirse und des Zuckerrohres.

Eigenschaften. Aus wäßriger Lösung schöne, große, monokline, krystallwasserfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 170—180°. $[\alpha]_D$ (ca. 5—20proz. Lösungen) in Wasser = +66,5°; keine Mutarotation. In Wasser sehr leicht löslich: die gesättigte Lösung enthält bei 0° 64,2 %, bei 20° 67,1 %, bei 100° 83 % Rohrzucker. Bei 20° löst 80proz. Alkohol 3,7 %. In absolutem Alkohol und Methylalkohol fast unlöslich. Pyridin löst bei 26° 6,4 %. Rohrzucker reduziert FEHLINGsche Lösung nicht; wird jedoch bei der Probe längere Zeit gekocht, so kann eine kleine Menge Kupferoxydul abgeschieden werden. Durch verdünnte Säuren schon bei Zimmertemperatur rasch hydrolysiert (invertiert) unter Bildung von Glucose und Fructose. Inversion erfolgt auch durch das in der Hefe enthaltene Enzym „Invertin". Mit Calcium und Strontium bildet Rohrzucker in Wasser sehr schwer lösliche Saccharate, die für seine Isolierung wichtig sind (s. weiter unten).

Nachweis. Der Nachweis des Rohrzuckers gründet sich gewöhnlich darauf, daß er direkt FEHLINGsche Lösung nicht reduziert, während nach der Hydrolyse mit Salzsäure oder Invertin Reduktion stattfindet. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers in Pflanzensäften wird nach BOURQUELOT (4) die *Hydrolyse mit Invertin* durchgeführt, weil dieses von den bekannten Zuckerarten nur Raffinose, Gentianose und Stachyose (vielleicht auch andere, bisher noch nicht isolierte Polysaccharide) hydrolytisch spaltet, während Säuren alle Polysaccharide und Glykoside zerlegen. Durch Feststellung des Reduktionsvermögens des Reaktionsproduktes und der Änderung des optischen Verhaltens durch die Invertinbehandlung läßt sich eine Verwechslung von Rohrzucker mit Raffinose, Gentianose oder Stachyose ausschließen.

Bei der Anwendung des Invertins sind folgende Bedingungen zu erfüllen: 1. Das Invertin muß frei von anderen Enzymen sein; 2. die vegetabilischen Gewebe müssen mittels eines Verfahrens erschöpft werden, bei dem das Invertin und die sonstigen evtl. im Gewebe enthaltenen Enzyme augenblicklich zerstört werden.

Darstellung des Invertins. Nachdem man *frische* Bäckerhefe mit wenig sterilisiertem Wasser angerührt und rasch abgezogen hat, rührt man sie mit dem 8—10fachen Gewicht 95proz. Alkohols an und läßt hierauf das Gemisch 12—15 Stunden absitzen. Dann saugt man auf einem BÜCHNER-Filter ab, wäscht aus, indem man allmählich wenig 95proz. Alkohol und dann Äther zufügt, und trocknet bei 30—35°. Das getrocknete Produkt ist, geschützt vor Feuchtigkeit, in einer gut verschlossenen Flasche längere Zeit haltbar. — Die angewandte Hefe muß unbedingt frisch sein; man darf daher auch keine Hefe anwenden, die an der Luft getrocknet ist. — Zum Gebrauch kann man 1 g mit 100 cm^3 Wasser, das mit Thymol gesättigt ist, anreiben. Nach dem Filtrieren erhält man eine klare, sehr wirksame Invertinlösung, die sich über eine Woche lang hält. Man kann auch mit Vorteil das trockene Produkt selbst benutzen, da die Hefe jede Lebensfähigkeit verloren hat. Man fügt es dann direkt der Flüssigkeit zu, in der man den Rohrzucker nachweisen will, die natürlich vorher mit einem geeigneten Antiseptikum versetzt worden sein muß.

Behandlung der Gewebe. Zur Herstellung der zu invertierenden Lösung muß das betreffende Organ so behandelt werden, daß einerseits der anwesende Rohrzucker vollständig extrahiert wird und daß andererseits die vorhandenen Enzyme gleichzeitig zerstört werden. Letzteres ist besonders wichtig bei solchen Objekten, wie Blättern, in denen der Rohrzucker unter dem Einfluß des darin enthaltenen Invertins in einigen Stunden verschwinden und sich daher ganz oder teilweise dem Nachweis entziehen kann. — Das frische oder trockene Organ soll daher stets mit siedendem Alkohol von 90—95% in folgender Weise behandelt werden: Der Alkohol wird in einem Kolben im Wasserbade zum Sieden erhitzt, beim beginnenden Sieden das Organ zerschnitten und die Stücke sofort in den siedenden Alkohol einfallen gelassen; dabei soll das Sieden nicht unterbrochen werden. Nach vollständigem Eintragen setzt man das Sieden noch ca. 20 Minuten am Rückflußkühler fort, um das Gewebe vollständig zu durchdringen. Auf diese Weise wird mit Sicherheit nicht nur das Invertin, sondern auch alle anderen Enzyme zerstört, auch die oxydierend wirkenden Enzyme, was wichtig ist, weil unter der Einwirkung der Oxydasen sich die Flüssigkeiten noch in alkoholischer Lösung färben und die Beobachtungen im Polarimeter erschwert oder unmöglich gemacht werden können.

Anwendung des Invertins. Die alkoholische Lösung wird unter Zusatz von $CaCO_3$ in geringem Überschuß durch Destillation im Wasserbad vom Alkohol befreit und der Rückstand in Thymolwasser aufgenommen. Meist genügt es,

mit 250 g Substanz derart zu operieren, daß 250 cm³ Lösung resultieren. — Man teilt diese Lösung in 2 Teile: den einen Teil *A* von 50 cm³ (zum Vergleich), den anderen Teil *B* von 200 cm³. Man bringt diese Lösungen in kleine, fest verkorkte Flaschen, gibt zu der Lösung *B* 1 g Hefepulver (s. oben) und stellt die beiden Flaschen in einen Trockenschrank von 25—30°. Nach 2 Tagen führt man den ersten Versuch aus, indem man jeder Flasche 20 cm³ entnimmt und 4 cm³ Bleiessig zusetzt, was im allgemeinen zur Klärung genügt. Dann wird filtriert und polarisiert (2-dm-Rohr). Bei Gegenwart von Rohrzucker zeigt das Polarimeter in der Lösung *B* einen Umschlag nach links im Vergleich zu Lösung *A*. Man vervollständigt den Versuch, indem man den reduzierenden Zucker in den Flaschen *A* und *B* bestimmt und aus der Differenz die Menge von reduzierendem Zucker, die unter Einwirkung des Invertins gebildet ist, findet. Indem man diesen Zucker als Invertzucker betrachtet, berechnet man zunächst die demselben entsprechende Menge Rohrzucker, hierauf die Drehungsänderung, die die Hydrolyse dieser Rohrzuckermenge hervorrufen müßte. Der berechnete Wert muß mit der beobachteten Drehungsänderung übereinstimmen. Dies ist meist der Fall. Wenn beide Werte verschieden sind, so ist auf die Gegenwart von Raffinose, Gentianose oder Stachyose zu schließen.

Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Rohrzuckers erfolgt meist polarimetrisch. Nach TOLLENS und NASINI ist: $[\alpha]_D^{20} = 66{,}435 + 0{,}00870c - 0{,}000235c^2$ (für $c = 0$—65).

Für Lösungen bis $c =$ ca. 30 kann man ohne merklichen Fehler mit $[\alpha]_D^{20} = 66{,}5°$ rechnen, und im 2-dm-Rohr entspricht daher 1 Kreisgrad nach rechts $\frac{100}{66{,}5 \cdot 2} = 0{,}752$ g Rohrzucker in 100 cm³ Lösung.

Sind außer Rohrzucker noch andere Zucker vorhanden, so kann man den Rohrzuckergehalt ermitteln, indem man zunächst „die direkte Polarisation" *P* mißt, dann invertiert und die „Inversionspolarisation" *I* ermittelt. Die Inversion erfolgt besser als mit Säuren (CLERGET) mit Invertin, da diese andere in Betracht kommende Polysaccharide außer Raffinose, Gentianose und Stachyose nicht spaltet. Über die Vorteile der Invertinmethode vgl. auch HARDING (24). Über die Bestimmung von Rohrzucker in Gemischen vgl. auch S. 843. Werden alle Polarimeterablesungen auf das gleiche Flüssigkeitsvolumen bezogen und wird die Inversionspolarisation bei $20° + t°$ ausgeführt, so ist:

$$\% \text{ Rohrzucker} = \frac{(P - I) \cdot 100}{K - 0{,}5\,t},$$

wobei *K* eine von den Inversionsbedingungen abhängige Konstante bedeutet.

Bestimmung mittels Invertin nach HUDSON (38). 26 g der zu untersuchenden Substanz wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit den üblichen Stoffen geklärt (neutrales oder basisches Bleiacetat, $Al[OH]_3$, Kaolin), bei 20° auf 100 cm³ aufgefüllt, filtriert und die Polarisation *S* des Filtrates im 2-dm-Rohr bestimmt. Mit Na_2CO_3 oder K-Oxalat entbleien und filtrieren. 50 cm³ des Filtrats durch Zutropfen von Essigsäure gegen Lackmus ansäuern, 5 cm³ Invertaselösung (s. unten) zusetzen und auf 100 cm³ auffüllen. Mit einigen Tropfen Toluol sättigen und bei 20—40° über Nacht stehen lassen (die Inversion ist gewöhnlich in ca. 6 Stunden vollständig). Dann bei 20° im 400-mm-Rohr die Polarisation *I* bestimmen.

$$\% \text{ Rohrzucker} = \frac{(S - I) \cdot 100}{141{,}7 - 0{,}5\,t}.$$

Lactose, Maltose, Stärke, Dextrine, Cellulose, Pentosane, Amygdalin oder Salicin werden nicht hydrolysiert, wohl aber Raffinose.

Herstellung starker Invertaselösungen durch beschleunigte Autolyse unter Einwirkung von Toluol auf die frische Hefe nach HUDSON (37). 10 kg gepreßter Oberhefe werden mit 10 l Leitungswasser und 500 cm^3 Toluol (bzw. 12 kg gepreßte Unterhefe, 12 l Leitungswasser, 750 cm^3 Toluol) 5 Tage bei Zimmertemperatur autolysiert, mit neutralem Bleiacetat geklärt und mit H_2S entbleit. Dann wird gegen fließendes Wasser in Kollodiumhülsen unter einer Schicht Toluol dialysiert. Die farblosen, geruchlosen und geschmacklosen Invertaselösungen, die ca. 0,2% Trockensubstanz enthalten, ändern bei Aufbewahrung unter Toluol bei Zimmertemperatur in einem Monat ihre Aktivität nicht. Der Oberhefeextrakt ist reich an Invertase, der Unterhefeextrakt enthält Invertase + Melibiase.

Über ein Verfahren, in dem die Saccharose mit Hefe in $^1/_2$—1 Stunde invertiert wird, vgl. PELLET (58).

Isolierung des Rohrzuckers aus Pflanzenmaterialien über die Strontianverbindung nach SCHULZE *und* FRANKFURT (67). Die Methode gestattet, den Rohrzucker in chemisch reinem Zustande aus pflanzlichen Objekten meist auch dann abzuscheiden, wenn sich dieser darin nur in geringer Menge vorfindet.

Das zu untersuchende Material wird zerkleinert und in frischem oder getrocknetem Zustande mit 95proz. bzw. 90proz. Alkohol unter Zusatz von etwas $CaCO_3$ oder MgO in der Wärme extrahiert. Bei der Zerkleinerung und Extraktion sind die auf S. 838 Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Der alkoholische Auszug wird filtriert, erwärmt und mit einer gesättigten kochenden Lösung von $Sr(OH)_2$ versetzt, dann noch $^1/_2$ Stunde gekocht, der Niederschlag abfiltriert, mit $Sr(OH)_2$-Lösung gewaschen, zwischen Filtrierpapier ausgepreßt, dann in einer Schale mit heißer $Sr(OH)_2$-Lösung übergossen und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht. Der dabei ungelöst bleibende Teil des Niederschlages wird sodann durch Filtration mittels eines Heißwassertrichters von der braungefärbten Lösung, aus der beim Erkalten $Sr(OH)_2$ auskrystallisiert, getrennt. Hierdurch wird der ursprünglich aus dem alkoholischen Extrakt durch $Sr(OH)_2$ erhaltene Niederschlag in 2 Teile zerlegt, die von SCHULZE und FRANKFURT Strontianniederschlag bzw. Strontianfiltrat genannt werden. Ersterer, der auf dem Filter verbleibt, enthält Rohrzucker, daneben aber in der Regel noch andere Kohlehydrate als Strontianverbindungen; das aus dem Heißwassertrichter ablaufende Strontianfiltrat enthält wenig oder gar keinen Rohrzucker, meist aber andere Kohlehydrate in wechselnden Mengen, und kann unberücksichtigt bleiben, wenn es nur auf Nachweis und Isolierung des Rohrzuckers ankommt.

Der Strontianniederschlag wird zur Gewinnung des Rohrzuckers in Wasser suspendiert und so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die alkalische Reaktion ganz oder nahezu verschwunden ist. Das Filtrat wird sodann auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft, dieser wiederholt mit kochendem Alkohol extrahiert, und die vereinigten alkoholischen Extrakte, die den größten Teil des Rohrzuckers enthalten, werden wieder zum Sirup eingeengt und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Die nach dem Erkalten vom Ungelösten abgegossene alkoholische Flüssigkeit liefert, falls sie schon rein genug ist, beim langsamen Verdunsten bald Rohrzuckerkrystalle. Anderenfalls dampft man sie weiter ein, behandelt den Rückstand wieder mit siedendem Alkohol und wiederholt dies Verfahren unter steter Verwerfung der in Alkohol unlöslichen oder schwerlöslichen Stoffe noch mehrere Male. So gelingt es meist, auch bei relativ nur geringen Mengen Rohrzucker alkoholische Lösungen zu gewinnen, aus denen beim Verdunsten Rohrzucker krystallisiert. Zur Beförderung der Krystallisation kann man den Lösungen während des Verdunstens von Zeit zu Zeit etwas starken Alkohol zusetzen, doch dürfen diese Zusätze nicht so groß sein, daß in der Flüssigkeit eine bleibende Trübung entsteht.

Die in heißem Alkohol schwer löslichen oder unlöslichen Rückstände schließen gewöhnlich noch einen Teil des Rohrzuckers ein, der krystallisiert gewonnen werden kann, indem man die sirupösen Rückstände in wenig Wasser löst, die Lösung unter beständigem Umrühren in absolutem Alkohol eingießt, die Fällung abfiltriert und das Filtrat langsam eindunsten läßt.

Die Leichtigkeit der Krystallisation des Rohrzuckers bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren hängt von Art und Menge der begleitenden Kohlehydrate ab. Bei relativ geringen Mengen Rohrzucker und größerer Löslichkeit der Begleitstoffe in siedendem Alkohol ist oft ein wiederholtes Eindunsten der Lösung und Wiederausziehen mit siedendem Alkohol erforderlich, um den Rohrzucker zur Krystallisation zu bringen. Die Eigenschaften der Begleitstoffe können unter Umständen kleine Abänderungen an der angegebenen Arbeitsweise notwendig machen.

Über eine *rasche Methode zur Gewinnung von Rohrzucker aus pflanzlichen Objekten* vgl. WINTERSTEIN (77).

2. Trehalase (Mykose).

α-Glucosido-α-Glucosid. *Eigenschaften.* Trehalase krystallisiert in rhombischen Prismen mit 2 Molekeln Krystallwasser. Schmelzpunkt des Dihydrats ca. 100°. Bei raschem Erhitzen wird das Krystallwasser bei 130° abgegeben; Schmelzpunkt der anhydrischen Substanz ca. 200°. In Wasser sehr leicht löslich (in 1,7 Teilen), schwer löslich in kaltem, 70proz. Alkohol (1,8 % bei 20°), unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20} = +197°$ (bezogen auf das Anhydrid, $c = 7{,}3$ in Wasser); keine Mutarotation. Besitzt kein Reduktionsvermögen. Bei der Hydrolyse durch Säuren entsteht ausschließlich d-Glucose. Das Enzym Trehalase, das in vielen Schimmelpilzen, höheren Pilzen, in manchen Hefen und in tierischen Säften vorkommt, spaltet ebenfalls. Durch Invertin, Emulsin und Ptyalin wird Trehalase nicht verändert; manche Hefearten führen alkoholische Gärung herbei.

Nachweis und Bestimmung. Diese gründen sich auf das polarimetrische Verhalten vor und nach der Hydrolyse mittels Trehalase (HARANG [23]). Stimmt die Differenz des Drehungswinkels vor und nach der Hydrolyse, wie sie sich aus der unter dem Einfluß der Trehalase entstandenen Glucosemenge durch Rechnung ergibt, mit den polarimetrischen Ablesungen überein, so kann auf die Gegenwart von Trehalase geschlossen und deren Menge bestimmt werden.

Zur Gewinnung eines aktiven, gut zu konservierenden Trehalasepräparats sät man einige Conidien von Aspergillus niger auf RAULNIscher Nährlösung aus, läßt diese bei 33° bis zum Erscheinen der ersten Fruchtträger stehen, nimmt die Flüssigkeit dann aus dem Brutschrank, gießt die Nährlösung ab, ersetzt diese 5—6mal alle 24 Stunden durch destilliertes Wasser, preßt die Masse zwischen Filtrierpapier aus, zerreibt sie, läßt sie 3 Stunden mit der vierfachen Gewichtsmenge 95proz. Alkohols in Berührung, saugt ab, trocknet bei 33° und pulverisiert. 0,5 g dieses Pulvers spaltet 1 g Trehalase in 100 cm^3 Wasser bei 33° in weniger als 48 Stunden.

Um in Pilzen die Trehalase sicher nachweisen und bestimmen zu können, sind verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Man zerschneidet die Pilze alsbald nach der Ernte und wirft sie in das gleiche Volumen siedenden 80proz. Alkohols, läßt 10 Minuten kochen, erkalten, preßt ab und wiederholt das Verfahren mit einer neuen Menge siedenden 80proz. Alkohols. Das Filtrat der alkoholischen Extrakte wird unter vermindertem Druck auf den zehnten Teil des Gewichtes der frischen Pilze abgedampft, 4 Vol. 80proz. Alkohols zugesetzt und über Nacht absitzen gelassen. Man dekantiert die klare Flüssigkeit. Den in wenigen Kubikzentimetern Wasser verteilten Rückstand nimmt man mit 4 Vol. 80proz. Alkohols wieder auf, erhitzt 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten und dekantiert nach dem Absitzen. Die ver-

einigten klaren Flüssigkeiten dampft man nach dem Filtrieren unter vermindertem Druck zur Trockne, nimmt den Rückstand in gesättigtem Thymolwasser wieder auf, so daß 100 cm³ Lösung z. B. 200 g Pilz entsprechen, und läßt auf diese Flüssigkeit die Trehalase bei 33° einwirken. Nach beendigter Einwirkung ermittelt man das Drehungs- und Reduktionsvermögen und überzeugt sich von der Übereinstimmung der berechneten und abgelesenen Werte. Neben dem eigentlichen Versuch, z. B. 100 cm³ Pilzauszug mit 1 g Aspergilluspulver bei 33°, läßt man 2 Blindversuche laufen. Man erwärmt einerseits einen anderen Teil des Pilzauszuges ohne Aspergilluspulver und andererseits 100 cm³ Thymolwasser mit 1 g Aspergilluspulver.

Isolierung. Aus Pilzen oder aus der Trehala manna kann man die Trehalase einfach durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol und Einengen der Extrakte gewinnen, wobei die Trehalase auskrystallisiert. Leichter zugänglich als die Trehala manna ist im allgemeinen die in Texas und Mexiko vorkommende Pflanze Selaginella lepidophylla, aus der die Trehalase nach HARDING (33) in folgender Weise in größerer Menge erhalten wird:

5 kg grob zerkleinerter Selaginella werden mit 30 l heißen Wassers 15 Minuten lang verrührt. Dann filtriert man auf einer großen 45 l fassenden Nutsche unter leichtem Saugen ab und wäscht mit 70 l heißen Wassers aus. Der ca. 135 bis 170 l betragende wäßrige Extrakt wird mit basischem Bleiacetat so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt, durch eine Filterpresse filtriert und durch Einleiten von H_2S vom überschüssigen Blei befreit. Zur Entfärbung gibt man 100 g Tierkohle zu und filtriert durch Beutel, wobei das Filtrat farblos abläuft. Es wird im Vakuum bis auf $1^1/_2$ l eingeengt und mit 2 Vol. 95proz. Alkohols versetzt. Man behandelt zum zweiten Male mit basischem Bleiacetat, filtriert, entbleit mit H_2S und filtriert wieder. Zum Filtrat wird 1,5 n-Schwefelsäure in ganz geringem Überschuß zugegeben, den man, falls er zu stark erscheint, mit Bariumhydroxyd entfernt. Es wird wieder filtriert und zu einem klaren, strohfarbenen Sirup von ca. 125 cm³ eingeengt, der bei 0° mit 95proz. Alkohol 500 cm³ aufgefüllt wird; dann impft man mit Trehalase und bewahrt in der Kälte auf, worauf über Nacht die Trehalase auskrystallisiert. Durch Lösen, Entfärben, Einengen der Lösung im Vakuum und Zusatz von Alkohol wird der Zucker leicht umkrystallisiert. Ausbeute 1—1,5% des Gewichts der angewandten Selaginella.

3. Gentiobiose (identisch mit der Biose des Amygdalins).

6-β-Glucosidoglucose. *Eigenschaften.* Aus 90proz. Äthylalkohol mikroskopische Prismen der β-Form, die bei 190—195° schmelzen. Gentiobiose zeigt in wäßriger Lösung zunächst Linksdrehung, die allmählich in Rechtsdrehung umschlägt; Endwert in 3—4proz. Lösung $[\alpha]_D^{20} = +9{,}6^0$, $[\alpha]_D$ der β-Form $= -11^0$, der α-Form $= +31^0$. FEHLINGsche Lösung wird reduziert. 3proz. Schwefelsäure spaltet bei 100—105° zu d-Glucose. Die gleiche Spaltung wird durch die enzymhaltige Flüssigkeit von Aspergillus niger und durch Emulsin bewirkt, während Invertin nicht angreift. Von Bierhefe nicht vergoren. Das Phenylosazon schmilzt bei raschem Erhitzen bei 162—167° (Zersetzung); $[\alpha]_D^{20}$ in Pyridin + Alkohol $= -74{,}8^0$.

Isolierung aus der Gentianawurzel nach HAWORTH *und* WYLAM (35). 200 g fein gepulverte Gentianawurzel werden mit 2 l Wasser übergossen, das Gemisch mit 20 g frischer Hefe in 2 Portionen innerhalb 24 Stunden versetzt und 2 Tage bei 30° stehengelassen. Dann gibt man 100 cm³ einer Lösung von basischem Bleiacetat zu (D. 1,25), filtriert, entbleit mit H_2S und vertreibt letzteren durch einen kräftigen Luftstrom. Durch eine Schicht Tierkohle filtrieren und unter vermindertem Druck eindampfen. Den zurückbleibenden braunen Sirup fünfmal mit je 200 cm³ reinem, trockenem Methylalkohol extrahieren und die vereinigten

Extrakte im Vakuum konzentrieren, wodurch man 17 g eines braunen, gentiobiosehaltigen Sirups erhält, der durch vierstündiges Digerieren mit 70 g Essigsäureanhydrid und 4 g frisch geschmolzenem Na-Acetat acetyliert wird. Nach dem Abkühlen in Eiswasser eingießen, worauf sich die Reaktionsprodukte innerhalb von 3 Tagen als krystallinische Paste abscheiden, die roh getrocknet und mit Äther extrahiert wird. Die nicht gelösten Krystalle löst man in 90proz. Alkohol und entfärbt die Lösung mit Tierkohle; beim Abkühlen scheiden sich 8—9 g farbloser Krystalle des Gentiobioseoctacetats vom Schmelzpunkt 191—192° ab. Zur Verseifung werden 10 g des Gentiobioseoctacetats zu einer gekühlten Lösung von 12 g KOH in 40 g absoluten Alkohols gegeben und 2 Stunden bei einer Temperatur unter 35° verseift. Dann wird filtriert, der Niederschlag der Gentiobiose-Kaliumverbindung mit absolutem Alkohol gewaschen, in etwas lauwarmem Wasser gelöst, mit Perchlorsäure genau neutralisiert, das Kaliumperchlorat abfiltriert, im Vakuum zum Sirup eingeengt und dieser am Rückflußkühler mit Alkohol extrahiert. Der Alkoholextrakt wird ebenfalls verdampft, worauf man 4,5 g Sirup erhält, der dann krystallisiert. Er besteht aus reiner Gentiobiose.

Über die Gewinnung aus Amygdalin vgl. BERGMANN und FREUDENBERG (1).

4. Maltose.

4-α-Glucosidoglucose. *Bildung.* Maltose entsteht durch Verzuckerung der Stärke durch pflanzliche oder tierische Amylase. In kleinen Mengen frei in gewissen Vegetabilien, z. B. in der Sojabohne und in den Blättern von Tropaeolum maja gefunden.

Eigenschaften. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol weiße Nadeln des Monohydrats. Schmelzpunkt des Hydrats 160—165°. Mutarotierend in dem Sinne, daß das Drehungsvermögen beim Stehen ansteigt; Endwert $[\alpha]_D^{20} = +129°$; $[\alpha]_D$ der β-Form $= +118°$. In Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Durch Bierhefe und Hefepreßsaft leicht und vollständig vergoren infolge Gegenwart eines Enzyms in der Hefe, Maltase, das die Maltose in Glucose spaltet; ähnliche Enzyme finden sich im Tier- und Pflanzenreich. Durch Diastase und Invertin nicht zerlegt. Verdünnte Säuren hydrolysieren leicht zu d-Glucose.

Nachweis. Zum Nachweis kann das *Phenylosazon*, Schmelzpunkt 206° dienen, hellgelbe Nadeln, löslich in 75 Teilen kochenden Wassers. α_D in Pyridin-Alkohol + 1,30° (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ Alkohol, 1-dm-Rohr).

Bestimmung. Die Bestimmung gründet sich auf das optische Drehungsvermögen und das Reduktionsvermögen gegen FEHLINGsche Lösung.

Die *Bestimmung der Maltose neben Monosen*, z. B. in Weizen- oder Kartoffelkeimen, wird nach LE GRAND (20) folgendermaßen ausgeführt: 0,5 cm³ einer alkali- und erdalkalifreien Zuckerlösung mit nicht über 0,1 g Zucker wird mit 20 cm³ BARFOEDscher Lösung (200 cm³ einer Lösung von 1 Teil Kupferacetat in 15 Teilen Wasser) + 5 cm³ 38proz. Essigsäure 3 Minuten gekocht und das ausgeschiedene Kupferoxydul in üblicher Weise mit Ferrosulfat und $KMnO_4$ titriert. Aus dem gefundenen Wert und der nach FEHLING erhaltenen Summe von Monosen und Maltose kann letztere berechnet werden. Über die Bestimmung von Maltose neben Glucose und Dextrinen vgl. auch BRAUN und BLEYER (8).

Zur *Bestimmung von Maltose neben anderen Zuckerarten mittels maltasefreier Hefen* (Saccharomyces marxianus, S. anomalus, S. exiguus) verfahren DAVIS und DASH (12) folgendermaßen:

Der Pflanzenextrakt wird unter vermindertem Druck eingedampft und auf 500 cm³ aufgefüllt. Ein Teil wird zur Bestimmung der Trockensubstanz eingedampft, der Rest in üblicher Weise mit basischem Bleiacetat versetzt, filtriert und auf 2 l aufgefüllt (Lösung A).

Aus 300 cm³ Lösung A wird das Blei mit Soda ausgefällt und das Filtrat auf 500 cm³ aufgefüllt (Lösung B).

125 cm³ der Lösung B werden zur Bestimmung des direkten Reduktionsvermögens und Drehungsvermögens benutzt. — Die Reduktion stammt von Glucose, Fructose, Maltose und Pentosen.

250 cm³ der Lösung B werden invertiert.

a) Mittels Invertase: Die Lösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum Umschlag von Methylorange angesäuert, 1—2 cm³ autolysierter Hefe und 2—3 Tropfen Toluol hinzugefügt und 24 Stunden bei 38—40° gehalten. — Dann gibt man 5—10 cm³ eines dünnen Tonerdehydratbreies hinzu, filtriert und füllt auf 100 cm³ auf. Das Reduktionsvermögen der Lösung wird bestimmt und dann die Lösung polarisiert.

b) Mittels 10proz. Citronensäure: Wie bei a) wird angesäuert und soviel krystallisierte Citronensäure zugesetzt, daß die Lösung 10proz daran ist. Dann wird 10 Minuten gekocht, abgekühlt, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, auf 100 cm³ aufgefüllt und Reduktions- und Drehungsvermögen bestimmt.

Aus der Zunahme des Reduktionsvermögens oder der Veränderung der spezifischen Drehung wird der Rohrzuckergehalt berechnet; die Ergebnisse nach a) und b) sollen gut übereinstimmen.

Aus 300 cm³ der Lösung A wird das Blei durch H_2S entfernt, filtriert und der Niederschlag gewaschen, bis Filtrat und Waschwasser ca. 450 cm³ betragen. Durch diese Lösung wird zur Vertreibung des H_2S $1^1/_2$ Stunden lang Luft gesaugt, etwas $Fe(OH)_3$ zugesetzt, um die letzten Spuren H_2S zu binden, auf 500 cm³ aufgefüllt, filtriert und je 50 cm³ mit Saccharomyces marxianus, S. anomalus und S. exiguus wie oben vergoren. Außerdem werden 2 Portionen von je 50 cm³ mit Bäckerhefe vergoren. Im allgemeinen ist es erforderlich, vor Zusatz der Hefe die Säure mit 1-n-Sodalösung abzustumpfen. Das Reduktionsvermögen der Filtrate von der Gärungsflüssigkeit wird bestimmt. Die mittlere Differenz zwischen den Reduktionen der drei mit Spezialhefen und mit Bäckerhefe vergorenen Lösungen ist die von Maltose herrührende Reduktion.

Die Pentosen werden durch die TOLLENS-Destillation bestimmt.

Die von Maltose und den Pentosen herrührende Reduktion wird von der gefundenen direkten Reduktion abgezogen. Die Differenz rührt von Glucose und Fructose her. Das Verhältnis dieser beiden Monosen wird aus dem Reduktionsvermögen und dem korr. spez. Drehungsvermögen berechnet.

Über die Analyse von Gemischen von Rohrzucker, Maltose, Glucose und Fructose vgl. auch WILSON und ATKINS (74).

Darstellung. Eine restlose Verzuckerung der Stärke zu Maltose mit Diastase (Amylase) gelingt nicht, vielmehr tritt meist nach Bildung von ca. 75—80% Maltose eine Hemmung der diastatischen Wirkung ein, und es zeigt sich, daß die nichtverzuckerte Stärke in ein Dextrin übergegangen ist, dessen Gegenwart dazu führt, daß die Maltose aus den Verzuckerungsansätzen beim Einengen nicht ohne weiteres auskrystallisiert. Hierauf nimmt die folgende Vorschrift von HARDING (31) (1923) Rücksicht:

2500 g lösliche Stärke werden in ca. 2 l heißen Wassers unter Rühren gelöst; nach dem Abkühlen auf mindestens 50° gibt man 100 g gemahlenes Gerstenmalz zu und läßt über Nacht in der Wärme stehen. Am nächsten Morgen wird ohne vorherige Filtration im Vakuum bis auf ca. 3 l eingeengt und dann mit 5,5 l Alkohol versetzt. Nachdem man die Mischung mindestens $^1/_2$ Stunde intensiv gerührt hat, läßt man die gebildeten Dextrine absitzen und dekantiert die alkoholische Lösung ab. Der Niederschlag wird mit der halben Menge Alkohol $^1/_4$ Stunde lang durchgerührt und wieder absitzen gelassen. Nach dem Abdekantieren der Lösung wäscht man den Niederschlag noch einmal mit einem Viertel der ur-

sprünglichen Menge Alkohol $^1/_4$ Stunde lang aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden dann im Vakuum eingeengt; bevor die Lösung Sirupkonsistenz erreicht, wird sie durch Kochen mit Tierkohle geklärt und dann das Einengen fortgesetzt, bis ein sehr dicker Sirup entstanden ist, dessen Volumen ca. 1 l beträgt. Dieser wird bei höchstens + 10° mit 95proz. Alkohol, der 1 Vol.% Salpetersäure enthält, vermischt und mit Maltose geimpft. Die Krystallisation beginnt dann meist nach 1 Stunde, schreitet schnell fort und erfordert dauernde Überwachung, um ein Zusammenbacken der Krystalle zu verhindern. Von Zeit zu Zeit wird zu diesem Zwecke frischer, salpetersäurehaltiger Alkohol zugesetzt. Die Krystalle werden zuletzt abgenutscht oder abgeschleudert und mit salpetersäurehaltigem Alkohol nachgewaschen. Zum Umkrystallisieren werden die Krystalle in heißem 95proz. Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt, im Vakuum zum Sirup eingeengt und die Krystallisation wieder wie oben herbeigeführt. Das erhaltene Produkt ist völlig reine Maltose. Ausbeute 20% der angewandten löslichen Stärke.

Nach PRINGSHEIM (62a) kann man die Verzuckerung der Stärke durch den Zusatz des Hefekomplementes weiter treiben und das Grenzdextrin in Maltose umwandeln. Die Maltose krystallisiert dann direkt aus.

c) Disaccharide unbekannter Konstitution.

Fucoideen enthalten nach KYLIN (48) ein aus 2 Glucoseresten bestehendes Disaccharid, *Laminariose* (nicht isoliert), das eine negative spezifische Drehung hat und bei der Hydrolyse eine rechtsdrehende Zuckermischung gibt.

Nach FRANKFORTER (17) findet sich in den reifen Früchten von Astragalus caryocarpus ein Disaccharid, *Astragalose*, das bei 95—98° schmilzt, $[\alpha]_D = +38{,}5^0$ zeigt und FEHLINGsche Lösung reduziert. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 186—188°.

C. Trisaccharide.

a) Raffinose (Gossypose, Melitriose).

Galaktose-glucose-fructose.

$1\alpha \prec\!\!\longrightarrow 6 \qquad 1\alpha \prec\!\!\longrightarrow 2$

Eigenschaften. Feine, weiße Nadeln oder große, monokline Prismen mit 5 Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt wasserfrei 118—119°, wasserhaltig 80°. Leicht löslich in Wasser (bei 20—25° in 100 g Wasser 14,30 g), weniger löslich in Methylalkohol (bei Zimmertemperatur in 100 cm³ 9,5 g), 50proz. Alkohol löst 1,4%, unlöslich in Alkohol und Äther, 100 g reines Pyridin lösen bei 20—25° 75 g. Nicht mutarotierend; $[\alpha]_D = +104^0$ (Hydrat), $+123^0$ (Anhydrid). Mit Säuren tritt bei geringer Erwärmung zunächst Zerfall in 1 Mol. Melibiose = ⟨1,5⟩ Galaktosido-3,β-⟨1,5⟩-glucose und 1 Mol. Fructose ein, bei weiterem Erwärmen zerfällt die Melibiose in d-Galaktose und d-Glucose. Im gleichen Sinne wirkt Invertin, während Emulsin in d-Galaktose und Rohrzucker spaltet. Raffinose reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

Nachweis der Raffinose auf Grund ihres Verhaltens gegen Invertin und Emulsin nach BOURQUELOT und BRIDEL (6). Infolge Überganges der Raffinose in 1 Mol. Fructose + 1 Mol. Melibiose unter der Einwirkung von Invertin nimmt die starke Rechtsdrehung der Raffinose in wäßriger Lösung beträchtlich ab, eine weitere Abnahme wird durch Melibiase infolge Spaltung der Melibiose in je 1 Mol. Glucose und Galaktose herbeigeführt. 100 cm³ einer wäßrigen Lösung von 5,04 g wasserfreier Raffinose zeigen z. B. im 2-dm-Rohr anfangs einen Drehungswinkel von + 12,31°, nach der Einwirkung des Invertins einen Winkel von + 6,48°, nach der weiteren Einwirkung der Melibiase einen Winkel von + 1,49°. Ist außer Raffinose noch ein anderes durch Emulsin spaltbares linksdrehendes

Glykosid zugegen, so wird die Wirkung der Melibiase ganz oder teilweise verdeckt, jedoch erfolgt in diesem Falle eine auffällige Vermehrung des reduzierenden Zuckers. Ferner kann Stachyose den Nachweis der Melibiose komplizieren, weil sie sich in optischer Hinsicht den beiden Enzymen gegenüber ähnlich wie Raffinose verhält. Isolierung der biochemisch nachgewiesenen Raffinose in Substanz ist daher unbedingt erforderlich.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung der Raffinose kann nach HUDSON und HARDING (39) auf Grund des optischen Verhaltens bei der stufenweisen Hydrolyse mit den Enzymen Invertase und Melibiase durchgeführt werden.

Die zu untersuchende Lösung wird mit Bleiacetat geklärt, mit Oxalat oder Sulfid entbleit und dann auf einen Gesamtzuckergehalt unter 13% verdünnt. Dann neutralisiert man genau, säuert mit 1—2 Tropfen Essigsäure auf 100 cm^3 an und läßt 95 cm^3 mit 5 cm^3 der nach S. 840 hergestellten invertasereichen Oberhefelösung bis zur konstanten Drehung (über Nacht oder bis zu 24 Stunden) stehen. Hierbei wird der Rohrzucker invertiert und die Raffinose in Melibiose und Fructose gespalten. Man bestimmt die Drehung bei 20°. Dann hydrolysiert man die Melibiose weiter durch die Melibiase, indem man 95 cm^3 der mit Invertase hydrolysierten Lösung mit 5 cm^3 der nach S. 840 hergestellten Unterhefelösung (die Invertase + Melibiase enthält) versetzt. Man bestimmt zunächst die Drehung unmittelbar nach der Mischung; sie soll mit dem aus den Drehungen der einzelnen Lösungen berechneten Wert übereinstimmen. Dann läßt man unter Zusatz von Toluol bei Zimmertemperatur stehen, wobei man von Tag zu Tag polarisiert. Durch die Hydrolyse ändert sich die Drehung der Melibiose von + 143° auf + 70,4°.

Das Verfahren gibt nach HARDING und HUDSON bei Gegenwart verschiedener anderer Zucker befriedigende Resultate.

Nach PELLET (59) ist es leicht, sich die beiden Heferassen zu verschaffen, die nach HUDSON Raffinose in verschiedener Richtung spalten und damit die Untersuchung einer Melasse, die nur geringe Mengen Raffinose enthält, mit einer gewissen Annäherung durchzuführen.

Darstellung aus Baumwollsaatmehl nach HARDING (30). 6 kg Baumwollsaatmehl werden mit 30 l gewöhnlichen Wassers, das 750 g technisches Aluminiumsulfat enthält, extrahiert, indem man einige Minuten verrührt und dann zentrifugiert. Das schlammige Zentrifugat wird unter Zusatz von etwas Paraffinöl (um Schäumen zu verhindern) im Vakuum auf 3 l eingeengt, 6 l 80proz. Alkohol zugegeben, gut durchgerührt und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Morgen wird die überstehende Flüssigkeit vom abgeschiedenen Aluminiumsulfat abgehebert und dieses zweimal durch je 15 Minuten dauerndes Verrühren mit 80proz. Alkohol gewaschen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden mit Bleiacetat geklärt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und mit Tierkohle entfärbt. Die farblose alkoholische Lösung wird im Vakuum eingeengt; sobald der Zucker wieder in wäßriger Lösung vorliegt, behandelt man wieder, und zwar diesmal bei 95°, mit Tierkohle und säuert mit Phosphorsäure schwach an. Dann wird auf 300 cm^3 oder weniger eingeengt. Der Syrup wird mit 95proz. Alkohol, der 1 Vol.-% Salpetersäure enthält, zwischen + 2 und + 10° bis zur Sättigung versetzt, mit Raffinose geimpft und an einem kühlen Orte stehengelassen, worauf über Nacht alles zu einer harten Krystallmasse erstarrt, die zerkleinert und mit 80proz., mit 1 Vol.-% Salpetersäure versetztem Alkohol bis zur völligen Farblosigkeit ausgewaschen wird. Das Rohprodukt wird nun in 85proz., salpetersäurehaltigem Alkohol gelöst, Tierkohle zugesetzt und filtriert. Dann wird im Vakuum eingeengt und der Syrup mit 95proz. Alkohol versetzt, worauf die Krystallisation

sofort beginnt. Ausbeute bei möglichst raschem Arbeiten 2,25 % des ursprünglichen Mehles.

b) Melecitose.

5-Glucosido ⟨1,5⟩ fructosido ⟨2,6⟩ glucosid ⟨1,5⟩.

Eigenschaften. Das Hydrat bildet rhombische Krystalle, Platten oder Stäbe, die bei langsamem Erhitzen bei 153—154° schmelzen. Das Krystallwasser wird bei 130° abgegeben. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 25° 35 g, bei 100° 76 g Melecitose. Löslich bei gewöhnlicher Temperatur in 16,4 Teilen 60proz., 41 Teilen 70proz., 144 Teilen 80proz. und 299 Teilen 90proz. Alkohols. Verdünnte Säuren spalten in der Kälte in 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Turanose, in der Hitze in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Fructose. $[\alpha] = +88{,}8°$ in 15proz., $+88{,}1°$ in 5proz. Lösung ohne Mutarotation. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Melecitose gärt nicht und wird durch Amylase nicht verändert.

Isolierung aus Douglas-Tannen-Manna nach HUDSON und SHERWOOD (40) (1918). 32 g gepulvertes Manna werden mit 300 cm³ absolutem Alkohol 48 Stunden bei 25° digeriert, der ungelöste Rückstand in 25 cm³ Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und mit 25 cm³ absoluten Alkohols versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen auf Eis werden 15 g reinweiße Krystalle erhalten. Vgl. auch HARDING (29).

c) Gentianose.

Fructose-glucose-glucose.

$2 \prec\!\!\!-\!\!\!\succ 1\alpha \qquad 6 \prec\!\!\!-\!\!\!\succ 1\beta$

Eigenschaften. Weiße Blättchen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 209—211°. In Wasser sehr leicht löslich, wenig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$ in Wasser $= +33°$ ($+65{,}7°$ nach dem Kochen). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Durch 0,2proz. Schwefelsäure oder Invertin wird sie in 1 Mol. Fructose und 1 Mol. Gentiobiose gespalten. Bei der vollständigen Hydrolyse entstehen 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Fructose.

Isolierung. Der ausgepreßte Saft frischer Gentianawurzeln wird mit Alkohol gereinigt, eingedampft und der Syrup der Krystallisation überlassen. Zweckmäßig enteiweißt man vorher den Saft, z. B. mit kolloidem Eisenhydroxyd.

d) Verbascose.

Eigenschaften. Aus wäßrig-alkoholischer Lösung kugelförmig angeordnete feine Nädelchen, die bei 100° 2,37 % an Gewicht verlieren und bei 219° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. $[\alpha]_D$ in Wasser $= +169{,}1°$ (1,3proz. Lösung). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Bei der Hydrolyse mit Säuren entstehen d-Glucose, d-Fructose und d-Galaktose, Invertin spaltet d-Fructose ab, jedoch viel langsamer als aus Stachyose.

Isolierung nach BOURQUELOT und BRIDEL (5). Man behandelt 3 kg frische, einjährige Wurzeln von Verbascum Thapsus L. erschöpfend mit siedendem Alkohol, engt den Auszug auf 500 cm³ ein und versetzt mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols, wobei fast der gesamte Zucker ohne Glykosid ausfällt. Zur Entfernung der Verunreinigungen behandelt man die Zuckerlösung mit Baryt, zerlegt die Barytverbindungen mit CO_2 und zuletzt mit verdünnter H_2SO_4 und fällt den Zucker aus dem Filtrat durch 95proz. Alkohol. Der über Schwefelsäure getrocknete und pulverisierte Zucker wird mit siedendem Methylalkohol unter Zusatz von 20 % Wasser behandelt, heiß filtriert, 0,5 Vol. absol. Alkohol zugesetzt und krystallisieren gelassen.

e) Rhamninose.

Galaktosido-rhamnosido-rhamnose.

Eigenschaften. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 135—140. In Wasser in allen Verhältnissen löslich, leicht löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther, löslich bei 15° in 35 Teilen Eisessig. $[\alpha]_D = -41°$ ohne Mutarotation. Reduziert FEHLINGsche

Lösung. Durch Bierhefe nicht vergoren. Invertin, Emulsion und Aspergillus Diastasen sind ohne Einwirkung.

Darstellung aus Xanthorhamnin vgl. CH. und G. TANRET (69).

f) Manninotriose.

Glucosido-galaktosido-galaktose.

Eigenschaften. Aus absolutem Alkohol Krystalle mit dem Schmelzpunkt 150°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol. $[\alpha]_D$ in Wasser $= +167°$. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Beim Erhitzen mit 3proz. Schwefelsäure zerfällt sie in 2 Mol. d-Galaktose und 1 Mol. d-Glucose; dieselbe Spaltung wird durch das im Emulsin der Mandeln vorliegende Enzymgemisch herbeigeführt, während Invertin die Manninotriose nicht zerlegt. Manninotriose bildet ein charakteristisches Phenylosazon vom Schmelzpunkt 122°, ziemlich löslich in Wasser, löslich in 50proz. wäßrigem Aceton.

Isolierung aus Eschenmanna nach TANRET (70). Durch Umkrystallisieren der Manna aus 70proz. Alkohol wird der Mannit, der 40—60% der Gesamtsubstanz ausmacht, entfernt; die Manninotriose bleibt hierbei in Lösung. Diese wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kochendem 95proz. Alkohol und dann so lange mit 85proz. Alkohol extrahiert, bis das Drehungsvermögen des Rückstandes ca. $+140°$ beträgt. Gewöhnlich sind 2 Behandlungen mit 95proz. und 5—6 Behandlungen mit 85proz. Alkohol notwendig, wobei man jeweils 4 Teile anwendet. Mit basischem Bleiacetat klären, mit Schwefelsäure entbleien, in der Kälte in der Flüssigkeit Baryt ($^2/_3$ des Gewichtes der Trockensubstanz) lösen und mit 80proz. Alkohol fällen. Den Barytniederschlag mit CO_2 zerlegen und die anwesende Manninotriose und Mannotetrose nach folgendem Prinzip trennen: Wenn man die mit Baryt versetzte Lösung mit Alkohol fraktioniert fällt, so fällt zuerst die Manninotriose, dann die Tetrose. Nach einer großen Zahl von Fraktionierungen mit anschließender Behandlung mit CO_2 gelangt man einerseits zu einem Gemisch von 0,75 Teilen Triose und 0,25 Teilen Tetrose, andererseits zu einem Gemisch von 0,97 Teilen Tetrose und 0,03 Teilen Triose.

D. Tetrasaccharide.

a) Stachyose. (Identisch mit Lupeose, Manninotetrose.)

$C_{24}H_{42}O_{21}$, $4\,H_2O$; Galaktosido-galaktosido-glucosido-fructosid.

Krystallisiert aus 90proz. Alkohol mit 4 Mol. Krystallwasser, das bei 115—120° abgegeben wird. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 167—170° und löst sich bei 13° in 0,75 Teilen Wasser. $[\alpha]_D = +148{,}9°$ (auf wasserfreie Substanz berechnet). FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert. Essigsäure, Invertin, Hefenmaltase und Kefirlactase spalten in 1 Mol. d-Fructose und 1 Mol. Manninotriose; 3proz. Schwefelsäure hydrolysiert vollständig zu 1 Mol. d-Fructose, 2 Mol. d-Galaktose und 1 Mol. d-Glucose.

Nachweis der Stachyose als Hexastrontiumverbindung nach TANRET (71). Bei Zusatz siedender gesättigter Strontiumhydroxydlösung zu einer 20proz. heißen Stachyoselösung fällt die Stachyose in der Siedehitze als unlöslicher Niederschlag $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 6\,SrO$ aus, der sich in der Kälte und in Gegenwart von etwas Wasser in Strontiumhydroxyd, das auskrystallisiert, und in ein niederes Sukrat zersetzt. Die Distrontiumverbindung ist leicht löslich, und bei der Zerlegung mit CO_2 wird daraus Stachyose regeneriert.

Isolierung aus Stachysknollen nach NEUBERG und LACHMANN (54) in Abänderung der Vorschrift von PLANTA und SCHULZE (61). Die zerkleinerten Knollen werden kräftig ausgepreßt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Dann fällt man den erhaltenen Saft zuerst mit Bleiessig, dann mit Mercuriacetat, solange noch ein Niederschlag entsteht, entfernt die Schwermetalle mit H_2S, der

danach durch Hindurchleiten von Luft vertrieben wird. Dann wird mit Phosphorwolframsäure gefällt, solange sich ein Niederschlag bildet, und der Überschuß durch Barytwasser entfernt, worauf das schwach alkalische Filtrat zum dünnen Syrup eingeengt wird. Zu diesem wird abwechselnd Barytwasser und Alkohol zugegeben, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach 24 Stunden saugt man ab, wäscht mit barythaltigem Alkohol nach und zerlegt den in einer Reibschale mit Wasser angeriebenen Niederschlag durch einen lebhaften Kohlensäurestrom. Auf diese Weise werden alle reduzierenden Zucker entfernt, und nach einmaliger Ausfällung mit Alkohol wird die Stachyose in syrupöser Form erhalten, aus der sie binnen einer Woche als kleinkrystalliner Schlamm ausfällt, wenn man die bis zur Trübung mit Alkohol versetzte wäßrige Lösung impft.

Gewinnung der Stachyose über die Strontiumverbindung nach TANRET (71). Getrocknete pulverisierte Bohnen (Phaseolus vulgaris) werden mit siedendem 60proz. Alkohol erschöpfend ausgezogen, der Auszug wird mit Bleiessig geklärt, das Filtrat mit Barytwasser neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand auf ca. $^1/_8$ eingeengt und das Barium und Blei mit Schwefelsäure entfernt. Dann wird die Essigsäure mit großen Mengen Äther ausgeschüttelt, die Flüssigkeit in der Kälte mit Barytwasser gesättigt, filtriert und das Filtrat mit Alkohol fraktioniert gefällt. Die ersten Fällungen mit einem Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = ca. 120° werden mit siedender Strontiumhydratlösung auf Stachyose verarbeitet (s. oben), die Fällungen mit einem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +60$ bis $+80°$ liefern Rohrzucker. Ausbeute aus 1 kg Bohnen 21 g Stachyose und 39 g Rohrzucker.

Literatur.

(*1*) BERGMANN u. FREUDENBERG: Ber. **62**, 2783 (1929). — (*2*) BERTRAND: Bull. (3) **15**, 627 (1896). — (*3*) BERTRAND u. WEISWEILER: Ebenda (4) **9**, 38, 84, 147 (1911); **7**, 1046 (1910); C. r. l'Acad. des sciences **151**, 325, 884 (1910). — (*4*) BOURQUELOT: Journ. Pharm. et Chim. (6) **14**, 481 (1901); **18**, 241 (1903). — (*5*) BOURQUELOT u. BRIDEL: C. r. d. l'Acad. des sciences **151**, 760 (1910); Journ. Pharm. et Chim. (7) **2**, 481 (1910); **3**, 569 (1911). — (*6*) C. r. d. l'Acad. des sciences **151**, 760 (1910); Journ. Pharm. et Chim. (6) **30**, 162 (1909). — (*7*) BOURQUELOT u. HÉRISSEY: C. r. d. l'Acad. des sciences **129**, 339 (1899). — (*8*) BRAUN u. BLEYER: Ztschr. f. anal. Ch. **76**, 1 (1929). — (*8a*) BREDERECK: Ber. **64**, 1730 (1931).

(*9*) CLOETTA: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **88**, 113 (1920). — (*10*) CORLEY: Journ. Biol. Chem. **81**, 81 (1929). — (*11*) CREFELD, VAN: Arch. néerland. physiol. Homme Animaux **13**, 521 (1928).

(*12*) DAVIS u. DASH: Ztschr. f. angew. Ch. **27**, 116 (1914); Analyst **38**, 504 (1913); Journ. agricult. Sci. **5**, 437 (1913); **6**, 152 (1914); Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 201 (1916).

(*13*) FEIST: Ber. **31**, 537 (1898); **33**, 2091 (1900). — (*14*) FISCHER u. LIEBERMANN: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2415 (1893). — (*15*) LA FORGE: Journ. Biol. Chem. **28**, 511 (1917). — (*16*) LA FORGE u. HUDSON: Ebenda **30**, 61 (1917). — (*17*) FRANKFORTER: Amer. Journ. Pharm. **72**, 320 (1900). — (*18*) FREUDENBERG u. BLÜMMEL: Ann. der Chemie **440**, 45 (1924).

(*19*) GORIS, MASCRÉ u. VISCHNIAC: Bull. Sciences Pharmacol. **19**, 577 (1912); **27**, 258 (1920). — (*20*) LE GRAND: Ann. Chim. analyt. appl. (2) **3**, 240 (1921); Ann. des Falsifications **14**, 132 (1921).

(*21*) HAAR, VAN DER: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren. Berlin 1920. — (*22*) Biochem. Ztschr. **81**, 263 (1917); Chemisch Weekblad **13**, 1204 (1916). — (*23*) HARANG: Journ. Pharm. et Chim. (6) **23**, 16 (1906). — (*24*) HARDING: Sugar **23**, 546 (1921). — (*25*) Ebenda **24**, 656 (1922). — (*26*) Ebenda **25**, 23, 82 (1923). — (*27*) Ebenda **25**, 124 (1923). — (*28*) Ebenda **25**, 175 (1923). — (*29*) Ebenda **25**, 240 (1923). — (*30*) Ebenda **25**, 308 (1923). — (*31*) Ebenda **25**, 350 (1923). — (*32*) Ebenda **25**, 406 (1923). — (*33*) Ebenda **25**, 476 (1923). — (*34*) Ebenda **25**, 583 (1923). — (*35*) HAWORTH u. WYLAM: Journ. Chem. Soc. London **123**, 3120 (1923). — (*36*) HELFERICH u. RAUCH: Ann. der Chem. **455**, 168 (1927). — (*37*) HUDSON: Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1566 (1914). — (*38*) Journ. Ind. Engin. Chem. **2**, 143 (1910); Chem. News **101**, 153, 159 (1910). — (*39*) HUDSON u. HARDING: Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2193 (1915). — (*40*) HUDSON u. SHERWOOD: Ebenda **40**, 1456 (1918).

(*41*) KILIANI: Arch. der Pharm. **234**, 274 (1896). — (*42*) Ebenda **234**, 438 (1896). — (*43*) Ebenda **251**, 576 (1913). — (*44*) Ebenda **254**, 281 (1916). — (*45*) KOLTHOFF: Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **45**, 141 (1923); Maßanalyse **2**, 429. Berlin 1928. — (*46*) KRUISHER: Chemisch Weekblad **23**, 43 (1926). — (*47*) KUESTER u. SCHODER: Ztschr. f. physiol. Ch. **141**, 129 (1924). — (*48*) KYLIN: Ebenda **94**, 337 (1915).

(*49*) LÉGER: C. r. d. l'Acad. des sciences **150**, 983, 1695 (1910); Bull. (4) **7**, 800 (1910). — (*50*) LEVENE u. JACOBS: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2473 (1909).

(*51*) MALOWAN: Ztschr. f. Zuckerind. u. Landw. **1917**, H. 1 u. 2; Chem.-Ztg. **53**, 800 (1929). — (*52*) MEES: Chemisch Weekblad **25**, 674 (1928).

(*53*) NEUBERG: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1473 (1902). — (*54*) NEUBERG u. LACHMANN: Biochem. Ztschr. **24**, 173 (1910). — (*55*) NIJN: Sucre Belge **44**, 210 (1924).

(*56*) OFNER: Monatshefte f. Chemie **25**, 611 (1904); Chem.-Ztg. **53**, 682 (1929). — (*57*) OSHIMA u. TOLLENS: Ber. **34**, 1422 (1901).

(*58*) PELLET: Ann. Chim. analyt. appl. **20**, 121 (1915). — (*59*) Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **33**, 41 (1915). —(*60*) PINOFF u. GUDE: Chem.-Ztg. **38**, 625 (1914). — (*61*) PLANTA, v., u. SCHULZE: Ber. **23**, 1692 (1890); **24**, 2705 (1891). — (*62*) POWER u. SALWAY: Journ. Chem. Soc. London **105**, 767, 1062 (1914). — (*62a*) PRINGSHEIM, H.: Die Polysaccharide, 3. Aufl. Berlin 1931.

(*63*) ROSIN: Ztschr. f. physiol. Ch. **38**, 555 (1903).

(*64*) SELIWANOFF: Ber. **20**, 181 (1887). — (*65*) SCHMIDT, ATTERER u. SCHNEGG: Cellulosechemie **10**, 126 (1929). — (*66*) SCHMIDT, TREFZ u. SCHNEGG: Ber. **59**, 2635 (1926). — (*67*) SCHULZE u. FRANKFURT: Ztschr. f. physiol. Chem. **20**, 511 (1895). — (*68*) SCHÜTTE u. TERRILL: Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists **13**, 93 (1930).

(*69*) TANRET, CH. u. G.: Bull. **21**, 1065, 1073 (1899). — (*70*) Bull. (3) **27**, 947 (1902). — (*71*) Compt. rend. **155**, 1562 (1912); Bull. (4) **13**, 176 (1913).

(*71a*) VONGERICHTEN: Ann. der Chem. **318**, 121 (1901); **321**, 71 (1902).

(*72*) VOTOČEK: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 35 (1917).

(*73*) WIDDOWSON: Biochem. Journ. **25**, 863 (1931). — (*74*) WILSON u. ATKINS: Ebenda **10**, 504 (1916). — (*75*) WINDAUS u. HERMANNS: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1571 (1898). — (*76*) WINTERSTEIN: Ber. **31**, 1571 (1898). — (*77*) Ztschr. f. physiol. Ch. **104**, 217 (1919).

(*78*) ZERBAN u. SATTLER: Journ. Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. **2**, 307 (1930).

Systematische Verbreitung und Vorkommen der einzelnen Zucker[1].

Von **C. WEHMER, W. THIES** und **M. HADDERS**, Hannover.

A. Monosaccharide.

a) Pentosen.

1. l-Arabinose.

Vorkommen: Nur als Hydrolysierungsprodukt von *Pentosanen* (*Araban*) der Zellwände (Holz, Stengel, Wurzel, Früchte, Samen, Rhizom, Zwiebel), von *Pektinstoffen*, *Gummiarten*, *Pflanzenschleimen*, *Glykosiden*, *Saponinen*, weit verbreitet, vorzugsweise bei Monocotylen und Dicotylen, zumal *Leguminosen* und *Rosaceen*, doch auch bei Gymnospermen.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): Als *Araban* im Holz bei folgenden Arten: *Pinus silvestris* L., Kiefer. — *P. palustris* MILL. (*P. australis* MICH.), Gelbkiefer; als *Arabogalaktan*. — *Picea excelsa* LK., Fichte. — *Abies pectinata* DC., Edeltanne. — *Larix occidentalis* NUTT., neben *Galaktan*.

Fam. **Gramineae:** Als *Araban* in den Zellwänden folgender: *Zea Mays* L., Mais (Mark des Stengels, Maiskolben); *Arabanoxylan*. — *Oryza sativa* L., Reis (Frucht); *Arabanoxylan*. — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr). — *Molinia coerulea* MICH., Pfeifengras (Wurzel). — *Hordeum sativum* JESS., Gerste (Frucht). — *Secale cereale* L., Roggen („Stroh" und Frucht). — *Triticum sativum* LMK., Weizen (Stroh und Frucht); neben *Xylan*. — *Phyllostachys pubescens* (?) und *Ph. bambusoides* SIEB. et ZUCC. (Stamm); im *Pfefferrohr*. — *Sasa paniculata* SHIB. et MAK. (Schößlinge).

[1] Literatur s. Note 1 S. 245.

Fam. **Palmae:** Im *Samen* (Endospermwände) folgender: *Cocos nucifera* L., Cocospalme; als *p-Galaktoaraban.* — *Phytelephas macrocarpa* R. et P., Amerikanische Steinnußpalme (*Steinnüsse*); *Araban.* — *Coelococcus carolinensis* DINGL., Polynesische Steinnußpalme; *Araban.* — *Phoenix dactylifera* L., Dattelpalme; *p-Galaktoaraban.* — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (Samen = *Palmkerne*); *Galaktoaraban.*

Fam. **Bromeliaceae:** *Tillandsia usneoides* L., Spanisches Moos; *Araban.*

Fam. **Juncaceae:** *Juncus effusus* L. var. *decipiens* BUCH. (Mark); *Araban.*

Fam. **Liliaceae:** *Allium scorodoprasum* L. (Zwiebel), *Araban*; *A. Porrum* L., Porree (Wurzel), ebenso; *A. Macleanii* BAK. (Zwiebel = „*Salpamisri*"); aus *Saponin* (neben *Galakturonsäure*). — *Ruscus aculeatus* L., Mäusedorn (Samen); *Araban.* — *Asparagus officinalis* L., Spargel (Wurzel); ebenso. — *Convallaria majalis* L., Maiblume (Kraut); ebenso. — *Polygonatum officinale* ALL. (*Convallaria Polygonatum* L.), Salomonssiegel (Rhizom); sekundär aus Schleim.

Fam. **Iridaceae:** *Iris-Arten*, Schwertlilien (Rhizom = „*Veilchenwurzel*" und Samen); *Araban.* — *I. Pseudacorus* L. (*I. lutea* LAM.), Gelbe Schwertlilie (Samen); ebenso. — *I. foetida* L. (Samen); ebenso.

Fam. **Cannaceae:** *Canna indica* L., Blumenrohr (Samen, Endospermwände); *Arabanoxylan.*

Fam. **Juglandaceae:** *Carya olivaeformis* NUTT. (*Hickory o.* RAF.), Pekan (Samen = *Hickorynüsse*).

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Rotbuche (Holz); Araban neben Xylan. — *Castanea vesca* GAERTN., Edelkastanie (Blätter); aus Pektinstoffen. — *Quercus Robur* L., Eiche (Holz); *Araban* neben *Xylan.* — *Q. alba* L., White Oak (Holz); aus *Arabanoxylan.*

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Stengel); in Hanffasern („*Hanf*"), aus einem Pentosan.

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* BAILL. (Rhizom = *Chinesischer Rhabarber*); aus Pentosanen. — *Rumex Patientia* L., Gartenampfer (Rhizom); ebenso.

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Rübenmark und Rübenschnitzel); *l-Arabinose* (neben Galaktose) aus Pektinstoffen; in schleimfaulen Rüben und gummiartiger Ausquellung unreifer Rüben als *Galaktoaraban.* — *B. vulgaris var. cruenta*, Rote Rübe (Wurzel); im Mark, *Araban.* — *Anabasis aretioides* MOQ. et COSS. (oberirdische Teile).

Fam. **Nyctaginaceae:** *Mirabilis Jalapa* L., Wunderblume (Wurzel); *Araban* neben *Galaktan.*

Fam. **Caryophyllaceae:** *Gypsophila paniculata* L. und *G. Arrostii* GUSS. (Wurzel = „*Levantinische Seifenwurzel*"); aus *Saponin.* — *Lychnis Githago* SCOP. (*Agrostemma G.* L.), Kornrade (Samen); aus *Saponin.*

Fam. **Ranunculaceae:** *Paeonia arborea* DON., Pfingstrose (Rinde des Wurzelstocks); aus Pentosanen.

Fam. **Berberidaceae:** *Caulophyllum thalictroides* MICHX., Blauer Hahnenfuß (Rhizom und Wurzel); aus *Saponin.*

Fam. **Magnoliaceae:** *Kadsura japonica* DUN. (Schleim); *Araban.*

Fam. **Lauraceae:** *Sassafras variifolium* (?) (Schleim); aus Pentosanen.

Fam. **Cruciferae:** *Cochlearia Armoracia* L., Meerrettich (Wurzel); aus Pentosanen.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes Grossularia* L., Stachelbeere (Früchte); aus *Stachelbeerpektin.*

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Cydonia vulgaris* PERS., Quitte (Samen); aus *Quittenschleim.* — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Frucht); aus Pektinstoffen. — (*Rosoideae*): *Alchimilla vulgaris* L., Frauenmantel (Wurzel). — *Geum urbanum* L., Nelkenwurz (Rhizom); aus Glykosid *Gein.* — *Rosa canina* L., Hundsrose (Früchte und Blätter); aus Pektin. — (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* STOK., Mandelbaum (Stamm); aus *Mandelgummi.* — *P. Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsichbaum (Zweige); aus „*Pfirsichgummi*". — *P. armeniaca* L., Aprikosenbaum (Stamm); aus „*Aprikosengummi*". — *P. domestica* L., Zwetsche (Stamm und Früchte); aus *Zwetschengummi* und *-pektin.* — *P.-Species* und Variet. divers., Pflaumensorten (Stamm und Zweige); aus *Pflaumengummi.* — *P. avium* L. (*Cerasus a.* BRCK.), Süßkirsche (Zweige); aus *Kirschgummi.*

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Tetrapleura Thonningii* BENTH. (Samen); neben Galaktose aus Pentosanen. — *Acacia Pycnantha* BENTH. (*Australisches Gummi*); aus *Arabogalaktan.* — *A. horrida* WILLD. (*Heiraharz* und *Capgummi*); aus Arabogalaktan. — *A. arabica* WILLD. (*Arabisches Gummi*); ebenso. — *Prosopis juliflora* DC. (*Acacia j.* WILLD.), Mesquitebaum (*Mesquite-Gummi*); aus Gummi. — *P. inermis*

H. et B., *P. cumanensis* Humb., *P. dulcis* Knth., *P. glandulosa* Torr., *P. horrida* Knth., *P. microphylla* Humb. et Bonpl. und *P. pubescens* Benth. („*Mesquite-gummi*"); aus dem Gummi. — *Piptadenia rigida* Benth. (*Brasilianisches Gummi*); neben *Galaktose* aus Gummi. — (*Caesalpinioideae*): *Gleditschia horrida* Mak. (Rinde); aus *Gleditschia-Saponin.* — *Gymnocladus canadensis* Lam., Kentucky-Kaffeebaum (Früchte); aus *Glykoaraban* (wahrscheinlich!). — (*Papilionatae*): *Anagyris foetida* L., Stinkstrauch (Samenschale); neben *Galaktose* aus *Podalirin.* — *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samen und Samenschale); aus *Paragalaktoaraban.* — *L. albus* L., Weiße Lupine (Samenschale), *Araban*; *L. angustifolius* L., Blaue Lupine (Samen, Samenschale und Keimpflanzen), *Paragalaktoaraban*; *L. hirsutus* L., Rauhhaarige Lupine (Samen), ebenso. — *Medicago sativa* L., Luzerne (Wurzel und junge Pflanze); aus Kohlenhydraten. — Gattung *Astragalus*, Traganthstrauch (Traganth); aus Gummi (*Traganthgummi*). — *Hedysarum coronarium* L., Süßklee (Blätter); *Araban.* — *Vicia sativa* L., Futterwicke (Samen); aus *Paragalaktoaraban.* — *V. Faba* L., Pferdebohne (Samen); ebenso. — *V. angustifolia* All., Schmalblättrige Wicke (Samen); aus *Vicianose.* — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (unreife Fruchtschale und Samen); aus *Paragalaktoaraban.* — *Glycine Soja* Sieb., Sojabohne (Samen); ebenso. — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (unreife Fruchtschale und Samenschale); aus Hemicellulosen. — *Trifolium pratense* L., Wiesenklee (Keimlinge); *Paragalaktoaraban.* — *Cicer arietinum* L., Kichererbse (Samen); *Paragalaktoaraban.*

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Lein (*Flachsfaser*, aus Pektinstoffen und *Leinsamenschleim*, aus Pentosanen).

Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fruchtschale); aus *Pektin.*

Fam. **Burseraceae:** *Boswellia serrata* Roxb., Salaibaum (Stamm); aus Gummiharz. — *Commiphora Myrrha* Holm., *C. abyssinica* Engl. und *C. Schimperi* Engl. (*Heerabolmyrrhe*); aus Gummi (*Arabinose* unsicher!).

Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Stamm); aus Gummi mit *Galaktoaraban.* — *Khaja senegalensis* Juss. (*Swietenia s.* Desv.) (Baum); aus Gummi mit *Araban.*

Fam. **Euphorbiaceae:** *Aleuritis laccifera* Willd. (*Croton l.* L.), (*Stocklack*); unsicher! — *Euphorbia Tirucalli* L. (Gummiharz).

Fam. **Anacardiaceae:** *Mangifera indica* L., Indischer Mangobaum (Harzgummi); aus Kohlenhydraten. — *Rhus vernicifera* DC., Lacksumach (*Japanlack*); aus Gummi. — *Odina Wodier* Roxb. (Rinde); *Arabogalaktan.*

Fam. **Vitaceae:** *Vitis pentaphylla* Thbg. (Blätter und Stengel).

Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus Saponaria* L., Seifenbaum (Früchte); aus *Saponin.* — *S. utilis* (?) (Früchte); aus *Saponin.*

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (*Jutefaser*); aus Pentosanen. — *Tilia americana* L. (Holz); aus *Araban.*

Fam. **Sterculiaceae:** *Sterculia platanifolia* L. fil. (Junge Sprosse); aus Schleim mit *Araban.* — *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Fruchtwand und -fleisch, Samen, Samenschale und Schleim der Schale); aus Kohlenhydraten.

Fam. **Theaceae:** *Camellia japonica* L., Japanischer Ziertee (Samen); aus *Saponin.* — *C. theifera* Griff. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Samen); aus *Theasaponin.*

Fam. **Winteranaceae:** *Canella alba* Murr., Weißer Caneelbaum (Rinde); neben *d-Galaktose* und *l-Xylose* aus Pentosanen.

Fam. **Violaceae:** *Viola cornuta* L. (Kraut); aus Glykosid *Violutosid.*

Fam. **Cactaceae:** *Opuntia Dellinii* (?) (Stamm). — *O. vulgaris* Mill. (*Cactus Opuntia* L.), Opuntie (Stamm); *Araban.*

Fam. **Combretaceae:** *Anogeissus latifolia* Wall. (Gummi); *Arabogalaktan.*

Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Gunnii* Hook. f., „Cider tree" (*Eucalyptus-Manna*).

Fam. **Oenotheraceae:** *Oenothera Jacquini* (?) (Stengel und Blätter); Schleim mit *Araban.*

Fam. **Araliaceae:** *Panax repens* Maxim. (Rhizom); aus *Saponin.* — *Aralia montana* Blme. (Blatt und Stengel); aus *Saponin.* — *Polyscias nodosa* Seem. (Blätter); aus *Saponin.* — *Hedera Helix* L., Efeu (Blätter); aus Glykosid *Hederin.*

Fam. **Umbelliferae:** *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); aus *Möhrenpektin.* — *Dorema Ammoniacum* Don. (*Peucedanum A.* Nees); aus *Ammoniakgummi.* — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Wurzelstock); aus *Araban.*

Fam. **Cornaceae:** *Aucuba japonica* Thbg., Goldorange (Samen und Frucht); aus *Pentosanen* und *Pektin.*

Fam. **Primulaceae:** *Lysimachia vulgaris* L., Gilbweiderich (Rhizom); aus *Pentosanen.*

Fam. **Sapotaceae:** *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (Samen); aus *Achrassaponin.* — *Mimusops Elengi* L. (Samen); aus *Saponin.*

Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Früchte); aus *Pektin.*
Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (*Enzianwurzel*); neben *Galaktose* aus *Pektin.* — *G. purpurea* L., Roter Enzian, *G. pannonica* SCOP. und *G. punctata* L. (Enzianwurzel); aus *Pektin.*
Fam. **Pedaliaceae:** *Sesamum indicum* L., Sesam (Samen); aus *Pentosanen.*
Fam. **Plantaginaceae:** *Plantago Psyllium* L. (Samen); aus „*Flohsamenschleim*".
Fam. **Caprifoliaceae:** *Lonicera Xylosteum* L., Heckenkirsche (Beeren); aus *Pektin.*
Fam. **Compositae:** *Aster tartaricus* L. (Wurzel); aus *Astersaponin.* — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Wurzel); aus Wandkohlenhydraten.

2. d-Arabinose.

Vorkommen: Nur für eine Familie angegeben.

Fam. **Liliaceae:** *Aloe vulgaris* LAM. (Blätter), in *Barbados-Aloe*; *d-Arabinose* (= *Aloinose*), aus Glykosidspaltung (*Emodinglykosid*). — *A. Barbarae* DYER. (*Natal-Aloe*); ebenso.

3. l-Xylose (Holzzucker).

Vorkommen[1]: Selten frei in Pflanzen, sonst nur als Hydrolysierungsprodukt von Pentosanen (*Xylan*), diese besonders in Zellwänden des Holzes, auch von Stengeln und Samen bzw. Früchten; ist außerdem Spaltprodukt einiger Glykoside, gummiartiger Stoffe und Pektinsubstanzen, in vielen Familien des ganzen Systems nachgewiesen.

Fam. **Ginkgoaceae:** *Ginkgo biloba* L. (*Salisburia adiantifolia* SM.), Ginkgo (Holz); *Xylan.*
Fam. **Taxaceae:** *Xylan* im Holz folgender: *Podocarpus macrophylla* DON. — *Torreya nucifera* SIEB. et ZUCC. (*Taxus n.* KMPF.), „Kaya".
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): Als *Xylan* in den Holzwänden folgender Arten: *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer. — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer (Samenschale). — *P. palustris* MILL. (*P. australis* MICH.), Sumpfkiefer. — *P. parviflora* SIEB. et ZUCC. — *P. Massoniana* SIEB. et ZUCC. (*P. Thunbergii* PARL.), Kuromatsu. — *Picea excelsa* LK., Fichte. — *Abies pectinata* DC., Edeltanne. — *A. firma* SIEB. et ZUCC. (*A. Momi* SIEB.), Momitanne. — (*Cupressineae*): *Cryptomeria japonica* DON. (*Cupressus j.* L.), Japanische Ceder. — *Chamaecyparis obtusa* ENDL., Hinokibaum.
Fam. **Gramineae:** Als *Xylan* bei folgenden Pflanzen: *Zea Mays* L., Mais (Mark des Stengels, Blütenpollen, Keimpflanzen und Maiskolben). — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohr). — *Molinia coerulea* MICH., Pfeifengras (Stengel). — *Hordeum sativum* JESS., Gerste (Frucht und Malz). — *Secale cereale* L., Roggen (Stroh, Frucht und Kleie). — *Triticum sativum* LMK., Weizen (Stroh und Frucht). — *Oryza sativa* L., Reis (Frucht); *Xylan* neben *Arabanoxylan.* — *Avena sativa* L., Hafer (Haferstroh); *Xylan.* — *Sasa paniculata* SHIB. et MAK. (Schößlinge). — *Phyllostachys quilioli* F. MÜLL. (Schößlinge); nur *l-Xylose* angeblich *frei* im Saft! — *P. nigra* S. et ZUCC. (Stamm). — *P. pubescens* (?) und *P. bambusoides* SIEB. et ZUCC. (Stamm); im *Pfefferrohr.* — *Bambusa arundinacea* WILLD., Bambus (Bambusschößlinge); hier *frei* im Saft! — *B.-Species*, „Moso-Chiku" (Rohr).
Fam. **Palmae:** *Cocos nucifera* L., Cocospalme (Steinschale); *Xylan.*
Fam. **Cannaceae:** *Canna indica* L., Blumenrohr (Endospermwände); *Arabano-Xylan.*
Fam. **Bromeliaceae:** *Puya coarctata* FISCH. (*P. chilensis* MART.), *P. lanuginosa* SCHULT., *P. lanata* SCHULT. und *P. tuberculata* MART. (*Chagualgummi*). — *Tillandsia usneoides* L., Spanisches Moos; sämtlich *Xylan.*
Fam. **Juncaceae:** *Juncus effusus* L. var. *decipiens* BUCH. (Mark); *Xylan.*
Fam. **Salicaceae:** *Xylan* im Holz bei folgenden: *Salix pentandra* L., Fünfmännige Weide. — *Populus Tremula* L., Zitterpappel. — *P. nigra* L., Schwarzpappel.
Fam. **Juglandaceae:** *Juglans nigra* L., Schwarze Walnuß (Steinschale der Frucht und Holz); *Xylan.* — *J. cinerea* L., Graue Walnuß (Holz); *Xylan.*
Fam. **Fagaceae:** *Xylan* im Holz folgender: *Fagus silvatica* L., Buche. — *F. Sieboldii* ENDL. — *Castanea vesca* GAERTN., Echte Kastanie. — *Quercus Robur* L., Eiche. — *Q. alba* L., „White Oak". — *Q. acuta* THBG.
Fam. **Betulaceae:** *Betula lenta* L., „Cherry-Birch" (Rinde); aus Glykosid *Gaultherin.* — *B. alba* L., Weißbirke (*Birkenholzgummi*); aus *Xylan.* — *B. populifera* AIT. (Holz); *Xylan.* — *B. alba* L., Weißbirke (Rinde); ebenso. — *Alnus glutinosa* GAERTN., Schwarzerle (Holz); *Xylan.* — *A. incana* W., Grauerle (Holz); *Xylan.*

[1] Wo nicht anders bemerkt, stets aus *Xylan.*

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Stengel); aus Pentosanen der Faser.
Fam. **Ulmaceae:** *Zelkova acuminata* Pl. (Holz); *Xylan.*
Fam. **Olacaceae:** *Coula edulis* Baill. (Frucht); in Steinschale und Samen, *Xylan.*
Fam. **Magnoliaceae:** *Magnolia hypoleuca* S. et Z. (Holz); *Xylan.*
Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* Houtt., Muskatnußbaum (Samen = *Muskatnüsse*); *Xylan.*
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Cydonia vulgaris* Pers., Quitte (Samen); aus Quittenschleim. — *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Holz und Früchte); zum Teil aus Pektinstoffen. — (*Prunoideae*): *Prunus avium* L., Süßkirsche (Holz). — *P. cerasus* L., Sauerkirsche (Holz).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Daviesia latifolia* R. Br. (Blätter und Zweige); aus *Dibenzoylglucoxylose.* — (*Papilionatae*): Gattung *Astragalus*, Traganthstrauch (Stengel); aus *Traganthgummi.* — *Cladastris amurensis* Benth. (Holz); *Xylan.* — *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (Samenschale); *Xylan.* — *L. albus* L., Weiße Lupine; wie vorige. — *Trifolium pratense* L., Wiesenklee; wie vorige. — *Pisum sativum* L., Gartenerbse; wie vorige.
Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse (Früchte und Keimpflanzen).
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Lein (*Flachsfaser* und *Leinsamenschleim*).
Fam. **Zygophyllaceae:** *Balanites Tighemii* (?) (Samen); *Xylan.*
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fruchtschale); aus *Pektin*stoffen.
Fam. **Burseraceae:** *Boswellia serrata* Roxb., Salaibaum; aus Gummiharz neben Arabinose und Galaktose. — *Commiphora Myrrha* Holm., *C. abyssinica* Engl. und *C. Schimperi* Engl., Myrrhe (Rinde); aus *Myrrhengummi, Xylan.*
Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Rinde); aus Glykosiden.
Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (Samen); *Xylan.*
Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (*Jutefaser*); Xylan. — *Tilia americana* L. (Holz); *Xylan.*
Fam. **Malvaceae:** *Althaea officinalis* J., Gemeiner Eibisch (Wurzel); *Xylan.*
Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samenschale); unsicher!
Fam. **Guttiferae:** *Symphonica laevis* (?) (Samen); *Xylan.*
Fam. **Winteranaceae:** *Canella alba* Murr., Weißer Kaneelbaum (Rinde); *Xylan.*
Fam. **Bixaceae:** *Cochlospermum Gossypium* DC. (*Bombax G.* L.); aus *Kuteragummi.*
Fam. **Oliniaceae:** *Onguecoa Gore* Endl. (Same); in Steinschale, *Xylan.*
Fam. **Pirolaceae:** *Monotropa Hypopitys* L., Fichtenspargel (Blütensprosse); aus Glykosid *Gaultherin.*
Fam. **Ericaceae:** *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Blätter); aus *Gaultherin* (Gaultheriosid).
Fam. **Sapotaceae:** *Chrysophyllum d'Adzopé* (?) (Samen); *Xylan.*
Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Ebenum* Koen. (Holz = „*Echtes Ebenholz*"); aus Pentosanen.
Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (*Enzianwurzel*); aus Glykosid *Gentiacaulosid.* — *G. acaulis* L., Stengelloser Enzian (Blätter und Stengel); ebenso. — *G. purpurea* L., *G. pannonica* Scop. und *G. punctata* L. (*Enzianwurzel*); ebenso.
Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter und Samen); Spaltprodukt von Glykosiden (*Digitonin* u. a.).
Fam. **Plantaginaceae:** *Plantago Psyllium* L. (Samen); aus *Flohsamenschleim, Xylose* zweifelhaft!
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Holundermark); *Xylan.*
Fam. **Cucurbitaceae:** *Luffa cylindrica* Röm. (*L. aegyptiaca* Mill.) („Luffa"). — *Curcubita Pepo* L., Kürbis (Samenschale); *Xylan.*
Fam. **Compositae:** *Meratia praecox* Rehd. et Wils. (Fruchtschale). — *Helianthus annuus* L., Sonnenblume (Fruchtschale).

4. d-Ribose.

Vorkommen: Nur als Spaltprodukt angegeben für:
Fam. **Gramineae:** *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Embryo); aus *Triticonucleinsäure* (identisch mit *Hefennucleinsäure*).

5. *Apiose.*

Vorkommen: Nur in einer Familie als Glykosid.

Fam. **Umbelliferae:** *Petroselinum sativum* HOFFM., Gemeine Petersilie (Kraut); aus Glykosiden *Apiin* und *Oxyapiinmethyläther.*

6. *Pentosen unbekannter Art (unbenannte).*

Vorkommen: Aus Blättern, Samen, Früchten, Holz, Rinde u. a. als Spaltprodukte von gummiartigen Substanzen, Saponinen, Glykosiden, Pektinstoffen vielfach gewonnen.

Fam. **Pinaceae** (*Cupressineae*): *Juniperus virginiana* L., Virginischer Wacholder (Samen, bei Nachreife). — *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Blätter und Zweigenden); aus Glykosid *Pinipicrin.*

Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Blütenpollen), *frei,* ist zweifelhaft; (Keime), ebenso aus Glykosid. — *Sorghum saccharatum* PERS., Zuckerhirse (Stengel); aus Gummi. — *Oryza sativa* L., Reis (Reisschalen). — *Phalaris arundinacea* L. (Blätter). — *Secale cereale* L., Roggen (Frucht); aus *Lecithin.* — *Bambusa arundinacea* WILLD., Bambus (im Saft des Rohrs). — Fam. **Palmae:** *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme (Fruchtfleisch); aus gummiartiger Substanz. — Fam. **Liliaceae:** *Asparagus officinalis* L., Spargel („*Spargel*"). — *Ruscus aculeatus* L., Mäusedorn (Samen). — *Smilax ornata* HOOK. fil. (*Honduras-Sarsaparille*); aus *Saponin.* — Fam. **Amaryllidaceae:** *Narcissus Pseudo-Narcissus* L., Gelbe Narzisse (Blätter).

Fam. **Betulaceae:** *Corylus avellana* L., Haselstrauch (Rinde). — *Alnus incana* W., Grauerle (Rinde). — Fam. **Proteaceae:** *Grevillea robusta* CUNN.; aus *Gummi.* — Fam. **Polygonaceae:** *Rheum officinale* BAILL. (Kraut und Stiele); aus *Rhabarberpektin.* — *Rh. palmatum* L., ebenso. — Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa,* Zuckerrübe (Samen). — Fam. **Phytolaccaceae:** *Phytolacca abyssinica* HOFFM. (Frucht); aus „Schleimsubstanz". — Fam. **Cruciferae:** *Brassica oleracea capitata rubra* L., Rotkohl und *B. o. Botrytis* L., Blumenkohl (Blätter); aus einem Polysaccharid.

Fam. **Saxifragaceae:** *Ribes rubrum* L., Rote Johannisbeere (Frucht); aus *Pektin.* — Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa canina* L., Heckenrose (Kerne). — Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Canavalia ensiformis* DC., Schwertbohne (Samen); aus Gummi. — *Apios tuberosa* MNCH. (*Glycine Apios* L.); aus Wurzelknollen. — Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Feronia elephantum* CORR. (*Feroniagummi*). — Fam. **Anacardiaceae:** *Schinopsis Lorentzii* ENGL. (*Quebrachia L.* GRISB.) und *Sch. Balansae* ENGL., „Quebracho Colorado" (*Rotes Quebrachoholz*). — Fam. **Aceraceae:** *Acer campestre* L., Feldahorn (Rinde). — Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Samen); aus *Roßkastaniensaponin.* — Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus Rarak* DC. (Früchte); aus *Raraksaponin.* — Fam. **Balsaminaceae:** *Impatiens Noli-tangere* L. (Blätter); aus Kohlenhydraten.

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Kreuzbeeren); aus einem Glykosid. — Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Lindenbaum (Blätter). — Fam. **Theaceae:** *Camellia assamica* L. (*Thea a.* MART.), Assam-Tee (Samen); aus *Assamin.* — Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Kraut); aus *Pektin.* — Fam. **Oenotheraceae:** *Chamaenerium angustifolium* SCOP. (*Epilobium Dodonaei* VILL.) (Blätter). — Fam. **Araliaceae:** *Panax Ginseng* C. A. MEYER, Koreanischer Ginseng (Wurzel); aus *Panaxsaponin.* — *Trevesia sundaica* MIQ. (Blätter); aus *Saponin.* — Fam. **Cornaceae:** *Cornus Mas* L., Gelber Hartriegel (Rinde); aus Polysacchariden. — Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Myrtillus* L., Heidelbeere (Früchte). — Fam. **Primulaceae:** *Primula officinalis* JACQ., Arzneiliche Primel (Wurzel); aus Glykosid *Primverin.* — *Cyclamen europaeum* L., Alpenveilchen (Knolle); aus glykosidischem Saponin *Cyclamin.*

Fam. **Myrsinaceae:** *Aegiceras majus* GAERTN. (Rinde); aus *Saponin.* — Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Früchte der adstringierenden Varietät). — Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel). — Fam. **Borraginaceae:** *Pulmonaria officinalis* L., Lungenkraut (Kraut). — Fam. **Labiatae:** *Galeopsis ochroleuca* LAM. (Kraut). — Fam. **Solanaceae:** *Capsicum annuum* L., Spanischer Pfeffer (Samen). — Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Samen); aus *Pektin.* — *C. liberica* BULL. (Samen); aus *Pektin.* — *Morinda citrifolia* L. (Wurzelrinde); aus Glykosid *Morindin.* — Fam. **Cucurbitaceae:** *Luffa cylindrica* RÖM. (Kern des Samens). — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (etiolierte Keimpflanzen); aus *Vernin.* — Fam. **Compositae:** *Atractylis gummifera* L., Leimdistel (Wurzel); aus *K-Atractylat.*

b) Methylpentosen.

1. l- und d-Rhamnose.

Vorkommen: Als Spaltprodukt von Glykosiden und Saponinen bei Mono- und Dicotylen in zahlreichen Familien; vereinzelt frei.

Fam. **Palmae:** *Phoenix vinifera* (?) (*Pseudophoenix v.* Becc.) (Kerne); aus *Saponin.*

Fam. **Liliaceae:** *Smilax medica* Cham. et Schl. und *S. ornata* Hook. fil. (*Sarsaparillwurzel*); aus *Sarsasaponin* und *Parillin.* — *S. glyzyphylla* Sm. (Blätter und Stengel); aus *Glyzyphyllin.* — *Allium Macleanii* Bak. (Zwiebel = „*Salpamisri*"); aus *Saponin,* neben *Galakturonsäure.*

Fam. **Salicaceae:** *Salix triandra* L. (*S. amygdalina β-triandra* L.) (Blätter); aus *Rutin.*

Fam. **Fagaceae:** *Quercus tinctoria* Michx., Färbereiche (Rinde = *Quercitronrinde*); aus *Quercitrin.*

Fam. **Santalaceae:** *Osyris compressa* DC., Kapsumach (Blätter); aus *Rutin.*

Fam. **Polygonaceae:** *Fagopyrum esculentum* Mnch., Buchweizen (Kraut); aus *Rutin.*

Fam. **Papaveraceae:** *Eschscholtzia californica* Cham. (Blüte); aus *Quercetinglucosorhamnosid.* — *Papaver Rhoeas* L., Klatschmohn (Blüten); aus *Mecocyanin.*

Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Rosa multiflora* Thunbg. (Same); aus *Multiflorin.* — (*Prunoideae*): *Prunus avium* L., Süßkirsche (Früchte); aus *Keracyanin.* — *P. spinosa* L., Schlehe (Frucht); aus *Prunicyanin.*

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Acacia-Species* divers., aus *Cordofan-Gummi* und *Gummi arabicum.* — (*Papilionatae*): *Sophora japonica* L. (*Chinesische Gelbbeeren*); aus Glykosid *Sophorin.* — *Trifolium pratense* L., Wiesenklee (Blüten); aus Glykosid *Trifolin.* — *Indigofera arrecta* Benth. (Blätter), *Java-Indigo*; aus Glykosid *Kampferitrin.* — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Blätter): aus Glykosid *Acaciin*; (Blüten): aus Glykosid *Robinin.* — *Phaseolus multiflorus* Lam. var. *β-coccineus* (Wurzel); aus Glykosid *Phaseosaponin.* — *Baptisia tinctoria* R. Br., Wilder Indigo (Wurzel); aus Glykosid *Baptisin* (als *d-Rhamnose*).

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (*Flachsfasern*): aus Hemicellulosen; (*Leinsamenschleim*): aus Pentosanen als *l-Rhamnose.*

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter); sekundär aus *Rutin.* — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum (Fruchtschale); *Rhamnose frei* als Ausscheidung. — *C. decumana* L., Pompelmuse (Fruchtschale); aus *Hesperidin.*

Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus Cotinus* L. (*Cotinus Coggygria* Scop.), Perückenstrauch, Färbersumach (Kernholz); aus *Fustin.* — *R. Toxicodendron* L., Giftsumach (Blätter und Rinde); aus einem Glykosid. — *R. rhodanthema* Müll., „Yellow-Cedar" (Rinde); aus *Fustin.*

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus californica* Nutt. (Blüten); aus Glykosid *Rutin.*

Fam. **Sapindaceae:** *Sapindus Saponaria* L., Seifenbaum (Früchte); aus *Sapindussaponin.* — *S. utilis* (?) (Früchte); aus *Saponin.*

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn (Früchte als *Gelbbeeren*); aus Glykosid *Xanthorhamnin.* — *R. catharticus* L., Kreuzdorn (Früchte = *Kreuzbeeren*); aus *Xanthorhamnin.* — *R. Frangula* L., Faulbaum (Rinde); aus Glykosid *Frangulin.* — *R. utilis* Decne (Rinde von Stamm und Wurzel); aus Glykosid *Locain.* — *R. saxatilis* L., *R. tinctorius* Waldst. et Kit., *R. pumilus* L., *R. oleoides* L. und *R. alpinus* L. (*Gelbbeeren*); aus *Xanthorhamnin.*

Fam. **Theaceae:** *Camellia japonica* L., Kamellie (Samen); aus Glykosid *Camellin.*

Fam. **Violaceae:** *Viola tricolor* L., Stiefmütterchen (Blüten); aus *Violanin.*

Fam. **Datiscaceae:** *Datisca cannabina* L., Gelber Hanf (Kraut und Wurzeln); aus *Datiscin.*

Fam. **Araliaceae:** *Panax repens* Maxim. (Rhizom); aus *Panaxsaponin.* — *Hedera Helix* L., Efeu (Blätter); aus *Hederin.*

Fam. **Sapotaceae:** *Achras Sapota* L., Sapotillbaum (Samen); *l-Rhamnose* aus *Saponin.* — *Mimusops Elengi* L. (Samen); *l-Rhamnose* aus *Mimusops-Saponin.*

Fam. **Styraceae:** *Styrax japonicus* Sieb. et Zucc., Jego (Fruchtschale); aus *Jego-Saponin* (Yego-Saponin).

Fam. **Apocynaceae:** *Strophanthus Kombe* Oliv. (Samen); angeblich aus *Strophantin.*

Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (Wurzel); aus einem Glykosid. — *Ipomoea Turpethum* R. Br. (*Convolvulus T.* L.), *Turpetharz* der Wurzel; aus Glykosid *Turpethein.* — *I. hederacea* Jacq. (*Pharbitis Nil* Chois.), Japanische Winde (Same); aus Glykosid *Pharbitin.*

Fam. **Labiatae:** *Hyssopus officinalis* L., Ysop (Kraut); aus Glykosid *Diosmin.* — *Mentha aquatica* L., Wasserminze; aus Destillationsrückstand der Blätter.

Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Kraut, Blüten, unreife Frucht, Knollen und Keime); aus *Solanin.* — *S. sodomaeum* L. (Beeren); aus *Solanin S* (als *d-Rhamnose*).
Fam. **Scrophulariaceae:** *Curanga amara* Juss. (*Gratiola a.* Roxb.) (Kraut); aus *Curangin.*
Fam. **Orobanchaceae:** *Orobanche Rapum* Thuill. (Knollen); aus *Orobanchosid.*
Fam. **Globulariaceae:** *Globularia Alypum* L. und *G. vulgaris* L., Kugelblume (Blätter); aus *Globulariacitrin.*
Fam. **Caprifoliaceae:** *Sambucus nigra* L., Schwarzer Holunder (Früchte); aus Beerenfarbstoff *„Sambucin".* — *S. canadensis* L. (Blüten); aus Glykosid *Rutin.*

2. Isorhamnose (Isorhodeose).

Vorkommen: Nur in einem Falle nachgewiesen.
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Purga* Hayne (*Convolvulus P.* Wend., *Ipomoea Jalapa* Nutt.) (*Jalapenharz*); aus *Convolvulin.*

3. l-Fucose.

Vorkommen: Bei einigen Dikotylen und Meeresalgen aus der Wandsubstanz dargestellt.
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): Gattung *Astragalus,* Traganthstrauch (*Traganth*); aus *Methylpentosanen.*
Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Flachs (*Flachsfaser*); aus der Faserwand.
Fam. **Fucaceae** (*Phaeophyceae*): *Fucus vesiculosus* L., Gemeiner Blasentang, *F. virsoides* (?), *F. serratus* L., Sägetang und *F. nodosus* L. (*Ascophyllum nodosum* Le Jolis), Knotentang.
Fam. **Bangiaceae** (*Rhodophyceae,* Rotalgen): *Porphyra laciniata* Ag., Gemeine Porphyra; aus *„Nori"* neben *d-Mannose, i-Galaktose* und *Glykose.*

4. d-Fucose (Rhodeose).

Vorkommen: Als glykosidisches Spaltprodukt nur bei einigen *Convolvulaceen* gefunden.
Fam. **Convolvulaceae:** *Ipomoea Purga* Hayne (*Convolvulus P.* Wend., *Ipomoea Jalapa* Nutt.) (*Jalapenharz*); aus Glykosid *Convolvulin.* — *I. Turpethum* R. Br. (*Convolvulus T.* L.) (*Turpethharz*); aus *β-Turpethein.*

5. Antiarose.

Vorkommen: Als glykosidisches Spaltprodukt nur bei *Moraceen* bekannt.
Fam. **Moraceae** (*Moroideae*): *Antiaris toxicaria* Lesch., Javanischer Giftbaum (Milchsaft); aus Glykosid *Antiarin.*

6. Chinovose.

Vorkommen: Nur als Glykosid in Chinarinden.
Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): Gattung *Cinchona* Variet. divers. (*Chinarinden*); aus *Chinovin.*

7. Digitalose.

Vorkommen: Als glykosidisches Spaltprodukt nur bei zwei Familien.
Fam. **Apocynaceae:** *Nerium Oleander* L., Oleander (Blätter); aus *Oleandrin,* unsicher!
Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter und Samen); aus *Digitalin.*

8. Digitoxose.

Vorkommen: Glykosidisches Spaltprodukt aus Digitalisarten.
Fam. **Scrophulariaceae:** *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter und Samen); aus *Digitoxin* u. a. Glykosiden. — *D. lanata* Ehrh. (Blätter); aus *Lanadigin.*

9. Cymarose.

Vorkommen: Bei zwei Familien als Spaltprodukt.
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum canabinum* L., Canadischer Hanf (Rhizom und Rinde); aus *Cymarin.* — *Strophanthus Kombe* Oliv. (Samen); aus *k-Strophantin-β.*
Fam. **Asclepiadaceae:** *Periploca graeca* L. (Blätter); aus *Periplocymarin.*

10. Methylpentosen (unbenannte).

Vorkommen: Als Spaltprodukt besonders von Saponinen in mehreren Familien.

Fam. **Gramineae:** *Secale cereale* L., Roggen (fettes *Roggenöl*); aus einem *Lecithin*-Präparat. — Fam. **Liliaceae:** *Convallaria majalis* L., Maiblume (Kraut); aus *Saponin*. — *Smilax medica* Cham. et Schl. und *S. ornata* Hook. fil. (Wurzel = *Sarsaparille*); aus *Sarsa-Saponinen*. — Fam. **Caryophyllaceae:** *Gypsophila paniculata* L. und *G. Arrostii* Guss. (Wurzel); aus *Gypsophila-Saponin*. — Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): Gattung *Acacia* (*Akaziengummi*); aus *Pentosanen*. — Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Samen); aus *Roßkastanien-Saponin*. — Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Samen); aus Schleim der Schale. — Fam. **Araliaceae:** *Aralia montana* Bl. (Blatt und Stengel); aus *Saponin*. — *Polyscias nodosa* Seem. (Blätter); aus *Polyscias-Saponin*. — *Trevesia sundaica* Miq. (Blätter); aus *Saponin*. — Fam. **Umbelliferae:** *Dorema Ammoniacum* Don. (aus *Ammoniakgummi*). — Fam. **Convolvulaceae:** *Convolvulus Scammonia* L. (aus Wurzelharz = *Scammonium*). — *Ipomoea orizabensis* Led. (*Convolvulus o.* Pell.), Mexikanische Winde (*Jalapenstengelharz*).

c) Hexosen.

1. d-Mannose.

Vorkommen: Verbreitet über das ganze System in vielen Familien. Nicht frei vorkommend, Muttersubstanz meist *mannan*haltige Wandkohlenhydrate, vorzugsweise in Holz und Samen (Endosperm!).

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): Im *Holz* folgender Arten als *Mannan*: *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer. — *P. Strobus* L., Weymouthkiefer. — *P. rigida* Mill., Pechkiefer. — *P. Lambertiana* Dougl., Zuckerkiefer. — *Picea excelsa* Lk., Fichte (hier auch in Nadeln und jungen Trieben). — *P. alba* Lk., „White Spruce". — *Picea-Species*?, Karafutofichte. — *Abies pectinata* DC., Edeltanne. — *Tsuga canadensis* Carr., Hemlocktanne. — *Larix leptolepis* Gord., Japanische Lärche. — (*Taxodineae*): *Cryptomeria japonica* Don., Japanische Ceder. — (*Cupressineae*): *Juniperus virginiana* L., Virginischer Wacholder. — *Chamaecyparis sphaeroidea* Spach., Weiße Ceder.

Fam. **Gnetaceae:** *Ephedra vulgaris* Rich., Meerträubel (Holz); *Mannan*.

Fam. **Gramineae:** *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht); *Mannan* (neben *Arabanoxylan* und *Xylan*).

Fam. **Gramineae:** *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht); *Mannan*. — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Frucht, Weizenkleie).

Fam. **Palmae:** Als *Mannan* im *Samen* (Endosperm) folgender Palmen: *Lodoicea humilis* (?). — *Chamaerops humilis* L., Zwergpalme. — *Ch. excelsa* Thunbg. — *Trachycarpus excelsa* Wendl. — *Metroxylon Rumphii* Kön., Sagopalme. — *Areca Catechu* L., Arekapalme. — *Oenocarpus bacaba* Mart. — *Astrocaryum vulgare* Mart., Sternnuß (Kern = *Tucannüsse*). — *Erythea edulis* Wats. (Endosperm). — *Cocos nucifera* L., Cocospalme; *Galakto-Mannan*. — *Coelococcus carolinensis* Dingl., Polynesische Steinnußpalme. — *Phoenix dactylifera* L., Dattelpalme; *Galaktomannan*. — *P. canariensis* hort. — *Phytelephas macrocarpa* R. et P., Amerikanische Steinnußpalme; *Mannan* und „*Mannocellulose*". — *Elaeis guineensis* Jacq., Afrikanische Ölpalme; *Mannogalaktan*.

Fam. **Araceae:** *Amorphophallus Rivieri* Dur. (*A. Konjak* C. Koch), „Konjaku" (Blätter, Stengel und Knollen); *Mannan*.

Fam. **Liliaceae:** *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Zwiebel). — *Asparagus officinalis* L., Spargel (Kraut und Samen). — *Ruscus aculeatus* L., Mäusedorn (Samen). — *Rohdea japonica* Roth. (Samen); *Mannan*.

Fam. **Iridaceae:** *Iris Pseudacorus* L., *I. germanica* L. und *I. foetida* L., Schwertlilien (Samen). — *I. foetidissima* L. (Blätter, Wurzel und Samen), *Mannan*.

Fam. **Musaceae:** *Musa paradisiaca* L. und *M. sapientium* L., Banane (Frucht); *Mannan*.

Fam. **Orchidaceae:** Gattung *Orchis*, verschiedene Species (Salepknollen); *Mannose* aus *Schleim* der Knollen. — *O. mascula* L. (Knolle); *Mannan*.

Fam. **Salicaceae:** *Populus Tremula* L., Zitterpappel (Holz); *Mannan*.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Buche (Holz). — *Quercus alba* L., „White Oak" (Holz).

Fam. **Betulaceae:** *Betula alba* L., Weißbirke (Holz).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel); aus verholztem Rübengewebe.

Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus communis* L., Birnbaum (Steinzellen der Frucht).
Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): Aus Mannan der *Samen* (Endosperm) bei folgenden: *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum. — *Gleditschia triacanthos* L., Amerikanischer Bohnenbaum. — (*Mimosoideae*): *Tetrapleura Thonningii* BENTH. (Frucht); *Galakto-Mannan.* — (*Papilionatae*): *Trifolium repens* L., Kriechender Klee. — *T. pratense* L., Wiesenklee; *Mannan.* — *Trigonella Foenum-graecum* L., Bockshornklee. — *Medicago sativa* L., Luzerne (Samen); *Mannogalaktan.*
Fam. **Rutaceae** (*Aurantioideae*): *Citrus Bigaradia* RISSO, Bitterer Orangenbaum (Fruchtschale).
Fam. **Anacardiaceae:** *Schinus Molle* L., Pfefferstrauch (Frucht). — *Corynocarpus laevigata* FORST., Karakabaum (Frucht).
Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Holz); *Mannan* angegeben.
Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Samen); aus Saponinen.
Fam. **Umbelliferae:** *Dorema Ammoniacum* DON. (Rinde); im Ammoniakgummi, aus Gummi, unsicher! — *Oenanthe Phellandrium* LAM., Wasserfenchel (Frucht); *Mannan* angegeben.
Fam. **Cornaceae:** *Aucuba japonica* THUNBG., Goldorange (Samen).
Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Samen). — *D. Ebenum* KOEN. (Holz = „*Echtes Ebenholz*").
Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen).
Fam. **Gentianaceae:** *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (Kraut).
Fam. **Apocynaceae:** *Strophanthus Kombe* OLIV. (Samen); aus *Strophanthin.* — *Strychnos Ignatii* BERG (Samen); *Mannogalaktan.* — *St. potatorum* L. fil. (Samen); ebenso. — *Apocynum venetum* L., „Kendyr" (Stengel); in Fasern *Mannan.*
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L. (Kaffeestrauch (Samen).
Fam. **Caprifoliaceae:** *Symphoricarpus racemosus* MICHX., Schneebeere (Früchte).
Fam. **Cucurbitaceae:** *Luffa cylindrica* RÖM. (Frucht); *Mannan.*
Fam. **Compositae:** *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knolle); *Mannan.* — *Taraxacum officinale* WIGG., Löwenzahn (Wurzel); ebenso. — *Cichorium Intybus* L., Zichorie (Wurzel); ebenso.
Pilze: Fam. **Aspergillaceae:** *Aspergillus Oryzae* COHN. (im Mycel); *Mannose.* — Fam. **Agaricaceae:** *Lactarius scrobiculatus* SCOP., unsicher! — Fam. **Tremellaceae:** *Exidia auricula Judae* FR., aus Pilzschleim. — Fam. **Dacryomycetaceae:** *Calocera viscosa* FR., aus schleimigen Polysacchariden.

2. *d*-Galaktose.

Vorkommen: Verbreitet in vielen Familien des ganzen Systems, hauptsächlich als *Galaktan,* in Zellwänden[1] von Holz, Samen (Fam. Leguminosen!), Frucht, Wurzel u. a., auch aus Pektinstoffen, Glykosiden, Saponinen und dergleichen dargestellt. Nicht *frei* vorkommend.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pinus silvestris* L., Gemeine Kiefer (Samen und Holz). — *P. Cembra* L., Zirbelkiefer (Samenschale). — *P. palustris* MILL. (*P. australis* MICH.), Gelbkiefer (Holz); aus *Arabogalaktan.* — *Picea excelsa* LK., Fichte (Holz). — *Abies pectinata* DC., Edeltanne (Holz). — *Larix occidenta is* NUTT. (Holz). — (*Cupressineae*): *Thuja occidentalis* L., Abendländischer Lebensbaum (Blätter).
Fam. **Alismataceae:** *Sagittaria sagittaefolia* L. var. *sinensis,* Pfeilkraut (Knollen).
Fam. **Gramineae:** *Zea Mays* L., Mais (Frucht); *Galaktan.* — *Sorghum saccharatum* PERS., Zuckerhirse (Saft); aus „Gummi". — *Saccharum officinarum* L., Zuckerrohr (Rohrzuckermelasse); *Galaktoxylan.* — *Secale cereale* L., Roggen (Frucht); im fetten Roggenöl, aus *Lecithin*-Präparaten. — *Triticum sativum* LMK., Weizen (Frucht); im fetten Weizenöl, aus Phosphatid. — *Avena sativa* L., Hafer (Frucht); im fetten Haferöl, wie vorher. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste (Frucht und keimende Gerste); *α-Galaktan* und *Galaktoxylan.*
Fam. **Palmae:** Im *Samen* (Endospermwände) folgender Palmen meist als *Galaktan*: *Phoenix dactylifera* L., Dattelpalme; aus *Galaktomannan.* — *P. vinifera* (?) (*Pseudophoenix v.* BECC.); hier aus *Saponin.* — *Cocos nucifera* L., Cocospalme; aus *p-Galaktoaraban* u. a. — *Elaeis guineensis* JACQ., Afrikanische Ölpalme; als *Mannogalaktan.* — *Chamaerops humilis* L., Zwergpalme; *Galaktan.* — *Metroxylon Rumphii* KÖN., Sagopalme; ebenso. — *Areca Catechu* L., Arekapalme; ebenso. — *Oenocarpus bacaba* MART.; ebenso. — *Astrocaryum vulgare* MART., Sternnuß (Kern = *Tucannüsse*); ebenso. — *Erythea edulis* WATS.; ebenso.

[1] Wo hier nicht anderes vermerkt ist, stets *aus Wandsubstanz,* meist von Holz und Endosperm.

Fam. **Bromeliaceae:** *Puya coarctata* FISCH. (*P. chilensis* MART.), *P. lanuginosa* SCHULT. *P. lanata* SCHULT. und *P. tuberculata* MART. (*Chagualgummi*); aus ihm *Mannose* neben *d*- auch *i-Galaktose.*

Fam. **Liliaceae:** *Allium Porrum* L., Porree (Wurzel). — *Asparagus officinalis* L., Spargel (Kraut und Samen). — *Convallaria majalis* L., Maiblume (Kraut); aus glykosidischen *Saponinen.* — *Allium Macleanii* BAK. (Zwiebel = „*Salpamisri*"); aus *Saponin* (neben *Galakturonsäure*).

Fam. **Amaryllidaceae:** *Agave Lechuguilla* TORR. (Wurzel); aus glykosidischem *Saponin.*

Fam. **Iridaceae:** *Iris germanica* L. u. a. I.-Arten, Schwertlilien (Rhizom).

Fam. **Juglandaceae:** *Juglans nigra* L., Schwarze Walnuß (Frucht); aus Steinschale.

Fam. **Salicaceae:** *Populus Tremula* L., Zitterpappel (Holz); *Galaktan* angegeben.

Fam. **Fagaceae:** *Fagus silvatica* L., Buche (Rinde). — *Quercus Robur* L., Eiche (Holz). — *Q. alba* L., „White Oak" (Holz).

Fam. **Betulaceae:** *Corylus avellana* L., Haselstrauch (Rinde). — *Betula alba* L., Weißbirke (Holz). — *Alnus incana* W., Weißerle (Rinde).

Fam. **Moraceae** (*Cannabinoideae*): *Cannabis sativa* L., Hanf (Stengel); in der Faser neben *Galakturonsäure.*

Fam. **Ulmaceae:** *Ulmus fulva* MICHX. (Rinde).

Fam. **Proteaceae:** *Grevillea robusta* CUNN. (Gummi).

Fam. **Loranthaceae:** *Viscum album* L., Mistel (Same); *Galaktan.*

Fam. **Polygonaceae:** *Rheum palmatum* L. und *Rh. officinale* BAILL. (*Chinesischer Rhabarber*). — *Rumex Patientia* L., Gartenampfer (Wurzelstock).

Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa,* Zuckerrübe (Rübenschnitzel); aus *Pektin* (unreife Rüben), aus gummiartiger Ausquellung. — *Anabasis aretioides* MOQ. et COSS. (oberirdische Teile).

Fam. **Nyctaginaceae:** *Mirabilis Jalapa* L., Wunderblume (Wurzel).

Fam. **Phytolaccaceae:** *Phytolacca abyssinica* HOFFM. (Frucht); aus *Saponin.*

Fam. **Caryophyllaceae:** *Gypsophila paniculata* L. und *G. Arrostii* GUSS. (Wurzel); aus *Saponin.* — *Lychnis Githago* SCOP. (*Agrostemma G.* L.), Kornrade (Samen); aus *Agrostemma-Sapotoxin.* — *Saponaria officinalis* L., Seifenkraut (Wurzelstock); *Galaktan.*

Fam. **Ranunculaceae:** *Paeonia arborea* DON., Pfingstrose (Wurzelstockrinde).

Fam. **Magnoliaceae:** *Kadsura japonica* DUN. (Schleim); *Galaktan.*

Fam. **Myristicaceae:** *Myristica fragrans* HOUTT., Muskatnußbaum (Samenmantel); *Galaktan.*

Fam. **Cruciferae:** *Cochlearia Armoracia* L., Meerrettich (Wurzel). — *Brassica Napus napobrassica,* Erdkohlrabi (Knollen); aus *Pektin* (unsicher!).

Fam. **Rosaceae** (*Spiraeoideae*): *Quillaja Saponaria* MOL., Seifenbaum (*Seifenrinde*); aus *Quillaja-Sapotoxin.* — (*Pomoideae*): *Pirus Malus* L., Apfelbaum (Holz und Frucht). — *P. communis* L., Birnbaum (Frucht); aus *Pektin.* — *Cydonia vulgaris* PERS., Gemeine Quitte (Stamm); aus *Gummi* als *i-Galaktose.* — (*Rosoideae*): *Alchimilla vulgaris* L., Frauenmantel (Wurzel). — (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* STOCK., Mandelbaum (Stamm); aus *Mandelgummi.* — *P. Persica* SIEB. et ZUCC., Pfirsichbaum (Zweige); aus *Pfirsichgummi.* — *P. armeniaca* L., Aprikosenbaum (Stamm); aus *Aprikosengummi.* — *P. domestica* L., Zwetsche (Stamm); aus *Zwetschengummi.* — *P.-Species* und Variet. divers., Pflaumensorten (Stamm und Zweige); aus *Pflaumengummi.*

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): *Tetrapleura Thonningii* BENTH. (Samen). — *Acacia Pycnantha* BENTH. (*Australisches Gummi*). — *A. horrida* WILLD. (*Südafrikanisches Gummi, Capgummi*). — *A. arabica* WILLD. (*Gummi arabicum*). — *A.-Species* divers. (*Gezirehgummisäure* und *Cordofansäure*). — *Prosopis inermis* H. et B. (*Mezquitegummi*). — *Piptadenia rigida* BENTH. (*Brasilianisches Gummi*). — (*Caesalpinioideae*): Im *Samen* (wo nicht anderes bemerkt) folgender Arten als *Galaktan*: *Ceratonia Siliqua* L., Johannisbrotbaum. — *Gleditschia triacanthos* L., Amerikanischer Bohnenbaum. — *Tamarindus indica* L., Tamarindenbaum (Stamm); im Gummi *Galaktan.* — (*Papilionatae*): *Anagyris foetida* L., Stinkstrauch (Samenschale). — *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (auch Samenschale); als *p-Galaktoaraban.* — *L. albus* L., Weiße Lupine (auch Samenschale). — *L. angustifolius* L., Blaue Lupine (auch Samenschale und Keimpflanzen); *Paragalaktoaraban* neben *Galaktan.* — *L. hirsutus* L., Rauhhaarige Lupine (Samen); *p-Galaktoaraban.* — *Trifolium repens* L., Weißer Klee. — *T. pratense* L., Wiesenklee (ganze Pflanze und Keimlinge). — *Medicago sativa* L., Luzerne (auch Wurzel und junge Pflanzen); als *d-Galaktan.* — Gattung *Astragalus,* Traganthstrauch („*Traganth*"). — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Blüten); aus Glykosid *Robinin.* — *Vicia sativa* L., Futterwicke. — *V. Faba* L., Pferdebohne. — *V. Cracca* L., Vogelwicke (Samen);

Galaktan. — *Pisum sativum* L., Gartenerbse (auch Fruchtschale). — *Cicer arietinum* L., Kichererbse; aus Tetrasaccharid *Cicerose* (neben *Saccharose*). — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne (Frucht- und Samenschale). — *Glycine Soja* SIEB. (*Soja hispida* MNCH.), Sojabohne (im Bohnenmehl). — *Hedysarum coronarium* L., Süßklee (Blätter). — *Trigonella Foenum-graecum* L., Bockshornklee; *Mannogalaktan.*

Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse (Samen); *Galaktan.*

Fam. **Linaceae:** *Linum usitatissimum* L., Lein (*Flachsfaser* und *Leinsamenschleim*).

Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter); aus Glykosid *Rutin* — (*Aurantioideae*): *Citrus Aurantium* RISSO, Apfelsinenbaum (Apfelsinenschale); aus *Pektin.* — *C. japonica* THBG., Japanische Orange (Frucht); *Galaktan.* — *Feronia elephantum* CORR. (*Ostindisches Gummi*).

Fam. **Burseraceae:** *Boswellia serrata* ROXB., Salaibaum (Stamm); im Gummiharz *Galaktan.* — *Commiphora Myrrha* HOLM., *C. abyssinica* ENGL. und *C. Schimperi* ENGL., Myrrhe (Rinde); im *Myrrhengummi* als *Galaktan.*

Fam. **Meliaceae:** *Melia Azadirachta* L., Indischer Flieder (Stamm); im Gummi. — *Khaja senegalensis* JUSS. (Baum); im Gummi als *Galaktan.* — *K. madagascariensis* (?) (Stammrinde); ebenso.

Fam. **Euphorbiaceae:** *Hevea brasiliensis* MÜLL. (Stammrinde); im Milchsaft aus Glykosiden.

Fam. **Anacardiaceae:** *Mangifera indica* L., Indischer Mangobaum (Harzgummi); neben *Arabinose.* — *Odina Wodier* ROXB. (Rinde); *Arabogalaktan.* — *Rhus vernicifera* DC., Lacksumach (Rinde); im Milchsaft *Galaktan.*

Fam. **Aceraceae:** *Acer saccharinum* WANGH., Zuckerahorn (Frucht); *Galaktan.*

Fam. **Hippocastanaceae:** *Aesculus Hippocastanum* L., Roßkastanie (Samen); aus *Roßkastanien-Saponin.*

Fam. **Balsaminaceae:** *Impatiens Noli-tangere* L. (Blätter).

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn (Früchte = *Gelbbeeren*), aus *Xanthorhamnin*; *R. catharticus* L., Kreuzdorn (*Kreuzbeeren*, unreif als *Gelbbeeren*), aus *Xanthorhamnin*; *R. saxatilis* L., *R. tinctorius* WALDST. et KIT., *R. pumilus* L., *R. oleoides* L. und *R. alpinus* L. (*Gelbbeeren*), aus *Xanthorhamnin.*

Fam. **Vitaceae:** *Vitis vinifera* L., Weinstock (aus Weingummi).

Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (aus *Jutefaser*).

Fam. **Malvaceae:** *Althaea officinalis* L., Gemeiner Eibisch (Wurzel); aus dem Schleim.

Fam. **Sterculiaceae:** *Theobroma Cacao* L., Kakaobaum (Fruchtwand und -fleisch, Samen und Samenschale). — *Sterculia platanifolia* L. fil. (junge Sprosse); im Schleim *Galaktan.*

Fam. **Theaceae:** *Camellia assamica* L. (*Thea a.* MART.), Assam-Tee (Samen); aus Saponin *Assamin.* — *C. theifera* GRIFF. (*Thea sinensis* L.), Chinesischer Teestrauch (Samen); aus *Theasaponin.*

Fam. **Guttiferae:** *Hypericum perforatum* L., Johanniskraut (Kraut); aus *Pektin.*

Fam. **Bixaceae:** *Cochlospermum Gossypium* DC. (*Bombax G.* L.); im *Kuteragummi* als *Galaktan* (wahrscheinlich!).

Fam. **Winteranaceae:** *Canella alba* MURR. (*Winterana Canella* L.), Weißer Kaneelbaum (Rinde).

Fam. **Cactaceae:** *Opuntia vulgaris* MILL., Opuntie (Schleim der Pflanze); *Galaktan.* — *O. Dellinii* (?), ebenso.

Fam. **Combretaceae:** *Anogeissus latifolia* WALL. (Gummi); *Arabogalaktan.*

Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Gunnii* HOOK. f. „Cider tree" (*Eucalyptusmanna*).

Fam. **Oenotheraceae:** *Oenothera Jacquini* (?) (Stengel und Blätter); im Schleim *Galaktan.*

Fam. **Araliaceae:** *Aralia montana* BL. (Blatt und Stengel); aus *Araliasaponin.* — *Hedera Helix* L., Efeu (Früchte); *Galaktose* als reifartige *Ausscheidung!*

Fam. **Umbelliferae:** *Dorema Ammoniacum* DON. (*Peucedanum* A. NEES) (*Ammoniakgummi*). — *Daucus Carota* L., Möhre (Wurzel); aus *Pektin.* — *Heracleum Spondylium* L., Gemeine Bärenklau (Wurzelstock). — *Oenanthe Phellandrium* LAM., Wasserfenchel (Frucht); *Galaktan.*

Fam. **Cornaceae:** *Cornus Mas* L., Gelber Hartriegel (Rinde). — *Aucuba japonica* THUNBG., Goldorange (Samen).

Fam. **Ericaceae:** *Vaccinium Vitis Idaea* L., Kronsbeere (Fruchtschale); aus Farbstoff *Idaein.*

Fam. **Primulaceae:** *Lysimachia vulgaris* L., Gilbweiderich (Rhizom).

Fam. **Myrsinaceae:** *Aegiceras majus* GAERTN. (Rinde); aus *Saponin.*

Fam. **Ebenaceae:** *Diospyros Kaki* L., Kakipflaume (Frucht); aus *Pektin.* — *D. Ebenum* KOEN. (Holz = „*Echtes Ebenholz*").

Fam. **Loganiaceae:** *Strychnos Nux vomica* L., Krähenaugenbaum (Samen). — *St. Ignatii* Berg. (Same); *Mannogalaktan.* — *St. potatorum* L. fil. (Samen); ebenso.
Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (*Enzianwurzel*). — *G. purpurea* L., *G. pannonica* Scop. und *G. punctata* L. (*Enzianwurzel*); aus *Pektin.* — *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (Kraut).
Fam. **Apocynaceae:** *Apocynum venetum* L., Kendyr (Samenhaare oder Fasern?); *Galaktan.*
Fam. **Borraginaceae:** *Pulmonaria officinalis* L., Lungenkraut (Kraut).
Fam. **Labiatae:** *Galeopsis ochroleuca* Lam. (Kraut). — *Stachys Sieboldii* Miq. (Knollen = *Japanknollen*); *Galaktan.*
Fam. **Solanaceae:** *Solanum sodomaeum* L. (Beeren); aus *Solanin-S.* — *S. tuberosum* L., Kartoffel (Kraut, Blüten, unreife Frucht und Keime); aus *Solanin.* — *Capsicum annuum* L., Spanischer Pfeffer (Samen); unsicher!
Fam. **Scrophulariaceae:** *Verbascum Thapsus* L., Königskerze (Wurzel); aus Zucker *Verbascose.* — *Digitalis purpurea* L., Roter Fingerhut (Blätter und Samen); aus Digitalisglykosiden *Gitin, Digitonin* und *Gitonin.*
Fam. **Plantaginaceae:** *Plantago Psyllium* L. (Samen); aus „*Flohsamenschleim*".
Fam. **Rubiaceae** (*Coffeoideae*): *Coffea arabica* L., Kaffeestrauch (Cotyledonarwände und Pektin). — *C. liberica* Bull. (Samen); aus *Pektin.*
Fam. **Cucurbitaceae:** *Cucumis Melo* L., Echte Melone (Samen). — *Luffa cylindrica* Röm. (Frucht); in „*Luffa*" *Galaktan.* — *Cucurbita Pepo* L., Kürbis (Samenschale); *Galaktan.*
Fam. **Compositae:** *Taraxacum officinale* Wigg., Löwenzahn (Wurzel).
Fam. **Rhodymeniaceae** (*Algen*): *Rhodymenia palmata*?; aus *Glycerinmonogalaktosid* „*Phoridosid*".

3. *Hamamelose (Hamameliszucker).*

Vorkommen: Nur aus einer Familie als glykosidisches Spaltprodukt bekannt.
Fam. **Hamamelidaceae:** *Hamamelis virginica* L., Virginische Zaubernuß (Rinde); aus Glykosid *Hamamelitannin.*

4. *d-Fructose.*

Vorkommen: Wie *d-Glykose* allgemein verbreitet.

5. *d-Sorbose (Sorbin, Sorbinose).*

Vorkommen: Nur aus zwei Familien als sekundäres Produkt erhalten.
Fam. **Rosaceae** (*Pomoideae*): *Pirus Aucuparia* Gaertn. (*Sorbus A.* L.), Vogelbeere (Frucht); aus *Sorbit* im gärenden Saft gebildet, auch wohl bei anderen P.-Arten.
Fam. **Anacardiaceae:** *Rhus vernicifera* DC., Lacksumach (*Japanlack*); *d-* + *l-Sorbinose* (neben *Arabinose*); aus Gummi des Lackes bei Hydrolyse.

6. *Sedoheptose.*

Vorkommen: In nur einer Art bislang aufgefunden.
Fam. **Crassulaceae:** *Sedum spectabile* Bor. (Blätter und Stengel); im Saft.

7. *d-Mannoketoheptose.*

Vorkommen: Nur in einem Falle nachgewiesen.
Fam. **Lauraceae:** *Persea gratissima* Gaertn. (*Laurus Persea* L.), Avocato-Baum (Früchte = *Avocato-* oder *Alligatorbirnen*); im Saft.

B. Disaccharide.

a) Pentosido-Hexosen.

1. *Vicianose (6-β-l-Arabinosido-d-Glykose).*

Vorkommen: In drei Familien als glykosidisches Spaltprodukt.
Fam. **Rosaceae** (*Rosoideae*): *Geum urbanum* L., Nelkenwurz (Rhizom); Spaltprodukt des Glykosids *Gein.*
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Vicia angustifolia* All., Schmalblättrige Wicke (Samen); aus Glykosid *Vicianin.*
Fam. **Violaceae:** *Viola cornuta* L. (Kraut); aus Glykosid *Violutosid.*

2. *Primverose (6-α-Xylosidoglykose).*

Vorkommen: Als Spaltprodukt von Glykosiden in Blättern, Rinde oder Rhizom von fünf dikotylen Familien.

Fam. **Betulaceae:** *Betula lenta* L., „Cherry-Birch" (Rinde); als Glykosid *Gaultherin* (= *Monotropitosid*).

Fam. **Rhamnaceae:** *Rhamnus catharticus* L., Kreuzdorn (Rinde); aus *Rhamnicosid* u. a. Glykosiden.

Fam. **Ericaceae:** *Gaultheria procumbens* L., Wintergrün (Blätter und Rinde); aus *Gaultherin* (*Monotropitosid*).

Fam. **Primulaceae:** *Primula officinalis* Jacq., Arzneiliche Primel (Wurzel, Blätter und Blüten); aus Glykosiden *Primverin* und *Primulaverin*.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian (*Enzianwurzel*); aus Glykosid *Gentiacaulin* (*Gentiacaulosid*). — *G. acaulis* L., Stengelloser Enzian (Wurzelstock und Stengel); ebenso bei anderen G.-Arten.

3. *Strophantobiose.*

Vorkommen: Nur im Samen einer Pflanze als Glykosid.

Fam. **Apocynaceae:** *Strophanthus Kombe* Oliv. (Samen); als Spaltprodukt des Glykosides *Strophantin*.

4. *Glykoxylose.*

Vorkommen: In einer Familie als Ester nachgewiesen.

Fam. **Leguminosae** (*Caesalpinioideae*): *Daviesia latifolia* R. Br. (Blätter und Zweige); *Benzoesäureester* (neben *Isodibenzoylglykoxylose*).

b) Hexosidohexosen.

1. *Trehalose (Mykose).*

Vorkommen: Als Ausscheidung bei zwei dikotylen Familien und in Pilzen.

Fam. **Cyperaceae:** *Carex brunnescens* Poir. (Halm); als Ausscheidung.

Fam **Compositae:** *Echinops persicus* Fisch. (*Trehalamanna*).

Pilze[1]**:** Fam. **Ustilaginaceae:** *Tilletia laevis* Kühn. u. *T. Tritici* Wint., Weizenbrand. — Fam. **Polyporaceae:** Im Fruchtkörper folgender: *Boletus edulis* Bull. Steinpilz. — *Polyporus pinicola* Fr. — *Trametes suaveolens* Fr. — Fam. **Agaricaceae:** Im Fruchtkörper folgender: *Amanita muscaria* L., Fliegenpilz. — *Armillaria mellea* Vahl., Hallimasch; zweifelhaft! — *Hypholoma fasciculare* Huds., Schwefelkopf. — *Inoloma alboviolaceum* Pers., Dickfuß. — *Pholiota squarrosa* Müll., Sparriger Schüppling. — *Lenzites sepiaria* Sw. — *Panus stypticus* Bull. —

Fam. **Tremellaceae:** *Exidia auricula Judae* Fr., Judasohr. — Fam. **Dacryomycetaceae:** *Calocera viscosa* Fr. — Fam. **Trichiaceae:** *Lycogala epidendron* Fr. (im Plasmodium und unreifen Fruchtkörper). — Fam. **Aspergillaceae:** *Aspergillus Oryzae* Cohn., Reisschimmel (im Mycel); *A. niger* v. Tiegh (neben *Mannit*) 1931.

2. *Gentiobiose.*

Vorkommen: Bei zwei dikotylen Familien in Samen und Rhizom als Spaltprodukt.

Fam. **Rosaceae** (*Prunoideae*): *Prunus Amygdalus* Stok. var. *amara*, Mandelbaum (*bittere Mandeln*); aus Glykosid *Amygdalin* abspaltend.

Fam. **Gentianaceae:** *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian, *G. purpurea* L., *G. pannonica* Scop. und *G. punctata* L. (*Enzianwurzel*); aus Trisaccharid *Gentianose* abspaltend.

3. *Maltose.*

Vorkommen: Bei mehreren mono- und dikotylen Familien in Frucht, Blättern, Knollen, Wurzeln, Pollen und Keimpflanzen angegeben, wohl meist sekund. aus Stärke?

Fam. **Gramineae:** *Oryza glutinosa* Lour., Klebreis (Korn). — *Avena sativa* L., Hafer (Korn). — *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht, in keimender Gerste und Malz). — *Secale cereale* L., Roggen (im keimenden Korn). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Keimpflanzen).

[1] Hier sind nur die *neueren* Angaben aufgenommen, ältere siehe bei Zopf (*Die Pilze*, 1890, S. 125, 175) und Zellner (*Chemie der höheren Pilze*, 1907).

Fam. **Liliaceae:** *Asphodelus cerasiferus* Gay und *A. microcarpus* Viv. (Knollen); aus Kohlenhydrat *Inulenin.* — *Allium Cepa* L., Speisezwiebel (Zwiebel); ist zweifelhaft!
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Blätter, Pollen und Keimpflanze). — *B. vulgaris* var. *cicla*, Mangold (Blätter). — Fam. **Menispermaceae:** *Menispermum canadense* L. (Frucht). — Fam. **Crassulaceae:** *Umbilicus pendulinus* DC. (Knollen). — Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Glycine Soja* Sieb., Sojabohne (Samen); angeblich Maltose! — Fam. **Tropaeolaceae:** *Tropaeolum majus* L., Kapuzinerkresse (Kraut). — Fam. **Euphorbiaceae:** *Mercurialis perennis* L., Ausdauerndes Bingelkraut (Rhizom und Wurzeln). — Fam. **Cornaceae:** *Cornus stolonifera* Michx., Weißfrüchtiger Hartriegel (Beeren). — Fam. **Sapotaceae:** *Bassia longifolia* L. (*Illipe Malabrorum* Koen.), Frucht. — Fam. **Asclepiadaceae:** *Asclepias galioides* H. B. et Knth. (Kraut). — Fam. **Cucurbitaceae:** *Schizopepon Fargesii* Cagn. (Knollen). — Fam. **Acanthaceae:** *Hygrophila spinosa* And. (Wurzel).

Pilze: Fam. **Agaricaceae:** *Hypholoma fasciculare* Huds., Schwefelkopf (Fruchtkörper).

c) Disaccharide unbekannter Konstitution.

1. Astragalose.

Vorkommen: Nur bei einer Familie angegeben.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Astragalus caryocarpus* Gaw. (Frucht).

2. Laminariose.

Vorkommen: Bislang nur für zwei Algenfamilien bekannt.

Fam. **Fucaceae:** *Ascophyllum nodosum* Le Jolis, Knotentang, *Fucus serratus* L., Sägetang, und *F. vesiculosus* L., Blasentang.
Fam. **Laminariaceae** (*Braunalgen*): *Laminaria Cloustoni* Edm., Palmentang. — *L. digitata* Edm., Fingertang. — *L. saccharina* Lam., Zuckertang.

C. Trisaccharide.

1. Raffinose (Melitose, Melitriose).

Vorkommen: Bei mehreren Familien besonders im Samen, auch in Blättern, Zweigen, Wurzeln und in Eucalyptusmanna, frei.

Fam. **Taxaceae:** *Taxus baccata* L., Eibe (Blätter). — *Podocarpus chinensis* Wall. (Junge Zweige).
Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Picea excelsa* Lk., Fichte (Samen).
Fam. **Alismataceae:** *Sagittaria sagittaefolia* L. var. *sinensis*, Pfeilkraut (Knollen); Raffinose zweifelhaft!
Fam. **Gramineae:** *Hordeum sativum* Jess., Gerste (Frucht). — *Triticum sativum* Lmk., Weizen (Frucht, Keime und Keimpflanzen).
Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *Rapa*, Zuckerrübe (Wurzel).
Fam. **Leguminosae:** Im *Samen* folgender Arten: (*Mimosoideae*): *Entada scandens* Benth. (*Mimosa sc.* Roxb.), Riesenbohne. — (*Papilionatae*): *Anthyllis vulneraria* L., Wundklee. — *Onobrychis sativa* Lam., Esparsette. — *Erythrina fusca* Lour. — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne; hier raffinoseähnliches Trisaccharid angegeben. — *P. multiflorus* Willd. (*P. coccineus* Lam.), Feuerbohne (zweifelhaft!).
Fam. **Tiliaceae:** *Corchorus capsularis* L., Jutepflanze (Samen).
Fam. **Malvaceae:** Gattung *Gossypium* Variet. divers., Baumwollstrauch (Samen); als „*Gossypose*" beschrieben.
Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus Gunnii* Hook. f., „Cider tree" (*Eucalyptusmanna*). — *E. mannifera* Mud. (ebenso). — *E. pulverulenta* Sims. (ebenso). — *E. resinifera* Sm., „Swamp gum" (Gummi).

2. Melecitose.

Vorkommen: In süßen Sekreten der Rinde und Blätter bei mehreren Familien nachgewiesen.

Fam. **Pinaceae** (*Abietineae*): *Pseudotsuga Douglasii* Carr., Douglastanne (*Manna* der Rinde). — *Larix europaea* DC., Lärche (in *Lärchenmanna*).
Fam. **Gramineae:** *Bambusa arundinacea* Willd., Bambus (in Gummiabscheidung aus Halm).

Fam. **Salicaceae:** *Populus nigra* L., Schwarzpappel (im „*Honigtau*" der Blätter).
Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Alhagi Maurorum* TOURNF. (*A. manniferum* DESV.), Mannaklee (in *Alhagimanna* = *M. v. Turkestan*).
Fam. **Tiliaceae:** *Tilia europaea* L., Linde (im „*Honigtau*" der Blätter); ob Sekret von Blattläusen?

3. Gentianose (Enzianzucker).

Vorkommen: Nur bei Enzianarten gefunden.

Fam. **Gentianaceae:** Im Rhizom folgender Arten: *Gentiana lutea* L., Gelber Enzian, *G. pannonica* SCOP., Ungarischer Enzian, *G. cruciata* L., Kreuzenzian, *G. asclepiadea* L., Schwalbenwurzenzian, *G. punctata* L., Punktierter Enzian und *G. purpurea* L., Roter Enzian.

4. Verbascose.

Vorkommen: Nur bei einer Familie nachgewiesen.

Fam. **Scrophulariaceae:** *Verbascum Thapsus* L., Königskerze (Wurzel).

5. Rhamninose.

Vorkommen: Bei drei dikotylen Familien als Glykosid in Früchten, seltener in Blättern und Blüten, nachgewiesen.

Fam. **Leguminosae** (*Papilionatae*): *Sophora japonica* L. (*Chinesische Gelbbeeren*); aus Glykosid *Sophorin*. — *Robinia Pseudacacia* L., Robinie (Blüten); aus Glykosid *Robinin*.
Fam. **Rutaceae** (*Rutoideae*): *Ruta graveolens* L., Raute (Blätter); aus Glykosid *Rutin*.
Fam. **Rhamnaceae:** In Frucht (*Gelbbeeren*) folgender Arten: *Rhamnus infectorius* L., Färberwegdorn, *R. saxatilis* L., *R. tinctorius* WALDST. et KIT., *R. catharticus* L., *R. pumilus* L., *R. oleoides* L. und *R. alpinus* L., aus Glykosid *Xanthorhamnin* abgespalten.

6. Manninotriose.

Vorkommen: Nur im Eschenmanna nachgewiesen.

Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus Ornus* SIBT., Mannaesche (*Eschenmanna*).

D. Tetrasaccharide.

Stachyose (Lupeose).

Vorkommen: Bei wenigen dikotylen Familien, vorzugsweise in Samen und Wurzeln bzw. Rhizom von Leguminosen und Labiaten, frei vorkommend.

Fam. **Leguminosae** (*Mimosoideae*): Im *Samen* folgender Arten: *Tetrapleura Thonningii* BENTH. — (*Papilionatae*): *Lupinus luteus* L., Gelbe Lupine (auch in Samenschale). — *L. albus* L., Weiße Lupine. — *L. angustifolius* L., Blaue Lupine, Schmalblättrige L. (auch Samenschale). — *Trifolium incarnatum* L., Inkarnatklee. — *Medicago sativa* L., Luzerne. — *Galega officinalis* L., Geisklee. — *Ervum Lens* L., Linse. — *Glycine Soja* SIEB., Sojabohne. — *Phaseolus vulgaris* L., Gartenbohne.
Fam. **Oleaceae:** *Fraxinus Ornus* SIBT., Mannaesche (im *Eschenmanna* = eingetrockneter Rindenausfluß). — *Jasminum officinale* L. (Zweige).
Fam. **Labiatae:** In *Wurzeln* bzw. *Rhizom* folgender Arten: *Stachys Sieboldii* MIQ. (*St. tuberifera* ND.) (*Japanknollen*). — *St. silvatica* L., Waldziest, *St. recta* L. und *St. lanata* JACQ. — *Clinopodium vulgare* L., Wirbeldost. — *Lamium album* L., Weißer Bienensaug. — *Emerostachys laciniata* L. — *Ballota foetida* LMK. — *Salvia splendens* KER.-GAWL. — *S. pratensis* L. — *Origanum vulgare* L., Dosten. — *Mentha longifolia* HUDS. (*M. silvestris* L.), Waldminze.
Fam. **Scrophulariaceae:** *Verbascum Thapsus* L., Königskerze (Wurzel).

13. Polysaccharide.
(Inulin, Glykogen und Stärke.)

Von **H. PRINGSHEIM**, Berlin und **D. KRÜGER**, Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen.

A. Inulin.

Vorkommen. Inulin ist ein Reservekohlehydrat, das hauptsächlich in den unterirdischen Speicherorganen von Compositen und nahestehenden Pflanzenfamilien vorkommt, sich aber auch im Zellsaft einiger Algen findet. Es bildet Sphärite mit radialstrahligem Bau, ist aber auch kolloidal gelöst.

Struktur. Inulin liefert bei der Hydrolyse mit Säuren fast ausschließlich Fructose. Es ist wahrscheinlich ein hochmolekulares, aus Ketten von Fructoseresten zusammengesetztes Kohlehydrat, wobei die Länge der Ketten jedoch geringer ist als bei der Stärke und wahrscheinlich auch ihre Form eine wesentlich andere ist, indem die Ringe seitlich an einer aliphatischen Kette haften (HAWORTH). Auch sorgfältig gereinigtes Inulin liefert bei der Hydrolyse mit Säuren — unabhängig von den Hydrolysebedingungen — maximal nur 92 % Fructose, daneben 3 % eines Aldosezuckers und 5 % nichtreduzierender Zucker (Difructoseanhydride) (JACKSON und GÖRGEN [8]), die nach JACKSON und MACDONALD (9) als integrierender Bestandteil des Inulinmoleküls zu betrachten ist. Auch bei der Fermenthydrolyse bleibt ein Difructoseanhydrid zurück (PRINGSHEIM und HENSEL, 1931).

Eigenschaften. Inulin (aus Dahliaknollen) erweist sich bei der Röntgenuntersuchung als krystallin (HERZOG, 1924). Es fluoresciert im ultravioletten Licht (PRINGSHEIM und GERNGROSS, 1928). D = 1,35. Lufttrockenes Inulin enthält 10 % Wasser.

Inulin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in heißem Wasser; aus dieser Lösung scheidet es sich langsam, rascher durch Ausfrieren oder auf Zusatz von Alkohol wieder ab. Unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, CS_2, Benzin, Glycerin, sehr schwer löslich in verdünntem Alkohol, löslich in Butylamin, Pyridin, Phenol, flüssigem Ammoniak, Formamid, Acetamid. $[\alpha]_D$ in Wasser = —33 bis —40°. Nach BERGMANN und KNEHE (1926) zeigte ein nach IRVINE und STEELE gereinigtes Handelspräparat $[\alpha]_D^{17} = -36{,}55°$, ein eigenes Präparat aus Cichorienwurzel $[\alpha]_D^{22} = -36{,}2°$.

Inulin wird durch Jod nicht gefärbt und reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte nicht. Durch verdünnte Säuren wird es viel leichter hydrolysiert als Stärke. Durch Bleiacetat oder 10proz. Kalkmilch in der Kälte gefällt. Mit Bariumhydroxyd bildet sich Inulinbarium (TANRET), mit NaOH und KOH entstehen analoge Verbindungen. Es liefert ein Triacetat mit $[\alpha]_D^{20} = -42{,}3°$ in Eisessig (PRINGSHEIM und ARONOWSKY, 1921) und ein Trimethylderivat mit $[\alpha]_D^{15} = -55{,}6°$ in Chloroform (c = 1,980) (IRVINE und STEELE, 1920).

Durch Diastase und Pankreassaft wird Inulin nicht gespalten, wohl aber durch „Inulinase" ein in Topinamburknollen, in manchen Schimmelpilzen, in Mollusken (Pankreassaft der Weinbergschnecke) u. a. vorkommendes Enzym bis zu d-Fructose abgebaut; hierbei sollen als Zwischenprodukte sog. *Inulide* (s. weiter unten), die ebenfalls in Pflanzen vorkommen, gebildet werden.

1. Nachweis des Inulins.

Mikrochemischer Nachweis (vgl. MOLISCH [11]). Prinzip. Das im Zellsaft gelöste Inulin wird durch Zusatz von Alkohol oder durch Gefrieren zur Abscheidung gebracht und die entstehenden doppelbrechenden Sphärite durch geeignete Reaktionen identifiziert, da auch zahlreiche andere Stoffe unter diesen Bedingungen in Form von Sphäriten ausfallen können.

Fällung mit Alkohol. Wird auf einen nicht zu dünnen Schnitt durch die Knolle von Dahlia variabilis ein großer Tropfen absoluten Alkohols gebracht, so entsteht sofort in seiner Umgebung ein milchiger Niederschlag von kleinen Körnchen, nach ca. 5—10 Minuten tritt stellenweise wieder Klärung ein, der feine Niederschlag verschwindet, und es erscheinen größere Kugeln oder der Wand aufsitzende Halbkugeln, einzeln oder in traubigen Verbänden. Die Kugeln zeigen oft radial verlaufende Sprünge, konzentrische Schichten, oft ist ein kompakterer Kern und rings um diesen eine hellere Schicht bemerkbar. In größerer Menge und von

R. Brieger et al. (eds.), *Spezielle Analyse*
© Springer-Verlag Wien 1932

größeren Dimensionen erhält man die Inulinsphärite, wenn man inulinhaltige Stücke oder ganze Knollen auf Wochen oder Monate in absolutem Alkohol einlegt (SACHS). Die auftretenden Sphärite geben häufig nicht den Ort an, wo das gelöste Inulin ursprünglich seinen Sitz hatte. Zwecks Lokalisierung der Abscheidung empfiehlt es sich, die Pflanzenteile austrocknen zu lassen und das Inulin durch langsamen Wasserentzug zur Abscheidung zu bringen. Die Sphärite können durch folgende Reaktionen als Inulin identifiziert werden:

Mit *α-Naphthol* oder *Thymol*. Inulinsphärite werden mit α-Naphthol und Schwefelsäure sofort tiefviolett. Bei Verwendung von Thymol statt α-Naphthol Auflösung unter Rotfärbung.

Mit *Orcin*. Wenn man nach GREEN Inulinsphärite enthaltende Schnitte mit alkoholischer Orcinlösung und hernach mit starker Salzsäure behandelt und erwärmt, so lösen sich die Sphärite auf und der Schnitt färbt sich orangerot. Mit *Phloroglucin* entsteht unter sonst gleichen Bedingungen eine mehr braune Farbe. Vorteilhafter ist es, statt Salzsäure konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, weil die Reaktion hier sofort ohne Erwärmen und in einem intensiveren orangeroten Farbton auftritt.

Mit *Pyrogallol* oder *Resorcin* nach TUNMANN. Pyrogallol-Salzsäure (0,1 g in 5 g Alkohol und 5 g konzentrierter HCl) färbt bei kurzem Erwärmen (nicht Kochen) Inulin violettrot, Resorcin-Salzsäure zinnoberrot. Dem Nachweis mittels dieser Reaktion muß jedoch eine Vorbehandlung der Präparate vorangehen, bestehend in einer achttägigen Behandlung mit Weinsäure-Alkohol zur Entfernung der Alkaloide, in einem möglichst langen Aufenthalt in Alkohol (8—10 Wochen) zwecks Härtung des Inulins und in einem Auswaschen mit Wasser zwecks Entfernung des Zuckers.

ROQUES (13) empfiehlt, statt durch Alkohol das Inulin durch *Benzidinacetat*reagens (10 cm^3 Eisessig, 1 g Benzidin, 30 cm^3 Wasser, bis zur Auflösung erhitzen, in gelber Flasche aufbewahren) in Form sphäroidaler Massen sofort oder in höchstens 48 Stunden zur Abscheidung zu bringen.

Beim Verreiben inulinhaltiger Produkte mit konzentrierter Schwefelsäure und Zusatz von etwas *Guajacol* entsteht rasch eine blutrote Färbung (BRUÈRE [1]).

Mykologischer Nachweis. Nach CASTELLANI und TAYLOR (4) läßt sich die Gegenwart von Inulin feststellen, indem man 2 Proben der zu untersuchenden Substanz gleichzeitig mit verschiedenen Organismen impft und im Brutschrank stehenläßt. Wenn nach Impfen der einen Probe (I) mit Monilia macedoniensis Cast. und der anderen Probe (II) mit Monilia tropicalis Cast., Monilia rhoi Cast., B. coli communior (B. pseudocoli Cast. oder B. neapolitanus Emmerich usw.) bzw. B. asiaticus Cast. und 3—4tägiges Stehen im Brutschrank bei (I) Vergärung, bei (II) keine Vergärung eintritt, so ist Inulin zugegen. Im Gemisch mit Glucose, Lävulose, Maltose usw. kann Inulin in folgender Weise erkannt werden: Man vergärt zunächst erschöpfend mit Monilia tropicalis Cast.; wenn danach noch mit Monilia macedoniensis Cast. eine Vergärung unter Gasentwicklung stattfindet, so ist Inulin anwesend.

2. Quantitative Bestimmung.

DRAGENDORFF (1872) bestimmte das Inulin, indem er die wäßrigen Auszüge mit Alkohol fällte und die bei der Säurehydrolyse des Niederschlages gebildete Fructosemenge ermittelte.

Bestimmung des Inulins in Zichorien nach DANIEL *und* BEUTHER (5). 50 g Zichorienbrei werden unter Zusatz von 10—15 cm^3 Bleiessig in einem 201,6-cm^3-Kolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt, ca. $^1/_2$ Stunde auf 70—75° erhitzt und filtriert. 25 cm^3 des Filtrats werden mit 5 cm^3 HCl (1,19) in einem 100-cm^3-

Meßkolben 5 Minuten bei 67—70° hydrolysiert, mit NaOH neutralisiert, aufgefüllt, filtriert und im Filtrat die Gesamtlävulose (I) nach BANG bestimmt. Weitere 25 cm³ des Bleifiltrats werden in einem 100-cm³-Meßkolben mit 50 cm³ Barytwasser (7,5%) — ca. 1,8 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ auf 0,5 g Inulin — und 25 cm³ 96proz. Alkohol versetzt, zur Marke aufgefüllt, 1 Stunde in Eis gekühlt und kalt filtriert. 50 cm³ des Filtrats werden in einem 100-cm³-Kolben neutralisiert, mit 5 cm³ HCl wie oben neutralisiert, das Ba mit festem Natriumsulfat ausgefällt, mit NaOH neutralisiert, aufgefüllt, filtriert und im Filtrat die Lävulose nach BANG (1906) bestimmt (II). (I—II) × 0,9 = Inulin.

Über die Anwendung der BENEDICT-*Methode* zur Bestimmung von Lävulose und Inulin vgl. OKEY (1919).

Phosphat-Molybdat-Methode. Nach CAMPBELL und HANNA (3) läßt sich Inulin durch Erhitzen mit Phosphat-Molybdat-Lösung nach FOLIN-WU und Titration mit Permanganat quantitativ bestimmen. Die Ergebnisse liegen stets 1% tiefer als bei Fructose.

2 cm³ der geeignet verdünnten Inulinlösung werden mit 2 cm³ Phosphat-Molybdat-Lösung in einem mit Bleifolie bedeckten Reagensglas 90 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt und in Wasser abgekühlt. Nach Zusatz von 1 cm³ 50proz. Schwefelsäure wird mit $^1/_{200}$ n-$KMnO_4$ titriert. Von dem Ergebnis werden die in einem Blindversuch ohne Inulin verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$ abgezogen. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$ sind in einem Bereich von 2 — 0,005 mg Fructose der Fructosemenge direkt proportional: 1 mg Fructose = 8,7 cm³ $^1/_{200}$ n-$KMnO_4$. Bei kleinen Mengen Inulin kann man dieselbe Gleichung benutzen; genauere Ergebnisse erhält man, wenn man zu den so berechneten Werten 1% addiert.

Herstellung der Phosphat-Molybdat-Lösung (CAMPBELL [2]). In einem 1-l-Becherglas werden zu 35 g Molybdänsäure und 5 g Natriumwolframat 200 cm³ 10proz. NaOH und 200 cm³ Wasser zugesetzt, zur Vertreibung des Ammoniaks 20—40 Minuten lebhaft gekocht und abgekühlt. Auf ca. 350 cm³ verdünnen, 125 cm³ 85proz. Phosphorsäure zusetzen und auf 500 cm³ verdünnen.

3. Gewinnung des Inulins.

Zur Darstellung von Inulin geht man meist von Dahlien- (bis 12% Inulingehalt) oder Topinamburknollen oder von Zichorienwurzeln (Gehalt ca. 10% Inulin) aus. In den durch Ausziehen mit Wasser erhaltenen Lösungen kann das Inulin nach folgenden Methoden von Begleitstoffen getrennt werden:

1. Direkte Krystallisation (KILIANI [10]).
2. Fällung durch 60proz. Alkohol (DRAGENDORFF, 1870).
3. Fällung durch Baryt als Bariumverbindung und Zersetzung mit CO_2 (TANRET, PRINGSHEIM und KOHN [12]).

Die 2. und 3. Methode können auch kombiniert werden.

Methode von KILIANI (10). Die gut gewaschenen zerkleinerten Knollen von Dahlia variabilis oder von Inula Helenium werden mit Wasser unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat gekocht, bis in einer Probe des Extraktes durch 93proz. Alkohol kein Niederschlag mehr entsteht. Dann wird abgegossen, von den mitgerissenen Fasern befreit und die Lösung je nach ihrer Konzentration direkt oder nach dem Einengen in einer Kältemischung ausgefroren. Nach dem Auftauen hebert man die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Rückstand in heißem Wasser filtriert und läßt wieder ausfrieren. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis die Lösung des in der Kälte ausgeschiedenen Inulins vollkommen farblos ist. Zur Entfernung von beigemengter Lävulose wird die breiige Masse, von der die letzte Mutterlauge abgegossen wurde, in schmalen Glaszylindern erst mit sehr ver-

dünntem, dann mit 93proz. Alkohol angerührt, absitzen gelassen und abgehebert und das Verfahren so oft wiederholt, bis das Inulinpräparat FEHLINGsche Lösung in der Kälte nicht mehr reduziert. Dann wird in gleicher Weise statt mit Alkohol mit einer Mischung von Alkohol und Äther behandelt.

Methode von WILLAMAN (14). Auf Grund einer kritischen Untersuchung der bekannten Methoden gibt WILLAMAN folgende Vorschrift:

Die gewaschenen Knollen werden möglichst fein gemahlen und in siedendes, $CaCO_3$ enthaltendes Wasser eingetragen (je Kilogramm Knollen 1300 cm^3 Wasser und 30 g $CaCO_3$), 15—20 Minuten gekocht und der Saft ausgepreßt. Dann wird nochmals mit 1000 cm^3 Wasser und 10 g $CaCO_3$ gekocht, wieder ausgepreßt, die vereinigten Filtrate mit Bleiacetat in geringem Überschuß geklärt, zentrifugiert oder filtriert, mit Ammoniumoxalat entbleit und wieder zentrifugiert. Nach evtl. Behandlung mit Tierkohle dampft man im Vakuum auf einen Gehalt von 40—60 % an fester Substanz ein, kühlt langsam ab, hält mehrere Stunden bei 0—5°, rührt mit dem gleichen Volumen Eiswasser gründlich durch und zentrifugiert. Die Krystalle werden in ca. 3 Vol. Wasser gelöst, heiß filtriert und wieder wie vorstehend zur Krystallisation gebracht. Dann wird wieder mit Eiswasser verrührt, durch Papier- oder Seidenfilter abgesaugt und dabei so kalt wie möglich gehalten. Dann wäscht man mit kaltem Wasser, 20, 50, 80 und 95proz. Alkohol und Äther und trocknet bei 100°.

4. Reinigung von Rohinulin.

Reinigung über die Bariumverbindung nach PRINGSHEIM *und* KOHN (12). Man löst Rohinulin aus Zichorien in 10 Teilen heißen Wassers, filtriert heiß und fällt nach dem Erkalten mit einer kaltgesättigten Barytlösung (auf 1 Teil Inulin ca. 2 Teile $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$). Der flockige Niederschlag wird nach dem Absitzen dekantiert, mit gesättigter Barytlösung, nicht mit Wasser gewaschen, abgenutscht und wieder in Wasser suspendiert. Man leitet unter Turbinieren Kohlensäure ein, filtriert vom Bariumcarbonat ab, engt die Lösung im Vakuum ein, filtriert nochmals und setzt dem Filtrat soviel Alkohol zu, daß die Flüssigkeit 60proz. daran wird. Nach einiger Zeit setzt sich das ausfallende Inulin ab, es wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in der Vakuumpistole bei 80° getrocknet. $[\alpha]_D = -35{,}3°$ · Reduktionsvermögen entsprechend 0,3 % Fructose.

Methode von IRVINE *und* STEELE (7). Rohinulin aus Dahliaknollen wird in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht und ausgefroren. Man wiederholt das Umkrystallisieren durch Auflösen und Wiederausfrieren bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens. Nun wird das Rohprodukt in hohen Zylindern mit kaltem Wasser geschüttelt und nach möglichst vollständigem Absitzen dekantiert. Das Dekantieren wird während einer Woche fortgesetzt, was eine ebenso wirksame Methode zur Entfernung der Beimengungen darstellt wie die Dialyse. Hernach wird filtriert und das ca. 60 % Wasser enthaltende Material in Portionen von 200 g in 25proz. Alkohol eingetragen, geschüttelt und nach dem Absitzen dekantiert. Man wiederholt das Schütteln und Dekantieren nacheinander mit 50-, 84-, 95- und 98proz. Alkohol, mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Äther, schließlich mit Äther allein, filtriert und trocknet im Hochvakuum bei 50°. Das Präparat besitzt kein Reduktionsvermögen, hat einen Aschegehalt von weniger als 0,2 % und eine Drehung von $-35°$.

Methode von DREW *und* HAWORTH (6). Das Handelspräparat wird rasch in heißem Wasser gelöst und die Lösung einige Minuten mit etwas aktiver Kohle, die sorgfältig von löslichen Salzen befreit worden ist, gekocht; dann wird filtriert und das Verfahren wiederholt, bis das Filtrat farblos und wasserklar ist. Die

Hauptmenge des Inulins wird dann durch Ausfrieren zur Abscheidung gebracht, wieder einen Augenblick mit Tierkohle gekocht und wieder ausgefroren. Dann löst man es wieder auf, fällt es durch einen großen Überschuß von Alkohol, wäscht mit Alkohol und trocknet. Das so gewonnene Inulin ist fast aschefrei (0,1%) und reduziert FEHLINGsche Lösung während 24 Stunden in der Kälte nicht.

Literatur.

(*1*) BRUÈRE: Bull. Soc. Chim. Biol. **8**, 462 (1926).
(*2*) CAMPBELL: Journ. Biol. Chem. **67**, 68 (1926). — (*3*) CAMPBELL u. HANNA: Ebenda **69**, 703 (1926). — (*4*) CASTELLANI u. TAYLOR: Biochem. Journ. **16**, 655 (1922).
(*5*) DANIEL u. BEUTHER: Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **45**, 51 (1920). — (*6*) DREW u. HAWORTH: Journ. Chem. Soc. London **1928**, 2690.
(*7*) IRVINE u. STEELE: Journ. Chem. Soc. London **117**, 1474 (1920).
(*8*) JACKSON u. GÖRGEN: Bur. of Standards Journ. of Research **3**, 27 (1929). — (*9*) JACKSON u. MACDONALD: Ebenda **5**, 1151 (1930); **6**, 709 (1931).
(*10*) KILIANI: Ann. der Chem. **205**, 147 (1888).
(*11*) MOLISCH: Mikrochemie der Pflanzen. Jena 1913.
(*12*) PRINGSHEIM u. KOHN: Ztschr. f. physiol. Ch. **133**, 80 (1924).
(*13*) ROQUES: Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **64**, 175 (1926).
(*14*) WILLAMAN: Journ. Biol. Chem. **51**, 275 (1922).

Andere Lävulosane.

(Über Fructosane in der Zellwand vgl. auch unter „Hemicellulose", Bd. III.)

1. Inulide.

Von TANRET (1893) wurden als Begleiter des Inulins in den Knollen von Helianthus tuberosus, Dahlia variabilis oder Inula Helenium noch andere Kohlehydrate aufgefunden, die dem Inulin sehr ähnlich sind, sich von diesem aber durch die leichtere Löslichkeit in Wasser, die stärkere Linksdrehung ihrer Lösungen und durch die geringere Tendenz, Sphärite zu bilden, unterscheiden. TANRET nannte sie *Pseudoinulin*, *Inulenin*, *Helianthin* und *Synanthrin*. Nach PRINGSHEIM und ARONOWSKY (1921) sind diese Inulide keine selbständigen Lävulosane, sondern Inulin-Depolymerisationsprodukte fermentativen Ursprungs, die der Muttersubstanz, Inulin, in sehr wechselnder Menge beigemengt sind. Nach COLIN (1920) sind jedoch die Veränderungen, die das Inulin im Winter in der Pulpe erleidet, nicht das Werk einfacher hydrolysierender Enzyme, die nur das Inulin spalten, ohne eine Isomerisation zu bewirken.

Darstellung von Helianthenin, Inulenin und Synanthrin nach TANRET. Der Preßsaft von Helianthus tuberosus wird in der Wärme mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit und mit einem großen Überschuß von heißer konzentrierter Barytlösung gefällt. Es entsteht ein dicker, hauptsächlich Inulin enthaltender Niederschlag. Die durch fraktionierte Fällung des Filtrats mit Alkohol gewonnenen Niederschläge werden mit CO_2 zerlegt und die linksdrehenden Fraktionen zur Darstellung der drei Inulinbegleiter benutzt. Die Lösungen werden zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 84proz. heißem Alkohol behandelt, wobei Helianthenin mit wenig Inulenin in Lösung geht und beim Erkalten sich ausscheidet. Beide werden durch 60proz. kalten Alkohol getrennt, wobei Helianthenin in Lösung geht; es kann aus der Lösung durch 95proz. Alkohol rein abgeschieden werden. Aus den Mutterlaugen vom 84proz. Alkohol wird das Synanthrin durch Eindampfen gewonnen. Zur Reinigung wird mit Barytwasser und Alkohol bis zum konstanten Drehungsvermögen behandelt.

Darstellung des Pseudoinulins nach TANRET. Die Mutterlaugen nach der Abscheidung des Inulinbariums werden eingedampft und der Rückstand in

reinstem Barytwasser gelöst. Man versetzt diese Lösung mit starkem Barytwasser bis ein Niederschlag entsteht (der in einem Überschuß des Baryts sich lösen würde), zerlegt diesen mit CO_2 und versetzt das Filtrat mit gleichen Mengen 95proz. Alkohols. Aus 1 l Preßsaft von Helianthus tuberosus 0,6 g Pseudoinulin.

Pseudoinulin. Unregelmäßige Körner (aus Wasser), größere Kügelchen aus Alkohol. F. 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in verdünntem Alkohol. Bei 10—15° in 300—400 Teilen Wasser löslich, bei 22° in 90 Teilen. Löslich in 6 Teilen heißem 60proz. Alkohols, unlöslich darin in der Kälte. Leicht löslich in Alkalien und in Barytwasser. $[\alpha]_D = -32{,}2°$ in etwa 10proz. wäßriger Lösung. Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren entsteht neben Fructose d-Glucose.

Helianthenin. Kugelige Aggregate mikroskopischer Nadeln. F. 176°. Löslich in einem Teil Wasser bei Zimmertemperatur, in 7,5 Teilen 60proz., 28 Teilen 70proz., 70 Teilen 74proz., 144 Teilen 80proz. und 300 Teilen 84proz. Alkohols bei 22°. $[\alpha]_D = -23{,}5°$ in 10proz. wäßriger Lösung, wird durch Zusatz von verdünnten Säuren auf $-70{,}2°$ erhöht. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Die wäßrige Lösung wird durch Barytwasser und Bleiessig nicht gefällt.

Inulenin. Krystallinisches Produkt aus feinen doppelbrechenden Nadeln. Löst sich in einigen Teilen heißen Wassers, krystallisiert aber unter Aufnahme von Wasser größtenteils wieder aus. Löslich in 9 Teilen siedenden 70proz. Alkohols, unlöslich in kaltem 70proz. Alkohol, löslich in 35 Teilen 30proz. und 245 Teilen 50proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. $[\alpha]_D = -29{,}6°$ in 6,6proz. wäßriger Lösung; nach der Behandlung mit Säuren $-83{,}6°$. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Überschuß von Barytwasser erzeugt in der wäßrigen Lösung keinen Niederschlag.

Synanthrin. Amorph. F. 170°. Löslich in Wasser in jedem Verhältnis, in 10 Teilen Alkohol von 84% bei 22°. $[\alpha]_D = -17°$ in 8proz. wäßriger Lösung. Bei der Säurehydrolyse oder durch Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht Glucose und Fructose. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert.

Asphodill-Inulin (COLIN und MÉONS [3]). Findet sich in den Asphodillknollen. Gewinnung aus den Knollen am besten im Sommer nach der Periode aktiver Vegetation, wo die Knollen bis zu 10% Lävulosan und ein Minimum an Saccharose und reduzierendem Zucker enthalten.

Weißes, sehr hygroskopisches Pulver, das sich bei 170° bräunt und gegen 210° unter Zersetzung schmilzt. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]^{15} = -18°$. Leicht dialysierbar. Das Ca-Derivat ist in Wasser und schwachem Alkohol löslich und wird durch CO_2 nicht zersetzt.

2. Lävulosane aus verschiedenen Monocotyledonen.

Die in Monocotyledonen aufgefundenen inulinähnlichen Kohlehydrate *Irisin*, *Scillin*, *Graminin*, *Phlein* und *Triticin* sind nach COLIN und CUGNAC (2) von Inulin und den Inulinbegleitern bei Dicotyledonen verschieden, z. B. in bezug auf die Affinität gegenüber Baryt.

Scillin. Scillin oder Sinistrin findet sich in großer Menge in der weißen und roten Meerzwiebel; damit identisch ist nach COLIN und BELVAL (1923) wahrscheinlich das Lävulosan aus den Hyacinthenknollen.

Eigenschaften. Bröckliche, an der Luft unter Wasseraufnahme gummiartig werdende weiße Masse. In Wasser in jedem Verhältnis löslich, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{22} = -41{,}4°$ (0,3024 g in 1 cm³ Wasser), nimmt beim Stehen zu ohne Bildung von Fructose. Bei der Hydrolyse entsteht neben Fructose eine Hexose. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Durch Bleiessig nur nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Das Lävulosan aus Hyacinthenknollen zeigt $[\alpha]_D^{18} = -40$ bis $-42°$, erweicht bei 180° und schmilzt unter Zersetzung.

Darstellung. Die gepulverten Zwiebeln werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und nach Entfernung des H_2S mit Kalkmilch versetzt. Den Niederschlag mit CO_2 zerlegen, das Filtrat eindampfen und mit Alkohol fällen. Reinigung durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol.

Graminin. *Eigenschaften.* Stärkemehlähnliches Pulver, das doppelbrechende Sphärokrystalle mit schmalen, konzentrischen Ringen gibt. Die Substanz bräunt sich bei 190—195° und schmilzt bei 199° (COLIN und CUGNAC [2]). 100 Teile Wasser lösen bei 9—10° 22,8 Teile. Nach COLIN und CUGNAC lösen sich bei 15° in 100 g Wasser 85 g, in 100 g 60proz. Alkohols 12 g. $[\alpha]_D^{12} = -38{,}89°$ in 5proz. wäßriger Lösung (EKSTRAND und JOHANSON), $-44{,}7°$ (HARLEY), $-44°$ in 1,5—1,6proz. Lösung (COLIN und CUGNAC). D (bei 100° getrocknet) 1,522. In saurer und neutraler Lösung durch Schwermetallsalze nicht gefällt. Barytwasser erzeugt einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag; die Ca- und Sr-Verbindung ist in Wasser löslich (COLIN und CUGNAC). FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert, aber ammoniakalische Silberlösung. Keine Blaufärbung mit Jod. Bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht nur Fructose.

Darstellung (COLIN und CUGNAC). Die wäßrigen Auszüge werden nach Klärung mit Kalk und anschließender Behandlung mit CO_2 mit einer heiß gesättigten Lösung von Baryt versetzt, die Bariumverbindung mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat mit starkem Alkohol gefällt.

Triticin. *Eigenschaften.* Sehr hygroskopisches, weißes Pulver, nach KELLER auch in Sphärokrystallen zu erhalten. Löslichkeit in Wasser 85 %, in 60proz. Alkohol 28 %. F. (aus Dracaena) 140°, (aus Triticum) 160°; nach COLIN und CUGNAC bei 160° Bräunung und F. bei 198°. $[\alpha]_D$ in 5proz. wäßriger Lösung (aus Dracaena) $= -36{,}61°$, (aus Triticum) $= -41{,}07°$, nach COLIN und CUGNAC in 1,5—1,6proz. Lösung $= -47°$. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren entsteht Fructose. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung, aber ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid. Barytwasser gibt einen im Überschuß von Triticin löslichen Niederschlag, mit Schwermetallsalzen keine Fällungen. Keine Färbung mit Jod.

Irisin. *Eigenschaften.* Mikroskopische, nicht doppelbrechende Kugeln. F. 209—210° (v. EULER und ERDTMANN [4]), bei 215—218° Zersetzung. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 3,29 g. $[\alpha]_D$ in Wasser 0,7886 g in 25 cm³) $= -52{,}10°$. Keine Blaufärbung mit Jod. FEHLINGsche Lösung wird nicht reduziert, aber ammoniakalische Silberlösung. Bei der Säurehydrolyse entsteht Fructose. Von Fermenten kaum angegriffen; Pankreas und Darmsaft sind wirkungslos, durch Takadiastase nicht gespalten.

Darstellung aus Irisrhizom nach VON EULER *und* ERDTMAN (4). 400 g lufttrockenes, mit Seesand vermahlenes Irisrhizom werden unter Zusatz von Toluol mit 2 l Wasser digeriert, filtriert, mit Bleiacetat gefällt und das entbleite Filtrat mit 4 Volumina 90proz. Alkohols versetzt. Die Umfällung wurde zweimal wiederholt. Ausbeute 53 g lufttrockenes Irisin.

Scorodose (KIHARA [5]). *Eigenschaften.* Weißes, sehr hygroskopisches Pulver. F. ca. 200°. Bei der Hydrolyse entsteht nur Fructose. Ist wahrscheinlich ein aus 4 Fructoseresten bestehendes Lävulosan. Diastase hydrolysiert nur sehr langsam.

Darstellung. 1 kg trockenes Pulver wurde nacheinander mit Alkohol, kalten Wasser, heißem Wasser und im Autoklaven extrahiert. Der wäßrige Auszug wurde im Vakuum eingeengt, mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol behandelt, in Wasser gelöst, durch Fällung mit basischem Bleiacetat und Elektrodialyse gereinigt, entfärbt und mit Alkohol gefällt. Ausbeute 465 g.

Ein *Dilävan* aus den Blättern von Yucca filamentosa isolierten SCHLUBACH und ELSNER (6) $[\alpha]_D^{20} = -25{,}3°$ ($c = 1{,}0$ in Wasser); durch Hefe relativ leicht hydrolysiert.

Literatur.

(*1*) ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon **2**, 190ff.
(*2*) COLIN u. CUGNAC: Bull. Soc. Chim. Biol. **8**, 621 (1926). — (*3*) COLIN u. MÉONS: C. r. d. l'Acad. des sciences **185**, 1604 (1927).
(*4*) EULER, v., u. ERDTMANN: Ztschr. f. physiol. Ch. **145**, 261 (1925).
(*5*) KIHARA: Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 349 (1929).
(*6*) SCHLUBACH u. FLÖRZHEIM: Ztschr. f. physiol. Ch. **198**, 153 (1931).

B. Glykogen.

Vorkommen. Glykogen kommt als Reservestoff besonders in der Leber und in den Muskeln der Säugetiere vor, wird aber auch bei niederen Tieren, besonders reichlich bei einigen Muschelarten, angetroffen. Das „pflanzliche Glykogen" in vielen Pilzen, in der Hefe, in Orchideen usw. ist mit dem tierischen Glykogen identisch.

Struktur. Glykogen, mit der empirischen Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, liefert bei der Hydrolyse mit Säuren ausschließlich Glucose und ist danach wie Stärke und Cellulose ein polymeres Glucoseanhydrid. In seinem chemischen Verhalten steht es der Stärke sehr nahe; die hauptsächlichen Unterschiede von der Stärke sind das Fehlen des Gelatinierungsvermögens, der amorphe Charakter und die rotbraune Jodfarbe. Röntgenographischer Untersuchung zufolge ist das Glykogen amorph. Das Molekulargewicht des Glykogens in 2proz. wäßriger Lösung beträgt nach SAMEC und ISAJEVIC (8) 114000 und ist von gleicher Größenordnung wie dasjenige der Stärke.

Eigenschaften. Glykogen ist ein feines, amorphes, in wasserfreiem Zustande hygroskopisches Pulver. $[\alpha]_D^{19-20}$ in Wasser $= +196{,}57^0$ (GATIN-GRUZEWSKA, 1904). Die Drehung ist nach KUELZ (1886) von der Konzentration unabhängig und wird durch Salzsäure und Alkalilaugen in der Kälte nicht beeinflußt. Unreine Handelspräparate zeigen meist nur ein $[\alpha]_D$ von 160—170°. $[\alpha]_D$ in Formamid $= +201^0$ (MAYER, HOPFF und MARK, 1929). Das Triacetat zeigt in Chloroform $[\alpha]_D^{22} = +172^0$.

Glykogen löst sich in Wasser zu einer opalisierenden Lösung. Nach SAMEC und ISAJEVIC (8) läßt sich die Lösung durch Elektrodialyse in 2 Fraktionen zerlegen, wobei ca. 80 % in Solform und ca. 20 % in Form stark hydratischer Flocken erhalten werden; das Sol ist reicher an Phosphor (0,721 % der Trockensubstanz) als das Gel (0,135 % P). In Alkohol und Äther ist Glykogen unlöslich. Aus wäßriger Lösung wird es durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol ausgefällt, in völlig salzfreiem Zustande aber vollständig erst nach Zusatz von Äther oder einem Elektrolyten (NaCl, Na-Acetat u. a.). Bei Sättigung der wäßrigen Lösung mit Ammonsulfat bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Natriumsulfat bei 33° fällt das Glykogen aus. Mit $Ba(OH)_2$, Gerbsäure, Bleiessig, schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, $FeCl_3$ oder Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von starker Salzsäure entsteht ein Niederschlag, mit Bleizucker nur eine Trübung.

Säuren hydrolysieren das Glykogen zu Glucose; die Invertierung geschieht am besten durch dreistündiges Erhitzen mit 2,2proz. Salzsäure im Wasserbade, wobei 97 % des Glykogens in Glucose umgewandelt werden sollen. Mit NaOH bildet das Glykogen eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$, ähnlich der Alkalistärke. Durch Kochen mit 60proz. Kalilauge wird Glykogen nicht zersetzt. Durch die üblichen Zuckerreduktionsmittel wird Glykogen nicht verändert.

Amylase spaltet das Glykogen über eine Dextrinstufe wie Stärke zu Maltose. Von der Hefe wird es nicht vergoren. Vergärung mit dem Bacillus macerans führt Glykogen in dieselben krystallisierten Dextrine über wie Stärke.

Nach LING, NANJI und PATON (4) existiert das Glykogen anscheinend in der Hefezelle in zwei verschiedenen Formen: die eine ist ein Bestandteil des Plasmas und läßt sich leicht extrahieren; die andere steht mit der Zellwand in Verbindung und läßt sich schwer extrahieren. Die löslichere Form gibt mit Jod eine rote Farbe ohne Fällung und zeigt in Lösung nur schwache Opalescenz. Die weniger lösliche Form ist ein Phosphorsäureester der löslichen Form, gibt mit Jod eine rötlichbraune Färbung und zeigt verhältnismäßig starke Opalescenz.

Mit *Jodlösung* gibt Glykogen eine rotbraune Färbung (s. a. unter „Nachweis"), die wie bei Stärke durch die Gegenwart von Alkalien oder Alkohol verhindert wird, beim Erwärmen verschwindet, und beim Abkühlen wiederkehrt.

Die Glykogen-Jod-Reaktion ist jedoch nach Lepik (3) gegen Erwärmung etwas beständiger als die Jodstärkereaktion, und auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist eine andere.

Mikrochemischer Nachweis (vgl. Molisch [5]). *1. Mit Jodlösung.* Nach Errera werden die zu prüfenden Objekte in eine Jodjodkaliumlösung (0,1 g Jod, 0,3 g KJ, 45 g destilliertes Wasser) gebracht; bei Gegenwart von Glykogen zeigt der Zellinhalt eine rotbraune oder mahagonibraune Färbung, die beim Erwärmen der Objekte auf 50—60° verschwindet, beim Abkühlen aber wieder erscheint. Die schwach gelbe Farbe des Plasmas ändert sich hierbei nicht. Bei schwacher Färbung, die ja auch von Plasma oder Eiweiß herrühren kann, ist in der Deutung der Jodreaktion Vorsicht geboten; nur bei relativ starker Braunfärbung kann man mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von Glykogen schließen, besonders wenn die mikrochemische Reaktion durch die makrochemische unterstützt und die Gesamtheit der Eigenschaften des Glykogens beachtet wird.

Die Jodlösungen dürfen nicht zu konzentriert sein, weil sich dann neben Glykogen noch andere Substanzen braun färben. Will empfiehlt eine Lösung von 6 g KJ, 2 g J und 120 g Wasser; durch diese Lösung wird das Plasma der Hefe schwach gelb, das Glykogen aber tief braunrot gefärbt. Zikes erhielt bei einer vergleichenden Prüfung die besten Resultate mit der Lugolschen Lösung (1 Teil J, 2 Teile KJ und 300 Teile Wasser).

Nach Lepik (3) überzeugt man sich zunächst qualitativ von der Anwesenheit des Glykogens, indem man zu dem zu untersuchenden Objekt ein paar Tropfen Lugolsche Lösung hinzufügt, wobei das Glykogen rotbraun, die Stärke dagegen blau wird. Dann ermittelt man annähernd die Menge des Glykogens, indem man die Substanz mit Wasser auszieht, 1 cm^3 Lugolsche Lösung hinzufügt, mit Wasser auf 15 cm^3 ergänzt und die Färbung mit derjenigen von Standardlösungen vergleicht, die auf folgende Weise bereitet werden: Man löst 1 g reines Glykogen in 100 cm^3 Wasser, gibt von dieser Lösung 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 und 4,00 cm^3 in Reagensgläser, fügt je 1 cm^3 Lugolsche Lösung hinzu und ergänzt den Inhalt jedes Röhrchens mit Wasser auf 15 cm^3.

2. Tannin-Safranin-Färbung. Diese von Fischer angegebene, für Cyanophyceen ausprobierte Reaktion beruht im wesentlichen darauf, das Glykogen durch Tannin zu fällen, die Fällung, die sich in Wasser wieder auflösen würde, durch Kaliumbichromat dauernd fast unlöslich zu machen und dann zu färben. Fischer geht in folgender Weise vor: Er fixiert die zu untersuchenden Objekte in Alkohol, legt sie für 5—10 Minuten in eine 10proz. wäßrige Tanninlösung, dann in eine 1proz. und hierauf für 5—10 Minuten in eine 10proz. Kaliumbichromatlösung. Die Tannin-Glykogen-Fällung ist jetzt so weit unlöslich geworden, daß mit Wasser abgespült und gefärbt werden kann. Sehr gute Färbung erzielt man mit wäßriger Methylenblau- oder Gentianaviolettlösung; die brillanteste Färbung gibt jedoch Safranin-Anilinwasser, in das die Objekte auf 10 Minuten eingetaucht werden. Wenn diese hierauf in Wasser abgespült, in Alkohol, Xylol entwässert und dann in Balsam eingelegt werden, so erscheint das Glykogen in leuchtend roten, kugeligen oder unregelmäßigen Massen und hebt sich von dem übrigen Zellinhalt, der nicht oder nur wenig gefärbt ist, scharf hervor.

3. Unterscheidung von Erythrodextrin nach Calvino (1). Da die Jodreaktion in gleicher Weise von Erythrodextrin gegeben wird, versuchte Calvino eine Differentialreaktion zwischen den beiden Kohlehydraten zu finden und gibt als beste Methode hierfür die Färbung der Schnitte mit einer 0,5proz. Lösung von Orseillin BB in 90proz. Alkohol (10—15 Minuten) an, wobei sich das Glykogen carminrot färbt, während Erythrodextrin ungefärbt bleibt.

Für den Nachweis des Glykogens in tierischen Geweben sind noch eine Reihe weiterer Reaktionen angegeben worden (Gentianaviolettfärbung nach LUBARSCH, Carminmethode nach BEST, Bezidinacetatreaktion nach ROQUES u. a.), über deren Anwendbarkeit für die Zwecke der Pflanzenuntersuchung jedoch nur wenig oder gar nichts bekannt ist. CALVINO (1) erprobte einige bisher nur an tierischen Geweben benutzten Methoden des mikrochemischen Glykogennachweises (Carminmethode von BEST, Methode von VASTARINI-CRESI, Reaktion von AXENFELD) an pflanzlichen Zellen, ohne zu wirklich brauchbaren Resultaten zu gelangen.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Glykogens erfolgt nach PFLÜGER (6) in der Weise, daß das Glykogen durch Erhitzen mit starker Kalilauge im siedenden Wasserbad und Fällung mit Alkohol von Begleitstoffen getrennt und nach dem Auswaschen durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Traubenzucker übergeführt und als solcher bestimmt wird.

Glykogenbestimmung in der Hefe nach LING, NANJI und PATON (4): Bei Gegenwart von Mannan aus Hefegummi liefert die übliche Glykogenbestimmung durch zweistündiges Kochen mit 2proz. Salzsäure fehlerhafte Resultate, weil das Mannan unter diesen Bedingungen nicht vollständig, sondern nur zu ca. 50% hydrolysiert wird; eine quantitative Hydrolyse des Mannans erfolgt dagegen bei dreistündigem Kochen mit 3 Gewichts% Schwefelsäure.

Gleichzeitige Bestimmung von Glykogen und Mannan in verschiedenen Stadien der Hefegärung: Eine geeignete Menge Hefe wird entnommen, durch Filtration von der Würze befreit, der Kuchen trockengesaugt und mit Wasser gewaschen. 50 g der Probe von bekanntem Wassergehalt werden mit 110 cm^3 85proz. Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Abkühlen auf 500 cm^3 aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 2 Anteile von je 100 cm^3 aus 55proz. Alkohol gefällt, über Nacht absitzen lassen, filtriert, der Niederschlag mit 60proz. Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und neutralisiert. Ein Anteil wird mit Schwefelsäure bis auf 8% angesäuert. Der andere Anteil wird in 2proz. Natronlauge mit FEHLINGscher Lösung behandelt, die Mannanfällung absitzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag auf einem kleinen Filter mit 2proz. Natronlauge gewaschen. Dann wird die Mannanverbindung auf dem Filter mit 8proz. Schwefelsäure zerlegt und das Filter mit der gleichen Säure ausgewaschen. Beide Anteile werden dann 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, erkalten lassen, mit Natronlauge neutralisiert und auf 200 cm^3 aufgefüllt. Von der das Mannan enthaltenden Flüssigkeit wurde das ausgefällte CuO durch ein feines Filter filtriert. In beiden Anteilen wurde dann die Dextrose und Mannose jodometrisch in aliquoten Teilen nach BAKER und HULTON (1920) bestimmt. Über die Mikrobestimmung des Glykogens vgl. DISCHE (1a).

Gewinnung des Glykogens aus Hefe.

Methode von HARDEN und YOUNG (2). Die durch Vermahlen mit Sand zerkleinerte Hefe wird mit siedendem Wasser ausgezogen, das Rohglykogen aus dem wäßrigen Extrakt durch 50proz. Alkohol ausgefällt und mit 50proz. Alkohol gewaschen. Dann wird es zur Entfernung des Eiweiß 2 Stunden mit 60proz. Kalilauge erhitzt, nach dem Ankühlen in das gleiche Volumen Wasser eingegossen, filtriert und das Filtrat durch Zusatz von 2 Volumina Alkohol gefällt. Zur Abtrennung von Mannan wird der Niederschlag in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniumsulfat gesättigt, wobei das Mannan gelöst bleibt. Das Verfahren wird dreimal wiederholt. Die Asche entfernt man durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Fällung mit Alkohol. Wenn das Glykogen schon sehr elektrolytarm ist, ruft Alkohol in der wäßrigen Lösung statt einer Fällung eine milchige Trübung hervor; man vermeidet dies durch Zusatz von etwas K-Acetat, in Alkohol gelöst.

Methode von LING, NANJI *und* PATON (4). Zur Gewinnung größerer Mengen Glykogen ist die Trennung von Glykogen und Mannan über die Mannan-Kupferverbindung geeigneter als die Fällung mit Ammonsulfat.

2 kg Trockenhefe werden mit 10 l siedender 2proz. NaOH extrahiert; nach dem Abkühlen verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, läßt in mehreren hohen 5-l-Gefäßen absitzen und hebert von den Zellwandresten ab. Der Rückstand wird mit Wasser aufgeschüttelt und nochmals in gleicher Weise behandelt. Das Verfahren wird mehrmals wiederholt. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden dann unter vermindertem Druck auf ca. 3 l eingeengt; hierbei erstarrt der Extrakt infolge der Gegenwart von Na-Nucleat zu einem Gel. Das Na-Nucleat wird durch vorsichtigen Zusatz von Eisessig in schwach erwärmter Lösung gefällt und durch Faltenfilter abfiltriert. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser neutralisiert man Filtrat und Waschwässer mit NaOH, engt auf 500 cm^3 ein, setzt Alkohol bis zu einer Konzentration von 55 % zu, läßt das Rohglykogen in hohen Glaszylindern absitzen und wäscht mehrmals mit 60proz. Alkohol aus. Dann wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, mit 60proz. KaOH 2 Stunden im siedenden Wasserbad unter Rühren erhitzt, abgekühlt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und in 55proz. Alkohol gefällt. Die Lösung des Rohglykogens wird dann mit 20 g NaOH alkalisch gemacht, schwach erwärmt und tropfenweise mit FEHLINGscher Lösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Von der ausgefällten Mannan-Kupferverbindung abdekantieren, mit Essigsäure ansäuern und dialysieren. Reste von Kupfer (vielleicht eine organische Glykogenverbindung) sind durch einfache Dialyse nicht entfernbar. Zu ihrer Entfernung wird mit 20 cm^3 Eisessig angesäuert und bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur elektrodialysiert. Das Glykogen wird durch Alkohol aus der Lösung gefällt und nach HARDEN und YOUNG (s. o.) weiter gereinigt. Ausbeute 4—5 %. Das Produkt ist frei von Stickstoff und Mannan, enthält 0,5—1 % Asche und 0,25 % P_2O_5 in organischer Bindung.

Literatur.

(*1*) CALVINO: Riv. di Biol. **5**, 486 (1923); Ref. Ber. ges. Physiol. **3**, 76 (1924).
(*1a*) DISCHE, Mikrochemie **10**, 129 (1931).
(*2*) HARDEN u. YOUNG: Journ. Chem. Soc. London **101**, 1928 (1912).
(*3*) LEPIK: Ztschr. f. Pilzkde. **14**, 56 (1930). — (*4*) LING, NANJI u. PATON: Journ. Inst. Brewing **31**, 316 (1925); Wchschr. f. Brauerei **42**, 205 (1925).
(*5*) MOLISCH: Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913.
(*6*) PFLÜGER: Das Glykogen. 1905. Vgl. LOHMANN bei OPPENHEIMER: Methodik der Fermente **3**. Leipzig 1928. — (*7*) PRINGSHEIM, H.: Die Polysaccharide, 3. Aufl. Berlin 1931.
(*8*) SAMEC u. ISAJEVIC: C. r. d. l'Acad. des sciences **176**, 1419 (1923).

C. Stärke (25).

Struktur. Stärke hat wie Cellulose die empirische Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, d. h. diejenige eines polymeren Glucoseanhydrids und kann unter geeigneten Bedingungen fast quantitativ in Glucose umgewandelt werden. Das Bauprinzip der Stärke ist noch unvollkommener geklärt als das der Cellulose. Wenn Kettenstruktur angenommen wird, dann muß in den Glucoseresten zum Teil wenigstens furoide Konstitution vorhanden sein. Noch nicht gesichert ist ferner die Annahme von β-Bindungen in der Stärke, die zu solchen Abbauprodukten wie dem Disaccharid, Dextrinose führen soll. Bezüglich des momentanen Standes der Forschung vgl. PRINGSHEIM (18).

Eigenschaften. Native Stärke gibt bei der röntgenographischen Untersuchung ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Dies ist jedoch an die Gegenwart von Wasser gebunden und

wird ferner auch durch mechanische Beanspruchung zerstört. Im polarisierten Licht zeigen die Stärkekörner ein schwaches Kreuz, sind also doppelbrechend. Der Brechungsindex der Stärke beträgt ca. 1,53 (HARVEY [8]).

Stärke enthält in lufttrockenem Zustande 10—20% Wasser; durch vorsichtiges Trocknen bei allmählich auf 100—110° erhöhter Temperatur wird sie wasserfrei. Trockene Stärke nimmt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Wasser auf, wobei auf 1 g Stärke 23—26 Cal frei werden. Das spezifische Gewicht beträgt gegen 1,5 (vgl. auch HARVEY [8]). In kaltem Wasser, auch noch in Wasser von 55° ist Stärke unlöslich. Beim Erwärmen mit Wasser auf ca. 70° quellen die Stärkekörner auf, platzen und bilden den sog. „Stärkekleister"; die Verkleisterungstemperatur ist je nach der Stärkesorte etwas verschieden (18), z. B. bei Kartoffelstärke 55°, Maisstärke 62,5°, Weizenstärke 67,5°, Reisstärke 61,2° (vgl. auch HARVEY [8]). Bei längerem Stehen des Kleisters flockt ein Teil der Stärke aus („Retrogradation"). In Alkohol, Äther und anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist Stärke unlöslich; sie löst sich jedoch in Basen, wie flüssigem NH_3, Butylamin, Piperidin u. a., ferner in Formamid, Acetamid und in heißem Glycerin.

Durch Erhitzen von 0,5proz. Stärkesuspensionen im Autoklaven und Einengen unter vermindertem Druck gewonnene Stärkelösungen zeigen nach BALDWIN (1) ein $[\alpha]_D^{20}$ von + 193,8 bis + 194,3°; einstündiges Erhitzen auf 120—125° bewirkt keine Abnahme von $[\alpha]_D$, Temperaturen über 130° haben dagegen eine Abnahme zur Folge. $[\alpha]_D$ in Acetamid von nativer, entfetteter Weizenstärke in Acetamid nach MEYER, HOPFF und MARK = + 220°; andere Stärkearten gaben etwas niedrigere Werte, näherten sich aber bei der Reinigung dem obigen Werte an.

Stärke ist besonders charakterisiert durch die *blaue Färbung*, die sie *mit Jod* liefert, eine Reaktion, die sowohl bei den Stärkekörnern, als auch beim Stärkekleister und der sog. „löslichen Stärke" (s. w. u.) eintritt und der Inhaltssubstanz zukommt. Gegenwart von Alkalien oder organischen Lösungsmitteln (Alkohol) verhindert die Färbung. Die blaue Jodfarbe verschwindet beim Erhitzen und kehrt beim Abkühlen zurück.

Das *Molekulargewicht* der Stärke in wäßriger Lösung beträgt nach SAMEC (20) je nach der Art der Stärke usw. 50000—200000.

Das Stärkekorn besteht aus zwei Komponenten, dem *Amylopektin* und der *Amylose*. Das Amylopektin ist die verkleisternde Komponente, enthält ca. 0,2% Phosphor und färbt sich mit Jod violett bis braun. Die Phosphorsäure, die esterartig gebunden ist, läßt sich durch Kochen mit Wasser, besser mit Säuren frei machen. Die Amylose kann praktisch phosphorfrei gewonnen werden, kleistert nicht und gibt kolloide Lösungen in Wasser, die sich mit Jod blau färben und beim Altern die Amylose abscheiden. $[\alpha]_D^{20}$ für Amylopektin nach SAMEC und BALDWIN + 195,1 bis + 195,7°, Mittel 195,5°; für Amylose + 188,8 bis + 189,6, Mittel 189,3°. Die Trennung von Amylopektin und Amylose kann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Wasser durch Ausfrieren nach LING und NANJI (1923) oder BALDWIN (1), sowie durch Elektrodialyse erfolgen (18).

Beim Lösen von Stärke in 10proz. NaOH und Fällen mit Alkohol entsteht Stärkenatrium (KARRER, 1921). Analoge Verbindungen entstehen mit anderen Alkalien. Wird ungelatinierte Stärke einige Tage mit kalten verdünnten Mineralsäuren behandelt, so geht sie in „lösliche Stärke" über, die sich in heißem Wasser ohne Kleisterbildung zu einer stark rechtsdrehenden Lösung auflöst, sog. LINTNER-Stärke. Beim Erhitzen der Stärke mit Säuren entstehen zunächst Dextrine, die dann weiter in Glucose zerfallen.

Die enzymatische Spaltung der Stärke durch die im Malz enthaltene „Diastase" führt zur Maltose. Die getrennten Stärkebestandteile werden durch Amylasen nicht gleich weit gespalten. Amylose stärker, fast quantitativ, Amylopektin (wie Glykogen) nur bis zum Grenzabbau von etwa 75%. Die Hemmung der Verzuckerung beim Grenzabbau kann durch einen in der Hefe vorhandenen Aktivator, das von PRINGSHEIM (18) aufgefundene Komplement der „Amylasen" überwunden werden. Als Aktivator kann nach neuesten Untersuchungen auch Glutathion Verwendung finden; ferner unterscheiden sich die Amylasen verschiedener Herkunft in ihrer Wirkungsweise und ihrem Aciditätsoptimum. Nach KUHN (19) gibt es zwei spezifisch verschiedene Klassen von Amylasen, die *α- und β-Amylasen*: durch die ersteren wird die Maltose in der α-Form, durch die letzteren in der aufwärts mutierenden β-Form in Freiheit gesetzt. Zur ersten Klasse gehören die Pankreas- und die Takaamylase, zur zweiten die Malzamylase. Nach neueren Untersuchungen von OHLSSON (16), der die α-Amylasen als *Dextrinogenamylasen* und die β-Amylasen als *Saccharogenamylasen* bezeichnet, stellt die Malzamylase auch ein Gemisch beider Typen mit starkem Überwiegen der verzuckernden Komponente dar. Eben wurde von BORCHARDT und PRINGSHEIM (3) festgestellt, daß die Kartoffelamylase auch eine Mischung beider Formen, aber mit mehr α-Amylase als sich in der Malzamylase findet, enthält. Das Aciditätsoptimum steht in keiner direkten Beziehung zum Wirkungsmechanismus, wie nachstehende Aufstellung zeigt: Malzamylase p_H 4,6—5,2, Takaamylase 4,8, Kartoffelamylase 6,8, Pankreasamylase 6,8—7,1. Der Bacillus macerans führt die Stärke bis zu 25% in krystallisierte Dextrine (SCHARDINGER), von PRINGSHEIM (18) Polyamylosen genannt, über.

Stärke liefert ein *Trimethylderivat* mit $[\alpha]_D = +208^0$ in Chloroform ($c = 1{,}0$) und dem Schmelzpunkt 145° (HAWORTH, HIRST und WEBB, 1928) und ein *Triacetylderivat* mit $[\alpha]_D^{22} = +172^0$ in Chloroform, $+160{,}4^0$ in Eisessig.

Mikrochemischer Nachweis (vgl MOLISCH [15]). Für den mikrochemischen Nachweis der Stärke kommt in erster Linie die Jodreaktion in Betracht, wobei man meist eine gesättigte wäßrige Jodlösung, eine alkoholische Jodlösung oder eine Jod-Jodkaliumlösung verwendet. Ein zu großer Überschuß von Jod ist zu vermeiden, da sich dann die Stärkekörner nicht schön reinblau, sondern oft schwarzblau oder schwarzbraun färben. THUNMANN (23) empfiehlt, um eine längere Zeit haltbare Braunfärbung der Stärkekörner zu erzielen, eine konzentrierte Rohrzuckerlösung mit 0,5—0,75% Jod, EMERSON (5) benutzt zum Nachweis der Stärke in Blättern eine Lösung von Jod in Gasolin, wobei er folgendermaßen verfährt:

1. Die Blätter werden zur Erleichterung der Auflösung des Chlorophylls mit Gasolin gewaschen.
2. Die Blätter werden mit heißem Alkohol behandelt, bis sie weiß sind, und dabei evtl. der durch Chlorophyll grün gefärbte Alkohol gewechselt.
3. Zur Behebung der Brüchigkeit wird einen Augenblick gewässert.
4. Behandlung mit einer Jodlösung in Gasolin (ein kleiner Krystall Jod in 30—100 cm^3 Gasolin), die eine deutlichere Stärkereaktion ergibt als eine Lösung von Jod in Jodkalium oder Alkohol.

Die zu untersuchende Substanz muß neutral oder schwach sauer sein, da Alkalien die Jodreaktion verhindern. Auch verschiedene andere Stoffe verhindern die Reaktion, z. B. gewisse Phenole, Tannin, arabisches Gummi.

Gequollene oder verkleisterte Stärke eignet sich besonders gut für die Reaktion, wovon man zum Nachweis sehr geringer Stärkemengen, z. B. im Pollen oder im Chlorophyllkorn Gebrauch machen kann. Dabei bedient man sich nach MEYER zweckmäßig des *Jod-Chloralhydrates*, das die übrigen Zellwandbestand-

teile zerstört, den Schnitt aufhellt, die Stärke verkleistert und die geringsten Spuren von Stärke blau anfärbt. Die Beobachtung darf nicht zu lange hinausgeschoben werden, da die Stärke durch das Chloralhydrat allmählich zersetzt wird. Zur Herstellung der Jodchloralhydratlösung wird eine Mischung von 5 cm^3 Chloralhydrat und 2 cm^3 Wasser mit Jod bis zur Sättigung versetzt. Ebenso wie Chloralhydrat kann nach HEINRICHER auch *Eau de Javelle* zum Nachweis kleinster Stärkemengen verwendet werden; das Plasma wird darin unter Aufhellung rasch zerstört, während die Stärkekörner relativ lange erhalten bleiben, nach und nach verkleistern und sich dann mit Jod intensiv blau färben; auch hier darf die Lauge nicht zu lange einwirken.

Zum histochemischen Nachweis kleinster Stärkemengen ist nach KISSER (8a) Jod-Chloralhydrat und Jod in Verbindung mit Eau de Javelle nicht geeignet, da durch das Chloralhydrat die Zellinhaltsbestandteile völlig verquellen und die Stärkekörner selbst stark aufquellen und durch Eau de Javelle alle Zellinhaltsbestandteile außer Kieselkörpern und Kalkoxalat herausgelöst werden. KISSER empfiehlt zu diesem Zweck die Verwendung von *Jod-Phenol* (NAUMANN, 1917) bei trockenen Schnitten oder Schnitten aus Alkohol. Die Wasserempfindlichkeit des Phenols (frische Schnitte) kann durch Zusatz von Chloralhydrat, Alkohol oder Glycerin herabgesetzt werden.

Nach einer mikrochemischen Modifikation der SACHSschen Jodprobe durch SCHIMPER werden die zu untersuchenden Blätter, denen durch Behandlung mit Alkohol das Chlorophyll entzogen ist, in eine Jod-Chloralhydratlösung (8 Teile Chloralhydrat + 5 Teile Wasser) 12 Stunden eingelegt, wobei die Blätter, wenn sie nicht zu dick waren, so durchsichtig werden, daß sich selbst bei starken Vergrößerungen unter dem Mikroskop die Stärkekörner durch ihre blaue Farbe zu erkennen geben.

Außer den gewöhnlichen, mit Jod sich blau färbenden Stärkekörnern, gibt es auch — relativ selten — sog. „rote" Stärkekörner, die sich mit Jod rot oder rotviolett färben (vgl. MEYER [14]).

(Die Stärke zählt zu den verbreitetsten Zellinhaltsstoffen und begegnet dem Histochemiker in jedem Schnitt. Sie fehlt nur bei den Diatomeen, Cyanophyceen und Braunalgen und ist das letzte, komplexeste Produkt, das sich bei der Assimilation im Chlorophyllkorn findet. Abgesehen von dieser autochthonen Stärke, findet man die Stärke in allen chlorophyllfreien Geweben, besonders den Reservestoffbehältern (Holz, Markstrahlen, Knollen, Zwiebeln und Samen), vorübergehend als Kohlehydratreserve in fester Form deponiert. Die Stärke existiert nur in fester, im Organismus unlöslicher Form.

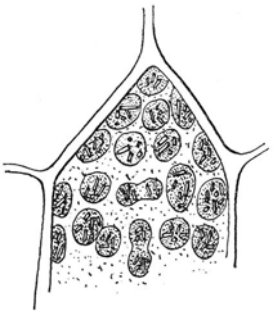


Abb. 163. Autochthone Stärkekörnchen in den Chlorophyllkörnern einer Blattzelle von Mnium, nach Behandlung mit Jodchloralhydrat. Vergr. 450.

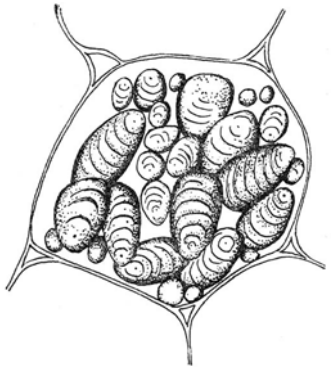


Abb. 164. Reservestärke in einer Zelle der Kartoffelknolle. Vergr. 80. (Nach MOLISCH).

Die autochthone Stärke hat keine charakteristische Form (kleine Stäbchen und Körnchen, Abb. 163). Dagegen hat die typische Reservestoffstärke eine für jede Art charakteristische Gestalt und Größe (von Bruchteilen von 1—100 μ). Darauf beruht ja die Diagnose der Stärke.

Die Form kann kugelig, polygonal (Mais), linsenförmig (Roggen, Weizen, Gerste), stab- oder knochenförmig (Milchsaft der Euphorbien) sein.

Die Körner zeigen vielfach Schichtung und können einfach oder zusammengesetzt sein (Abb. 164). Die Körner sind nicht amorph, sondern Sphärokrystalle, aus radiär angeordneten, trichitischen Kryställchen bestehend. Im Polarisationsmikroskop zeigen sie bei gekreuzten Nicols auf hellem Grund ein schwarzes Kreuz (Bd. I, Abb. 184).

Quantitative Bestimmung. Die zur Bestimmung der Stärke vorgeschlagenen Methoden lassen sich in folgende Gruppen teilen (Zusammenstellung bei SCHUBERT [12]):

I. Verfahren bei denen die Stärke als Glucose nach einer Reduktionsmethode bestimmt wird. (Verfahren von MAERKER-MORGAN, MAERKER, REINKE, LINTNER u. a.) Wegen der Gegenwart von Pentosanen, die bei der Einwirkung von Diastase bzw. Säure auf Stärke unter Anwendung erhöhter Temperatur in Lösung gehen, geben die ersten drei Verfahren fehlerhafte Werte. Aus diesem Grunde werden bei der *Stärke*-Pentosanmethode von LINTNER (10) die Pentosen in der Abbaulösung nach TOLLENS bestimmt und die daraus berechnete Pentosanmenge von der durch Reduktion gefundenen Stärkemenge in Abzug gebracht. Dabei wird angenommen, daß die Pentosane nach der Inversion annähernd dasselbe Reduktionsvermögen besitzen wie Glucose. Das LINTNERsche Verfahren liefert in vielen Fällen auch bei in bezug auf Vorbehandlung und Inversion recht verschiedener Arbeitsweise gut übereinstimmende Werte; eine Vorbehandlung mit Säure unter erhöhtem Druck ist nach LINTNER nicht notwendig, sondern es genügt, die Substanz direkt im kochenden Wasserbade mit verdünnter Salzsäure (200 cm^3 Wasser + 15 cm^3 HCl, D · 1,125) zu invertieren. Bei rohfaserreichen Produkten gibt jedoch das Verfahren von LINTNER zu hohe Werte, indem wahrscheinlich Hexosane mit angegriffen werden.

II. Verfahren, bei denen die Stärke als Glucose polarimetrisch bestimmt wird. Verfahren von GSCHWENDER, PAROW-NEUMANN, SCHUBERT u. a. Nach SCHUBERT (21, 22) wird bei der Umwandlung der Stärke in Glucose polarimetrisch der theoretische Glucosewert erreicht, wenn die Inversion mit 1proz. Salzsäure und 10proz. NaCl 5 Stunden im siedenden Wasserbade vorgenommen wird. Die Methode von SCHUBERT gibt jedoch für Cerealien nur dann richtige Werte, wenn, wie bei der LINTNERschen Reduktionsmethode, die Pentosane in der Abbaulösung bestimmt und in Rechnung gesetzt werden. Die Ausfällung der Eiweißstoffe geschieht nach SCHUBERT durch Phosphorwolframsäure, deren Menge in der Weise ermittelt wird, daß man verschiedenen Proben soviel Reagens zusetzt, bis keine Drehungsänderung mehr erfolgt.

III. Verfahren, bei denen die Stärke als „lösliche Stärke" polarimetrisch bestimmt wird. Verfahren von EFFRONT, LINTNER-BELSCHNER (11), WENGLEIN, EWERS u. a.

Methode von LINTNER-BELSCHNER. Die zu untersuchende Substanz wird in konzentrierter Salzsäure gelöst, vor der Polarisation 30 Minuten stehengelassen, nach Enteiweißen mit Phosphorwolframsäure und Filtrieren polarisiert und der Stärkegehalt unter Zugrundelegung eines spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D = + 202^0$ berechnet.

2,5 g des fein gepulverten Materials werden mit 10 cm^3 Wasser in einer Reibschale gut verrieben, 15—20 cm^3 reine konzentrierte Salzsäure (D. 1,19) zugegeben und gründlich gemischt. Man läßt 30 Minuten ruhig stehen, wobei der mehr oder weniger hellgelbe Brei bald dunkler und dünnflüssig wird. Dann wird die Flüssigkeit mit Salzsäure (D. 1,25) in ein 100-cm^3-Kölbchen gespült. Man setzt 5 cm^3 4proz. Phosphorwolframsäurelösung hinzu und füllt mit der ver-

dünnten Salzsäure bis zur Marke auf. Nach gehörigem Umschütteln filtriert man durch ein Faltenfilter, dessen Spitze man zum Schutze gegen evtl. Durchreißen mit einem kleinen glatten Filter umgeben hat. Das vollkommen blanke Filtrat wird dann in einem 2-dm-Rohr bei Na-Licht polarisiert.

Die bei dem Verfahren von LINTNER-BELSCHNER zur Löslichmachung der Stärke benutzte konzentrierte Salzsäure ist einerseits in der Handhabung unangenehm und bringt andererseits bei rohfaserreichen Produkten merkliche Mengen anderer optisch aktiver Stoffe in Lösung. Ferner bewirkt die konzentrierte Salzsäure auch eine langsame, nicht zu vernachlässigende Abnahme des Drehungsvermögens der Stärke selbst, wobei auch geringe Temperaturschwankungen eine Rolle spielen. Schließlich löst die konzentrierte Salzsäure unter Umständen beträchtliche Mengen von Proteinstoffen, deren einwandfreie Entfernung bei der Methode von LINTNER-BELSCHNER nicht gelungen ist; auf Zusatz wechselnder Mengen Phosphorwolframsäure geht das Drehungsvermögen durch ein Maximum, indem bei Überschuß des Reagens auch etwas Stärke abgeschieden wird. Aus diesen Gründen benutzen MANNICH und LENZ statt konzentrierter HCl starke $CaCl_2$-Lösung als Lösungsmittel für die Stärke.

Methode von MANNICH *und* LENZ (12). Das feinst gepulverte Material wird mit einer wäßrigen Chlorcalciumlösung (2 Teile krystallisiertes $CaCl_2$ + 1 Teil Wasser) in Gegenwart von $^1/_{500}$—$^1/_{1000}$ n-Essigsäure 15 Minuten gekocht (vom beginnenden Sieden an gerechnet), wobei nicht mehr Material anzuwenden ist, als 4 g Stärke auf 100 cm³ Lösung entspricht. Die $CaCl_2$-Lösungen werden durch sehr dichtes Filterpapier filtriert (Schleicher & Schuell, Nr. 605, Faltenfilter hart) und polarisiert. Unter den angegebenen Bedingungen ist $[\alpha]_D = +200^0$, unabhängig von der $CaCl_2$-Konzentration von 50 % aufwärts und unabhängig von der Stärkekonzentration bis zu 4 %. Rohfaser geht nicht in Lösung, wohl aber werden kleine Mengen linksdrehender Proteinstoffe gelöst. Diese können durch Zinnchlorür ausgefällt werden; die üblichen Proteinfällungsmittel sind dagegen nicht anwendbar, weil sie das Drehungsvermögen der Stärke merklich beeinflussen. Fehler durch Gegenwart von Proteinen können auch dadurch beseitigt werden, daß das Material mit kalter Calciumchloridlösung extrahiert und der Drehungswert des Extraktes von demjenigen der Auskochung abgezogen wird. Farbstoffe dürfen aus der $CaCl_2$-Lösung nicht durch Tierkohle entfernt werden, da diese beträchtliche Mengen Stärke adsorbiert.

IV. „Direkte" Verfahren, bei denen die Stärke gravimetrisch bestimmt wird, indem die Stärke durch geeignete Lösungsmittel in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch geeignete Fällungsmittel wieder abgeschieden wird. Verfahren von MAYRHOFER, BAUMERT und BODE, BAUMERT, VON FELLENBERG (6), LEPIK (9) u. a.

Methode von VON FELLENBERG (6). Das Verfahren beruht auf der Löslichkeit der Stärke in konzentrierter Chlorcalciumlösung, woraus die Stärke als Jodstärke ausgefällt wird, und auf der Zersetzung der Jodstärke durch Alkohol.

Je nach der Art des Materials werden 0,3—1 g angewandt, die fein gepulvert und evtl. durch Extraktion mit Alkohol und Äther entfettet worden sind. Dann wird die Substanz im Achatmörser fein gemahlen, in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser befeuchtet und mit 20 cm³ einer Lösung gleicher Gewichtsteile geglühten $CaCl_2$ und Wasser unter Rühren im siedenden Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt. Dann kocht man auf und hält 5 Minuten im schwachen Sieden. Nach dem Abkühlen spült man in einen 100-cm³-Meßkolben, füllt zur Marke auf und filtriert zuerst durch einen Wattebausch und dann durch einen GOOCH-Tiegel durch trockenen Asbest, den man mit einem Teile der Lösung aufschwemmt. Man zentrifugiert, wenn das opalisierende Filtrat in der Durchsicht nicht ganz klar ist. 50—75 cm³

des Filtrats werden mit 0,15 n-Jodlösung versetzt, bis eine flockige Fällung von Jodstärke entstanden ist; ein großer Jodüberschuß ist zu vermeiden, bei geringem Gehalt färbt sich zunächst nur die Flüssigkeit, während eine Abscheidung zum Teil erst am nächsten Tage stattfindet. Man setzt eine Aufschlämmung von Asbest hinzu, filtriert nach dem Absitzen durch einen mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel und wäscht zweimal mit verdünnter Chlorcalciumlösung (die konzentrierte Lösung zehnfach verdünnt) nach. Bei sehr geringen Stärkemengen werden der Waschflüssigkeit einige Tropfen Jodlösung zugesetzt. Dann füllt man den Tiegel mit 60proz. Alkohol, saugt einen Teil unter Aufrühren des Niederschlages ab und läßt 5—10 Minuten einwirken. Darauf wird abgesaugt, mit Alkohol von 85—90% ebenso behandelt und mit 70—100 cm^3 Alkohol von 85—90% ausgewaschen. Dabei soll der Tiegelinhalt völlig farblos werden; anderenfalls läßt man eine Tiegelfüllung von heißem Alkohol einige Zeit einwirken. Danach wäscht man zweimal mit 95proz. Alkohol und dreimal mit über $CaCl_2$ getrocknetem Äther, trocknet sofort bis zur Gewichtskonstanz (2—$2^1/_2$ Stunden), wägt und glüht. Der Gewichtsverlust entspricht der vorhandenen Stärkemenge.

Anstatt die Stärke zu wägen, kann man das mühsame Verjagen des Jods aus der Jodstärke weglassen und die Stärke in der Jodstärke titrimetrisch bestimmen (von Fellenberg [7]).

Im Anschluß an eine Untersuchung der Auflösungs- und Ausfällungsbedingungen bei der Methode von von Fellenberg gibt Lepik (9) folgende modifizierte Vorschrift, durch die bei gewissen Materialien auftretende Ausfällungsschwierigkeiten vermieden werden:

0,1—1 g der in einem Achatmörser fein zerriebenen Substanz wird in einem 100-cm^3-Erlenmeyer mit 5 cm^3 destilliertem Wasser befeuchtet, mit 30 cm^3 Chlorcalciumlösung (1 : 1) vermischt und im Chlorcalciumbade (Siedepunkt ca. 115°) $^1/_2$ Stunde auf 105° erhitzt; dann wird auf freier Flamme aufgekocht und 5 Minuten im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wird in einem 100-cm^3-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und durch einen trockenen Gooch-Tiegel filtriert. 50 cm^3 des Filtrats werden in einem 500-cm^3-Becherglas mit 30 cm^3 Chlorcalciumlösung (1 : 1), 30 cm^3 Jodlösung (5 g Jod + 10 g Jodkalium in 1 l destilliertem Wasser) und 300 cm^3 warmem Wasser (bei Ausfällungsschwierigkeiten kaltem Wasser) versetzt und nach Umrühren mit einem Glasstabe über Nacht stehengelassen. Dann wird durch einen getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel durch Asbest und Bimssteinpulver filtriert, der Niederschlag im Tiegel mit 50 cm^3 verdünntem Gemisch (100 cm^3 Chlorcalciumlösung (1 : 1),5 cm^3 der vorher verwandten Jodlösung auf 1 l destilliertes Wasser) nachgewaschen und das Jod nach von Fellenberg mit Alkohol und Äther vertrieben.

Über die Jod-colorimetrische Bestimmung der Stärke vgl. Paloheimo[16a] und Paloheimo u. Antila[16b].

Über die polarimetrische Bestimmung der Stärke in pektinhaltigen Produkten vgl. auch Schéele und Svensson (20a).

Über die Bestimmung der Stärke *in Gegenwart großer Mengen von Proteinstoffen* vgl. Mayrhofer (13); über die *Trennung von Glykogen und Stärke* vgl. auch Piettre (17) und Bauer und Polenska (2).

Bestimmung der Stärke in Gegenwart störender Polysaccharide. Die üblichen Stärkebestimmungsmethoden versagen bei der Untersuchung von Materialien, die Pflanzenschleime, Pektinstoffe oder ähnliche Polysaccharide enthalten, weil die Schleimstoffe die vorherige Extraktion der Zucker oder anderer störender löslicher Kohlehydrate durch kaltes Wasser oder 10proz. Alkohol fast unmöglich machen und bei der Malzdiastasemethode auch nach der Malzdigerierung die

Filter verstopfen, so daß die Trennung der Stärkeumwandlungsprodukte von dem Rest des Materials in der wäßrigen Lösung praktisch unmöglich ist; ferner müssen die Schleimstoffe bei Säurehydrolyse vorher entfernt werden. Die Analyse solcher Produkte nach DAVIS und DASH (4) unter Verwendung von *Takadiastase* als amylolytisches Enzym, das Schleimstoffe und Pektin nicht angreift, ist unsicher, weil einerseits über das Schicksal der anderen störenden Kohlehydrate außer Schleimstoffen bei der Einwirkung der Takadiastase nichts bekannt ist und andererseits die quantitative Umwandlung der Stärke in Maltose und Dextrose hierbei unsicher ist. WALTON und COE (26) haben daher eine Methode ausgearbeitet, die auf der Löslichkeit der Stärkeumwandlungsprodukte nach geeigneter Behandlung mit Malzdiastase in starkem Alkohol, durch den Pektin- und Schleimstoffe gefällt werden, beruht. Die Methode zerfällt in folgende Teile:

1. Extraktion mit 25—35proz. Alkohol zur Entfernung von Zuckern und anderen löslichen Kohlehydraten;
2. Umwandlung der Stärke durch Gerstenmalzinfusion;
3. Entfernung der Schleimstoffe und anderer störender Polysaccharide durch Koagulation und Fällung mit 60proz. Alkohol;
4. Abdunsten des Alkohols und Säurehydrolyse der Stärkeumwandlungsprodukte zu Dextrose;
5. Klärung der Dextroselösung durch Phosphorwolframsäure;
6. Bestimmung der Dextrose durch Reduktion von Kupferlösung.

2—6 g des fein gepulverten Materials werden auf einem in einem Glastrichter befestigten trockenen Filter fünfmal mit Äther extrahiert (zur Verlangsamung der Verdunstung mit Uhrglas bedecken), nach Verdampfung des Äthers mit 300 cm^3 20—35proz. Alkohol, dann mit mehreren Filtern voll 95proz. Alkohol und dann wieder mit Äther extrahiert. Alkohol und Äther über Nacht verdunsten lassen. Filter + Substanz werden in einem 300-cm^3-Erlenmeyerkolben mit 20—30 cm. destilliertem Wasser zu einem Brei angerührt, mit 100—125 cm^3 siedendem Wasser rasch verrieben und zum lebhaften Kochen erhitzt; die gelatinierte Mischung soll klumpenfrei sein. Auf 50° abkühlen, 20 cm^3 Malzinfusion (s. u.) zusetzen, in 20—30 Minuten auf 70° erwärmen, 30 Minuten unter gelegentlichem Rühren bei 70°, dann 10 Minuten bei 80° halten und schließlich zum Sieden erhitzen. In Wasser auf 55° abkühlen, 20 cm^3 Malzextrakt zugeben, 1 Stunde bei 55° halten (alle 10 Minuten umrühren) und dann rasch auf über 80° erhitzen. Das Gesamtvolumen soll 200 cm^3 nicht überschreiten. In einem 500-cm^3-Meßkolben mit 316 cm^3 95proz. Alkohol allmählich unter Schütteln versetzen, zur Marke auffüllen, filtrieren und 200 cm^3 des Filtrats auf dem Dampfbade auf 15—20 cm^3 oder bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols einengen und im Meßkolben auf 200 cm^3 auffüllen. Der Inhalt wird dann mit 20 cm^3 Salzsäure (D. 1,125) 2,5 Stunden am Rückflußkühler im siedenden Wasserbade erhitzt. Zur Reinigung läßt man mit einem Zusatz von nicht mehr als 1 cm^3 10proz. Phosphorwolframsäurelösung in 1proz. HCl 15 Minuten stehen, füllt auf 250 cm^3 auf und filtriert. Im neutralisierten Filtrat wird die Glucose durch Kupferreduktion nach MUNSON und WALKER oder nach ALLIHN bestimmt. — *Herstellung des Malzextraktes.* 5 g gemahlenes Gerstenmalz werden 2 Stunden bei Zimmertemperatur mit 100 cm^3 destilliertem Wasser digeriert und filtriert.

Literatur.

(*1*) BALDWIN: Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 2907 (1930). — (*2*) BAUER u. POLENSKA: Arb. Kais. Gesundh.-Amt **24**, 576 (1906). — (*3*) BORCHARDT u. PRINGSHEIM: Biochem. Ztschr., im Druck.

(*4*) DAVIS u. DASH: Journ. Agricult. Sci. **6**, 152.
(*5*) EMERSON: Science **65**, 598 (1927).
(*6*) FELLENBERG, v.: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**, 369 (1917); **8**, 55 (1917). — (*7*) Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **55**, 473 (1928).
(*8*) HARVEY: Amer. Journ. Pharm. **96**, 752, 816 (1924).
(*8a*) KISSER: Mikrochemie. EMICH-Festschr., S. 175. (1930.)
(*9*) LEPIK: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **20**, 79 (1929). — (*10*) LINTNER: Ztschr. f. angew. Ch. **11**, 724 (1898). — (*11*) Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**, 205, 509, 515 (1907). BELSCHNER: Dissert., München 1907.
(*12*) MANNICH u. LENZ: Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **40**, 1 (1920). — (*13*) MAYRHOFER: Ztschr. f. Unters. Lebensmittel **4**, 1101 (1901). — (*14*) MEYER: Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena 1895; Ber. Dtsch. Botan. Ges. **4**, 337 (1886). — (*15*) MOLISCH: Mikrochemie der Pflanzen. Jena 1913.
(*16*) OHLSSON: Ztschr. f. physiol. Ch. **189**, 17 (1930).
(*16a*) PALOHEIMO: Biochem. Ztschr. **222**, 150 (1930); **238**, 391 (1931). — (*16b*) PALOHEIMO u. ANTILA: ebenda **238**, 401 (1931).
(*17*) PIETTRE: Ann. Chim. analyt. appl. **14**, 206 (1909). — (*18*) PRINGSHEIM, H.: Die Polysaccharide, 3. Aufl. Berlin 1931.
(*19*) RUHN: Liebigs Ann. **443**, 1 (1925).
(*20*) SAMEC, M.: Kolloidchemie der Stärke. Dresden und Leipzig 1927. — (*20a*) SCHÉELE u. SVENSSON: Landw. Vers.-Stat. **112**, 1 (1931). — (*21*) SCHUBERT: Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **34**, 17 (1909). — (*22*) Ebenda **39**, 411 (1910).
(*23*) THUNMANN: Apoth.-Ztg. **27**, 261 (1912).
(*24*) WALLIS: Pharm. Journ. (4) **55**, 82 (1922). — (*25*) WALTON: A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York 1928. — (*26*) WALTON u. COE: Journ. Agricult. Research **23**, 995 (1923).

Systematische Verbreitung und Vorkommen von Inulin, Glykogen und Stärke.

Von **C. WEHMER, W. THIES** und **M. HADDERS**, Hannover.

1. Inulin.

Vorkommen: Hauptsächlich bei *Compositen* verbreitet, doch auch in anderen Familien der Angiospermen mehrfach nachgewiesen; vielleicht sind manche Angaben zweifelhaft[1].

Fam. **Cyperaceae:** *Cyperus esculentus* L., Erdmandel (Wurzelknolle).

Fam. **Liliaceae:** *Colchicum autumnale* L., Herbstzeitlose (Knollen); alte Angabe! — *Veratrum album* L., Weiße Nieswurz (Knolle) (?); ebenso! — *Asphodelus ramosus* L., Asphodill (*Affodillknollen*); *l-Inulin.* — In den *Zwiebeln* von folgenden: *Allium scorodoprasum* L., *A. sativum* L. var. *vulgare*, Knoblauch, *A. Cepa* L., Speisezwiebel, *A. Nuttallii* S. WATS., *Scilla maritima* L., Meerzwiebel und *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe. — *Quamasia quamash* COVILLE (*Camassia esculenta* LINDL.) (Wurzel = *Canaswurzel*). — Fam. **Amaryllidaceae:** In den Zwiebeln von: *Narcissus Pseudo-Narcissus* L., Gelbe Narzisse und *Polyanthes tuberosa* L., Tuberose.

Fam. **Aristolochiaceae:** *Aristolochia cymbifera* MART. (*A. grandiflora* GOM.) (Wurzelstock). — Fam. **Chenopodiaceae:** *Beta vulgaris* L. var. *crassa*, Futterrübe (Wurzel); alte Angabe! — Fam. **Droseraceae:** *Drosophyllum lusitanicum* LK. (Blätter). — Fam. **Euphorbiaceae:** *Aleurites moluccana* WILLD. (*Jatropha m.* L.), Kerzennußbaum (Same = *Lumbangnuß*).

Fam. **Marcgraviaceae:** *Marcgravia macroscypha* GILG. et WERD. und *M. umbellata* L. (Blätter). — Fam. **Violaceae:** *Jonidium Ipecacuanha* VENT. (*Viola I.* L.) (Rhizom = „*Weiße Ipecacuanha*"). — *J. commune* ST. HIL., *J glutinosum* VENT. und *J. macranthemum* KL. (Rhizom). — Fam. **Punicaceae:** *Punica granatum* L., Granatapfelbaum (Wurzel); alte Angabe! — Fam. **Myrtaceae:** *Eucalyptus dumosa* CUNN., „Blue Mallee" (*Manna*); unsicher! alte Angabe! — Fam. **Ericaceae:** *Calluna*

[1] Die zahlreichen Angaben über Vorkommen des Inulins sind vorwiegend älteren Datums es ist aber schwer zu entscheiden, was davon zu streichen ist.

vulgaris SALISB., Heidekraut (im Kraut); alte Angabe! — Fam. **Gentianaceae:** *Menyanthes trifoliata* L., Fieberklee (Wurzelstock). — Fam. **Borraginaceae:** *Cynoglossum officinale* L., Hundszunge (Wurzel); alte Angabe! — Fam. **Solanaceae:** *Solanum tuberosum* L., Kartoffel (Knolle) (?); alte Angabe! — Fam. **Scrophulariaceae:** *Scrophularia nodosa* L., Knotige Braunwurz (Kraut); alte Angabe! — Fam. **Rubiaceae** (*Cinchonoideae*): *Cinchona nitida* RZ. et PAV. (Rinde); *Inulinähnliche* Substanz. — Fam. **Dipsacaceae:** *Cephalaria procera* FISCH. et A.-L. (Wurzel) (?); alte Angabe!

Fam. **Campanulaceae:** Im Saft folgender Species: *Lobelia fulgens* WILLD., *L. syphilitica* L. und *L. Bridgesii* HOOK. et ARN. — *Canarina campanulata* LAM. — *Michauxia campanuloides* L'HER. — *Musschia Wollastoni* WATS. — *Jasione montana* L. — *Phyteuma limoniifolium* SIBTH., *Ph. spicatum* L. und *Ph. nigrum* SCHM. — *Campanula rotundifolia* L., Rundblättrige Glockenblume, *C. latifolia* L., *C. Rapunculus* L., *C. lamiifolia* BIEB., *C. rapunculoides* L. und *C. pyramidalis* L. — *Symphyandra pendula* DC. (*Trachelium caeruleum* L.). — *Pratia angulata* HOOK. — *Isobolus Kerrii* DC. — *Isotoma petraea* F. MÜLL., *I. axillaris* LINDL. — *Siphocampylus canus* POHL. (Saft).

Fam. **Stylidiaceae:** *Stylidium adnatum* R. BR., *St. lineare* SW. und *St. suffruticosum* (?). — Fam. **Goodeniaceae:** *Scaevola suaveolens* R. BR. — *Goodenia ovata* SM. — *Selliera radicans* CAV. — *Velleia macrophylla* BENTH.

Fam. **Compositae**[1]: Meist in Kraut und Wurzel folgender: *Adenostyles alpina* BL. et FING. und *A. albida* CASS. — *Eupatorium cannabinum* L., Wasserdost (Kraut). — *E. odoratissimum* (?). — *E. aromaticum* L., Weiße Schlangenwurzel (Wurzel). — *Aster parviflorus* NEES und *A. alpinus* L. (Kraut). — *Inula britannica* L. und *I. media* M. B. — *I. Helenium* L., Alant (*Alantwurzel*). — *Bellis perennis* L., Gänseblümchen. — *Pulicaria dysenterica* GAERTN. (*Inula d.* L.) und *Rudbeckia laciniata* L. — *Silphium perfoliatum* L. (Wurzel). — *S. laciniatum* L. — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Kraut, Knollen und Frucht); *H. macrophyllus* WILLD., „Helianthi" (Stengel, Blätter und Knollen); *H. strumosus* L. (Wurzel). — *Dahlia variabilis* DESF., Georgine, Dahlie (Knollen); *D. imperalis* ROEZL. — *Helenium autumnale* L. (Kraut). — *Anacyclus Pyrethrum* DC. (*Anthemis P.* L.) (Wurzel = *Römische Bertramswurzel*). — *A. officinarum* HAYNE (*Anthemis P.* W.) (Wurzel = *Deutsche Bertramswurzel*). — *Achillea Millefolium* L., Schafgarbe (Kraut). — *A. Ptarmica* L., Bertram-Schafgarbe (Rhizom). — *A. stricta* SCHLEICH. — *Solidago canadensis* L., Goldrute (Wurzel); *S. Virga-aurea* L., Gemeine Goldrute (Wurzel). — *Chrysanthemum frutescens* L. — *Ch. Leucanthemum* L., Wucherblume (Kraut). — *Artemisia vulgaris* L., Gemeiner Beifuß (Wurzel). — *Senecio Kaempferi* DC. (*Ligularia K.* SIEB. et ZUCC.) (Rhizom); *S. vulgaris* L., Gemeines Kreuzkraut (Kraut); *S. nemorensis* L., *S. Doria* L., *S. umbrosus* W. et K., *S. cruentus* DC., *S. Petasites* L., *S. articulatus* SCH. BIP., *S. ficoides* BIP., *S. Haworthii* SCH. BIP. (*Kleinia repens* HAW., *Cacalia r.* L.) und *S. Anteuphorbium* HOOK. f. — *Saussurea Lappa* CLARKE (*Aplotaxis* L. DC.) (*Costuswurzel*). — *Arnica montana* L., Arnica (Wurzelstock). — *Tussilago Farfara* L., Huflattich (Blätter). — *Echinacea angustifolia* DC. (*Baumeria a.*?) (Wurzel). — *Calendula officinalis* L., Ringelblume (Wurzel). — *Petasites officinalis* MOENCH., Pestwurz (Wurzelstock und Stengel). — *P. niveus* BM. und *P. spurius* REHB. — *Gynura aurantiaca* DC. — *Doronicum Pardalianches* L. — *Hertia crassifolia* LESS. (*Othonna c.* L.). — *Carduus tenuiflorus* CURT. — *Jurinea Pollichii* KOCH. — *Carlina acaulis* L., Stengellose Eberwurz (Wurzel). — *Atractylis gummifera* L. (*Carthamus g.* LAM.), Leimdistel (Wurzel). — *Centaurea Cyanus* L., Kornblume (Blüten) (?); *C. montana* L., *C. Jacea* L., Gemeine Flockenblume, *C. axillaris* WILLD., *C. phrygia* L., *C. maculata* LAM. und *C. Scabiosa* L. — *Arctium majus* SCHK. (*A. Lappa* L., *Lappa major* GAERTN.) (Wurzel); *A. nemorosum* LEJ. (Wurzel); *A. minus* SCHK. (*Lappa minor* DC.), Kleine Klette (Wurzel) und *A. tomentosum* MILL., Filzige Klette (Wurzel). — *Onopordon Acanthium* L., Eselsdistel (Blütenboden und Hüllblätter); *O. illyricum* L. (Wurzel). — *Cynara Scolymus* L., Artischoke (Hüllblätter, Blütenboden, Knollen und Stengel). — *Cirsium arvense* SCOP. (*Carduus a.* CURT.), Felddistel (Kraut); *C. oleraceum* SCOP., *C. rivulare* LK., *C. bulbosum* DC., *C. canum* M. B. und *C. heterophyllum* ALL. (Kraut). — *Sonchus fruticosus* L. und *S. palustris* L. (Wurzel). — *Lactuca perennis* L. (Wurzel), *L. Scariola* L., Wilder Lattich (Wurzel). — *Taraxacum officinale* WIGG. (*Leontodon officinale* WITH.), Löwenzahn (Wurzel). — *Scorzonera hispanica* L., Schwarzwurzel (Wurzel). — *Sc. purpurea* L. — *Hypochoeris maculata* L., *H. radicata* L., *H. helvetica* JACQ. — *Hyoseris lucida* L. (*Aposeris foetida* DC.). — *Carpesium cer-*

---

[1] Siehe Note 1 auf S. 884!

nuum L. — *Antennaria margaritaceae* R. BR. — *Hieracium scabrum* AIX., *H. Nestleri* VILL. (*H. sabinum* SEB. et M.), *H. staticifolium* VILL., *H. tridendatum* FR. (Wurzel) und *H. vulgatum* FRIES. — *Leontodon hispidum* L. (Wurzel). — *Cichorium Intybus* L., Zichorie (Blätter, Wurzel und Samen). — *Crepis biennis* L. (Wurzel). — *Balsamorrhiza sagittata* NUTT. (Wurzel = *Balsamwurzel*).

Farne: Fam. **Polypodiaceae:** *Nephrolepis cordifolia* PR. (Knollen); Spur.

Pilze: Fam. **Elaphomycetaceae:** *Elaphomyces cervinus* (= *E. granulatus* v. ESENB), Hirschtrüffel (Fruchtkörper); „*Mykoinulin*" (neben *Mykodextrin*). — *E. hirtus* TUL. (*E. variegatus*) VITT. (ebenso).

Algen: Fam. **Dasycladaceae:** *Acetabularia crenulata* LAM. und *A. mediterranea* LAM. — *Botryophora occidentalis* AG. — *Polyphysa Peniculus* AG. (im Saft).

2. Pseudoinulin[1].

Vorkommen: Nur bei Compositen.

Fam. **Compositae:** *Inula Helenium* L., Alant (Alantwurzel). — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knollen). — *Petasites officinalis* MOENCH., Pestwurz (Wurzelstock und Stengel).

3. Helianthenin.

Vorkommen: Nur bei Compositen.

Fam. **Compositae:** *Petasites officinalis* MOENCH., Pestwurz (Wurzelstock und Stengel). — *Dahlia variabilis* DESF., Georgine (Knollen). — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knollen).

4. Inulenin.

Vorkommen: Neben Inulin besonders bei Compositen.

Fam. **Liliaceae:** *Asphodelus cerasiferus* GAY und *A. microcarpus* VIV. (Knollen).

Fam. **Compositae:** *Inula Helenium* L., Alant (*Alantwurzel*). — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knollen). — *Petasites officinalis* MOENCH., Pestwurz (Wurzelstock und Stengel).

5. Synanthrin.

Vorkommen: Nur für Compositen angegeben.

Fam. **Compositae:** *Petasites officinalis* MOENCH., Pestwurz (Wurzelstock und Stengel). — *Dahlia variabilis* DESF., Georgine (Knollen). — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knollen). — *Inula Helenium* L., Alant (Knollen).

6. Asphodill-Inulin.

Vorkommen: Nur für Liliaceen angegeben.

Fam. **Liliaceae:** *Asphodelus ramosus* L., Asphodill (in *Affodillknollen*); als *Asphodill-* oder lösliches *Inulin*, verschieden vom *Compositeninulin*.

7. Sinistrin (Scillin).

Vorkommen: Für wenige, meist monokotyle Familien angegeben.

Fam. **Gramineae:** *Hordeum sativum* JESS., Gerste (Frucht). — Fam. **Liliaceae:** *Scilla maritima* L. (*Urginaea m.* BAK.), Meerzwiebel (Zwiebel); als *Sinistrin A.* (*Dilävan*), Abbauprodukt des Inulins; *S. autumnalis* L. (Zwiebel). — *Polygonatum biflorum* ELL., Salomonssiegel (Rhizom). — Fam. **Amaryllidaceae:** *Leucojum vernum* L., Frühlingsknotenblume (Zwiebel); *sinistrinähnliches* Kohlenhydrat. — Fam. **Marantaceae:** *Calathea Allonia* LINDL. (Knollen); *sinistrinartiges* Kohlenhydrat.

Fam. **Compositae:** *Dahlia variabilis* DESF., Georgine (Knolle); nach späteren nicht vorhanden. — *Helianthus tuberosus* L., Topinambur (Knollen = „*Jerusalem-Artischoke*").

[1] Dies (einschließlich der folgenden drei zusammengefaßt als *Inulide*) gilt als dem *Inulin* beigemengtes Abbauprodukt desselben (H. PRINGSHEIM).

8. Phlein.

Vorkommen: Nur für Gräser angegeben.

Fam. **Gramineae:** *Phleum pratense* L. (Knollen). — *Phalaris arundinacea* L. (*Baldingera a.*), im Rhizom; früheres *Graminin.*

9. Graminin.

Vorkommen: Nur bei Gräsern beobachtet.

Fam. **Gramineae:** *Arrhenatherum bulbosum* PRSL. (Knollen). — Im Rhizom folgender Arten: *Phalaris arundinacea* L. (*Baldingera a.*); *Graminin,* später als *Phlein* bezeichnet, vielleicht identisch mit *Irisin* und *Triticin*? — *Phleum pratense* L., Thimotheegras, später *Phlein* benannt. — *Trisetum alpestre* BEAUV. — *Avena sativa* L., Hafer. — *Festuca elatior* L., Wiesenschwingel. — *Agropyrum repens* BEAUV. (*Triticum r.* L.), Quecke, ist vielleicht *Triticin*?

10. Triticin.

Vorkommen: Bei zwei monokotylen Familien angegeben.

Fam. **Gramineae:** *Agropyrum repens* BEAUV. (*Triticum r.* L.), Quecke (Rhizom).
Fam. **Liliaceae:** *Dracaena australis* (?) und *D. rubra* NORH. (Wurzelknollen); *Triticinähnliches* Kohlenhydrat.

11. Irisin.

Vorkommen: Nur in der Gattung Iris.

Fam. **Iridaceae:** *Iris Pseudacorus* L. (Rhizom) und *I. sibirica* L. (Rhizom), Schwertlilie (ob identisch mit Graminin?).

12. Scorodose.

Vorkommen: Nur für eine Pflanze angegeben.

Fam. **Liliaceae:** *Allium scorodoprasum* L. (Zwiebel).

13. Sonstige Lävulosane.

Vorkommen: Nur bei Monokotylen, zumal Getreidegräsern, als *Lävosin, Lävulin* (*Synanthrose*) und *β-Lävulin* (*Secalose*) früher beschrieben[1].

Fam. **Gramineae:** Im Samen und Halm, nur vor der Reife, besonders *Lävosin* bei folgenden: *Secale cereale* L., Roggen. — *Triticum sativum* LMK., Weizen. — *Hordeum sativum* JESS., Gerste. — *Avena sativa* L., Hafer.

Fam. **Liliaceae:** *Hyacinthus orientalis* L., Hyacinthe (Zwiebel), „*Lävulosan*", ist vielleicht *Sinistrin*? (s. Nr. 7).

Fam. **Iridaceae:** *Iris foetidissima* L. (Blätter, Wurzel, Samen), „*Lävulosan*".

14. Glykogen.

Vorkommen: Hauptsächlich bei *Pilzen*[2] vorkommend, auch für *Algen* (*Cyanophyceen* und *Rhodophyceen*) sowie *Bakterien* angegeben; für *Phanerogamen* nur einzelne (unsichere?) Angaben.

Fam. **Bromeliaceae:** *Billbergia nutans* WENDL. (Knollen); im Schleim. — *Pitcairnia xanthocalyx* MAST. (ebenso).

Fam. **Orchidaceae:** *Orchis Morio* L. (Knollen); im Schleim. — *Bletia hyacinthina* AIT.

Algen (*Florideen*): *Lemanea*-Species unbestimmt, enthält anscheinend Glykogen.

Pilze: Fam. **Saccharomycetaceae:** *Saccharomyces cerevisiae,* Bierhefe und andere S.-Arten bzw. -Rassen. — Fam. **Mucoraceae:** *Phycomyces nitens* AG. (Sporangien). — Basidiomycetes: Fam. **Polyporaceae:** *Boletus scaber* FR., Birkenpilz, *B. edulis* BULL., Steinpilz, *B. satanas* LNZ., Hexenpilz, *B. felleus* BULL. — Fam. **Agaricaceae:** *Clitocybe nebularis* PERS. — *Coprinus niveus* PERS. (im Sclero-

---

[1] Auch *Lävan* und *Lävulan* der Rüben- und Rohrzuckerfabriken gehören dahin, s. bei LIPPMANN: Chemie der Zuckerarten, 3, Aufl., **1**, 806. 1904.

[2] ERRERA, DE BARY, BOURQUELOT u. a. s. bei ZELLNER: l. c. 115 (s. Note 1 S. 863), wo auch Kritisches. Es kann hier nur ein Teil der nicht immer sicheren Vorkommen aufgeführt werden. — Kohlenhydrate bei *Algen* und *Flechten* s. ZEMPLÉN in ABDERHALDEN: Biochem. Handlexikon 1931, XIII (6. Erg.-Bd.), 33.

tium). — Fam. **Phallaceae:** *Phallus impudicus* L. (jung). — Ascomycetes: Fam. **Helotiaceae:** *Sclerotinia sclerotiorum* LIB. (im Mycel). — Fam. **Hypocreaceae:** *Claviceps purpurea* TUL. (in Sclerotien). — Fam. **Helvellaceae:** In den Ascis von *Helvella esculenta* PERS., Speiselorchel, *H. elastica* BULL., *Morchella esculenta* PERS. — Fam. **Pezizaceae:** wie vorher bei *Peziza vesiculosa* BULL., *P. convexula* PERS. und anderen P.-Arten.

Myxomyceten: *Reticularia Lycoperdon* (im Plasmodium). — *Fuligo varians* (*Aethalium septicum*), Lohblüte (im Plasmodium) und in anderen Arten[1].

Bakterien: Fam. **Bacteriaceae:** *Bacillus tuberculosis*, Tuberkelbacillus. — *B. radicicula* (in Bacteroiden) und andere Arten.

15. Stärke.

Vorkommen: Von weiter Verbreitung bei Phanerogamen und grünen Kryptogamen; vereinzelt auch für farblose Kryptogamen angegeben.

Pilze[2]: *Boletus pachypus* FR., *Mycena tenerrima*, vielleicht auch *Achorion Quinckeanum*, sollen nach früheren Angaben, teilweise in gelöstem Zustande, „Stärke" enthalten (d. h. jodbläuende Substanz), ebenso Sporenschläuche von *Ascomyceten* und mehrere „Schimmelpilze"; für *Aspergillus niger* ist Stärkevorkommen aber sicher (BOAS), desgl. *A. itaconicus* KINOSH. mit Pilzstärke (neben *Mannit* u. a.) 1931, ebenso *A. Oryzae*, COHN, *A. funigatus* FRES., *A. glaucus* LUK.

Die aus einer Mehrzahl von Pilzen dargestellten gummi- oder dextrinartigen Substanzen (*Paradextran*, *Paraisodextran*, *Pachymose* und andere[2]) dürften sich von der Zellwandsubstanz ableiten.

Bakterien: *Bacillus butyricus* enthält mit Jod sich bläuende Körnchen („*Granulose*", „*Jogen*"), ebenso mehrere andere Arten bei Ernährung durch Kohlenhydrate, auch *Essigbakterien*, *B. coli* u. a.[3].

---

[1] Siehe bei ZELLNER: l. c. 117 (ENSCH).

[2] Literatur s. bei ZELLNER: l. c. 114, 120ff.; auch D. SCHMIDT: Bioch. Ztschr. 1925, **158**, 223.

[3] Liter. s. D. SCHMIDT: Note 2.

Sachverzeichnis.

(A) hinter einer Seitenziffer bedeutet, daß sich auf der betreffenden Seite eine Abbildung befindet.

Abelmoschus esculentus MNCH. 514.
— moschatus MNCH. 296, 527.
Abfangsmethode nach NEUBERG 265.
Abies balsamea MILL. 522.
— cephalonica LK. 522.
— concolor PARRY 296.
— firma SIEB. et ZUCC. 853.
— magnifica MURR. 296.
— Momi SIEB. 853.
— Nordmanniana SPACH. 527.
— pectinata DC. 254, 289, 290, 296, 496, 522, 710, 850, 853, 858, 859.
Abietineae 249, 250, 251, 253, 288, 289, 290, 291, 294, 297, 299, 345, 347, 349, 357, 496, 499, 500, 503, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 513, 516, 519, 520, 522, 527, 529, 531, 532, 540, 544, 545, 577, 710, 749, 750, 759, 772, 850, 853, 858, 859, 864.
Abietit 254, 255.
Absinthium vulgare LAM. 498.
Absinthöl 505, 540.
Absorptions-Analyse von Gasen 125.
— -gefäße für Kohlensäure nach BENDER-HOBEIN 120.
— — — — — GREINER-FRIEDRICHS 120.
— — — — — GEISSLER 120.
— — — — — PETTENKOFER 120.
— -Indicatoren 19.
— -koeffizienten von atmosphärischer Luft für Wasser 168.
— — — Sauerstoff für Wasser 168.
— — — Kohlenmonoxyd für Wasser 177.
— — — Methan für Wasser 181.
Absorptions-Analyse von Stickstoff für Wasser 176.
— — — Stickstoffoxyd für Wasser 178.
— — — Wasserstoff für Wasser 179.
— -mittel für Kohlenmonoxyd 177.
— — — Sauerstoff 168.
— — — Stickstoff 176.
— — — Stickstoffoxyd 178.
— — — Wasserstoff 180.
— -pipette für Kohlendioxyd nach SHEPHERD 140 (A).
— — nach FLEISSNER 120.
— — — HEMPEL 120 (A).
— — — SHEPHERD 140.
Acacia 858, 860.
— arabica WILLD. 535, 542, 851, 860.
— cavenia HOOK. et ARN. 246, 252, 290, 291, 294, 351, 352, 539.
— concinna DC. 530, 531.
— decurrens var. mollis W. 354, 541, 542.
— discolor W. 354, 541, 542.
— Farnesiana WILLD. 252, 290, 291, 292, 294, 346, 539.
— horrida WILLD. 296, 851, 860.
— Intsia WILLD. 539.
— juliflora WILLD. 851.
— linifolia WILLD. 354, 541, 542.
— longifolia W. 354, 541, 542.
— pluricapitata STEINDR. 539.
— Pycnantha BENTH. 851, 860.
— sarmentosa DESV. 539.
— tenerrima JUGH. 539.
Acacien-blütenöl 238.
— -gummi 296, 297, 858.
Acaciin 856.
Acajubabaum 515, 543, 750.
Acajouöl 515, 750.
Acanthaceae 361, 519, 756, 762, 864.
Acaroidharz 293, 329, 353.
—, gelbes 253, 293, 294, 357, 536, 537, 540.
—, rotes 293, 294, 357, 536, 537, 540.
Aceraceae 251, 254, 290, 354, 497, 514, 517, 520, 522, 523, 524, 525, 530, 531, 533, 543, 578, 711, 761, 772, 855, 859. 861.
Acer campestre L. 514, 520, 761, 855.
— Ginnale MAX. 543, 772.
Aceritol 543, 772.
Acer laetum 354.
— platanoides L. 290.
— Pseudo-Platanus L. 250, 254, 290, 514, 517, 711, 761.
— saccharinum WANGH. 497, 522, 523, 524, 525, 530, 531, 533, 578, 859, 861.
Acertannin 543, 772.
Acetabularia crenulata LAM 886.
— mediterranea LAM. 886.
Acetaldehyd 207, 208, 227, 257, 265, 287, 428, 675.
—, biochemische Bedeutung 268.
— -p-Bromphenylhydrazon 266.
— -2,4-Dinitrophenylhydrazon 266.
— -Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon 266.
—, Eigenschaften 265.
— in Gärflüssigkeiten 268.
—, mikrochemischer Nachweis 266.
—, Nachweis 266.
— — in Alkohol 267.
— -p-Nitrobenzyl-äthylidenmercaptal 266.
— -m-nitrophenylhydrazon 429.
— -p-Nitrophenylhydrazon 266, 430 (A).

Acetaldehyd, Phenylhydrazon 266.
—, quantitative Bestimmung 267.
— — — nach Neuberg-Gottschalk 267.
— — — — Ripper 267.
—, Reaktionen 266.
— -Semicarbazon 266.
—, Vorkommen 268.
Acetaldol 256.
Acetaldomedon 266.
Acetessigsäure 384, 385.
Aceteugenol 328, 352.
Acetoin 236, 284, 299.
— -p-Nitrophenylosazon 236.
Aceton 207, 233, 280, 297, 455.
—, Bestimmung nach Denigès-Oppenheimer 282.
— — — Messinger 281.
— -p-Bromphenylhydrazon 281.
— -Butylalkoholgärung 208.
— -dicarbonsäure 455, 456.
—, Eigenschaften 280.
—, Farbenreaktionen 280.
— -glycerin 549.
— — -α-phosphorsäure 549.
—, Mikrochemischer Nachweis 281.
— -p-Nitrophenylhydrazon 281, 430 (A).
—, quantitative Bedeutung 281.
—, Nachweis 281.
— -Oxim 281.
— -Quecksilberverbindung (Citronensäurebestimmung) 458.
— -Semicarbazon 281.
—, Vorkommen 282.
Acetophenon 357.
Acetovanillin 338.
Acetovanillon 357.
— -Semicarbazon 338.
Acetyl-Benzoyl-Aconin 536.
— -bestimmung nach Freudenberg 215.
— — — Verley 215.
— -eugenol 319, 352.
— -homotaraxasterin 744.
— -juniperinsäure 437.
— -p-Kresol 345.
— -methyl-carbinol 236, 284, 299.
— — —, Bestimmung 284.
— — — -p-Nitrophenylosazon 284.
— — — Phenylosazon 284.
— — — Semicarbazon 284.
— — —, Vorkommen 284.
— -α-Oxybehensäure 438.
— -Oxynaphthochinon 358.
Acetyl-Phloroacetophenon-dimethyl-aether 338.
— -Ricinolsäure 438.
— -sabininsäure 437.
— -zahl der Fette, Bestimmung 645.
Achillea alpina L. 712.
— Millefolium L. 247, 248, 287, 297, 298, 351, 498, 500, 502, 505, 526, 540, 885.
— moschata Jacq. 288.
— nobilis L. 498, 509.
— Ptarmica L. 885.
— stricta Schleich. 885.
— -säure 526.
Achorion Quinckeanum 888.
Achras-Saponin 852, 856.
— sapota L. 239, 253, 532, 538, 753, 757, 852, 856.
Acker-Erbse 578, 711.
— -schachtelhalm 521.
— -winde 354.
Acnistus cauliflorus Schott. 530.
Aconit-Knollen, indische 541.
— -säure 455, 462, 525.
— — -p-Bromphenacylester 424.
— — -hydrazid 424.
— — -trimethylester 455.
Aconitum chasmantum 536.
— ferox Wall. 541.
— — var. spicatum 541.
— Fischeri Rchb. 536.
— heterophyllum Wall. 525.
— Napellus L. 254, 525, 536, 772.
— paniculatum Lam. 525.
— spicatum Donn. 541.
— Stoerckianum Rchb. 536.
— variegatum L. 525.
Acorus Calamus L. 246, 295, 350, 355, 500, 507.
— gramineus Sol. 355.
— spurius Schott. 352.
Acourtia formosa Don. 359.
Acrocomia sclerocarpa Mart. 510, 511, 542.
— vinifera Oerst. 511.
Acrodiclidium Mahuba Samp. 536, 537.
Acrolein 219, 227, 237, 257, 270.
—, mikrochemischer Nachweis 271.
—, Nachweis 270.
—, quantitative Bestimmung 271.
—, Vorkommen 270.
— -probe zum Fettnachweis 597.
Acronychia laurifolia Bl. 542.
Actinospaerium Eichhornii 186.
Adansonia digitata L. 530, 533.
— Grandidieri 512, 520.
Adenanthera pavonina L. 511, 515, 750.
Adenin 682.
Adenostyles albida Cass. 885.
— alpina Bl. et Fing. 885.
Adipinsäure 397, 398, 425, 523.
—, Diäthylester 421.
—, Dimethylester 421.
Adlerfarn 290.
Adlumia cirrhosa Raf. 531, 533.
Adonisröschen 251, 359, 760, 771.
Adonis vernalis L. 251, 359, 771, 760, 765.
Adonit 206, 765, 771.
Adonitol 246.
Adsorptions... s. Absorptions...
Advogado 772, 774.
Adzuki-Bohne 520.
Aegiceras majus Gaertn. 855, 861.
Aegiphila obducta Vell. 530, 532.
Aegopodium Podograria L. 290.
Aerobacter aerogenes 236.
A-Euphorbon 755.
Afamyrin 753.
Affenbrotbaum 530, 533.
Affendorn 510.
Affodillknollen 884, 886.
Agaricaceae 255, 502, 513, 525, 530, 532, 534, 773, 774, 859, 863, 864, 887.
Agaricin 763.
Agaricol 250.
Agaricus campestris L. 525.
Agathis Dammara Rich. 246, 287, 297, 496, 522.
— australis Salisb. 522, 535.
Agathosoma microphyllum Noy 348, 351.
Agave Lechuguilla Torr. 860.
— rigida Mill. 523, 524.
— — — var. sisalana Terr. 251.
Ageratum brachystephanum Reg. 540.
— conyzoides L. 247.
Agropyrum sepens Beauv. 254, 529, 772, 887.
Agrostemma Githago L. 535, 711, 851, 860.
— -Sapotoxin 860.
Ahorn 527.
— s. auch Bergahorn, Feldahorn, Zuckerahorn.
— -sirup 497.

Ailanthus glandulosa DESF. 250, 760.
Aizoaceae 529, 532.
Ajowan 346, 347.
— -öl 346, 347.
Akazienblütenöl 238.
Akon 251, 505, 521, 751, 752, 757, 761.
— -wachs 251, 521, 751, 752, 757, 761.
Akundarin 752.
— -Isovaleriansäureester 752.
Alant 499, 885, 886.
—, -öl 499.
— -wurzel 885, 886.
Alaria esculenta 773.
Alaun-Papier 32.
— -wurzel 542.
α-Alban 753.
β-Alban 753.
Alcanna tinctoria 343.
Alchimilla alpina L. 711.
— vulgaris L. 851, 860.
Alchornin 782.
Alcornin 752.
Alcornocorinde 748, 752.
Alcornol 748, 752.
Aldehyde 209, 255.
—, Additionsreaktionen 260.
—, aliphathische gesättigte 270, 286.
— — ungesättigte 270, 290.
—, allgemeine Eigenschaften 256.
—, aromatische gesättigte 271, 291.
— — ungesättigte 273, 292.
—, Fällungsreaktionen 258.
—, Farbenreaktionen 257.
—, heterocyclische 279, 295.
—, Kondensationsreaktionen 260.
—, Reaktionen 256.
Aldehydgruppe s. auch Carbonylgruppe.
Aldehyd-ranzidität 283.
— -säuren 476, 534.
— -schleimsäure 831.
Aldol 227, 675, 676.
— -kondensation 256.
Aldomedone 261.
Aldose-mono-phosphat 557.
— -mono-phosphorsäureester 557, 558.
— -mono-phosphorsäureosazon 558.
Aldosen 827.
—, BERGsche Probe 815.
—, quantitative Bestimmung nach AUERBACH-BODLÄNDER 815.
—, — — — WILLSTÄTTER-SCHUDEL 815.
—, Reaktionen 815.
Aldosen, Unterscheidung von Ketosen 814.
Aldoxime 259.
—, Darstellung 259.
Alectorolophus minor RCHBCH. 537.
Aleppo-gallen 542.
— -kiefer 253.
— — -nadelöl, algerisches 238.
Aleurites Fordii HEMSL. 520.
— laccifera WILLD. 250, 251, 517, 852.
— moluccana WILLD. 512, 513, 520, 884.
— triloba FORST. 512, 513, 520.
— trisperma BLNCO. 520.
Algen 521, 530, 763, 771, 773, 862, 886, 887.
Alhagi-Manna 772, 865.
Alhagi manniferum DESV. 865.
— Maurorum TOURNF. 772, 865.
Alismataceae 859, 864.
Alizarin 343, 344, 359.
— -Carbonsäure 343.
— -methyläther 359.
— -monomethyläther 343.
— -rot PS. 32.
— S 32.
Alkali-blau 6B 637.
— -chloride, Flüchtigkeit 4.
— -metalle, Bestimmung in der Asche 106.
Alkalität der Pflanzenasche, Bestimmung 112.
—, wahre, nach FARNSTEINER 112.
—, —, Bestimmung nach TILLMANNS-BOHRMANN 112.
Alkaloide 580.
Alkannin 343.
Alkoholate 210.
Alkohole 205ff.
—, aliphatische 205.
—, —, dreiwertige 252.
—, Allophansäureester 214.
—, anthrachinon-α-carbonsäureester 212.
—, aromatische 206.
—, Benzoesäureester 211.
—, Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF 216.
—, Bildung durch Bakterien 206.
—, biochemische Bildung 206.
—, Brenztraubensäure-ester 213.
—, p-Brombenzoesäureester 211.
Alkohole, chemische Reaktionen 208, 210.
—, cyclische 252.
—, 3,5-Dinitrobenzoesäureester 212.
—, Eigenschaften 208.
—, Einteilung 205.
—, Essigsäureester 211.
—, höhere 579.
—, hydroaromatische 206.
—, Identifizierung 211.
—, Isolierung 211.
—, Jodoformreaktion 227.
—, Löslichkeit in Wasser 208.
—, mehrwertige 206.
—, α-Naphthylaminverbindungen von Estern 212.
—, p-Nitrobenzoesäure-ester 212.
—, 3-Nitrophthalsäure-ester [213.
—, Organomagnesium-Verbindungen 211.
—, Phthalsäureester, saure 213.
—, primäre, sekundäre, tertiäre, Unterscheidung 209.
—, quantitative Bestimmung 215.
—, — — nach ZEISEL 210.
—, Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung 209.
—, Semicarbazone der Brenztraubensäureester 213.
—, Temperaturbeständigkeit 209.
—, Trennung von Carbonylverbindungen 219.
—, ungesättigte 205.
—, Verbreitung und Vorkommen 245.
—, Veresterung 210, 211.
—, Verhalten bei der Oxydation 209.
—, Vorkommen 205, 245.
Alkohol s. auch Aethylalkohol.
—, mit Kaliumperchlorat gesättigter 5.
—, physikalische Eigenschaften und Lösungsvermögen für Lipoidsubstanzen 581.
— -probe nach BORODIN 79.
— -Schwefelsäure 223.
— -schwimmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Fetten 606.
—, überchlorsäurehaltiger 5.
Alkylhalogenide, Bildung 210.
Alkylmagnesiumhalogenide 211.
α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren 260.
Allanblackia Stuhlmanni ENGL. 511.

Alligatorbirnen 862.
Allium Cepa L. 541, 577, 772. 858, 864, 884.
— Macleanii Bak. 851, 856, 860.
— Nuttallii S. Wats. 884.
— Porrum L. 851, 860.
— sativum L. var. vulgare 884.
— scorodoprasum L. 851, 884, 887.
Allocholesterin, katalytische Hydrierung 714.
Allophansäure-benzylester 238.
— -ester 214.
Alloschleimsäure 241.
p-Allylanisol 324.
Allylbrenzcatechin 304, 314, 326, 349.
4-Allylbrenzcatechin 326.
Allylbrenzcatechin-dimethylenäther 326.
4-Allylbrenzcatechin-methyläther 326, 327.
Allylbrenzcatechin-monomethyläther 326.
Allylguajacol 327, 329.
p-Allylphenol 324, 347.
Allyl-tetra-methoxybenzol 336, 337, 356.
Allyl-tetraoxybenzole 336.
Allyl-trioxybenzole 335.
Alniresinol 246.
Alniviridol 246.
Alnus glutinosa Gaertn. 252, 290, 711, 853.
— incana W. 290, 853, 855, 860.
— viridis DC. 250, 711.
Aloe 331, 487.
—, Barbados 360, 537, 853.
— Barberae Dyer 540, 853.
—, Cap- 360.
—, Curacao 360, 537, 538, 540.
— -emodin 344, 360, 361.
— ferox Mill. 360, 540.
— -holzöl 496.
—, Natal- 540, 853.
— -Resitannol-p-Cumarsäureester 540.
— — -Zimtsäureester 537.
— socotrina Lam. 540.
—, Uganda- 540.
— vera L. 360, 517.
— vulgaris Lam. 360, 537, 853.
— — — var. chinensis Back. 360, 537, 538, 540.
—, Zanzibar- 540.
Aloinose 853.
Alpenrose, rostblättrige 498, 502, 533, 761.
Alpenveilchen 835. [537.
Alpinia Galanga Willd. 246,
Alpinia malacensis Rosc. 246, 537.
— nutans Rosc. 537.
— officinarum Hance 350.
Alsodeia cymulosa Miq. 539.
Alstol 747, 752.
Alstonia constricta v. Müll. 752.
— costulata Miq. 752, 753, 756, 757, 761.
— — Phytosterin 747.
— scholaris R. Br. 753, 757.
Alstonin 747, 752.
Altai-Rhabarber 360, 361.
Althaea officinalis L. 501, 504, 750, 761, 854, 861.
— rosea Cav. 541, 761.
— — var. nigra 541, 761.
Altingia excelsa Nor. 291, 293, 537, 760.
Aluminium, bernsteinsaures basisches 522.
—, Bestimmung in der Asche 100.
—, colorimetrische Bestimmungen 32.
—, direkte Bestimmung 30.
— -Eisen-Trennung bei der Aschenanalyse 100.
—, histochemischer Nachweis 32.
— — — als Caesiumalaun 32.
—, indirekte Bestimmung 29.
— -phosphat 30.
—, qualitativer Nachweis 29.
—, quantitative Bestimmung 29.
—, — — mit Oxin 31.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 75.
—, Vorkommen in Pflanzen 33.
Amanita bulbosa var. citrina 531, 534.
— muscaria L. 500, 502, 525, 531, 534, 712, 733, 763, 773, 863.
— pantherina DC. 763.
— phalloides Fr. var. citrina 763.
Amapa-Milch 498, 500, 502, 761.
Amaryllidaceae 246, 251, 252, 296, 350, 357, 500, 523, 524, 536, 537, 538, 545, 756, 759, 855, 860, 884, 886.
Amaryllis, Raphidenbündel 18 (A).
Amberbaum, ahornblättriger 253, 294, 537.
—, orientalischer 247, 252, 253, 294, 537.
Ambrettolid 527.
Ambrettolsäure 437, 527.
Ambrosia artemisifolia L. 250, 498, 505, 511, 512, 712, 752, 762.
Ambrosterol 246, 752.
Ameisensäure 207, 219, 241, 368, 374, 375, 403, 405, 409, 496.
— -amylester 497.
— -äthylester 230, 376.
— -borneolester 496.
— -bornylester 498.
—, bromometrische Bestimmung 379.
—, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
— -geranylester 498.
—, Isolierung 376.
— -linalylester 497.
— -methylester 226, 376.
—, Mikrochemische Bestimmung 411.
—, Mikrochemischer Nachweis 377.
—, Nachweis 376.
—, — als Blausäure 376.
—, — als Formaldehyd 376.
—, physikalische Eigenschaften 375.
—, quantitative Bestimmung 377.
—, — — als Kohlenoxyd 380.
—, — — mittels Permanganat 379.
—, — — — Sublimat 378.
—, — — nach Authenrieth-Plüdemann 378.
—, — — — Hanak-Kürschner 379.
—, — — — Oberhausen-Hensinger 379.
—, — — — Wegner 380.
— -Reaktionen 376.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
—, Trennung von anderen Säuren nach Behrens-Kley 401.
—, — — — — — Duclaux 403.
—, — — — — — Haberland 402.
—, — — — — — Virtanen-Pulkki 404.
Amelanchier vulgaris Mönch. 760.
Amino-äthylalkohol 677.
— -benzoesäure 481.
— -guanidinglyoxylsäure 476.
— -lipide 579.
— -phenole 340.
— -Stickstoff, Bestimmung im Lecithin 702.
— -thymol 341.

Ammoniacum 321, 323, 330.
Ammoniakalische Kupferlösung nach WINKLER 177.
Ammoniak, Bestimmung 88.
—, — in Bodenluft nach STOKLASA 142.
—, — — Luft, colorimetrische 182.
—, — — —, gravimetrische 181.
—, — — — nach TASHIRO 182.
—, — nach BOUSSIGNAULT 89.
—, — — FOLIN 91.
—, — — FRANCOIS 95.
—, — — KLEIN-TAUBÖCK 95.
—, — — LONGI 90.
—, — — MAYSURIAN 93.
—, — — PARNAS 91.
—, — — SCHLOESSING 89.
—, Bestimmungsmethoden, gasanalytische 181.
Ammoniakgummi 499, 502, 504, 506, 852, 858, 859, 861.
— -harz 353, 539.
— -öl, ätherisches 250.
Ammoniak, histochemischer Nachweis 96.
Ammonium-acetat 100.
— -chloroplatinat 8 (A), 96.
— -ferrocyanid 21.
— -kobaltrhodanid 68.
— -manganphosphat 24.
—, milchsaures 526.
— -molybdat 47.
— oxalat 13.
— phosphormolybdat 48.
— -platinchlorid 181.
— -salze organischer Säuren 363.
— -tartrat 447.
Amomis jamaicensis BRILL. et HILL. 506.
Amomum Curcuma MURS. 358.
— Melegueta ROSC. 350.
Amorphophallus Konjak C. KOCH 858.
— Rivieri DUR. 858.
Ampelopsis hederacea DC. 325, 349.
— quinquefolia MICHX. 254, 349, 510, 512, 526, 528, 531, 533.
— — —, Blatt Aschenbild 112 (A).
Ampelosterin 752.
Ampfer, krauser 360, 361, 519.
Amphilophis intermedius STPF. 500.
— odoratus CAM. 500.
Amygdalin 272, 291, 536, 839, 842, 843, 863.
Amygdalus Persica L. 529, 533.
Amylalkohol, Bestimmung nach LASSERRE 232.
n-Amylalkohol 208, 235, 248.
Amylalkohol, aktiver 233.
—, —, Nachweis 233.
—, —, Synthese 233.
Amylalkohole 208.
Amylase 843, 844, 847, 877.
α-Amylase 878.
β-Amylase 878.
Amylase, Formen 878.
Amyl-äther 216.
d-Amylchlorid 233.
d, l-Amyl-glucosid 233.
d-Amyl-Naphthylurethan 234.
1-d-Amyl-3-nitrophthalsäure 234.
2-d-Amyl-3-nitrophthalsäure 234.
Amylopektin 877.
Amylose 877.
d-Amyl-phenylcarbaminsäureester 234.
n-Amyl-phenylurethan 235.
Amyrin 752.
α-Amyrin 753.
α-Amyrinacetat 753.
α-Amyrin-Zimtsäureester 753.
β-Amyrin 752, 753.
β-Amyrin-Capronsäureester 753.
β-Amyrin-Essigsäureester 757.
β-Amyrinpalmitat 753.
β-Amyrin-Zimtsäureester 757.
Amyris ambrosiana L. 753.
— balsamifera L. 246, 296, 299.
— elemifera ROYLE 753.
Amyrol 246.
Anabasis aretioides MOQ. et COSO. 851, 860.
Anacahuite-Holz 544.
Anacardiaceae 250, 251, 289, 346, 349, 353, 354, 503, 508, 512, 514, 515, 523, 524, 530, 531, 533, 537, 541, 543, 545, 750, 761, 772, 852, 855, 856, 859, 861, 862.
Anacardium longifolium LAM. 543.
— occidentale L. 515, 543, 750.
— officinarum GAERTN. 349.
Anacyclus officinarum HAYNE 885.
— Pyrethrum DC. 750, 885.
Anagallis Coerulea SCHREB. 761.
Anagyris foetida L. 542, 852, 860.
Analysen, Genauigkeit 1.
Anamirta paniculata COLEBR. 497, 501, 760.
Anam-Rhabarber 360, 361.
Ananas 294, 529, 532, 772.
Ananassa sativa LINDL. 529, 532.
Ananas sativus SCHULT. 294, 529, 532, 772.
Anasterin 763.
Andanüsse 761.
Andira Araroba AGUR. 361, 760.
Andromeda Leschenaultii 540.
Andropogon annulatus 772.
— citratus DC. 345.
— coloratus NEES 500.
— intermedius R. BR. 500.
— Iwarancusa JORNS 507, 509.
— muriaticus RETZ. 246, 296, 535.
— Nardus L. 347, 350, 352.
— — var. flexuosus HACK. 289.
— odoratus LISB. 500.
— procerus R. BR. 355, 500.
— schoenanthus var. Martini HOOK f. 247.
— Sorghum ROTH 293, 500.
— — var. vulgaris HACK 511.
Androsin 357.
Androsterin 748, 753.
Anemone nemorosa L. 522.
Anethol 324, 348.
— -dibromid 325.
Anethum graveolens L. 355, 356.
— Sowa DC. 356.
Angelica Levisticum ALL. 505, 537.
Angelicasäure 395, 518.
— -Amylester 518.
— -Äthylester 395.
— -butylester 518.
— -glycerid 518.
— -hexylester 249.
— -isoamylester 518.
— -isobutylester 248, 518.
—, Nachweis 395.
—, Reaktionen 395.
Angelica silvestris L. 519.
— -wurzelöl 247.
— — -öl 296, 299, 506.
Angelicin 753.
Angiopteris 58.
Anglycerinsäure 438.
Angophora Bakeri 248, 504.
Angraecum fragrans THONARS 540.

Anhydro-oxymethylen-phosphorsäure 569.
Anis 287, 294, 296, 348, 357.
— -aceton 357.
Anisaldehyd 231, 277, 294.
— -p-Bromphenylhydrazon 278.
— -p-Nitrophenylhydrazon 278.
— -Phenylhydrazon 278.
— -Semicarbazon 278.
Anisalkohol 338, 357.
Anisketon 338, 357.
— oxim 338.
Aniskraut 348.
Anisöl 324, 338, 348.
—, ätherisches 278, 287, 294, 357.
Anisrindenöl 348.
Anissäure 324, 325, 405.
Anisum vulgare GAERTN. 357.
Anogeissus latifolia WALL. 852, 861.
Anonaceae 246, 247, 251, 252, 253, 345, 346, 349, 350, 351, 352, 353, 497, 503, 516, 533, 536, 539, 542, 750, 753, 760.
Anona cherimolia MILL. 533.
— muricata L. 251, 753, 760.
— odorata HOOK et TH. 246, 247, 345, 350, 351, 352, 353, 536, 539.
— odoratissima 321.
— squamosa L. 516, 750.
Anonol 753.
Antennaria margaritaceae R. BR. 886.
Anthemis nobilis L. 248, 249, 255, 502, 503, 505, 517, 518, 751, 753, 757.
— —, Blütenköpfe 742, 744.
— — -Phytosterolin 744.
— officinarum W. 885.
— Phyrethrum L. 885.
Anthemol 246.
Anthesterin 742, 753.
α-Anthesterin 753.
Anthocyane 302, 334.
Anthocyanidine 334.
Anthracen 343.
— -oxychinone 341.
Anthrachinon 343.
— -β-carbonsäure-l-Amylester 234.
— — — -äthylester 230.
— — — -n-butylester 232.
— — — -chlorid 212.
— — — -ester 212.
— — — -n-Heptylester 235.
— — — -n-Hexylester 235.
— — — -isoamylester 234.
— — — -isobutylester 233.
— — — -isopropylester 232.
Anthrachinon-β-carbonsäure-methylester 226.
— — — -n-Octylester 235.
— — — -sek-Octylester 235.
— — — -n-propylester 231.
— -derivate 343.
Anthrachinone 359.
Anthrachinonglykoside 343.
Anthragallol 344.
— -monomethyläther 344.
— -dimethyläther 360.
Anthranilsäuremethylester 218, 246, 247.
Anthriscus cerefolium HOFFM. 218, 247, 249, 348.
Anthyllis vulneraria L. 864.
Antiarin 826, 857.
Antiaris toxicaria LESCH. 336, 356, 537, 753, 857.
Antiarol 336, 356.
Antiaronsaures Lacton 826.
Antiarose 826, 857.
Antimonspiegel 59.
Antocarpus integra MERR. 516.
Apfel-baum 246, 247, 248, 287, 296, 353, 354, 497, 504, 506, 508, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 711, 771, 851, 854, 860.
— -öl, ätherisches 246, 247, 287, 504, 506, 508.
— -saft, Methylalkohol im 218.
Äpfelsäure 367, 374, 375, 422, 430, 440, 441 ff., 448, 528.
l-Äpfelsäure 440.
Äpfelsäure, Abscheidung als Bariummalat 444.
— -benzylidinverbindung 465.
—, Bestimmung als Ba-Salz 442.
—, — mittels Molybdänverfahren 445, 446.
—, — — Uranverfahren 445, 446.
—, — nach AUERBACH-KRÜGER 443, 444.
—, — — BESSON 446.
—, — — HILGER 442.
—, — — WILLARD-YOUNG 443.
—, — neben anderen Fruchtsäuren 470, 471, 473.
— -diäthylester 440, 465.
— -dimethylester 440.
—, Farbreaktion nach ROSENTHALER 442.
—, — — SCHMALFUSS-KEITEL 442.
— -hydrazid 440, 465.
—, Isolierung 440.
—, Mikrochemischer Nachweis 441.
Äpfelsäure, Nachweis 440.
—, — als Acetaldehyd 441.
—, — — Fumarsäure 441.
—, — nach GRIEBEL-WEISS 441.
—, — sehr kleiner Mengen 441.
—, oxydimetrische Bestimmung 443.
—, physikalische Konstanten 440.
—, polarimetrische Bestimmung 443, 444.
—, quantitative Bestimmung 442.
—, Reaktionen 440.
—, Schwefelsäure-Resorcinreaktion 441.
—, Trennung von anderen Fruchtsäuren 463, 468.
Apfelsinen-baum 246, 248, 249, 250, 253, 287, 290, 296, 297, 349, 497, 501, 508, 516, 520, 530, 533, 751, 752, 760, 852, 854, 856, 861.
— -saft 253, 287, 297.
— -schalenfett 250.
— -schalenöl 249, 290.
Apiin 824, 855.
Apiol 336, 337, 356.
Apiose 824, 854.
—, p-Bromphenylosazon 824.
—, Darstellung 824.
—, Phenylosazon 824.
Apios tuberosa MNCH. 855.
Apium graveolens L. 254, 349, 519, 772.
Aplotaxis Lappa DC. 885.
Apocynaceae 247, 255, 290, 297, 357, 498, 500, 502, 508, 511, 512, 513, 514, 515, 517, 521, 528, 544, 750, 752, 753, 755, 756, 757, 758, 761, 773, 856, 857, 859, 862, 863.
Apocynin 357.
Apocynum androsaemifolium L. 297, 357, 508, 514, 753, 755, 786.
— — -Phytosterin 747, 748.
— cannabinum L. 357, 857.
— venetum L. 859, 862.
Apomorphin 219.
Apopinöl 350, 351.
Aposeris foetida DC. 885.
Appa-Gras 247.
Apparate nach TOURNIQUET 118.
— zur Gasanalyse, Beseitigen der Quecksilbersulfidschicht 115.
— — — entfetten 115.
— — —, Reinigung 115.
— — —, Zusammensetzen 116.

Apparate zur Mikrogasanalyse 182ff.
Apparat nach VAN ITERSON-KLUYVER 813.
— — LOHNSTEIN 813.
— — MARSH-BERZELIUS 59 (A).
— zum Auffangen von Gasen nach HEMPEL 117 (A).
— — — — — — RAMSAY und TRAVERS 117 (A).
— — Messen von Gasen nach HALDANE 119.
— zur Acetylbestimmung nach FREUDENBERG 215 (A).
— — Ameisensäurebestimmung mittels Wasserdampfdestillation 378 (A).
— — — nach WEGNER 380 (A).
— — Ammoniakbestimmung nach FOLIN 91.
— — — — KLEIN-TAUBÖCK 95.
— — — — MAYSURIAN 93.
— — — — LONGI 90.
— — — — PARNAS 92.
— — Analyse von Gasblasen nach KROGH 182 (A).
— — Arsenbestimmung nach KLEINMANN-PANGRITZ 63 (A).
— — Äthylalkoholbestimmung nach WIDMARK 228 (A).
— — Äthyl- und Methylalkoholbestimmung nach FISCHER-SCHMIDT 229 (A).
— — Benzoesäuresublimation nach REED 482 (A).
— — Destillation flüchtiger Säuren nach VIRTANEN-PULKKI 405.
— — Fettextraktion nach GRAEFE 603 (A).
— — — — PRAUSNITZ 603 (A).
— — — — SOXHLET-GRAEFE 603 (A).
— — Gasanalyse mittels Wärmeleitfähigkeitsmethode nach LEDIG-LYMAN 136, 137 (A).
— — — nach ANTHONY 130.
— — — — CARPENTER 130.
— — — — HALDANE 128 (A).
— — — — HARRIS 136.
— — — — HEMPEL 120.
— — — — KLAS SONDÉN 131.
— — — — KLEIBER-WIRTH 146.
Apparat zur Gasanalyse nach KROGH 131 (A), 132 (A).
— — — — MARSCHAK 130.
— — — — SHEPHERD 138, 139 (A).
— — Glycerinbestimmung nach ZEISEL-FANTO-STRITAR 633 (A).
— — gravimetrischen Nitratbestimmung 82.
— — Halbmikro-Kohlendioxydbestimmung bei Gärversuchen nach MYRBÄCK und EULER 159 (A).
— — Hydrierzahlbestimmung der Fette nach GRÜN 658 (A).
— — Jodbestimmung nach PFEIFFER 42 (A).
— — Kohlendioxyd-Absorption nach BOYSEN-JENSEN 153 (A).
— — Kohlendioxydbestimmung bei der Assimilation nach BOYSEN-JENSEN 151, 152 (A).-
— — — — — Pflanzenatmung nach PETTENKOFER-KOSTYTSCHEW 511 (A).
— — — — — Zellatmung nach SIEBECK 157 (A).
— — — in Alveolarblut nach BRAMIGK 149.
— — — — der Asche nach FRESENIUS-CLASSEN 109 (A).
— — — — Luft nach LEUSDEN 157.
— — — — — — LUNDEGÅRDH 156 (A).
— — — — Flüssigkeiten nach BRAMIGK 149.
— — — — — — HALL 149 (A).
— — — — — — VAN SLYKE 150 (A).
— — — — Wasser nach BLACKMAN-SMITH 160.
— — — — — — COSTATINO 160.
— — — — — — LESCOEUR 160.
— — — — — — NICLOUX 160 (A).
— — — — — — KROGH-REHBERG 161.
— — — — — — TORNOE 162 (A).
— — — nach BROWN-ESCOMBE 154.
— — — — FENN 164 (A).
— — — — FERNANDES 154.
— — — — FRESENIUS-CLASSEN 33.
Apparat zur Kohlendioxydbestimmung nach LUNDEGÅRDH 145 (A).
— — — — McLEAN 153.
— — — — WALLER 165, 166 (A).
— — — — WITTIG 35.
— — — — ZUNTZ-GEPPERT 144.
— — Kohlenmonoxyd-Bestimmung 178.
— — Kultur von Mikroben in beliebiger Gasatmosphäre nach SÖHNGEN 123 (A).
— — manometrischen Mikrogasanalyse 193.
— — Methoxylbestimmung nach ZEISEL 221 (A), 222 (A).
— — Mikrobestimmung atmosphärischen Kohlendioxyds nach KROGH-REHBERG 155 (A).
— — Mikrogasanalyse nach KROGH 182, 184 (A).
— — — — NICLOUX 189.
— — — — POLOWZOW-RICHTER 147 (A).
— — — — PRESCOTT 190.
— — — — REEVE 189.
— — — — SCHMIT-JENSEN 184 (A).
— — Mikro-Kohlendioxydbestimmung bei Gärversuchen nach MYRBÄCK-EULER 159 (A).
— — Mikromessung der Respiration nach CHRISTIANSEN 187 (A).
— — — — — — KROGH 187.
— — mikroskopischen Gasanalyse nach KROGH 186 (A).
— — Milchsäuredestillation nach LENHARTZ 436 (A).
— — Nitratbestimmung nach SCHLOESING-WAGNER 80.
— — REICHERT-MEISSL-Zahl-Bestimmung 642 (A).
— — Reinheitsprüfung von Sauerstoff 175 (A).
— — Reinigung von Quecksilber nach WEINHOLD 116.
— — Sauerstoffbestimmung nach SHEAFF 170 (A).
— — — — SUBRAMANYAN 173.
— — Tropfpunktbestimmung der Fette nach UBBELOHDE 609 (A).
— — Ultravioletta bsorption nach POHL 735 (A).

Apparat zur Untersuchung des Gasaustausches von Äpfeln 123.
— — Wasserstoffabsorption nach HOFMANN-SCHNEIDER 180.
— — Wasserstoffbestimmung nach TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF 217 (A).
APPLE JACK 288.
Aprikosenbaum 529, 531, 533, 539, 851, 860.
— -gummi 851, 860.
— -kernöl, Jod- und Rhodanzahl 661.
— —, Unterscheidung von Mandelöl 600.
Aquifoliaceae 295, 531, 533, 544.
Araban 535, 850, 851.
— -oxylan 850, 853, 858.
Arabinose 787, 788, 789, 792, 800, 804.
—, BERTRAND-Werte 784.
—, Carbazolreaktion 804.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
d-Arabinose 823, 853.
l-Arabinose 822, 850.
— -Benzhydrazid 822.
— -α-Benzylphenylhydrazon 822.
— -p-Bromphenylhydrazon 822.
—, Darstellung 822.
— -Diphenylhydrazon 822.
— -Nachweis 822.
—, quantitative Bestimmung 822.
—, Trennung von Xylose 822.
6-β-l-Arabinosido-d-Glucose 836, 862.
Arabogalaktan 861, 850, 859.
Araboxylan 850.
Araceae 246, 295, 350, 352, 355, 500, 507, 532, 759, 858.
Arachinsäure 391, 392, 513, 514, 591, 617.
— -äthylester 392.
—, Bestimmung 392.
— -p-Bromphenacylester 392.
— -cerylester 250.
— -methylester 392.
—, Nachweis 392.
— -Rhamnolester 514, 758.
—, rohe 524.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Arachis hypogaea L. 510, 514, 515, 516, 524, 711, 760.
Araliaceae 247, 250, 254, 498, 519, 532, 533, 535, 541, 761, 852, 855, 856, 858, 861.
Aralia chinensis L. var. glabrascens 535, 541.
— hispida VENT. 532, 533.
— montana BL. 251, 852, 858, 861.
— papyrifera HOOK. 254.
— -Saponin 861.
— spinosa L. var. glabrascens 535, 541.
α-Aralin 535.
Aräometer 605.
Araucaria Cunninghamii AIT. 500.
Araucarieae 246, 287, 297, 496, 500, 522, 535.
Arbol-a-Brea-Harz 753.
Arbusterin 753, 745.
— -acetat 745.
— -benzoat 745.
Arbutin 330, 353.
Arbutus Uva-Ursi L. 498, 545.
— Unedo L. 530, 753.
— — -Phytosterin 745.
Archangelica officinalis HOFFM. 247, 296, 299, 504, 506, 518, 750, 753.
Arctium Lappa L. 885.
— majus SCHK. 750, 751, 762, 885.
— minus SCHK. 885.
— nemorosum LEJ. 885.
— tomentosum MILL. 885.
Arctostaphylos Uva Ursi SPR. 353, 498, 543, 545.
Areca Catechu L. 506, 507, 509, 510, 511, 542, 858, 859.
Arecanuß 542.
— -fett 510, 511.
Arecapalme 858, 859.
Argemone mexicana L. 501, 504, 510, 520, 527.
Argemoneöl 501, 504, 520, 527.
Argon im Pflanzenorganismus 75.
Aristolochia antihysterica MART. 516.
— argentina GRISEB. 752.
Aristolochiaceae 254, 295, 349, 350, 352, 355, 503, 516, 518, 536, 752, 884.
Aristolochia cymbifera MART. 536, 884.
— grandiflora GOM. 536, 884.
— reticulata NUTT. 518.
— Sipho HÉRIT. 254.
Armillaria mellea VAHL 712, 773, 863.
Armillaria mellea FL. dan. 763.
Arnica 346, 354, 498, 503, 505, 507, 508, 511, 518, 544, 753, 885.
— -blüten-Phytosterin 748.
— montana L. 346, 354, 498, 503, 505, 507, 508, 511, 518, 544, 753, 885.
— -wurzelöl 321, 332, 346, 354, 503, 505, 507.
Arnidiol 748, 753.
Arnisterin 753.
Aromadendrol 292.
l-Aromadendrol 292.
Aromatische Säuren 479.
Arrhenatherum bulbosum PRSL. 887.
Arsen, colorimetrische Bestimmung nach ZINDZADZE 63.
—, histochemischer Nachweis 63.
—, Nachweis nach MARSH-BERZELIUS 58.
—, nephelometrische Bestimmung 62.
—, qualitativer Nachweis 58.
—, quantitative Bestimmung 59.
—, — — nach KLEINMANN-PANGRITZ 60, 62.
—, — — — SCHULEK-v. VILLECZ 60.
— -spiegel 58, 59.
—, titrimetrische Bestimmung 60.
Artemisia Absinthium L. 498, 505, 523, 530, 540.
— afra JACQ. 242, 255.
— annua L. 292, 502.
— arborescens L. 498, 505, 508.
— biennis WILLD. 348.
— camphorata VILL. 248, 289, 505.
— caudata MICHX. 348.
— dracunculus L. 279, 295, 348.
— frigida WILLD. 498, 505, 507, 508, 509.
— Herba-alba ASSO. 508.
— — var. densiflora BOISS. 354.
— vulgaris L. 885.
Arthrotaxis selaginoides DON. 346.
Artischocke 885.
Artocarpus communis FORST. 516.
— elastica REINW. 516.
Arve, Phosphatidgehalt 684.
Asa foetida 295, 329, 330, 353, 544.
Asaron 335, 336, 355.
— -dibromid 336.

Asarum arifolium MICHX. 328, 349, 350, 352, 355.
— Blumei DUCH. 349, 350.
— canadense L. 350, 352, 503.
— caudatum 352.
— europaeum L. 295, 352, 355.
— -öle 327.
Asarylaldehyd 295, 355.
Ascarit 137, 143.
Asche 98.
—, Bestimmung der Alkalität 112.
—, — — wahren Alkalität nach TILLMANS-BOHRMANN 112.
—, — des Alkaligehalts 106.
—, — — Aluminiumgehaltes 100.
—, — — Calciumgehalts 105.
—, — — Chlorgehalts nach KÖNIG 111.
—, — — — — MACH-LEPPER 111.
—, — — Eisengehalts 100.
—, — — Gesamtschwefels nach KÖNIG 110.
—, — — Jodidgehalts nach v. FELLENBERG 112.
—, — — — — WINKLER 111.
—, — — Kaliumgehalts nach SCHLOESING und WENSE 108.
—, — — Kalium- und Natriumgehalts nach STETTBACHER 108.
—, — — Kieselsäuregehalts 99.
—, — — Kohlensäuregehaltes 108.
—, — — Kohlenstoffs 99.
—, — — Magnesiumgehaltes 106.
—, — — Mangangehalts 104.
—, — — Phosphorsäuregehaltes 100, 109.
—, — — — nach EGGERTZ und FINKENER 110.
—, — — — — SCHMITZ 110.
—, — — — — WOY 109, 110.
—, — — Sandgehalts 99.
—, — — Schwefelsäuregehalts 110.
—, — — Zinkgehalts 104.
—, Calcium-Strontiumtrennung bei der Analyse 105.
—, Herstellung 99.
Aschenanalyse 98.
—, histochemische 112.
Aschenanalyse von WOLFF, Tabelle 99.
Aschenbestandteile 98.
Aschenbestimmung 98.
Aschenbilder 56, 112 (A), 113 (A).
Aschengehalt der Pflanzen 72.
Asche, Salzsäure-Unlösliches 99.
—, Titration des Chlors nach VOLHARD 111.
—, Trennung von Eisen und Aluminium bei der Analyse 100.
—, Untersuchung 99.
—, wahre Alkalität nach FARNSTEINER 112.
Aeschynomene aspera L. 296.
Asclepiadaceae 248, 251, 253, 255, 291, 293, 498, 502, 505, 521, 532, 538, 540, 544, 578, 751, 752, 753, 755, 757, 761, 857, 864.
Asclepias cornuti DEC. 502.
— galioides H. B. et KNTH. 864.
— geminata ROXB. 255, 498, 502, 532, 578.
— gigantea L. 505, 521.
— syriaca L. 502, 753, 761.
Ascomycetes 524, 578, 712, 763.
Ascophyllum nodosum LE JOLIS 773, 857, 864.
Ascosterin 740, 742, 763.
Ascosterylbenzoat 742.
Aesculus californica NUTT. 856.
— Hippocastanum L. 290, 349, 354, 535, 543, 711, 761, 851, 858, 859, 861.
— —, Phosphatidgehalt 684.
— Pavia L. 250, 512, 750, 761.
Asparagin 88.
Asparagus officinalis L. 254, 294, 520, 522, 529, 532, 772, 851, 855, 858, 860.
Aspergillaceae 206, 521, 525, 534, 578, 779, 853, 863.
Aspergillus 534, 578, 675.
— Aluminiumgehalt 75.
— fumarius WEHM. 525.
— fumigatus FRES. 773, 888.
— glaucus LNK. 888.
— itaconseus KINOSH. 525.
— niger 521, 841, 863, 888.
— Orygae COHN 521, 553, 567, 574, 763, 773, 859, 863, 888.
— Wentii WEHM. 525.
Asperula odorata L 537.
Asphodelus cerasiferus GAY 864, 886.
Asphodelus microcarpus VIV. 864, 886.
— ramosus L, 884, 886.
Asphodill 884, 886.
— -Inulin 871, 886.
— -knollen 871.
Aspicillia calcarea L. 771.
Aspidium Athyrium Filix femina ROTH 354, 355, 502.
— Filix mas SW. 249, 354, 355, 499, 502, 508, 517, 524, 762.
— marginale SW. 354, 355, 502.
— rigidum SW. 354, 355, 502.
— spinulosum DC. 762.
Aspidosperma Quebracho blanco SCHLECHT. 255, 758.
Assamin 861.
Assam-Tee 861.
Assimilation der Kohlensäure, manometrische Messung 192.
—, Kohlendioxydbestimmungsmethoden 151 ff.
Aster alpinus L. 885.
Asteriastigma macrocarpa 521.
Aster indicus L. 498, 508.
— parviflorus NEES 885.
— Saponin 853.
— tartaricus L. 853.
Astragalose 845, 864.
Astragalus 852, 854, 857, 860.
— caryocarpus GAW. 845, 864.
Astrocaryum Ayri MART. 499.
— Murumuru 507, 509, 510, 511, 513.
— vulgare MART. 858, 859.
Aethalium 712.
— septicum L. 500, 502, 507, 527, 888.
Athamantin 504.
Äthanol 226.
— -amin 678.
Ätherextrakt 578, 580.
Ätherische Öle, biologische Bedeutung 300.
Atherosperma moschatum LAB. 350, 352.
Äther, physikalische Eigenschaften und Lösungsvermögen für Lipoidsubstanzen 581.
Aethusa Cynapium L. 498, 502, 761, 772.
Äthylalkohol 205, 207, 208, 226, 233, 245, 247.
—, Bestimmung nach BARENDRECHT 228.
—, — — BENEDIKT-NORRIS 227.
—, — — FISCHER-SCHMIDT 229.

Äthylalkohol, Bestimmung nach HERZOG 228.
—, — — NICLOUX 228.
—, — — WIDMARK 228.
—, — neben Methylalkohol nach THORPE-HOLMES 223.
—, Mikrobestimmung nach PONNDORF 229.
—, Nachweis nach GOHR-WAGNER 226.
—, qualitative Reaktionen 226.
—, quantitative Bedeutung 227.
—, Trennung von Methylalkohol nach WIMMER 230.
d-Äthyl-n-Amylcarbinol 249.
Äthyl-amyl-keton 299.
Äthyl-gruppen, Bestimmung neben Methylgruppen 222.
— -guajacol 327, 350.
— -jodid 230.
— -α-Naphthylurethan 230.
— -nitrit 229, 230, 305.
m-Äthylphenol 346.
2-Äthylphenol 321.
3-Äthylphenol 321.
Äthyl-Phenylurethan 230.
Atlasceder 297, 545.
Atmung, anaerobe 207.
—, manometrische Messung 192.
Atmungsferment nach WARBURG 73.
Atractylis gummifera L. 505, 855, 885.
Atranol 353.
Atromentin 340, 359.
Atropa Belladonna L. 18, 523, 762.
Atropurol 754.
Attalea Cohune MART. 506, 507, 509, 510, 511.
— -Endokarp, Kieselkörper 57 (A).
— excelsa MART. 500, 506, 507, 509, 510, 511.
Aucuba japonica THUNBG. 852, 859, 861.
Aucumea Klaineana PIERRE 753.
Aufschlußmethode für fetthaltiges Pflanzenmaterial 604.
Aurantioideae 246, 248, 249, 250, 253, 287, 288, 289, 290, 291, 295, 296, 297, 299, 346, 348, 349, 354, 497, 499, 501, 504, 505, 506, 508, 515, 516, 520, 526, 530, 533, 536, 538, 539, 542, 750, 751, 752, 754, 756, 760, 852, 854, 855, 856, 859, 861.
Australian Sassafras 350, 352.
Avena sativa L. 496, 507, 509, 519, 521, 525, 529, 532, 577, 710, 853, 859, 863, 887.
Avicenna tomentosa JACQ. 359.
Avocado-Baum 348, 511, 514, 862.
— -birnen 862.
— -fett 511, 514.
Ayapana-Öl 332, 354.
A-Zahl der Fette, Bestimmung 643, 644.
Azelainaldehydsäure 524.
Azelainsäure 394, 397, 399, 421, 438, 523.
— -diäthylester 421.
— -dimethylester 421.
Azotobakter, Molybdängehalt 76.

Babassufett 506, 507, 509, 510, 511.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
Babassuöl 630.
Bablah 542.
Bacillus ... siehe auch Bacterium ...
— acetoaethylicus 269, 282.
— asiaticus CAST. 867.
— butyricus 888.
— coli communior 867.
— Delbrücki 274.
— macerans 269, 282, 298, 878.
— neapolitanus EMMERICH 867.
— pseudocoli CAST. 867.
— radicicula 888.
— tuberculosis 888.
— typhi abdominalis 200.
Baeckea Gunniana var. latifolia F. v. M. 504.
— leptocaulis 356, 503.
— liniifolia var. brevifolia F. v. M. 356, 503, 505.
Backhousia foetida DC. 293.
— myrtifolia HOOK. et HARV. 355.
— sciadophora F. v. M. 508.
Bacteriaceae 287, 298, 345, 499, 500, 503, 527, 712, 763, 773, 888.
Bacterium ... siehe auch Bacillus ...
— acetobutylicum 208, 567, 568.
— amaracrylum 270.
— amylobacter 97.
— azotobacter 97.
— boocopricus 218.
— butylicus 207.
— Cloacae 236.
Bacterium coli 206, 274, 567, 568.
— —, Atmung, Messung 201.
— — communis 568.
— Delbrucki 274, 567, 568.
— granulobacter pectinovorum 208.
— Lactis aerogenes 206, 236, 241, 274, 567, 568.
— macerans 208.
— mallei 763.
— Pasteurianum 567, 568.
— phenologenes 345.
— propionicum 500.
— pyocyaneum 201.
— radicicola 97.
— tuberculosis 763, 888.
— Welchii 270.
— xylinum BROWN 277, 766.
Bactris plumeriana MAT. 510.
Baicalin 535.
Bakterien, Bestimmung der Gasproduktion nach BROWN 191.
—, nitrifizierende 97.
—, säurefeste, Zusammensetzung 589.
Balaban 753.
Balanites Tighemii 854.
Balanöl, ätherisches 290.
Balanophoraceae 753.
Balanophora elongata BL. 753.
Balanophorin 760.
Balataharz 753, 757.
Baldingera arundinacea 887.
Baldrian, arzneilicher 498, 502, 504, 505.
— -öl 498, 502, 504, 505.
Baldriansäure siehe Isovaleriansäure bzw. Valeriansäure.
Ballota foetida LMK. 865.
Balsaminaceae 250, 855, 861.
Balsamocarpon brevifolium CLOS. 542.
Balsamodendron Myrrha NEES 346.
Balsamorrhiza sagittata NUTT. 886.
Balsamtanne 522.
Balsamwurzel 886.
Bamba-Baum 356.
— -öl 356.
Bambus 526, 531, 532, 535, 853, 855, 864.
Bambusa arundinacea WILLD. 526, 531, 532, 535, 853, 855, 864.
—, Blatt, Aschenbild 113 (A).
Banane 57, 248, 503, 505, 516, 529, 542, 858.
Bangiaceae 857.
Baptisia tinctoria R. BR. 856.
Baptisin 353, 856.

Barbados Aloe 360, 537, 853.
Barbaloin 823.
Bärenklau, gemeine 247, 249, 502, 506, 519, 852, 861.
Bärenklauöl, äther. 249, 507.
Bärentraube 353, 498, 543, 545.
Barfoedsche Lösung 780, 817.
Barium, ambrettolsaures 437.
— -d-Amylsulfat 233.
—, angelicasaures 395.
—, äpfelsaures 440, 471, 472.
—, bernsteinsaures 419, 420.
—, caprinsaures 389.
—, caprylsaures 388.
— -carbid 121.
—, citronensaures 455, 472.
—, essig-propionsaures 384.
—, glycerin-phosphorsaures 546, 547.
—, — —, Doppelsalz mit Bariumnitrat 551, 552.
—, glycerin-α-phosphorsaures 549.
—, glycerin-β-phosphorsaures 550.
—, —, Doppelsalz mit Bariumnitrat 551.
—, glyoxylsaures 476.
—, hexose-di-phosphorsaures 553.
—, — — —, Darstellung 556.
—, hexose-mono-phosphorsaures 557, 559.
—, — — —, Darstellung nach Neuberg 562.
—, inosit-hexa-phosphorsaures, nach Anderson 571.
—, — — —, — Levene 571.
—, isoamylschwefelsaures 234.
—, isocitronensaures 462.
—, jalapinolsaures 437.
— -lactat 427, 434, 436.
—, laurinsaures 389.
—, malonsaures 417, 418.
—, mesoralsaures 479.
—, milchsaures 427, 434, 436.
—, myristinsaures 390.
—, propionsaures 383.
—, ricinolsaures 438.
— -Salze organischer Säuren 364.
— -succinat 419, 420.
— -tartrat 447, 452, 453.
—, tiglinsaures 395.
—, trehalose-mono-phosphorsaures 562.
—, — — —, Darstellung nach Robison-Morgan 563.
Barium, undecylensaures 396.
—, weinsaures 447, 452, 453.
Bärlapp, keulenförmiger 519.
Barosma betulinum Bartl. et W. 347, 539.
— crenulatum Hook. 347.
— serratifolium Willd. 347.
— venustum Eckl. et Z. 294, 347, 348.
— — -öl 324.
Barringtonia speciosa Gaertn. 543.
Bartflechte 532.
Bärwurz 772.
Barytwasser als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd 143.
Basanacantha spinosa var. ferox Schum. 773.
Basidienpilze 255.
Basidiomycetes 712, 763.
Basilic nain 348, 351.
Basilicum canum 348.
Basilicumöl 348, 351.
—, algerisches 348.
—, deutsches 348.
—, französisches 348.
—, japanisches 348.
Basilie 347, 351.
Bassia latifolia Roxb. 359, 498, 750.
— longifolia L. 761, 864.
— Parkii Don. 502, 538.
Bassisterin 750.
Bassorah-Gallen 542.
Bastard Blackwood 292.
— box 292.
— -Sandel 509.
— White Mahagony 504.
Baumeria angustifolia 885.
Baumwoll-faser, Aschenanalyse 99.
— -krautöl 247.
— -saatmehl 846.
— -saatöl, fettes 711, 761.
— -samenöl 729.
— — siehe auch Cottonöl.
— — -linolsäure 620.
— —, Nachweis 601.
— —, Spektrum 610.
— -staude 514, 523, 526, 539.
— -strauch 247, 287, 295, 296, 298, 497, 501, 504, 506, 510, 512, 578, 711, 750, 751, 761, 864.
Baybaum, echter 247, 296, 299, 347, 348, 351, 352.
Baybeerenöl 351.
Bayblätteröl 351.
Bayöl 296, 299, 324, 347, 348, 351, 352.
Becherapparat zur Kohlendioxydbestimmung nach Lundegårdh 156 (A).
Becherpilz, schwarzer 525.
Begonia 18, 761.
Begoniaceae 761.
Behenöl, fettes 511, 760.
Behenolsäure, Verhalten gegen Rhodan 660.
Behensäure 392, 514, 591.
— -äthylester 392.
— -methylester 392.
—, Nachweis 392.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Beifuß, gemeiner 885.
Beilschmiedia oppositifolia Benth. et Hook. 349.
Belladonna, japanische 750.
Bellis perennis L. 885.
Bembie box 292.
Benedictsche Lösung 779, 816.
Bengkatalg 291.
Bengkudu 507, 508.
Benzaldehyd 218, 231, 271, 291, 307, 484.
— -Aldazin 272.
—, Bestimmung neben Benzoesäure und Benzylalkohol 272.
— -p-Bromphenylhydrazon 272.
— — -Diphenylmethandimethyl-dihydrazon 272.
—, Eigenschaften 271.
—, Indigoreaktion 272.
—, Nachweis 272.
— -p-Nitrophenyl-hydrazon 272.
— -Phenylhydrazon 272.
—, quantitative Bestimmung 272.
— -Semicarbazon 272.
—, Vorkommen 272.
Benzaldimedon 272.
Benzalmannit 767.
Benzalsorbit 767.
Benzhydroxamsäure 272.
Benzidinmethode zur SO_4-Bestimmung 46.
Benzochinon 300, 489.
Benzoe 325, 538.
— -lorbeer 510.
—, Padang- 537, 538.
Benzoesäure 368, 375, 403, 405, 463, 479, 484, 535.
— -äthylester 227, 230, 479.
— -Benzylester 206, 536.
— -p-Bromphenacylester 479.
—, Bestimmung als Calciumbenzoat 482.
— — nach v. Fellenberg 483.
— — — Grossfeld-Baumann 482.
— — — Reed 482.

Benzoesäure, colorimetrische Bestimmung nach GROSSFELD 483.
—, Eigenschaften 479.
— -ester 211.
—, Farbenreaktionen 450.
— -glycerinester 238.
—, Isolierung 480.
— -methylester 218, 226, 246, 247, 479.
—, Mikrochemischer Nachweis 481.
—, Mikrosublimat 481 (A).
—, Nachweis 480.
—, quantitative Bestimmung 482.
—, Reaktionen 479.
Benzoe, Siam 252, 253, 295, 357, 537, 538.
—, Sumatra 253, 291, 295, 537, 538.
Benzoin officinale HEYNE 537.
Benzoinkondensation 256.
N-Benzolsulfonylhydroxylamin 257.
—, Darstellung 257.
Benzopersäure 718.
— -lösung nach BAEYER-KILLINGER 718.
Benzophenol 319.
Benzoyl-antiarol 336.
— -betelphenol 329.
— -chlorid 210.
— -p-Cumarsäuremethylester 488.
— -taraxasterin 743.
Benzsulfhydroxamsäure 258.
Benzyl-alkohol 206, 238, 252, 299.
— —, Darstellung 238.
— -benzoat 536.
— -eugenol 328.
Benzylidenderivate organischer Säuren 369.
Benzyl-Naphthylurethan 238.
— -phenylhydrazin 259, 800.
— -Phenylurethan 238.
Berberidaceae 296, 297, 499, 510, 516, 529, 531, 532, 754, 760, 851.
Berberinacetat 78.
Berberis aquifolium PURSH. 531.
— Thunbergii DC. 529, 531, 532.
— vulgaris L. 499, 529.
Berberitze 499, 529.
—, Japanische 529, 531, 532.
Bergahorn 250, 254, 290, 517, 711, 761.
Bergamottblätteröl 290, 296.
Bergamotte 290, 296, 533.
Bergamott-Petitgrainöl, italienisches 296.
Bergpetersilie 504.
Berlinerblaureaktion 24.
Bernstein 522.
— -fichte 522.
Bernsteinsäure 241, 375, 396, 418, 419, 425, 433, 440, 448, 522, 682.
— -anhydrid 419, 425.
— -benzylidenverbindung 465.
—, Bestimmung neben anderen Fruchtsäuren 470, 473.
— -p-Bromphenacylester 419.
— -diäthylester 419, 465.
— -dimethylester 419.
— -hydrazid 465.
—, mikrochemischer Nachweis 419.
—, Nachweis 419. [420.
—, quantitative Bestimmung
—, Reaktionen 419.
—, Trennung von anderen Fruchtsäuren 463, 468.
Bertholletia excelsa HUMB. et BONPL. 512, 543.
Bertholletiasamen-Lecithin 678.
Bertram-Schafgarbe 885.
Bertramswurzel 750.
—, deutsche 885.
—, römische 885.
Berufskraut 544.
Beryllium im Pflanzenorganismus 75.
—, oxalsaures 414.
Besenginster 296.
— -öl, ätherisches 296.
Betain 682, 683.
Betasterin 745, 754.
Beta vulgaris L. var. cicla 864.
— — — var. crassa 501, 519, 884.
— — — var. cruenta 851.
— — — var. rapa 246, 253, 287, 294, 296, 349, 497, 501, 521, 523, 525, 529, 531, 534, 535, 545, 577, 711, 750, 754, 759, 771, 772, 851, 855, 858, 860, 864.
Betel-blätteröle 324.
— -blätteröl, javanisches 326, 349, 352.
— -öl 329, 347, 350, 352.
— -palme 506, 507, 509, 510, 511, 542.
— -pfeffer 347, 349, 350, 352.
— -phenol 305, 314, 328, 329, 352.
Bethabaraholz 359.
Betit 239, 253.
Betula alba L. 290, 496, 515, 529, 542, 754, 853, 858, 860.
Betulaceae 246, 250, 252, 287, 288, 291, 496, 515, 529, 536, 538, 542, 711, 754, 759, 853, 855, 858, 860, 863.
Betula lenta L. 246, 536, 538, 853, 863.
— lutea MICHX. 538.
— populifera AIT. 538.
Betulin 748, 754.
— -benzoat 748.
— -diacetat 748.
Beukess Boss 502.
Bialdehyde, aliphatische 273.
Bibernell, gemeiner 537.
Bibirubaum 359, 545.
Bicuhyba-Fett 508, 509, 510, 511.
— -Muskatnußbaum 508, 509, 510, 511.
Bierhefe 763, 887.
Bienensaug, weißer 865.
Bignonia Catalpa L. 541.
Bignoniaceae 359, 541, 544.
Bignonia Leucoxylon L. 359.
— Tecoma 359.
Bikhaconitin 541.
Billbergia nutans WENDL 887.
Bilobol 246.
Bilsenkrautsamenöl 521.
—, fettes 762.
Bilsenkraut, schwarzes 502, 521, 762.
Bingelkraut, ausdauerndes 864.
p-Biphenylyl-isocyanat 214.
Birken-blätterpilz 525.
— -holzgummi 853.
— -knospenöl 496.
— -pilz 525, 763, 773, 887.
— -rinden-öl 246, 538.
— — -Phytosterin 748.
— — -teer 515.
— — -teeröl 515.
— -schwamm 531.
Birnbaum 294, 296, 330, 353, 529, 533, 711, 771, 859, 860.
Birotation 778.
Bisabol-Myrrhe 754.
Bistorta-Gerbstoff 354, 542.
Bitterfenchelöl 338.
—, französisches 357.
—, wildes 353.
Bittergurke 532, 534.
Bitterklee 250.
Bittermandelöl, äther. 291, 497.
—, fettes 291.
Bittermandelwasser 497, 536.
Bittersüß 533.
Bitterweed 498, 505, 762.
Bixaceae 247, 854, 861.
Bixa orellana L. 247.
Black Box 292.

Black Gum 248.
— pine 500.
— sage 498.
Blasen-strauch 519.
— -tang 773.
— —, gemeiner 857, 864.
Blätteraldehyd 271, 290.
Blaualgen 18.
Blei-acetat 309.
—, ameisensaures 377.
—, äpfelsaures 440.
—, arachinsaures 392.
— -benzoat 482.
—, bernsteinsaures 419 (A).
—, carnaubasaures 393.
—, cerotinsaures 393.
—, eläostearinsaures 399.
—, erucasaures 398.
— -essig 309.
— -formiat 377.
—, gallussaures 489.
—, hexose-di-phosphorsaures 554.
—, — — —, Darstellung 557.
—, hexose-mono-phosphorsaures 557.
— -Kupfer, malonsaures 418.
—, lignocerinsaures 392.
—, linolsaures 399.
—, malonsaures 417, 418.
—, melissinsaures 393.
—, mesoxalsaures, basisches 479.
—, methacrylsaures 395.
—, myristinsaures 390.
—, ölsaures 397.
—, palmitinsaures 391.
—, petrosellinsaures 397.
—, phloionsaures 462.
—, propionsaures, basisches 368.
—, rizinolsaures 438.
— -salicylat 486.
— -salze organischer Säuren 364.
—, stearinsaures 391.
— -succinat 419 (A).
—, undecylensaures 396.
— -wurz 543.
Bletia hyacinthina Ait. 887.
Bloc Maquenne 803.
Blood wood 292.
Blue Gum 247, 248, 288.
— Mallee 292, 884.
Blumea balsamifera DC. 338, 358, 512.
— Malcolmii Hook. 502, 503, 508.
Blumenkohl 520, 522, 529, 533, 760, 772, 855.
Blumenrohr 851, 853.
Blutkraut 760.
Blutwurz 545.
Blutzuckerbestimmung, s. Zucker, Bestimmung, colorimetrische Bestimmung, Mikrobestimmung.
Bocagea Dalzellii Hook. 542.
Bockshornklee 711, 760, 859, 861.
Bodenbakterien, Stickstoffassimilation, Messung 177.
Bodenkieselsäure 56.
Bodenluft, Analyse nach Stoklasa 141.
Boehmeria 246.
— utilis, Blatt, Aschenbild 113 (A).
Bogotarinde 545.
Bohne siehe auch Gartenbohne
Bohnen-baum, amerikanischer 760, 859, 860.
— -kraut 297, 346.
— — -öl 346.
Bohne, türkische 711.
Bois d'Inde Anise 348, 351, 352.
Boldea fragrans Juss. 292, 346.
Boldoblätteröl 292, 346, 351.
Boletus bovinus L. 525, 771.
— cavipes Opat. 773.
— edulis Bull. 499, 502, 510, 679, 712, 763, 863, 887.
— felleus Bull. 887.
— laricis Vill. 525.
— luridus Scharf. 763.
— pachypus Fr. 888.
— pseudoignarius L. 534.
— Satanas Lenz. 528, 712, 763, 773, 887.
— scaber Fr. 525, 887.
— viscidus L. 499, 525.
Bombacaceae 251, 512, 520, 530, 533, 761.
Bombax Gossypium L. 852, 861.
— pentandrum L. 520.
Bombay-Macis 760.
Bombay-Muskatnuß 511, 520, 531, 541, 760.
Bonducnußöl 513, 515, 750, 751, 756, 760.
Bordeaux-Terpentin 522.
Borneo-Kautschuk 241, 251.
Borneol 206.
Borneotalg 512.
Bornesit 241, 255.
Boronia anemonifolia Cunn. 497, 504, 505, 509.
— citriodora Gunn. 351, 509, 509.
— dentigeroides Cheel. 505, 509.
— megastigma Nees 247, 497, 508.
Boronia Muelleri Cheel 355.
— pinnata Sm. 351, 355, 501, 509.
— — var. Muelleri 355.
— safrolifera Cheel. 350, 352.
— thujona Welch var A. 350.
Borraginaceae 250, 293, 295, 358, 512, 544, 762, 855, 862, 885.
Bor, Rolle im Pflanzenorganismus 75.
Boswellia Carteri Birdw. 497.
— serrata Roxb 294, 348, 349, 852, 854, 861.
Botryophora occidentalis Ag. 886.
Boucheria Griffithiana Planch 757.
Bowdichia virgiloides H. et B. 748, 752.
Box 292.
— tree 292.
Boyle Mariottesches Gesetz 123.
Brasilholz 329.
Brasilin 329, 353.
Brassica alba Briss. 519, 520.
— campestris L. 254, 514, 515, 519, 520, 533, 577 760.
— dichitoma Roxb. 711.
— glauca Roxb. 711.
— juncea Hook. A. et Th. 511, 515, 519, 520, 577, 711, 760.
— Napus L. 511, 514, 515, 519, 750, 760.
— Napus napobrassica 860.
— nigra Koch. 514, 515, 519, 520, 577.
— oleracea 680, 707.
— — Botrytis L. 520, 522, 529, 533, 760, 772, 855.
— — capitata alba L. 254, 760.
— — — rubra L. 520, 760, 855.
— — var. sabauda L. 535, 772.
— ramosa Roxb. 711.
— Rapa L. 514, 515, 519, 520, 750, 751, 760.
Brassicasterin 726, 731, 751.
— -acetat-tetrabromid 732.
—, Darstellung 731.
—, optische Drehung 612.
Brassicasteryl-acetat 732.
— -benzoat 732.
— -propionat 732.
Brassidinsäure 397, 398, 439, 519, 622.
— dibromid 398.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.

Brassylsäure 398.
Brätling 774.
Braunalgen 45, 864.
Braunkohle 325.
Brauneria angustifolia 752, 762.
— — -Phytosterin 746, 747.
Braunwurz 712.
—, knotige 502, 538, 885.
Brayera anthelminthica KTH. 501.
Brechnüsse 507, 508, 509, 514.
Brechungindex der Fette 610.
Brechwurzel 530, 534, 754, 762.
— -Phytosterin 747.
Brein 754.
Brennessel 40, 246.
—, große 497, 501, 711.
—, kleine 497.
Brennpunkt der Fette 609.
Brenzkatechin 301, 302, 304, 307, 309, 310, 311, 314, 315, 325, 348, 489, 544.
— -dimethyläther 326, 349.
—, Farbreaktionen 325, 326.
— -monomethyläther 326, 349.
— -phenylurethan 325.
—, Reaktionen mit Metallverbindungen 326.
Brenztraubensäure 207, 208, 213, 227, 236, 260, 367, 430, 433, 449, 476, 477, 534, 675.
— -Aldol 208.
— -d-Amylester 233.
— -äthylester 477.
— -benzylester 238.
— -diphenylhydrazon 477.
— -ester 213.
— — -Semicarbazone 213.
—, Farbreaktionen 477.
—, Isolierung 477.
— -methylester 477.
—, mikrochemischer Nachweis 477.
—, Nachweis 477.
— -phenylhydrazon 477.
—, quantitative Bestimmung 478.
—, Reaktionen 477.
— -semicarbazon 477.
Brisbane Sassafras 293, 350, 351, 352.
Broad leaved Peppermint 346.
BRODIEsche Flüssigkeit 117, 193.
p-Bromacetophenon, Darstellung 370.
Bromanethol-dibromid 325.
Brombeer-kernöl, fettes 760.
— -strauch 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 760.
Brombenzoesäureester 211.
Brom, colorimetrische Bestimmung 45.
Bromeliaceae 294, 529, 532, 536, 772, 851, 853, 860, 887.
Brom, histochemischer Nachweis 45.
Bromlösung nach WINDAUS 731.
Brommethylchavicol-dibromid 324.
Bromnitroso-Reaktion 258.
p-Bromphenacyl-bromid 370.
— — -ester organischer Säuren 369, 370.
p-Bromphenylhydrazin 259, 800.
Bromphenylosazone 801.
Brom, qualitativer Nachweis 36, 45.
—, quantitative Bestimmung 45.
— -silber, Umwandeln in Chlorsilber 340.
— -thermozahl der Fette, Bestimmung 664.
—, Trennung von Chlor 39.
—, Vorkommen in Pflanzen 45.
Brosimum Galactodendron DON. 501.
Broussonetia papyrifera VENT. 516.
Brucea antidysenterica LAM. 497, 501, 760.
— sumatrana ROXB. 497, 501, 515, 760.
Bruchweide 542.
Brucin 78, 544.
—, hexose-di-phosphorsaures 554.
—, hexose-mono-phosphorsaures 557, 560.
—, — — — (NEUBERG) 561.
—, methyläthylessigsaures 387.
—, trehalose-mono-phosphorsaures 563.
—, — — —, Darstellung 564.
Bryonia alba L. 498, 502.
— dioica JACQ. 251, 512, 751, 754, 762.
— — -Phytosterin 748.
Bryonin 498, 502.
Bryonol 748, 754.
Bryophyllum calycinum SALISB. 529.
— proliferum 529.
Bucco ... s. Buccu.
Buccu-blätter, lange 347.
— — -öl 324.
— —, runde 347, 539.
Buccu-campher 324, 347.
— -strauch 347.
Buche 294, 296, 853, 858, 860.
— s. auch Hainbuche, Rotbuche.
—, Phosphatidgehalt 684.
Bucheckernkuchen 526.
Buchenholzteer 327, 353.
— -kreosot 331, 333.
Buchöl 520.
—, fettes 759.
Buchweizen 711, 759, 856.
Bufotoxin 713.
Bundy 282.
Bunsenventil 25.
Buphane disticha HERB. 296, 357, 545, 756, 759.
Bupleurol 246.
Bürette zur Gasanalyse nach SHEPPARD 138.
Burmalack 353.
Burseraceae 292, 293, 294, 346, 348, 351, 355, 497, 499, 536, 753, 754, 756, 760, 852, 854, 861.
Bursera paniculata LAM. 753.
Buschwindröschen 522.
Butea frondosa ROXB. 339, 353, 358, 515, 750.
Butein 339, 353, 358.
Butin 358.
Butter, Diacetylgehalt 284.
Butterfett, REICHERT-MEISSL-Zahl 642.
Butterrefraktometer 610.
Buttersäure 207, 232, 368, 384, 403, 405, 407, 409, 430, 591, 676.
n-Buttersäure 500.
— — -Amylester 501.
Buttersäure-äthylester 247, 384.
— -bakterien 206, 503.
— -p-Bromphenacylester 384.
—, colorimetrische Bestimmung 385.
n-Buttersäure, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
Buttersäure-gärung 232, 269.
— -n-Hexylester 249.
n-Buttersäure-Hexylester 501.
Buttersäure, Isolierung 384.
— -Methylester 384.
—, mikrochemische Bestimmung 411.
—, mikrochemischer Nachweis 384.
—, Nachweis 384.
— -Octylester 235.
— -n-Octylester 249.
—, quantitative Bestimmung 385.

Buttersäure, Reaktionen 384.
i-Buttersäure, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
n-Buttersäure, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Buttersäure, Trennung von anderen Säuren nach BEHRENS-KLEY 401.
— — — — — — HABERLAND 402.
Butyl-Acetongärung 269.
Butylaldehyd 288, 676.
Butylalkohole 208, 219.
n-Butylalkohol 207, 232, 248.
Butylalkohol, sekundärer 227.
—, Bestimmung nach LASSERRE 232.
Butylcarbinol, sekundärer 233.
Butylenglykol 252.
2,3-Butylenglykol 236, 284.
n-Butyljodid 232.
Butyraldehyd 676.
n-Butyraldehyd 270, 288.
— — -p-Nitrophenylhydrazon 270.
Butyro-lakton 425.
Bystropogon mollis KNTH. 297.
Butyrospermum Parkii KTSCHK. 502, 511, 513, 514, 538, 757.
Buxaceae 251.
Byakushin 518.
B-Zahl der Fette, Bestimmung 643, 645.

Cabureibabalsam 294.
Cacalia repens L. 885.
Cacao ... siehe Kakao ...
Cactaceae 517, 530, 772, 852, 861.
Cactus Opuntia L. 772, 852.
Cadmium-Bromcadmium, xylonsaures 823.
—, elektrolytisch gefülltes 102.
Cajeputöl 288, 291, 352, 500, 501, 504.
Calabarbohnen 750, 754.
— -baum 515, 750, 751, 754, 758, 760.
— -Phytosterin 730.
Calabarfett 515, 750, 751, 754, 758.
Calabrol 754.
Calamus Draco WILLD. 536, 537.
— niger W. 536.
— scipionum LOUR. 536.
Calathea Allonia LINDL. 886.
Calcium 121.
—, acidimetrische Bestimmung 16.
—, aconitsaures 424.
Calcium, angelicasaures 395.
—, anglycerinsaures 438.
—, benzoesaures 482.
—, bernsteinsaures 522.
—, Bestimmung, acidimetrische 16.
—, — in der Asche 105.
—, —, permanganometrische 15.
—, brenztraubensaures 477.
—, buttersaures 384.
— carbid 121.
— -carbonat in Pflanzen 18.
—, chinasaures 492.
—, carnaubasaures 393.
—, citronensaures 368, 455, 457.
—, β-β-dimethylacrylsaures 396.
— -Fructosat 832, 835.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, glutarsaures 425.
—, glycerin-phosphorsaures 546, 548.
—, glycerin-α-phosphorsaures 546, 549.
—, glycerin-β-phosphorsaures 550.
—, glykolsaures 426.
—, glyoxylsaures 476, 477.
—, gravimetrische Bestimmung als Calciumoxalat 12.
—, α-β-hexensaures 396.
—, β-γ-hexensaures 396.
—, hexose-di-phosphorsaures 553, 554, 555.
—, — — —, Darstellung 554.
—, hexose-di-phosphorsaures, lösliche Modifikation 555.
—, hexose - mono - phosphorsaures, Darstellung nach NEUBERG 561.
—, histochemischer Nachweis 16.
—, — — als Calciumoxalat 17.
—, — — — Calciumsulfat 16.
—, — — — Calciumtartrat 17.
—, — — —Kali-Kalk-Doppelsalz nach MOLISCH 17.
—, isobuttersaures 385.
—, isocapronsaures 388.
—, isovaleriansaures 386.
—, isovalerian-tiglinsaures 395.
—, laurinsaures 389.
—, linolsaures 399.
— -Magnesium - inosit - phosphorsaures 18, 569, 570.
—, mekonsaures 492, 493.
—, mesaconsaures 424.
Calcium, methacrylsaures 395.
—, milchsaures 430.
—, myristinsaures 390.
—, nephelometrische Bestimmung 16.
—, — — nach RONA-KLEINMANN 20.
— -oxalat 12, 414, 472.
— — -drusen in Opuntia 18 (A).
— — -Formen 18.
— — in Pflanzen 18.
— — -krystalle 17 (A), 415 (A).
—, pelargonsaures 389.
—, permanganometrische Bestimmung als Oxalat 15.
— -phosphat 13.
— — Vorkommen in Pflanzen 18.
—, pimelinsaures 425.
—, qualitativer Nachweis 12.
—, quantitative Bestimmung 12.
— -racemat 450, 453, 454.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 74.
— -salze organischer Säuren 364.
— -Strontiumtrennung in der Aschenanalyse 105.
— -sulfat 12.
— — -krystalle 16 (A), 47.
— —, Vorkommen in Pflanzen 18.
— -sulfit 241.
— -tartrat 17, 447, 449 (A).
— — -krystalle 17 (A).
—, tiglinsaures 395.
—, tiglycerinsaures 439.
—, traubensaures 450, 453, 454.
—, Trennung vom Magnesium nach RICHARDS 14.
— -valerat 386.
—, volumetrische Bestimmung 15.
—, Vorkommen in der Pflanze 18.
—, weinsaures 17, 447, 449.
Calendula officinalis L. 511, 512, 752, 885.
Callitris calcarata R. BR. 500.
— glauca R. BR. 356, 500.
— gracilis BAKER 356.
— intratropica BENTH. et HOOK. 356.
— quadrivalvis VENT. 341, 346, 353, 358.
— tasmanica RAK. et SM. 356.
Callitrol 337, 356.
Calluna vulgaris SALISB. 353, 524, 533, 884.

Calocera viscosa Fr. 505, 763, 859, 863.
Calophyllum Inophyllum L. 512.
— Tacamahaca Willd. 753.
Calotropis gigantea R. Br. 251, 505, 521, 751, 752, 757, 761.
Calycanthaceae 497, 538.
Calycanthus floridus L. 497, 538.
— occidentalis Hook. et Arn. 538.
Camassia esculenta Lindl. 884.
Camelia sativa Crz. 519.
Camellia assamica L. 861.
— japonica L. 852, 856.
— Sasanqua Thunbg. 351, 535.
— theifera Griff. 247, 252, 535, 538, 539, 711, 852, 861.
Camellin 856.
Campanula alliariaefolia 762.
— carpathica Jacq. 762.
Campanulaceae 712, 755, 762, 885.
Campanula glomerata L. 762.
— lactiflora L. 762.
— lamiifolia Bieb. 885.
— latifolia L. 762, 885.
— patula L. 762.
— persicifolia L. 58, 762.
— pyramidalis L. 762.
— ranunculoides L. 762.
— rapunculoides L. 885.
— Rapunculus L. 885.
— rotundifolia L. 712, 762, 885.
— Trachelium L. 755, 762.
Campher-baum 287, 346, 350, 351, 352, 353, 506, 508, 510.
— -holz, venezuelanisches 356.
— -öl 287, 327, 346, 350, 351, 353, 506, 508, 510.
— -rotöl 350, 351, 508, 510.
— -tang 596.
Canadabalsam 522.
Canaigre 360, 361.
Cananga odorata Hook. 246, 247, 252, 345, 350, 351, 352, 353, 497, 503, 536.
— -öl 321, 351.
Canarina campanulata Lam. 885.
Canarium album Bl. 753.
— balsamiferum Willd. 294, 348, 349.
— commune L. 348, 753.
— — Vill. 355.
— luzonicum Gray 355, 753, 754.
Canarium polyphyllum 761..
— Schweinfurthii Engl. 753
— villosum Vill. 497.
Canaswurzel 884.
Canavalia ensiformis DC. 711, 760, 855.
Candelillawachs 251, 517, 590.
Candiolin 555.
Caneelbaum, weißer 351, 772.
Canella alba Murr. 351, 772, 852, 854, 861.
Cannabinoideae 246, 250, 254, 287, 497, 501, 503, 505, 507, 508, 509, 516, 518, 520, 542, 577, 711, 751, 759, 851, 854, 860.
Cannabis sativa L. 246, 254, 520, 534, 535, 577, 711, 759, 851, 854, 860.
— —, Blatt, Aschenbild 112 (A).
Cannaceae 851, 853.
Canna indica L. 851, 853.
Cantharellus cibarius Fr. 499, 502, 525, 531, 532, 763.
Cap-Aloe 360.
Capeblätteröl, äther. 253.
Capgummi 851, 860.
Caprifoliaceae 251, 255, 290, 291, 294, 498, 504, 505, 507, 508, 509, 512, 514, 517, 521, 530, 532, 534, 540, 751, 762, 854, 857, 859.
n-Caprinaldehyd 270, 289.
— —, Semicarbazon 270.
Caprinsäure 283, 368, 389, 509, 676.
— -amid 389.
— -äthylester 389.
— -p-Bromphenacylester 389.
— -methylester 389.
— -isobutylamid 509.
— -n-Octylester 249.
n-Caprinsäure, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
— —, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Capronaldehyd 289, 676.
n-Capronaldehyd 270.
— — -Semicarbazon 270.
Capronsäure 283, 368, 387, 396, 403, 405, 407, 506, 591, 676.
— -amid 387.
— -äthylester 387.
— -p-Bromphenacetylester 387.
— -methylester 387.
—, mikrochemische Bestimmung 412.
— -n-Octylester 249.
n-Capronsäure, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
n-Capronsäure, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Caprylaldehyd 270, 289.
— -Semicarbazon 270.
Caprylo-lauro-myristin, Isolierung 624.
Caprylsäure 283, 368, 388, 403, 405, 507, 591, 676.
— -amid 388.
— -äthylester 388.
— -p-Bromphenacylester 388.
— -methylester 388.
—, mikrochemische Bestimmung 412.
— -n-nonylester 249.
n-Caprylsäure, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
— —, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Capsella bursa pastoris Mnch. 254, 524, 541.
Capsicum annuum L. 512, 516, 712, 855, 862.
— tetragonum Mill. 530, 533.
Cap-Stachelbeere 529, 531, 533.
Capsullaescinsäure 543.
Caragana frutescens Dl. 254.
Carapa guianensis Aubl. 545.
— microcarpa 512.
Carbaminsäureester 313.
Carbolsäure 319.
Carbonsäuren, aliphatische 375, 496.
—, aromatische 479, 535.
—, gesättigte 375.
—, mehrbasische 413, 521.
— -ozonide 394.
Carbonylgruppe 255.
—, Additionsreaktionen 260.
—, Erkennung 256.
—, Farbenreaktionen 257.
—, Kondesationsreaktionen 260.
Carboxäthyl-isocyanat 214.
Carboxylase 207.
Carboxylgruppe, Nachweis 362.
—, quantitative Bestimmung 362.
—, — — nach Fuchs 362.
— — — — von der Haar 363.
Cardamome, Ceylon — 292, 496.
Cardamomfett 521.
Cardamomum Melegueta 350.
Cardobenedikte 251, 751, 762.
Cardobenedictenkraut 751, 762.

Carduus arvense CURT. 885.
— tenuiflorus CURT. 885.
Carex brunescens 772, 863.
— flacca SCHREB. 529, 759.
— silvatica, Blatt, Aschenbild 113 (A).
Caricaceae 530, 531.
Carica dodecaphylla VELL. 530, 531.
— Papaya L. 531.
Carlina acaulis L. 885.
Carmingruppe 345.
Carminsäure 345.
Carnauba-säure 393, 515.
— -wachs 250, 251, 515, 516, 517, 759.
Carotin 580.
Carpesium cerinuum L. 885.
Carpinus betulus L. 250, 271, 287, 288, 290, 496, 542, 759. [885.
Carthamus gummiferus LAM.
— tinctorius L. 512, 514, 515, 521.
Carum Ajowan B. et H. 347.
— ammoides B. et H. 347.
— Carvi L. 247, 287, 292, 296,, 299, 346, 498, 519.
— copticum BENTH et H. 346, 347.
Carvacrol 304, 314, 317, 322, 341, 346.
—, Farbreaktionen 322.
— -α-Naphthylurethan 322.
— Phenylurethan 322.
—, Unterscheidung von Thymol 322.
Carya olivaeformis NUTT. 358, 511, 513, 711, 759, 851.
Caryophyllaceae 252, 253, 350, 354, 535, 536, 538, 711, 851, 858, 960,
Caryophyllol 246.
Caryophyllus aromaticus L. 288, 537, 539.
Caesalpinia Bonducella ROXB. 513, 515, 750, 751, 756, 760.
— brevifolia BAILL. 542.
— Coriaria WILLD. 542.
— pulcherrima SW. 536, 542.
— Sappan L. 246.
Caesalpinioideae 246, 251, 254, 359, 361, 497, 501, 503, 506, 513, 514, 515, 516, 522, 524, 526, 530, 531, 533, 536, 539, 540, 542, 750, 751, 756, 760, 851, 854, 859, 860, 863.
Cascara Sagrada 520.
Cascarilla Clutia WOODW. 294, 351, 543.
— magnifolia RZ. et PAV. 545.
Cascarillöl 351.
Cascarillrinde 294, 543.
Casimirioa edulis LEV. 536, 750, 756, 760.
Casimirol 754.
Caesium-alaun 32.
— -chlorid 32.
Cassave, bittere 772.
Cassia acutifolia DEL. 251, 361.
— — — var obtusifolia 361.
— alata L. 361.
— angustifolia VAHL. 251, 254, 361, 530, 539, 542, 751, 760.
— — Phytosterin 746.
— -blätteröl 291, 293.
— Fistula L. 533.
— glauca LAM. 361.
— obtusifolia L. 361.
— occidentalis L. 361.
— -öl 536, 537, 539.
— -rinde 296.
— -rindenöl 293, 296.
— Sophora L. 361.
— speciosa SCHRAD. 361.
— -stearopten 295.
— Tora L. 361, 515, 760.
Cassieblütenöl 246, 252, 290, 291, 292, 297, 346, 352, 539.
Cassiestrauch 252, 290, 291, 292, 294, 346, 539.
Castanea vesca GAERTN. 254, 290, 526, 542, 577, 711, 851, 853.
— —, Phosphatidgehalt 684.
Castiloa elastica CERV. 241, 254, 516, 753, 757.
Catafaille blanc 358.
Catalpa bignonioides WALT. 541.
Catechin 307.
Catechine 334.
Catechu 325.
Catha edulis FORSK 772.
— leaves 772.
Caulophyllum thalictroides MICHX. 296, 510, 516, 531, 532, 754, 760, 851.
Caulosterin 754.
Cay-Cay-Fett 512.
Cayenne-Linaloeöl 288, 296.
Ceanothus velutinus DOUGL. 250, 251, 293, 351, 517.
Cearakautschukbaum 297.
Cecropia hololeuca MIQ. 542.
Ceder-blätteröl 503.
—, japanische 507, 853, 858.
— -öl, Himalaya 506.
—, spanische 296.
—, virginische 503.
—, weiße 858.
Cedrus atlantica MAN. 297, 545.
Cedrus Deodara LOUD. 500, 506.
— Libani var. DEODARA 500. 759.
Ceiba pentandra GAERTN. 251, 520, 761.
Celastraceae 250, 254, 296' 497, 505, 510, 517, 523, 533, 537, 545, 754, 755, 756, 761, 771, 772.
Celastrus obscurus RICH. 771.
Cellobiose, BERTRAND-Werte 784.
Cellophanblasen zur Aufbewahrung von Gasen 117.
Cellulose 827, 839.
Celtis 18.
Centaurea axillaris WILLD. 885.
— Crocodylium L. 291.
— Cyanus L. 885.
— Jacea L. 885.
— maculata L. 885.
— montana L. 885.
— phrygia L. 885.
— Scabiosa L. 885.
Centifolie 247, 253, 289, 351.
Cephalanthus occidentalis L. 534.
Cephalaria procera FISCH. et A. L. 885.
Cephalin siehe Kephalin.
Cerasus avium BECK. 529, 851.
Cerasus Caproniana DC. 529.
Ceratonia Siliqua L. 254, 497, 501, 503, 506, 536, 760, 859, 860.
Cerbera Odollam GAERTN. 512, 515, 750.
Cerebrin 763.
Cerebroside 578.
Cerin 516, 517.
Cerisulfat 308.
Ceroformiat 377 (A).
Cerotin 516.
β-Cerotinon 753.
Cerotinsäure 516, 592. 393,
— -äthylester 393.
— -cerylester 250.
— -methylester 393.
—, Nachweis 393.
— -phytosterinester 752.
Ceroxylon andicola HUMB. et B. 516.
— Klopstockia MART. 516.
— utile WENDL. 516.
Ceryl-alkohol 235, 250, 514, 592.
Cestrum Parqui l'HERIT. 504. 762.
Cetraria islandica ACH. 525.
Cetrarsäure 332.
Cetyl-alkohol 235, 249, 250, 592.
— -naphthylurethan 235.

Cetyl-phenylurethan 235.
Ceylon-Cardamome 292, 496.
— -Citronellöl 500, 503.
— -Zimt-öl 272, 282, 503, 537.
— — -strauch 252, 253, 289, 291, 292, 296, 298, 349, 351, 352, 503, 536, 537, 772.
Chagualgummi 832, 853, 860.
Chailletia toxicaria Don. 497, 501, 761.
Chamaecyparis Lawsoniana Parl. 290, 496, 509.
— obtusa Endl. 853.
— pisifera Endl. 496, 508, 509.
— sphaeroidea Spach. 858.
Chamaenerium angustifolium Scop. 855.
Chaemarops excelsa Thunbg. 858.
— humilis L. 253, 516, 858, 859.
Champaca-baum 247, 252, 253, 352, 522, 536.
— -blütenöl, äther. 247, 252, 253, 328, 352, 522, 536.
— —, unechtes 352.
— —, weißes 246, 346, 352, 505, 536.
Champignon 525, 531, 534, 712, 763, 773.
Chara 18.
Chaerophyllum sativum Gaertn. 519.
Chaulmoogra-Dihydnocarpin 521.
— -öl 514, 521, 761.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— —, optische Drehung 612.
— — -säure 400, 521.
— — -amid 400.
— — -äthylester 400.
— —, Erkennung 619.
— — -hydrazid 400.
— — -methylester 400.
— —, optische Drehung 612.
Chavibetol 329, 352.
Chavica Betel Miq. 347, 352.
Chavicol 305, 324, 347.
— -methyläther 324.
Chaywurzel 344, 359, 360.
Chebulinsäure 543.
Cheiranthus Cheiri L. 252, 294, 345, 515, 519, 520, 539, 760.
Chelidonium diphyllum Mich. 545.
— majus L. 497, 522, 529, 533, 545.
Chelidonsäure 492, 545.
— -diäthylester 492.
— -monoäthylester 492.
Chenopodiaceae 246, 253, 287, 294, 296, 348, 349, 497, 501, 516, 519, 520, 521, 523, 525, 529, 531, 532, 534, 535, 538, 545, 577, 711, 750, 754, 757, 759, 771, 772, 851, 855, 858, 860, 864, 884.
Chenopodium album L. 757.
— anthelminthicum L. 501, 538.
— Quinoa Willd. 535.
Cherry-Birch 246, 536, 538, 853, 863.
Chia-pflanze 512, 514, 521.
— -saatöl 512, 514, 521.
— -samenöl, Jod- und Rhodanzahl 661.
α-Chiclalban 757.
β-Chiclalban 753, 757.
γ-Chiclalban 753.
Chiclegummi 538, 753, 757.
Chimaphila umbellata Nutt. 543.
China flava fibrosa 545.
Chinalack 353.
Chinaldin 266.
China nova surinamensis 545.
Chinarinde 857.
—, echte 544.
—, falsche 544.
Chinarinden-Phytosterin 746.
Chinarinde, rote 545.
Chinasäure 330, 491, 545.
Chinese Wild Pepper 292, 358.
Chinhydron 310, 326, 340.
Chinin, ameisensaures 376, 410.
—, buttersaures 408.
—, essigsaures 382, 408.
—, milchsaures 427.
—, propionsaures 383, 408.
—, schwefelsaures 408.
Chinon 311, 312, 326, 330.
Chinone 299ff, 340, 358.
o-Chinone 300.
p-Chinone 300.
Chinone, Vorkommen 345.
Chinovin 827, 857.
Chinovit 826.
Chinovose 826, 857.
— -Phenylosazon 826.
Chione glabra DC. 338, 357.
Chironol 754.
Chlor, Bestimmung in der Asche nach König 111.
— — — — — — Mach-Lepper 111.
—, — kleinster Mengen 38.
Chlorcalciumröhren 122.
Chlor, colorimetrische Bestimmung 38.
Chlorella, Messung der Kohlendioxydassimilation 201.
Chlor, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, gewichtsanalytische Bestimmung 36.
—, histochemischer Nachweis 40.
Chloris petraea 297.
Chlor, jodometrische Bestimmung 37.
— -kalklösung 307.
—, maßanalytische Bestimmung 36.
—, nephelometrische Bestimmung 38.
Chlorocodon Whiteii Hook. f. 293.
Chlorocodonwurzel 293.
Chloroform, physikalische Eigenschaften und Lösungsvermögen für Lipoidsubstanzen 581.
Chlorogenin 752.
Chlorogensäure 545.
Chlorophora tinctoria Gaud. 339, 354, 358, 542.
Chlorophyll 22, 211, 580.
Chlorophyllase 211.
Chlorophyllbildung 73.
Chlorophyllid 211.
Chlor, qualitativer Nachweis 36.
—, quantitative Bestimmung 36.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 74.
— -silber 36.
—, Titration in der Asche nach Volhard 111.
—, titrimetrische Bestimmung mit Jodjodkalium 38.
— — — nach Mohr 37.
— — — — Neumann 39.
— — — — Ruon 37.
— — — — Volhard 37, 111.
—, Trennung von Brom und Jod 39.
—, Vorkommen im Pflanzenreich 40.
β-Cholestanol 714, 716.
Cholesterin 597, 713, 722, 763.
— -acetat 673.
— —, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkte mit Phytosterinacetat 726.
— -dibromid 723.
Cholesterine 592.
Cholesterin-krystalle 598 (A).
— — nach Bömer 727 (A).
— -oxyd 718.
— -Phytosterin-Mischkrystalle 599 (A).
— — — nach Bömer 727 (A).

Cholesterin, Unterscheidung von Phytosterin 598.
Cholestol 754.
Cholin 677.
—, Bestimmung in Lecithin 702. [547.
—, glycerinphosphorsaures
Chordaceae 773.
Chorda filum LAM. 773.
Chordaria flagelliformis AG. 773.
Chromatmethode zur SO_4-Bestimmung 46.
Chromchlorür-Absorptionsflüssigkeit für Sauerstoff 169.
— -lösung 121.
Chromolipine 579.
Chromschwefelsäure 57.
— zum Kohlenstoffnachweis 35.
Chroolepidaceae 771.
Chroolepus Iolithus 771.
Chrysaliaöl 620.
Chrysalidenöl, Jod- und Rhodanzahl 661.
Chrysanthemum cinerariaefolium BOCC. 502, 762.
— frutescens L. 885.
— japonicum THUNBG. 518.
— Leucanthemum L. 885.
— Marschallii ASCHERS. 498, 500.
— roseum WEB. et MOHR. 498, 500.
Chrysarobin 360.
Chrysophansäure 344, 360.
Chrysophyllum 291.
— D'ADZOFÉ 854.
— imperiale B. et HOOK 772.
Cicca disticha L. 543.
Cicer arietinum L. 254, 499, 530, 533, 578, 711, 746, 758, 852, 861.
Cicerose 861.
Cichorie 293, 532, 756, 773.
Cichorium Endivia L. 251, 255, 756.
— Intybus L. 293, 532, 756, 773, 859, 886.
Cicuta virosa L. 292.
Cider tree 852, 861, 864.
Cimicifuga racemosa BART. 538, 542, 760.
Cinchol 746, 754.
Cinchona 544, 754, 758, 857.
— angustifolia PAV. 545.
— Calisaya WEDD. 545.
— — var. Ledgeriana HOW. 545.
— cordifolia MUT. 545.
— lanceolata R. et P. 545.
— lancifolia MUTIS 545.
— Ledgeriana MOENS. 545.
— micrantha R. et P. 545.
Cinchonamin 78.
Cinchona nitida RZ. et PAV. 545, 885.
— pedunculata KARST. 544.
— pubescens VAHL. 545.
— succirubra PAV. 545.
— Weddeliana KTZL. 545.
Cinchonidin, hexose-monophosphorsaures (NEUBERG) 561.
Cinchonoideae 359, 360, 504, 513, 534, 537, 544, 545, 744, 745, 758, 773, 857, 885.
Cinnamomum Burmanni BL. 293.
— Camphora NEES 287, 346, 350, 351, 352, 353, 506, 508, 510.
— Cassia BL. 291, 292, 293, 295, 296, 536, 537, 539.
— ceylanicum NEES 252,253, 289, 291, 292, 296, 298, 349, 351, 352, 503, 536, 537, 772.
— — var. seychelleanum 289, 291, 292, 351.
— Culilawan BL. 351, 352.
— glanduliferum MEISSN. 350, 355.
— iners REINW. 350, 351.
— Kanahirai HAY. 287, 350, 351.
— Kiamis NEES 293.
— Laubatii F. v. M. 350.
— Loureirii NEES 293, 351.
— Mercadoi VID. 350.
— mindanaense ELM. 293.
— -Öle 327.
— Olivieri BAILL. 293, 350, 351, 352.
— Parthenoxylon MEISSN. 350.
— pedatinervium MEISSN. 349, 351, 352.
— pedunculatum PRESL.349, 351, 352, 509, 510, 511.
— Sintok BL. 351.
— Tamala SPR. 351.
Cinnamyliden-malonsäure 417.
Circaea lutetiana L. 499, 530.
Cirsium arvense SCOP. 885.
— bulbosum DC. 885.
— canum M. B. 885.
— heterophyllum ALL. 885.
— oleraceum SCOP. 885.
— rivulare LK. 885.
Cistaceae 357.
Cistus creticus L. 357.
— ladaniferus L. 357.
Citraconsäure 423.
Citromyces 534.
Citronellal 271.
— -Semicarbazon 271.
Citronellgras 248, 288, 347, 350, 352, 500 503.
Citronellöl 270, 324.
— Ceylon- 500, 503.
— Java- 248, 288, 347, 350, 352.
Citronellsäure 505.
Citronen-baum 288, 289, 296, 497, 520, 526, 530, 533.
— -öl, ätherisches 270, 289.
— -Petitgrainöl 296.
Citronensäure 367, 375, 429, 448, 455, 532.
— -anhydrid 455.
— -benzylidenverbindung 465.
—, Bestimmung als Aceton 458, 459.
—, — — Acetonquecksilberverbindung 458.
—, — — Calciumcitrat 457.
—, — — Pentabromaceton 460.
—, — mit Cerisulfat 461.
—, — nach BLEYER-SCHWAIBOLD 457, 458.
—, — — KOGAN 459.
—, — — STAHRE 460.
—, — — WILLARD-YOUNG 461.
—, — neben anderen Fruchtsäuren 470, 471, 473.
— -p-Bromphenacylester 455.
—, Farbreaktionen 457.
— -gärung 534.
—, gravimetrische Bestimmung 457.
— -hydrazid 455, 465.
—, Isolierung 455.
—, Mikrobestimmung als Pentabromaceton 461.
—, — nach BLEYER-SCHWAIBOLD 461.
—, mikrochemischer Nachweis 456.
—, Nachweis 455.
—, — als Aceton 455.
—, — — Acetondicarbonsäure 456.
—, — — Calciumsalz 455.
—, — nach BAIER-NEUMANN 456.
—, — — DENIGÈS 456.
—, — — KRUG 455.
—, — — STAHRE-KUNZ455.
—, oxydimetrische Bestimmung 461.
—, quantitative Bestimmung 457.
—, Reaktionen 455.
—, titrimetrische Bestimmung 458.
—, Trennung von anderen Fruchtsäuren 463, 468.

Citronensäure-triäthylester 455, 465.
— -trimethylester 455.
Citronenschalenöl 288, 289.
Citrullol 752, 754.
Citrullus Colocynthis Schrad. 532, 534, 752, 754, 762.
— — Phytosterin 747.
— vulgaris Schrad. 511, 530, 755, 762.
Citrus Aurantium L. 508.
— — — subsp. amara Engl. 504, 506.
— — Risso 246, 248, 249, 250, 253, 287, 290, 296, 297, 349, 497, 501, 508, 516, 520, 530, 533, 751, 752, 760, 852, 854, 856, 861.
— Bergamia Risso 290, 296, 533.
— Bigaradia Risso 246, 253, 290, 291, 296, 346, 501, 530, 533, 536, 539, 542, 859.
— decumana L. 354, 515, 856.
— japonica Thunbg. 861.
— Lima Macf. 533.
— Limetta Risso 299.
— Limonum Risso 288, 289, 296, 497, 520, 526, 530, 533.
— madurensis Lour. 246, 289, 290, 533.
— medica var. acida Brand. 533.
— nobilis Lour. 501, 508, 537.
— reticulata Bl. 501, 508, 533.
Cladastris amurensis Benth.
Cladonia 525. [854.
Clausena anisata Hook. f. 295.
— Anisum-olens Merr. 348.
Clavariaceae 255.
Clavaria crocea Fr. 255.
— flaccida Sow. 763.
— flava Fr. 763.
Claviceps purpurea Kühn 57, 499, 502, 524, 527, 763, 773.
Claviceps purpurea Tul. 888.
Cleistanthus collina Benth. 761.
Clematis alba-Phytosterolin 744.
— orientalis L. 254.
— vitalba L. 250, 251, 515, 516, 517, 750, 751.
Clinopodium vulgare L. 865.
Clintonia borealis Raffin. 531, 532.
Clitocybe nebularis Pers. 887.
Closterium 29.
Clostridium polymixa 216.
Cluytanol 754.
Cluytia similis Müll. 361, 517, 524, 539, 754.
— — Phytosterin 747.
— -sterin 747, 754.
— — -acetat 747.
Cnicus benedictus Gaertn. 251, 751, 762.
Coca-blätter 516, 527, 539, 760.
— — -öl, äth. 246, 297, 539, 753.
— — —, javanisches 297.
— -strauch 246, 297, 516, 527, 539, 753, 760.
Cochenille 345.
Cochlearia Armoracia L. 851, 860.
Cochlospermum Gossypium DC. 852, 861.
Cocoboloholz 293.
Cocos aculeata Jacq. 510, 511, 542.
Cocosfett 282, 283, 509.
—, Ketonranzidität 283.
—, Refraktion 611.
Cocosit 243, 255.
Cocos nucifera L. 249, 255, 298, 299, 506, 507, 509, 510, 511, 711, 750, 759, 851, 853, 858, 859.
Cocosnuß-endosperm 711.
— -milch 243.
— -öl, äther. 249, 298, 299.
Cocosöl 235, 506, 507, 510, 511, 624, 630, 750, 759.
—, Hehner-Zahl 641.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, Kirschner-Zahl 643.
—, Polenske-Zahl 643.
—, Reichert-Meissl-Zahl 642.
Cocospalme 249, 255, 298, 299, 506, 507, 509, 510, 511, 711, 750, 759, 851, 853, 858, 859.
Cocospalmenblätter, Kohlendioxyd-Absorption 153.
Cocos plumosa 255.
Codein 426, 428.
Coffea arabica L. 248, 297, 298, 353, 504, 506, 509, 513, 516, 544, 545, 712, 762, 773, 855, 859, 862.
— liberica Bull. 534, 855, 862.
Coffeoideae 247, 248, 297, 298, 353, 357, 359, 360, 498, 502, 504, 506, 507, 508, 509, 513, 516, 530, 534, 537, 544, 545, 712, 754, 762, 773, 855, 859, 862.
Cohune-öl 506, 507, 509, 510, 511.
— -palme 506, 507, 509, 510, 511.
Cola acuminata Sch. et End. 355.
Colabaum 355.
Colamin 678.
—, Gewinnung aus Phosphatiden 703.
—, Trennung von Cholin in Phosphatiden 704.
Colamyrin 753.
Colanuß 355.
Colarot 355.
Colchicum autumnale L. 246, 353, 513, 759, 884.
Coleus amboinicus Lour. 346.
Collinsonia anisata Sims. 348, 350, 540.
Collybia maculata Alb. et Sch. 763.
— phocopoelia Bull. 763.
Coelococcus carolinensis Dingl. 858.
Colophonholz 753.
Colophonia mauritiana DC. 753.
Coloquinte 752, 754, 762.
Coloquintensamen-öl 762.
— — -Phytosterin 747.
Colutea arborescens L. 519.
Colzaöl 514, 515, 519, 520.
—, fettes 760.
Combretaceae 543, 852, 861.
Commiphora abyssinica Engl. 292, 293, 346, 351, 497, 499, 852, 854, 861.
— erythraea Engl. 754.
— Myrrha Holm. 292, 293, 346, 351, 497, 499, 536, 852, 854, 861.
— Schimperi Engl. 292, 293, 346, 351, 497, 499, 852, 854, 861.
Compositae 247, 248, 249, 250, 251, 252, 255, 287, 289, 291, 292, 293, 295, 297, 298, 346, 348, 351, 354, 358, 359, 498, 499, 500, 502, 503, 505, 507, 508, 509, 511, 512, 513, 514, 515, 517, 518, 519, 521, 523, 526, 530, 532, 534, 537, 538, 540, 541, 544, 578, 712, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 762, 776, 853, 854, 855, 859, 862, 863, 885, 886, 887.
Compositen-Inulin 886.
Comptonia asplenifolia Ait. 536, 542.
Concordtrauben 539.
Condoriöl 511, 515.

Condurangin 538.
Condurangorinde 239, 253, 538, 755.
Conduransterin 755.
— -Zimtsäureester 755.
Condurit 239, 253.
Coniferen, Mangangehalt 24.
Coniferin 206, 338.
Coniferylalkohol 206, 300, 338, 357.
Conium maculatum L. 544.
Connaraceae 530, 531.
Connarus Uleanus GILG. 530, 531.
Convallaria majalis L. 545, 851, 858, 860.
— Polygonatum L. 851.
Convolvulaceae 250, 291, 297, 354, 498, 502, 504, 506, 518, 524, 527, 544, 711, 756, 758, 762, 773, 855, 856, 857, 858.
Convolvulin 506, 857.
Convolvulus arvensis L. 354.
— orizabensis PELL. 527, 858.
— Purga WEND. 498, 502, 857.
— purpurea L. 498, 502, 524.
— Scammonia L. 297, 502, 504, 506, 518, 527, 756, 762, 855, 856, 858.
— Turpethum L. 856, 857.
— vitifolia BURM. 291.
Convulvin 826.
Copaifera bracteata 343, 359.
Copernicia cerifera MART. 250, 251, 515, 516, 517, 759.
— —, Wachskrusten 595.
Coprinus niveus PERS. 887.
Corchorus capsularis L. 296, 355, 514, 515, 541, 761, 852, 854, 861, 864.
Cordia asperrima 293.
— Boissieri DC. 544.
Cordofan-Gummi 535, 856, 860.
Cordofansäure 860.
Coriander 290, 296, 499, 508, 519.
— -öl, äther. 290, 499, 509, 519.
Coriandrum sativum L. 290, 296, 499, 509, 519.
Coriariaceae 543.
Coriaria myrtifolia L. 543.
Cornaceae 254, 255, 530, 532, 533, 534, 540, 543, 761, 852, 855, 859, 861, 864.
Cornelkirsche 534.
Cornus amomum MILL. 543.
— florida L. 243., 554, 255, 543.
— Mas L. 534, 761, 855, 861.
Cornus paniculata L'HÉRIT. 532, 533.
— sanguinea L. 540.
— — -Phytosterin 745.
— sericea L'HÉRIT. 530, 532, 543.
— stolonifera MICHX. 864.
Coronilla scorpioides KOCH. 514, 711, 760.
Corticinsäure 523.
Cortinellus Shiitake P. HENN. 773.
Cörulignon 340.
Corydalis fabacea PERS. 524.
— solida SM. 524.
— tuberosa DC. 524.
Corydothymus capitatus REICHB. 248, 346, 347, 358.
Corylus avellana L. 290, 711, 759, 855, 860.
Corynocarpus laevigata FORST. 772, 859.
Coscinium fenestratum COLEBR. 250, 750, 756.
Costuswurzel 885.
Cotinus Coggygria SCOP. 856.
Cotoin 335, 339.
Cotoine 338, 339, 358.
Cotoneaster Nummularia LINDE. 771.
Cotorinde 335, 338.
—, echte 358, 497, 501.
Cottonöl 514.
—, s. auch Baumwollsamen- bzw. -saat-öl.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
Coula edulis BAILL. 759, 854.
— -nußöl 759.
Crassulaceae 287, 497, 522, 529, 533, 863, 864.
Crataegus macracantha LODD. 533.
— oxyacantha L. 250, 294, 511, 531, 533.
Craterellus cornucopioides L. 763.
Crepisbiennis L. 886.
— foetida L. 293.
— rhoeadifolia M. B. 762.
Crithmum maritimum L. 323, 347, 356.
Crocus sativus L. 711, 752.
Crotonaldehyd 290, 676.
Croton Eluteria BENN, 294, 351, 543.
— Gubouga 497, 504, 508, 751.
— -harz 497, 503, 518.
— laccifera L. 250, 251, 517, 852.
— -öl 497, 501, 503, 504, 506, 510, 512, 518.
— Tiglium L. 497, 501, 503, 504, 506, 510, 512, 518.
Cruciferae 252, 254, 294, 345, 511, 514, 515, 519, 520, 522, 524, 529, 531, 533, 535, 539, 541, 577, 711, 750, 751, 760, 772, 851, 855, 860.
Cruciferenöle, Nachweis 601.
Cryptal 292.
Cryptocaria pretiosa MART. 536.
Cryptomeria japonica DON. 507, 853, 858.
Cuban pine 290, 296, 507, 509.
Cucumis Melo L. 512, 334, 712, 862.
— sativus L. 578, 712.
Cucurbitaceae 251, 498, 502, 511, 512, 517, 521, 527, 530, 532, 534, 540, 578, 712, 751, 752, 754, 755, 756, 762, 854, 855, 859, 862, 864.
Cucurbita Pepo L. 512, 517, 527, 540, 578, 712, 755, 762, 854, 855, 862.
— —, Phosphatidgehalt 684.
Cucurbitol 755.
Culilawanrindenöl 351, 352.
o-Cumaraldehyd-methyläther 295.
p-Cumaraldehyd-methyl-äther 295.
Cumarigenin 541.
Cumarin 540, 541.
o-Cumarsäure 540.
p-Cumarsäure 540, 487.
— Isolierung aus Aloe 487.
Cuminal 291, 292.
Cuminaldehyd 272, 291.
— p-Bromphenylhydrazon 272.
— Phenylhydrazon 272.
— Semicarbazon 272.
Cuminum Cyminum L. 292, 296.
Cunila Mariana L. 347.
— origanoides BRIG. 347.
Cuprearinde 755.
Cupreol 746, 755.
Cupressineae 246, 289, 290, 291, 297, 299, 353, 356, 358, 496, 499, 500, 503, 506, 507, 508, 509, 510, 518, 527, 529, 542, 853, 855, 858, 859.
Cupressus japonicus L. 853.
— sempervirens L. 241, 296, 299, 513.
— torulosa DON. 499, 506, 510.
Cupri-butyrat 384 (A).
— -isovalerat 386 (A).
— -propionat 384 (A).
Cuprochlorid 122.

Cuprochloridlösungen als Absorptionsmittel für Kohlenmonoxyd 177.
Curacao-Aloe 360, 537, 538, 540.
Curanga amara Juss. 857.
Curangin 857.
Curare-Pfeilgift 523.
Curcasöl 512, 761.
Curcas purgans Endl. 235, 249.
Curcuma aromatica Salisb. 358, 508, 537.
— longa L. 358.
— tinctoria 339.
— Zedoaria Rosc. 358.
— Zerumbet Roxb. 358.
Curcumin 339, 358.
Cuscuta europaea L. 762.
— racemosa Mart. var. brasiliensis Engl. 544.
Cussambium spinosum Buch. 291, 501.
Cuspidatin 360.
Cutin 523, 524.
Cyanophyceen 18, 874.
Cyansäure 214, 724.
Cyanursäure 724.
Cycadaceae 759.
Cycas circinalis L. 759.
Cyclamen europaeum L. 855.
Cyclamin 855.
Cyclite 253.
Cyclohexen-1-triol-3, 4, 6-carbonsäure 491.
Cyclohexite 253.
Cydonia japonica Pers. 529.
— vulgaris Pers. 511, 529, 531, 851, 854, 860.
Cylicodaphne sebifera Nees 510.
Cymarin 827, 857.
Cymarose 827, 857.
Cymbopogon caesius Stpf. 500.
— citratus Stpf. 345, 505, 507, 509.
— coloratus Stpf. 500, 509, 510.
— flexuosus Stpf. 289, 298, 505, 506, 509.
— — javanensis Hoffm. 328, 352, 496, 500, 503, 507.
— — Martini var. Motia Burk. 506.
— nardus Rendl. 248, 288, 347, 350, 352, 500, 503.
— Nr. 2 355, 496, 500.
— procerus A. Cam. 357, 496, 500.
— rectus A. Cam. 352, 500, 507.
— sennaarensis Chiov. 499, 507, 509.
Cymophenol 322.
β-Cymophenol 322.
Cynara Scolymus L. 885.
Cynoglossum officinale 885.
Cyperaceae 511, 513, 515, 529, 759, 772, 863, 884.
Cyperus esculentus L. 57, 511, 513, 515, 759, 884.
Cyphomandra calycina Sendt. 532.
Cypresse, echte 246, 296, 299, 503.
—, Himalaya 499, 506, 510.
Cypressenöl 299.
Cypressenwolfsmilch 543, 755.
Cypress pine 356, 500.
Cypress river pine 356.
Cystin 65.
Cystolithen 18.
Cytisus scoparius Lk. 296.
Cytochrome 73.

Dachlauch 287.
Dacrydium Franklinii Hook. 350, 352.
— Huonense Cunn. 350, 352.
Dacryomycetaceae 505, 859, 863.
Dadab 497, 515.
Dahlia imperialis Roezl. 885.
— -knollen 866.
— variabilis Desf. 295, 537, 578, 870, 885, 886.
Dahlie 578.
Dai-Dai 504, 506.
Daidzin 497.
Dalbergia arborea Willd. 501, 528.
— heterophylla Willd. 506, 514, 515, 760.
— hypoleuca Pitt. 293.
Dambonit 241, 254.
Dambose 240.
Dammara 18.
— alba L. 535.
— orientalis Lam. 287.
Dammarfichte 246, 287, 297, 496, 522.
Daphnandra aromatica Baill. 350.
Daphne Mezereum L. 512, 521.
Darwinia grandiflora 248, 288, 501.
— taxifolia var. grandiflora Benth. 248, 288, 502.
Darwinol 246.
Dasycladaceae 886.
Datisca cannabina L. 856.
Datiscaceae 856.
Datiscin 856.
Dattel-feige 772.
— -palme 772, 851, 858, 859.
Dattel-pflaume, morgenländische 530.
— —, virginische 530.
Datura fastuosa L. 507, 762.
— meteloides DC. 518.
— -öl 513, 762.
— -säure 513.
— Stramonium L. 247, 248, 287, 288, 298, 498, 513, 762.
Daturinsäure 391, 513.
— -amid 391.
— -äthylester 391.
— -p-Bromphenacylester 391.
— -methylester 391.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Datursäure 513.
Daucosterin 748, 755.
Daucus Carota L. 254, 355, 498, 503, 519, 711, 750, 751, 755, 761, 772, 852, 861.
Daviesia latifolia R. Br. 251, 524, 536, 539, 540, 760, 837, 854, 863.
Decalepis Hamiltonii Wight. et Arnh. 293.
n-Decylaldehyd 289.
Decylalkohol 249.
Decylalkohole 208.
Decylsäure 509.
Dehydrit 122, 137.
De Khotinski-Zement 116.
Delphinium Barbeyi 526.
— bicolor Nutt. 526.
— Consolida L. 526, 540.
— cuculatum 526.
— glaucescens 526.
— Nelsonii Gr. 526, 771.
— Staphisagria L. 506.
Deodar tree 500, 506.
Derris Stuhlmanni Harms. 349.
— uliginosa Benth. 250, 506, 514, 515, 760.
Desmarestia aculeata Lam. 530, 773.
Desmarestiaceae 530, 773.
Desmarestia viridis Lam. 523, 530.
Desmidiaceen, Gipsvorkommen 18.
Deutzia scabra, Blatt, Aschenbild 113 (A).
Devardariholzöl, äther. 509.
Dewardasche Legierung 178.
Dextrane 827.
Dextrine 839.
—, krystallisierte 878.
Dextrinogenamylase 878.
Dextrinose 876.
Dextrose s. auch d-Glucose.
Dhombaöl 512.

Diacetyl 236, 283, 299.
— als Aromastoff 284.
— -Dioxim 283.
— -Disemicarbazon 283.
—, Gehalt in Butter 284.
— -p-Nitrophenylosazon 283.
— -Phenylosazon 283.
—, quantitative Bestimmung 283.
—, Vorkommen 283.
Dialyanthera Otoba WARBG. 511.
Diaminophosphatide 677, 711.
Dianthus caryophyllus L. 252, 253, 350, 536, 538.
Diasaron 355.
Diastase 843, 844, 877.
Diatomeen 18, 57, 74, 99.
Diazobenzolsulfosäure 257, 311, 312.
Dibenzal-aceton 281.
— -adonit 765.
— -dulcit 765.
— -erythrit 764.
— -sorbit 766, 767.
Dibenzoyl-allylbrenzcatechin 326.
— -glucoxylose 536, 854.
— -orcin 331.
13,14-Dibrombehensäure 619.
Dibrom-isomyristicin-dibromid 335.
— -p-Kresol 321.
— — — -bromid 321.
— -myristicin-dibromid 335.
— -shikimisäure 491.
— -stearinsäure 621.
— -zimtsäure 484, 485.
Dibutyro-olein 502.
— -stearin 502.
Dicarbonsäuren 413.
—, gesättigte 414, 521.
—, Trennung 424.
—, ungesättigte 422, 524.
Di-p-chlorbenzol-aceton 281.
Dichopsis 757.
— calophyllum BENTH. et HOOK. 538.
Dickfuß 863.
—, weißvioletter 712.
Dicoma anomala SOND. 252, 514, 517, 538, 751, 752, 762.
Dictamnus albus L. 348.
Dictyosiphonaceae 773.
Dictyosyphon hippuroides 773.
Dicypellium caryophyllatum NEES 351.
Diervilla florida SIEB. et ZUCC. 532, 534.
Differentialmanometer 193 (A).
Difructoseanhydrid 866.
Digitalin 857.
Digitalisglykoside 713.
Digitalis ambigua MURR. 498, 504.
— grandiflora LAM. 498.
— lanata EHRH. 857.
— purpurea L. 255, 498, 500, 502, 505, 544, 854, 857, 862.
Digitalose 827, 857.
Digitonidmethode zur Isolierung von Sterinen 672.
Digitonin 672, 714, 854, 862.
— -fällung der Phytosterine 714, 715.
Digitoxin 827, 857.
Digitoxose 827, 857.
— -Oxim 827.
—, Unterscheidung von Pentosen 827.
Diglyceride 591.
—, Refraktion 611.
—, Vorkommen 624.
Diglyceridphosphorsäuren 706.
α-Diglyceridphosphorsäure 706.
β-Diglyceridphosphorsäure 706.
Dihydro-chaulmugrasäure 400.
— -Cholesterin 716.
— -cuminaldehyd 292.
— -hydnocarpussäure 400.
— -methyleugenol 352.
— -oxyzimtsäure 538.
— -shikimisäure 491.
— -Sitosterin 722, 728, 729, 750.
— -β-Sitosterin 729.
— -γ-Sitosterin 729.
— -Sitosterin, natürliches 729.
— -sitosteryl-acetat 729.
1,3-Dijodpropan 234, 237.
Dikafett 508, 509, 510, 512.
Diketone, aliphatische 283, 299.
α-Dilinolen-α-Monolinolsäureglycerid, Darstellung aus Leinöl 626.
Dilinolyl-glycerinphosphorsäure 708.
Dill 355, 356.
— -apiol 336, 337, 356.
— -isoapiol 356.
— -krautöl 335, 355, 356.
— -öl 335, 337.
— —, ostindisches 356.
—, ostindischer 356.
Dimedon 207, 261.
3,4-Dimethoxybenzolcarbonsäure 489.
2,6-Dimethoxy-Chinon 359.
β-β-Dimethylacrylsäure 396, 518.
— -amid 396.
— -äthylester 396.
— -dibromid 396.
— -methylester 396.
p-Dimethylaminobenzaldehyd 307, 334.
Dimethylanilin 220.
Dimethylätherprotocatechusäure 541.
Dimethyl-äthyl-carbinol 219.
Dimethyl-cyclo-hexandion 261.
1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol 305, 314, 332.
— — — -dibenzoat 332.
1,4-Dimethyl-3,5-dioxybenzol 332.
Dimethylfurfurol 296.
α, β-Dimethylglycerinsäure, hochschmelzende 438.
— —, niedrigschmelzende 439.
Dimethylglyoxim 69.
Dimethylhydro-resorzin 220, 261.
— —, Darstellung 261.
Dimethyl-i-Inosit 254, 255.
Dimethylphenole 321.
Dimethylphloroglucin 335, 355.
Dimethylsulfat 315, 316.
Dimorphoteca Ecklonis DC. 298.
Dinitrobenzoesäure 481.
3,5-Dinitrobenzoesäure-d-Amylester 234.
— — -α-Naphthylaminverbindung 234.
3,5-Dinitrobenzoesäure-n-Amylester 235.
— -äthylester 230.
— — -α-Naphthylaminverbindung 230.
— -n-butylester 232.
— — -α-Naphthylaminverbindung 232.
— -ester 212.
— -n-Heptylester 235.
— -n-Hexylester 235.
— -isoamylester 234.
— — -α-Naphthylaminverbindung 234.
— -isobutylester 233.
— — -α-Naphthylaminverbindung 233.
— -isopropylester 232.
— — -α-Naphthylaminverbindung 232.
— -methylester 226.
— —, α-Naphthylaminverbindung 226.
— -Nonylester 235.
— -Octylester 235.

3,5-Dinitrobenzoesaure-n-propylester 231.
— — -α-Naphthylaminverbindung 231.
Dinitrobenzoylchlorid 314.
3,5-Dinitro-benzoylchlorid 212.
2,4-Dinitrophenylhydrazin 259.
2,4-Dinitro-phenylhydrazone 219.
Dinkel 711.
Diolein, Verseifungszahl 665.
α-α'-Dioleo-β-stearin 591.
Dionaea muscipula L. 358, 497. [347.
Diosma serratifolium CURT.
Diosmin 856.
Diosphenol 304, 323, 324, 347.
— -phenylurethan 324.
Diospyros Ebenum KOEN. 854, 859, 861.
— Kaki L. 355, 530, 544, 772, 853, 855, 859, 861.
— Lotus L. 530.
— virginiana L. 530.
Dioxyaceton 237, 275, 276, — 308.
—, BERTRAND-Werte 784.
—, biochemische Bedeutung 277.
— -2,4-Dinitrophenylhydrazon 276.
—, Farbreaktionen 804.
— -Methylphenylosazon 276.
— -p-Nitrophenylhydrazon 276.
— -Oxime 276.
— -Phenylhydrazon 276.
— -Phenylosazon 276.
— -phosphat 548.
— —, Oxydation zu Methylglyoxal 549.
—, quantitative Bestimmung 276.
—, Veratrolreaktion 805.
—, Vorkommen 277.
1,2-Dioxyanthrachinon 343, 344, 359.
1,3-Dioxyanthrachinon 344, 359.
2,3-Dioxyanthrachinon 344, 360.
Dioxyanthrachinone 343, 344.
Dioxybehensäure 398, 528.
μ, ν-Dioxybehensäuren 439.
Dioxybenzaldehyd 293.
— -methyläther 293.
3,4-Dioxybenzoesäure, s. a. Protocatechusäure 488, 541.
o-Dioxybenzol 325, 348.
m-Dioxybenzol 329, 353.
p-Dioxybenzol 300, 330, 353.
Dioxybernsteinsäure 531.
Dioxychinon 358. [545.
Dioxycinnamoylchinasäure
i, k-Dioxydecan-α-carbonsäure 439, 528.
2,5-(Di-p-oxydiphenyl)-3,6-dioxybenzochinon 340.
Dioxyfumarsäure 462.
Dioxyhexadecandicarbonsäure 462.
— -dimethylester 462.
Dioxymaleinsäure 275, 448, 534, 462.
— -äthylester 462.
— -methylester 462.
—, mikrochemischer Nachweis 463.
Dioxymalonsäure 535.
Dioxymethylanthrachinon 360.
α, β-Dioxy-α-methylbuttersäuren 438, 528.
1,3-Dioxy-naphthalin 775.
1,8-Dioxy-3-Oxymethylanthrachinon 344.
Dioxystearidinsäure 621.
Dioxystearinsäure 394, 397, 528, 620, 621.
ϑ, ι-Dioxystearinsäure 439.
ε, ζ-Dioxystearinsäure 439.
— -methylester 439.
Dioxytoluol 331, 807.
Dioxytridecylsäure 512.
Dioxyundecansäure 439.
Dioxyundecylensäure 396.
Dioxyzimtsäure 544.
3,4-Dioxyzimtsäure, s. a. Kaffeesäure 490.
Diphenylamin 317.
— -Reaktion 77.
— —, Einfluß der Humusstoffe auf die — 78.
— -Schwefelsäure 77, 87.
Diphenylanil-dihydrotriazol 78.
Diphenylcarbaminsäure-β-phenyläthylester 238.
Diphenylcarbaminsäure-zimtester 239.
2,5-Diphenyl-3,6-dioxybenzochinon 340.
Diphenylharnstoff 313.
— -chlorid 214, 303, 313.
Diphenylhydrazin 800.
Diphenylhydrazone 801.
Diphenylmethan-dimethyldihydrazin 825.
— -farbstoffreaktion 306.
Diphenylurethane 313.
— von Phenolen, Schmelzpunkte 314.
Diphtheriebacillen, Sterinfreiheit 713.
Diplothemium caudescens MART. 542.
Dipsacaceae 251, 541, 885.
Diptam, weißer 348.
Dipterocarpaceae 512, 755.
Dipterocarpol 748, 755. 666.
Dipterocarpon 748.
Dipterocarpus Hasseltii BL. 755.
— trinervis BL. 755.
— — Phytosterin 748.
Diricinolsäuren, Esterzahl
Disaccharide 774, 836ff., 862.
— unbekannter Konstitution 845.
—, Unterscheidung von Monosacchariden 817.
Dismutation 207.
Dispersion der Fette, mittlere 611.
α-Distearin 683.
Distearin, Verseifungszahl 665.
Distearylglycerinphosphorsäure 708.
Disulfophenolsäure 79, 84.
Ditarinde 753, 757.
Di-n-tetra-decylketon 580, 708.
Diundecylensäure 396.
Dividivi 542.
Docosansäure, s. auch Behensäure 392, 514.
Dodecandicarbonsäure 437.
Donau-Rapssamenöl 515.
Doppelablesemikroskop 193, 194 (A).
Dorema Ammoniacum DON. 250, 499, 502, 504, 506, 539, 852, 858, 859, 861.
Doronicum Pardaliancheles L. 885.
Dörrfleckenkrankheit des Hafers 76.
Doryphora Sassafras ENDL 295, 350, 351, 352.
Dosten 346, 347, 865.
— -öl, ätherisches 346, 347.
Douglasfichte 509.
—n-öl 296.
Douglastanne 296, 864.
—n-Manna 847.
Dracaena 18.
— Ambet KOTSCH. 536.
— australis 887.
— rubra NORH. 887.
— schizantha BACK. 536.
Drachenblut 536, 537.
—, sokotrinisches 536.
Dracocephalum moldavicum MAR. 347.
Dreikugelapparat nach BENDER-HOBEIN 120.
Drosera linata 358.
Droseraceae 358, 497, 500, 501, 529, 542, 884.

Drosera rotundifolia L. 497, 500, 501, 529, 542.
Drosophyllum lusitanicum LK. 884.
Drüsenklee 510.
Dulcit 765, 771.
—, Isolierung 766.
—, mikrochemischer Nachweis nach BORODIN 766.
— — — — MOLISCH 766.
—, Süßkraft 777.
Dumoria Heckeli PIERRE 515, 517.
Dumoributter 515, 517.
Durrhin 293.

Ebenaceae 349, 355, 544, 772, 853, 854, 855, 859, 861.
Ebenholz, echtes 854, 859, 861.
Eberwurz, stengellose 885.
Ecballium Elaterium RICH. 521, 756, 762.
— — Phytosterin 746.
Echeveria glauca BAK. 522, 529, 533.
— metallica LEM. 529.
— retusa LINDL. 529.
— secunda BTH. 522, 529, 533.
Echinacea angustifolia DC. 507, 512, 517, 523, 752, 762, 885.
Echinophora spinosa L. 761.
Echinops persicus FISCH. 863.
Ectocarpaceae 773.
Ectocarpus litoralis 773.
Edelkastanie 254, 290, 526, 542, 577, 851, 853.
—, Phosphatidgehalt 684.
Edelschafgarbe 498, 509.
—n -öl 498.
Edeltanne 283, 290, 296, 496, 522, 710, 850, 853, 858, 859.
—n -nadelöl 270.
Edelteakholz 359.
Efeu 247, 254, 498, 519, 761, 852, 856, 861.
— -samenöl, fettes 519.
Egonoki 521.
Egoöl 521.
Ehrenpreis, arzneilicher 773.
Eibe 522, 537, 542, 710, 864.
Eibisch 750, 761.
—, gemeiner 501, 504, 854, 861.
— -wurzelöl, fettes 750, 761.
Eiche 253, 254, 255, 287, 288, 294, 354, 496, 499, 515, 516, 759, 771, 772, 851, 853, 860.
—, gemeine 541, 542.
Eichenmistel 58, 250.
Eichenrinde 239.
Eidotter-Lecithin 678.
n-Eikosandicarbonsäure 422, 524.
— -dimethylester 422.
Eintauchrefraktometer 610.
Eisen-acetat, basisches 13.
— -Aluminiumphosphat 30.
— -ammoniumsulfatlösung 28.
— -bakterien 29.
— —, Mangangehalt 24.
—, Berlinerblaureaktion 24.
—, Bestimmung in der Asche 100, 101, 103.
—, —, jodometrische 25, 103.
—, —, maßanalytische 24, 101, 103.
—, — nach NEUMANN 26, 27.
—, —, permanganometrische 25, 101.
— -chlorid-Farbreaktionen auf Phenole 304.
—, colorimetrische Bestimmung in der Asche 103.
—, — — mittels Rhodanreaktion 27.
—, — — nach WILLSTÄTTER und RIPPEL 28.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, histochemischer Nachweis 29.
— -holzbaum 512, 514.
— -hut, echter 254, 525, 536, 772.
—, jodometrische Bestimmung 25.
—, — — in der Asche 103.
—, maßanalytische Bestimmung 24.
—, — — in der Asche 101.
—, — — — — — — nach FRESENIUS 103.
—, — — — — — — KNECHT-HIBBERT 103.
—, — — — — — — — MARGUERITTE 101.
—, — — — — — — — MOHR 103.
—, — — — — — — — PENNY-SCHABUS 103.
—, mekonsaures 492.
—, Permanganattitration nach MARGUERITTE 101.
—, permanganometrische Bestimmung 25.
—, qualitativer Nachweis 24.
—, quantitative Bestimmung 24, 25, 101, 103.
—, Reduktionstitration mit Titanochlorid 103.
—, — — Zinnchlorür 103.
—, Reduktionsverfahren zur permanganometrischen Titration 101, 102.
Eisen, Rhodanreaktion 24.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 73.
—, Trennung von Aluminium bei der Aschenanalyse 100.
—, Titration mit Kaliumbichromat in der Asche 103.
—, Vorkommen in der Pflanze 29.
Eiskraut 529, 532.
Eiweißstoffe, Nachweis in Fetten 602.
Elaeagnaceae 521, 530, 772.
Elaidinierung von Fettsäuren 621.
Elaidinprobe 621.
Elaidinsäure 394, 397, 622.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
Elaeis guineensis JACQ. 298, 506, 507, 509, 510, 511, 513, 711, 759, 851, 855, 858, 859.
Elaeococca Fordii 520.
Eläostearinsäure 520, 600, 615.
—, Absorptionsspektrum 610.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
α-Eläostearinsäure 399.
—, Erkennung 619.
β-Eläostearinsäure 399, 619.
Eläostearinsäure-dibromid 399.
— -hexabromid 399.
— -tetrabromid 399.
Eläostearinsäuren 399.
—, Reaktionen 399.
Elaphomycetaceae 773, 886.
Elaphomyces cervinus 886.
— granulatus 886.
— hirtus 773, 886.
— variegatus VITT. 886.
Elefantenläuse, ostindische 349.
Elemicin 335, 336, 355.
Elemi-harz 756.
—, Kamerun- 753.
—, Manila- 753, 754.
—, Mauritius- 753.
— -öl, Manila- 336, 355.
—, westindisches 753.
Elettaria Cardamomum var. major SMITH. 292, 496.
Elionurus tripsacoides H. B. et K. 350.
Ellagengerbsäure 542.
Ellagsäure 542.
Elodea canadensis 265, 566.
Elsbeere 287.
Embelia Ribes BURM. 340, 359.

Embeliasäure 340, 359.
Emerostachys laciniata L. 865.
Emodine 341, 344, 360.
Emodin-glykosid 360.
— -monomethyläther 360, 361.
Empetraceae 517, 536.
Empetrum nigrum L. 517, 536.
Emulsin 841, 848.
Endivie 251, 255, 756.
Endomyces 675.
— vernalis 676.
Engelwurz 247, 296, 299, 504, 506, 518, 750, 753.
Entada scandens Benth. 864.
Enzian, gelber 755, 761, 853, 854, 862, 863, 865.
—, punktierter 865.
—, roter 853, 865.
—, stengelloser 854, 863.
—, ungarischer 865.
— -wurzel 755, 761, 853, 854, 862, 863, 865.
— -zucker 865.
Eperua falcata Aubl. 501.
Ephedra monostachya L. 325, 348.
— vulgaris Rich. 858.
— — var. monostachya 348.
Epheusamenöl 591.
Epifucose 825.
Epigaea repens L. 498, 543.
Epilobium angustifolium L. 543.
— Dodonaei Vill. 855.
— hirsutum L. 498, 530.
Episterin 763.
Equisetaceae 18, 521, 526.
Equisetum arvense L. 521.
— fluviatile 526.
— pratense, Stengel, Aschenbild 113 (A).
—, Sporenstände, Aluminiumnachweis 33.
Erbse s. auch Gartenerbse, Kichererbse.
Erbsen, Aschenanalyse 99.
— -schwamm 712.
Erdbeerbaum 530, 753.
Erdbeere s. Gartenerdbeere.
Erdeichel 293, 539.
Erdkohlrabi 860.
Erdmandel 511, 513, 515, 759, 884.
— -öl 759.
— —, fettes 511.
Erdnuß 510, 514, 515, 516, 524, 711, 760.
— -öl 510, 514, 515, 516, 524.
— —, fettes 760.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— —, optische Drehung 612.
Erdnußöl, Spektrum 610.
Erdrauch 524.
—, kletternder 531, 533.
Ergosterin 732, 763.
—, colorimetrische Bestimmung 738.
—, Darstellung aus Hefe 733.
— -digitonid 738.
—, Farbreaktionen 733.
—, katalytische Hydrierung 716.
—, quantitative Bestimmung mittels Digitoninmethode 738.
—, — — — Ultraviolett-Absorptionsspektrum 734.
—, Ultraviolettabsorptionskurve 737 (A).
—, — nach Pohl 736 (A).
—, Ultraviolettabsorptionsspektrum 737 (A).
Ergosteryl-allophanat 739.
— -benzoat 739.
— -α-Naphthylurethan 739.
— -palmitat 739.
— -phenylurethan 739.
Erica arborea 294.
Ericaceae 247, 250, 251, 255, 294, 353, 498, 502, 504, 512, 517, 521, 523, 524, 526, 530, 532, 533, 534, 537, 540, 543, 545, 753, 761, 854, 855, 861, 863, 884.
Erica vulgaris L. 524.
Ericinol 297.
Erigeron canadensis L. 544.
Eriobotrya japonica Lindl. 514, 522, 526, 529, 531, 533.
Eriochromcyanin R. 32.
Eriodictyon glutinosum Benth. 297, 498, 502, 517, 762.
Eriostemon Coxii Muell. 505, 506.
Eruca sativa Lam. 515, 519, 520, 750.
Eruca-säure 397, 398, 439, 519, 591, 615, 667.
— — -äthylester 398.
— — -p-Bromphenacylester 398.
— — -dibromid 398.
— —, Elaidinierung 622.
— —, Erkennung 619.
— —, Verhalten gegen Rhodan 660.
Ervum Lens L. 254, 578, 711, 865.
Erysimum crepidifolium Reichb. 529, 531, 533.
Erythea edulis Wats. 858, 859.
Erythrea Centaurium Pers. [526.
Erythrin 764.
Erythrina 282, 297.
— fusca Lour. 864.
— Hypaphorus subumbrans 497, 515, 750, 751, 760.
— monosperma Lam. 353, 358, 515.
Erythrit 206, 210, 764, 771.
—, Isolierung 764.
—, Nachweis nach Denigès 764.
— -Orsellinsäureester 764.
—, Süßkraft 777.
Erythrodextrin 874.
Erythrolaccin 345.
Erythrophleum guineense Don. 516, 756, 760.
Erythroxylaceae 246, 297, 509, 516, 527, 539, 753, 760.
Erythroxylon Coca Lam. 246, 297, 516, 527, 539, 753, 760.
— — — var. Spruceanum Burck. 246, 297, 539, 753.
— hypericifolium Lam. 760.
— Monogynum Roxb. 509.
Erythrulose 764.
—, Farbreaktionen 764.
Esche 255, 761.
—, gemeine 290, 530, 712, 772.
—n -manna 769, 772, 848, 865.
Eschscholtzia californica Cham. 522, 856.
Esdragol s. Estragol.
Eselsdistel 885.
Eselsfenchel 348.
Esparsette 864.
Essang 527.
— -öl, fettes 289.
Essence de Blé des Pagodes 292.
Essig-bakterien 206, 499, 888.
— -baum 533, 543.
— -ester 214, 227.
Essigsäure 207, 227, 241, 368, 375, 381, 402, 403, 405, 407, 409, 499.
— -anhydrid 275, 417.
— -äthylester 230, 382.
— -benzylester 206.
— -p-Bromphenacylester 382.
— -decylester 249.
—, Dichte- und Schmelzpunkt-Diagramm 381 (A).
—, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
— -glycerinester 237.
— -n-Hexylester 249.
—, Isolierung 382.
— -methylester 226, 382.

Essigsäure, mikrochemische Bestimmung 411.
—, mikrochemischer Nachweis 382.
—, Nachweis 382.
—, — als Kakodyl 382.
—, — — Natriumuranylacetat 382.
—, — nach BENEDIKT 382.
—, — — KRÜGER-TSCHIRCH 382.
— -sek-nonylester 249.
— -Octylester 235.
— -n-Octylester 249.
—, physikalische Eigenschaften 381.
—, quantitative Bestimmung 383.
—, Reaktionen 381.
—, Reaktion mit Ferrichlorid 382.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
—, Trennung von anderen Säuren 401, 402, 403, 404, 407, 409, 410.
Ester, Spaltung durch Enzyme 211.
Esterzahl 632.
— der Fette, Bestimmung 639.
— — —, Auswertung 665, 666.
Estolidbildung 622.
Estolide 622, 666.
—, Charakterisierung 622.
Estoraque-Harz 291, 295, 537, 538.
Estragol 324, 347.
Estragon 295, 348.
— -öl 279, 295, 324, 348.
Eucalyptus 541.
— aggregata D. et MAID. 248.
— albus MIQ. 292.
— amygdalina 247, 248.
— Bakeri MAID. 292, 498, 503, 505.
— -blätteröl 247.
— Cambagei D. et MAID. 292.
— cneorifolia DC. 292.
— conica D. et MAID. 292.
— corymbosa SM. 292.
— crebra F. v. M. 292.
— dives SCHAU. 346.
— dumosa CUNN. 292, 884.
— elaeophora F. v. M. 288.
— Fletscheri BAK. 292.
— globolus LAB. 247, 248, 250, 288, 289, 292, 498.
— goniocalyx F. v. M. 504.
— Gunni HOOK f. 852, 861, 864.
— haemastoma SM. 292.
— hemiphloia F. v. M. 292.
— indermedia BAK. 292.
Eucalyptus-Kino 349, 541, 543.
— linearis DEHNH. 356.
— Macurthuri D. et MAID. 288, 502.
— Maideni 248, 288.
— -Manna 852, 861, 864.
— mannifera MUD. 864.
— marginata SM. 292.
— micrantha DC. 506.
— obliqua L'HÉRIT. 292.
— occidentalis ENDL. 292.
— odorata BEHR. 292.
— -öl 270.
— oleosa F. v. M. 292.
— paludosa BAK. 504.
— paniculata SM. 292.
— Perriniana B. et SM. 502.
— piperita SM. 292.
— polybractea BAK. 292.
— populifolia HOOK. 292.
— propinqua DEAN. et MAID. 292.
— pulverulenta SIMS. 288, 864.
— punctata DC. 292.
— — — var. didyma B. et SM. 292.
— rariflora BAILLEY 292.
— resinifera SM. 864.
— Risdoni HOOK. f. 337, 356.
— Rossii B. et SM. 506.
— rostrata SCHLECHT. 288, 292.
— Rudderi MAID. 292.
— saligna SM. var. pallidivalvis BK. et SM. 504.
— salubris F. v. M. 292.
— salmonophloia F. v. M. 292.
— sideroxylon CUNN. 288.
— Smithii BAK. 288.
— squamosa D. et MAID. 292.
— tereticornis SM. 292.
— — — var. brachycoris BENTH. 292.
— trachyphloia F. v. M. 292.
— umbra BAK. 504.
— viminalis LAB. 248, 288.
— viridis BAK. 292.
— Woollsiana BAK. 292.
Eudesmiasäure-isoamylester 248.
Eudiometer nach NICLOUX 189.
Eugenia caryophyllata THUNBG. 247, 249, 252, 288, 295, 296, 297, 298, 299, 351, 352, 537, 539.
— Jambolana LAM. 251, 253, 521, 543, 751, 761.
— operculata 348.
— Pimenta DC. 351, 352.
— Smithii POIR. 543.
Eugenol 295, 305, 309, 314, 326, 327, 338, 350.
Eugenol-acetat 328.
— -acetylsalicylsäureester 352.
— -dibromid 328.
— -diphenylurethan 328.
— -methyläther 326, 328.
— -phenylurethan 328.
— -tetrabromid 328.
Eupatorium aromaticum L. 885.
— Ayapana VENT. 332, 354.
— cannabinum L. 885.
— capillifolium SMALL. 332, 354, 540.
— foeniculatum WILLD. 540.
— odoratissimum 885.
— serotinum MICH. 540.
— triplinerve VAHL 354.
Euphorbia abyssinica GMEL. 755.
— amygdaloides L. 501.
— antisyphylitica ZULL. 251.
— austriaca KERN. 755.
— canariensis S. 755.
— Cattimandoo EU. 755.
Euphorbiaceae 246, 249, 250, 251, 254, 287, 289, 294, 297, 351, 355, 361, 497, 501, 503, 504, 506, 508, 510, 512, 513, 514, 517, 518, 520, 523, 524, 526, 527, 528, 530, 531, 539, 543 578, 711, 751, 753, 754, 755, 757, 761, 772, 852, 861, 864, 884.
— Cyparissias L. 543, 752.
— Eremocarpus 755.
— Esula L. 540.
— geniculata OSTG. 755.
— helioscopia L. 501.
— hirta L. 543.
— Lathyris L. 755.
— Maculata L. 543.
— Myosinites L. 755.
— Myrtifolia L. 517.
— palustris L. 755.
— Paralias L. 501.
— Peplus L. 530, 531.
— pilulifera L. 250, 517, 543, 751, 761.
— resinifera BERG. 530, 755, 761.
— -rubber 753, 761.
— Tirucalli L. 755, 852.
Euphorbium 530, 755, 761.
Euphorbon 745, 755.
Euphosterol 755.
Euriangium Sumbul KAUFM. 502.
Euthamia caroliniana GR. 498.
Euxanthinsäure 491, 545.
Euxanthon 353.

Evodia simplex GORDEM. 352.
Evonymol 246.
Evonymus atropurpurea JACQ. 254, 296, 517, 545, 754, 755, 756, 771.
— europaea L. 250, 533, 537, 761, 771, 772.
— japonica THUNBG. 771.
Evonysterol 755.
Exidia auricula Judae FR. 525, 763, 859, 863.
Exile-Oil 514.
Exobasidiaceae 534, 763.
Exobasidium Vaccinii WORON. 534, 761, 763.
Explosionsanalyse von Gasen 125.
Explosionspipette nach HEMPEL 125 (A).
Extraktionsapparat für Fette nach GRAEFE 603 (A).
— nach PRAUSNITZ 603 (A).

Fabiana imbricata R. et PAV. 498, 762.
Faecosterin 740, 741, 763.
Faecosteryl-acetat 742.
— -benzoat 742.
Fadenseide 72.
Fagaceae 250, 253, 254, 255, 287, 288, 290, 294, 296, 354, 496, 499, 514, 515, 516, 520, 522, 523, 524, 526, 527, 532, 534, 535, 541, 542, 577, 711, 759, 771, 772, 851, 853, 856, 858, 860.
Fagara Aubertia DC. 358.
— -rinde 755, 760.
— xanthoxyloides LAM. 290, 298, 509, 755, 760.
— — Phytosterin 748.
Fagarol 748, 755.
— -acetat 748.
— — -bromid 748.
— -bonzoat 748.
Fagopyrum esculentum MNCH. 711, 759, 856.
Fagraea 757, 761.
Fagus 18.
— Sieboldii ENDL. 853.
— silvatica L. 250, 290, 294, 296, 514, 516, 520, 522, 526, 532, 535, 759, 851, 853, 858, 860.
— —, Kalkoxalatkrystalle aus einer Deckschuppe 17 (A).
— —, Phosphatidgehalt 684.
— —-Phytosterin 745.
Faradiol 748, 755.
Färber-distel 512, 514, 515, 521.
Färber-eiche 541, 825, 856.
— -knöterich 499.
— -Maulbeerbaum 354, 358, 542.
— -sumach 836.
— -wegdorn 856, 861, 865.
Fatsie papyrifera BENTH. et HOOK. 254.
Faulbaum 361, 758, 856.
—, amerikanischer 361, 512, 514, 520, 543, 758.
— -rinde 361.
Fäulnisbakterien 97.
Fedegosarinde 361.
FEHLINGsche Lösung 779.
— —, Modifikationen 780.
— —, Reduktion durch Aldehyde 256.
Feigen 529, 531.
— -baum 516, 529, 531, 711, 750, 759.
Feige, Wachsüberzug 595.
Feld-ahorn 514, 520, 855, 761.
— -distel 885.
— -Gänsedistel 251, 255, 532, 756, 773.
— -kohl 254, 514, 515, 519, 520, 533, 577, 760.
— -rittersporn 526. 540.
— -ulme 290, 500, 509, 749, 750, 759.
— -wachtelweizen 771.
Felsenbirne 760.
Fenchel 294, 348, 335, 357, 523.
—, javanischer 348, 519.
— -öl 294, 324, 348, 519.
— —, javanisches 348.
Fergan-Rhabarber 360, 361.
Ferment, glycerin-phosphorsäurespaltendes 553.
Fernambukholzextrakt 330.
Feronia elephantum CORR. 855, 861.
Feroniagummi 855, 861.
Ferri-ammoniumsulfat 37.
— -benzoat 481.
— -ferrocyankalium 24.
— -oxalat 414.
— -rhodanid 24.
Ferro-sulfatlösung 122.
— — als Absorptionsmittel für Sauerstoff 169.
— — — — für Stickstoffoxyd 178.
Ferula Assa foetida L. 295.
— foetida REG. 295, 544.
— galbaniflua BOISS. et BUHSE 502, 505.
Ferulasäure 484, 491 (A), 544.
— -Asaresitannolester 544.
— -Oporesitannolester 544.
Ferula Sumbul HOOK. 502, 504, 517, 518, 751.
Ferula Szowitziana DC. 504.
Festuca elatior L. 887.
Fettanalyse 592.
—, Abscheidung der Fette 602.
—, Acetylzahl 645.
—, Acroleinprobe 597.
—, Analysengang 602.
—, Aschegehaltsbestimmung 628.
—, Ätherextraktbestimmung 629.
—, Aufschlußmethode nach STREET 604.
—, A-Zahl 643.
—, Bertrammethode 666.
—, Bestimmung des Konsistenzgrades 606.
—, — der Oberflächenspannung 607.
—, — — Zähigkeit (Viscosität) 606.
—, — einzelner Bestandteile auf präparativem Wege 666.
—, Bromestermethode nach GRÜN 667.
—, — — GRÜN und JANKO 616.
—, Bromthermozahl 664.
—, B-Zahl 643.
—, Colorimetrie 609.
—, Destillation,fraktionierte, von Fettsäuren 618.
—, Dispersion 610, 611.
—, Drehungsvermögen, optisches 611.
—, Elementaranalyse 627.
—, Erhitzungsprobe 596.
—, Erstarrungspunktsbestimmung 607, 608.
—, — nach SHUKOFF 608.
—, Esterzahl 639.
—, Fällung, fraktionierte, fettsaurer Salze 617.
—, Farbbestimmung 609.
—, Farbreaktionen, histologische 595.
—, — der Sterine 597, 598.
—, Fettextraktion 603.
—, Fettnatur-Nachweis 595.
—, Fetttropfen im Endosperm 595 (A).
—, Fluorescenzmessung 609.
—, Gesamtfettbestimmung 628.
—. Gesamtfettsäurebestimmung 631.
—, Glastafelverfahren nach WEGER und LIPPERT 600.
—, Glyceride, qualitative Bestimmung 623.
—, Glycerin-Bestimmung 632.
—, — -Nachweis 623.

Fettanalyse, Harzsäure, Bestimmung 671.
—, Hehner-Zahl 640.
—, Hexabromidzahl 662.
—, Hydrierzahl 657.
—, Hydroxylzahl 646.
—, Isolierung von Fetten 596.
—, Jodzahl 647.
—, —, innere 655.
—, —, wahre 653.
—, Kennzahlen 593.
—, — -auswertung 664.
—, Kirschner-Zahl 643.
—, Lightfoodsche Probe 596.
—, Löslichkeitsbestimmung 612.
—, Methode nach Bertram 666.
—, Nachweis artfremder Substanzen in Fetten 601.
—, — von Harzen und Harzsäuren in Fetten 601.
—, Neutralisationszahl 637.
—, Öle, trocknende, Nachweis 600.
—, Oxysäuren 622.
—, Oxysäuren, petrolätherunlösliche, Bestimmung 632.
—, Petrolätherextraktbestimmung 629.
—, Pflanzenfette, spezielle Reaktionen 600.
—, Phosphorbestimmung 628.
—, physikalische Konstanten der Fette 604.
—, Phytosterinacetatprobe 598.
—, — nach Bömer 599.
—, polarimetrische Untersuchungen 611.
—, Polenske-Zahl 642.
—, qualitative 613.
—, quantitative 627.
—, quantitative Bestimmung der Gesamtfettsäuren 631.
—, Reaktionen einzelner Öle 600.
—, Refraktion 610.
—, Reichert-Meissl-Zahl 641.
—, Rhodanzahl 658.
—, Sauerstoffzahl 600.
—, Säurezahl 637.
—, Scharlachrotreagens 595.
—, Schema 593.
—, Schmelzpunktbestimmung 607.
—, Schwefelbestimmung 627.
—, — nach Allen 628.
—, — — Carius 627.
—, — — Liebig 627.
Fettanalyse, Schwefelnachweis mittels Heparreaktion 597.
—, Spektrographie 610.
—, Spektroskopie 610.
—, spezifisches Gewicht, Bestimmung 604.
—, Stickstoffbestimmung 627.
—, Sudanreagens 595.
—, Thermozahl 663.
—, Tierfette, spezielle Reaktionen 599.
—, Trennung fester und flüssiger Fettsäuren nach Grossfeld 669.
—, — — — — — — Hilditch 668.
—, — — — — — — — Twitchell 668. [614.
—, — flüchtiger Fettsäuren
—, — gesättigter Fettsäuren durch Destillation ihrer Ester 670.
—, — gesättigter und ungesättigter Fettsäuren 615, 616.
—, — nichtflüchtiger Fettsäuren 615. [670.
—, — ungesättigter Säuren
—, Tropfpunktbestimmung 607, 609.
—, Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette 597.
—, — von Samen- und Fruchtfleischölen 600.
—, unverseifbare Bestandteile 623.
—, Unverseifbares, Bestimmung einzelner Anteile 672.
—, —, quantitative Bestimmung 630.
—, Verseifung 613.
—, Verseifungsreagens, histochemisches 595.
—, Verseifungsvorprobe 597.
—, Verseifungszahl 638.
—, Vorarbeiten 595.
—, Vorbereitung der Fette dazu 602.
—, Vorproben 595.
—, Wachsalkohole, Nachweis 623.
Fette 206, 579, 590.
—, Bestimmung des spezifischen Gewichts 604.
—, Brechungsindex, 610.
—, Brennpunkt 609.
—, Eiweißstoffe in —n 602.
—, Esterzahl 639, 665, 666.
—, feste, Bestimmung des spezifischen Gewichts 605, 606.
Fette, flüssige, Bestimmung des spezifischen Gewichts 605.
—, histologischer Nachweis der Fettnatur 595.
—, Jod- und Rhodanzahlen zahlreicher — 661.
—, Löslichkeit 612.
—, pflanzliche, Nachweis in tierischen Fetten nach Bömer 726.
—, —, Unterscheidung von tierischen 597.
—, Ranzidität 283.
— und Wachse, allgemeine Chemie 591.
— — —, Analyse s. auch Fettanalyse 592.
Fetthenne 529.
Fettkraut, gemeines 537.
Fettlösungsmittel, physikalische Eigenschaften 581.
Fettnachweis, histologischer
Fettsäuren 579, 591. [595.
—, Bestimmung im Lecithin 702. [675.
—, Bildung in der Pflanze
—, flüchtige 614.
—, —, qualitative Trennung 614.
—, gesättigte, Bestimmung nach Bertram 667.
—, —, Erkennung 616.
—, —, fraktionierte Fällung von Salzen 617.
—, —, Trennung durch fraktionierte Krystallisation 616.
—, —, — von ungesättigten 615, 616.
—, —, — von ungesättigten mittels Bromestermethode nach Grün 667.
—, Löslichkeit 612.
—, mehrfach ungesättigte, Bariumsalze 619.
—, mit Wasserdampf flüchtige 614.
—, nichtflüchtige, Bleisalz-Trennung 615.
—, —, Trennung 615.
—, —, — nach Twitchell 615.
—, niedere, Trennung mittels Chininsalzen 409.
—, Refraktion 611.
—, Siedepunkte der Säuren und ihrer Methyl- und Äthylester 618.
—, ungesättigte, Bromierung nach Hazura 621.
—, —, Elaidinierung 621.
—, —, Oxydation mit Persulfat (Caros-Reagens) 621.

Fettsäuren, ungesättigte, Oxydation nach HAZURA 620.
—, —, qualitative Trennung 619.
—, —, Trennung über Metallsalze 619.
Fettsynthese, biologische 674.
Feuerbohne 864.
Feuerschwamm, unechter 525, 530, 763, 773.
Fichte 249, 250, 294, 297, 496, 513, 522, 527, 540, 545, 577, 710, 759, 772, 850, 853, 858, 859, 864.
—, gemeine 357.
Fichten-holz, Aschenanalysen 99.
— -nadelwachs 249, 251, 759.
— -samenöl 759.
— —, fettes 710.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— -spargel 247, 540, 543, 761, 852.
Ficoceryl-alkohol 250.
— -säure 250.
Ficus 18, 35.
— alba REINW. 752, 757, 759.
— benjamina L. 516.
— Carica L. 516, 529, 531, 711, 750, 759.
— ceriflua JUNGH. 250, 753, 757.
— elastica ROXB. 516, 752.
— fulva REINW. 759.
— glabella BL. 516.
— glomerata ROXB. 516.
— variegata BL. 250, 753, 757.
— Vogelii MIQ. 529, 753, 757.
Fieber-baum 248, 250, 288, 289, 292, 498.
— -klee 498, 502, 761, 859, 862, 885.
Filixsäure 335, 354, 355, 502.
Fingerhut, großblütiger 498, 504.
—, roter 255, 498, 500, 502, 505, 544, 854, 857, 862.
Fingertang 773, 864.
Filices 499, 502, 508, 517, 524, 886.
Fisetin 353.
Flachs 250, 297, 512, 535, 711, 750, 760, 856, 857, 861.
— -faser 852, 854, 856, 861.
— -staub 520, 760.
— -wachs 250.
Flacourtiaceae 291, 298, 498, 511, 514, 520, 521, 761.
Flammpunkt der Fette 609.
Flaschenbaum 516, 759.
Flaschenstäubling 763.
Flavone 334.
Flechten 521, 525, 532, 763, 771, 773.
— -säuren 331, 332.
Flieder, indischer 501, 504, 510, 514, 515, 852, 861.
Fliegenpilz 500, 502, 525, 531, 534, 712, 763, 773, 863.
Fließpunkt der Fette 609.
Fließschmelzpunkt 607.
Flockenblume, gemeine 885.
Flohsamenschleim 853, 854, 862.
Flooded gum 504.
Florideen 887.
Flügelnuß 358.
Fluorescenz der Fette 609.
Fluor im Pflanzenorganismus 75.
Fo-am-Tee 540.
Foeniculum capillaceum GILIB. 348, 539.
— piperitum DC. 348.
— vulgare MILL. 294, 348, 353, 357, 523.
Formaldehyd 219, 262, 286, 376.
—, biologische Bedeutung 264.
— -Diphenylhydrazon 262.
— -Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon 262.
—, Farbreaktionen 262.
—, mikrochemischer Nachweis 263.
—, Nachweis nach CURTIUS-FRANZEN 263.
—, — neben Acetaldehyd 263.
—, — — anderen Verbindungen 263.
— -p-Nitrophenylhydrazon 262.
— -Phenylhydrazon 262.
—, quantitative Bestimmung 263, 264.
—, — — nach LEGLER 264.
— -Salzsäure 490.
— -Schwefelsäure 306.
—, Vorkommen 264.
Formaldomedon 262.
Formosa-Lack 353.
Fragaria elatior EHRH. 499, 520, 529, 531, 533, 539.
Frangula-emodin 344, 360, 361.
Frangulin 856.
Frauenmantel 851, 860.
Fraxin 769.
Fraxinus Eedenii BOERL. et KDS. 772.
— excelsior L. 255, 290, 530, 712, 761, 772.
— Ornus SIBT. 772, 865.
Fruchtfleischöle, Nachweis 600.
Fruchtsäureester, Siedepunkte 465.
Fruchtsäuren 424.
—, Estertrennung 464.
—, Nachweis nebeneinander 463.
—, potentiometrische Trennung 473.
—, Trennung 463.
—, Trennungen, quantitative 468ff.
—, Trennung, qualitative 463.
—, — durch Mikrosublimation nach KLEIN-WERNER 463.
—, —, quantitative nach ALBAHARY 468.
—, —, — — BAU 472.
—, —, — — BUTKEWITSCH 473.
—, —, — — BUTKEWITSCH-FEDOROW 473.
—, —, — — DUTOIT-DUBOUX 473.
—, —, — — VON DER HEIDE-STEINER 469.
—, —, — — JÖRGENSEN 468.
—, —, — — MOUTTELET 471.
—, —, — — NUCCORINI-ZACCAGNINI 470.
—, — nach FRANZEN 464.
—, Trennungsgang nach SCHMALFUSS-KEITEL 466, 467, 468.
Fruchtzucker, s. auch d-Fructose.
Fructosane 832.
Fructose 236, 558, 563, 787, 788, 792, 794, 795, 797, 800, 802, 804, 866.
—, Bertrandwerte 784.
— -glucose-glucose 847.
— -mono-phosphorsäure 558.
— — — -ester 558.
—, Nachweis nach SELIWANOFF 832. [804.
—, Naphthoresorcinprobe
—, Resorcinprobe 832.
—, Süßkraft 777.
2,5 am-Fructose 561.
— — -1,6-di-Phosphorsäureester 553.
d-Fructose 862, 811, 832.
—, colorimetrische Bestimmung mit Ammoniummolybdat 833.
—, — — — Diphenylamin 833.
—, — — nach BREDERECK 833.

d-Fructose, colorimetrische Bestimmung nach PINOFF-GUDE 833.
—, Darstellung 834, 835.
—, Eigenschaften 832.
—, Nachweis 832.
—, — mittels Ammoniummolybdatlösung 832.
— -Nitrophenylhydrazone 832.
— -p-Nitrophenylosazon 832.
— -Phenylosazon 832.
—, quantitative Bestimmung 833.
—, — — mit OST-NIJNscher Lösung 834.
—, — — mit SOLDAINI-OSTscher Lösung 834.
—, — — nach KOLTHOFF 834.
—, Vorkommen 832.
Frühlingsknotenblume 886.
Fucaceae 763, 773, 857, 864.
Fuchsinschweflige Säure 209, 223, 257.
Fucose, Naphthoresorcinprobe 804.
d-Fucose 857, 826.
l-Fucose 825, 857.
— -Benzhydrazid 826.
— -p-Bromphenylhydrazon 825.
—, Darstellung 826.
— -Diphenylhydrazon 826.
— -Methylphenylhydrazon 826.
— -β-Naphthylhydrazon 826.
— -Phenylhydrazon 826.
Fucus crispus 763.
— nodosus L. 773, 857.
— serratus L. 773, 857, 864.
— vesiculosus L. 773, 857, 864.
— virsoides 857.
Fuligo varians SOMMF. 500, 502, 507, 527, 712, 763, 888.
Fumaria officinalis L. 524.
Fumar-Protocetrarsäure 525.
Fumarsäure 375, 422, 440, 441, 524.
—, Bestimmung neben Bernsteinsäure 473.
— -diäthylester 423.
— -dimethylester 423.
—, mikrochemischer Nachweis 423.
—, Nachweis 423.
—, Reaktionen 422.
Fungisterin 739, 763.
— -acetat 739.
—, Farbreaktionen 739.
Fungus Sambuci 525.
Funtumia elastica STPF. 513.
β-Furanmonocarbonsäure 493, 545.
β-Furanmonocarbonsäuremethylester 493, 545.
Furfuramid 279.
Furfurol 219, 279, 295, 806.
—, Farbreaktionen 279.
— -Phenylhydrazon 279.
— -phloroglucid 808, 809.
— -Semicarbazon 279.
Fuselölalkohole, Bildung 208.
Fuselöle 231, 233, 235.
Fuselölreaktion 233.
Fustin 856.
Futterrübe 501, 884.
Futterwicke 291, 533, 711, 760, 852, 861.

Gabon-Kautschuk 241.
Gagelstrauch 508.
Gaidinsäure 622.
Galactodendron utile KTH. 501.
Galaktan 850.
α-Galaktan 859.
d-Galaktan 860.
Galaktane 832.
p-Galaktoaraban 851, 859, 860.
Galakto-Mannan 858, 859.
Galaktose 787, 788, 791, 792, 794, 795, 797, 800, 802.
—, Bertrandwerte 783.
— -glucose-fructose 845.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
—, Süßkraft 777.
d-Galaktose 811, 830, 858.
— -Benzhydrazid 830.
—, Darstellung 832.
—, Eigenschaften 830.
— -Methylphenylhydrazon 830.
—, Nachweis 830.
— -Nitrophenylhydrazone 830.
— -Phenylosazon 830.
—, quantitative Bestimmung 830, 831, 832.
— -Tolylhydrazone 830.
l-Galaktose 831.
d, l-Galaktose 832.
Galaktosido-galaktosido-glucosido-fructosid 848.
(1,5) Galaktosido-3, β-(1,5)-glucose 845.
Galaktosido-rhamnosido-rhamnose 847.
Galaktoxylan 859.
Galakturonsäure 535, 851.
d-Galakturonsäure 831.
Galbanum 330.
— -harz 353.
Galega officinalis L. 865.
Galeopsis ochroleuca LAM. 762, 855, 862.
Galgant 350.
Galgantöl 350.
Galium Mollugo L. 545.
Galläpfel, chinesische 543.
Gallen 542.
Gallensäuren 713.
Gallocerin 516.
Galloylleucin 542.
Gallusgerbsäure 543.
Gallussäure 332, 366, 489, 541.
—, colorimetrische Bestimmung nach MITCHELL 490.
— -Dimethyläther 543.
—, Farbreaktionen 489, 490.
—, gefällte 490 (A).
—, Isolierung 489.
—, mikrochemischer Nachweis 490.
—, Nachweis 489.
—, quantitative Bestimmung nach MITCHELL 490.
—, Reaktionen 489.
Galmeipflanzen 98.
Galtose 832.
Gambia-Kino 349.
Gänseblümchen 885.
Gänsedistel, Feld- 251.
—, graue 251.
—, rauhe 773, 756.
Gänsefuß, weißer 757.
Garcinia indica CHOIS 511, 512.
— Mangostana L. 757.
— Morella DESR. 355, 501, 504.
— pedunculata ROXB. 530.
Gardenia brasiliensis SPRENG. 253, 537, 773.
— -öl 253, 238, 537.
— radicans THBG. 513, 773.
— spinosa L. 504.
— turgida ROX. 773.
Gär-flüssigkeiten, Acetaldehydgehalt 268.
— -röhrchen nach SCHRÖTTER-EINHORN 812.
Gartenampfer 361, 851, 860.
Gartenbohne 254, 522, 711, 772, 758, 760, 852, 861, 864, 865.
—, Phosphatidgehalt 684.
Gartenerbse 250, 254, 287, 514, 578, 711, 760, 852, 854, 861.
Gartenerdbeere 499, 520, 529, 531, 533, 539.
Gartenkerbel 247, 249, 348.
Gartennelke 252, 253, 350, 536, 538.
— -öl, äth. 238, 252, 253, 350, 536, 538.
Gartenlattich 523, 530, 534.
Gartenprimel 774.
Gartenraute 497, 501, 504.
Gartenrettich 519.

Gärung, alkoholische 206.
— —, Abfangverfahren von NEUBERG, REINFURTH u. KOBEL 207.
— —, manometrische Messung 192.
—, —, Stufen 207.
Gärungs-amylalkohol 233.
— -butylalkohol 248.
— -kohlensäure, Bestimmung nach Chudiakow 122.
— — — nach RAYMOND-WYNEGARDEN 164.
— -saccharimeter nach LOHNSTEIN 813.
— -schema von NEUBERG 268.
Gasanalyse 114ff.
Gasanalyse, s. auch Mikrogasanalyse.
Gasanalyse, Abmessen von Gasen 118.
—, Abschlußflüssigkeiten 116.
—, Absorptionsanalyse 125.
—, Absorptionsgefäße 119.
—, Absorptionsmittel 120.
—, Ammoniakbestimmung 181.
—, Analyse der atmosphär. Luft nach CARPENTER 130.
—, — der Bodenluft nach STOKLASA 141.
—, Analysenformen 124.
—, Analysenzimmer 115.
—, Apparat nach ANTHONY 130.
— — — MARSCHALL 130.
—, Apparate zusammensetzen 116.
— -Automat nach KLEIBER-WIRTH 146.
—, Berechnung der Reduktion der Volumina 123.
—, Bestimmung von Kohlendioxyd und Sauerstoff in Luft nach HALDANE 129.
—, chemische Methoden 125.
— der atmosphärischen Luft 128.
—, elektrische Methoden 127.
—, Explosionsanalyse 125.
—, Kohlendioxydbestimmungen 142.
—, Kohenmonoxydstimmungen 177.
—, Luftanalyse nach ANTHONY 130.
—, — — CARPENTER 130.
—, — — HALDANE 128.
—, — — HARRIS 136.
—, — — KLAS SONDEN 131.
Gasanalyse, Luftanalyse nach KROGH 131.
—, — — LEDIS-LYMAN 136.
—, — — SHEPHARD 138.
—, — — STOCKLASA 141.
—, Methanbestimmung 180.
—, mikroskopische 182.
—, — nach KROGH 185.
— nach LUNDEGÅRDH 145.
—, optische Methoden 127.
—, physikalische Methoden 127.
—, — Sauerstoffbestimmungsmethoden 162.
—, Quecksilber zur —, reinigen 116.
—, Reduktion der Volumina 123.
—, Reinigung der Apparatur 115.
—, Respirationsversuche 146.
—, Sauerstoffbestimmungen 167.
—, Sperrflüssigkeiten 116.
—, Spezielle Analyse von Kohlendioxyd 142.
—, Stickstoffbestimmungen 176.
—, Stickstoffoxydbestimmungen 178.
—, Verbrennungsanalyse 125.
—, Verbrennungsmethode nach HABER 126.
—, Vorsichtsmaßregeln bei Arbeiten mit Quecksilber 115.
—, Wasserstoffbestimmungen 179.
—, Wärmeleitfähigkeitsmethode nach LEDIG-LYMAN 136.
—, Zusammensetzen der Apparate 116.
Gasbürette nach HALDANE 113.
— — HEMPEL 118.
— — PETTERSON 118 (A).
Gase, Absorptionsmittel 120.
—, Abmessen 118.
Gasgesetz von BOYLE-MARIOTTE 123.
— — GAY-LUSSAC 123.
Gaspipette nach KOSTYTSCHEW 146 (A).
Gasproben, Aufbewahrung 117.
—, Entnahme 117.
Gasreservoir nach HEMPEL 117 (A).
Gasvolumina, Reduktion 123.
Gaswechselbestimmung von Gewebestücken nach FENN 164.
Gaultheria fragrantissima WALL. 540.
Gaultheria Leschenaultii DC. 540.
— procumbens L. 247, 537, 540, 543, 854, 863.
— Shallon PURSH. 540.
Gaultherin 538, 539,, 540, 852, 853, 854, 863.
Gaultheriosid 854.
GAY-LUSSACsches Gesetz 123.
Gefäß zur Gärungskohlensäurebestimmung nach CHUDIAKOW 122.
Gein 851, 862.
Geisblatt, schwarzes 762.
—, wildes 540.
Geisklee 865.
Geißeltang 773.
Gelbbeeren 856, 861, 865.
—, chinesische 513, 773, 856, 865.
Gelbholz 339, 354, 358, 542.
— -extrakt 330.
Gelbkiefer 295, 496, 499, 507, 850, 859.
Gelbwurzel 358.
Gelsemium sempervirens AIT. 756, 761.
Genauigkeit von Analysen 1.
Genipa americana L. 773.
— brasiliensis BAILL. 577.
Genistein 354, 497.
Gentiacaulin 863.
Gentiacaulosid 854, 863.
Gentiana acaulis L. 854, 863.
— asclepiadea L. 865.
Gentianaceae 250, 498, 502, 526, 755, 761, 853, 854, 859, 862, 863, 865, 885.
Gentiana cruciata L. 865.
— lutea L. 755, 761, 853, 854, 862, 863, 865.
— pannonica SCOP. 853, 854, 862, 863, 865.
— punctata L. 853, 854, 862, 863, 865.
— purpurea L. 853, 854, 862 863, 865.
— -wurzel 842, 847.
Gentianose 832, 838, 847, 865.
Gentiobiose 842, 847, 863.
Gentiosterin 755.
Georgine 537, 885, 886.
Geraniaceae 248, 253, 497, 501, 504, 506, 507, 508, 518, 530, 542.
Geraniol 205.
Geranium 497.
— maculatum L. 542.
— -öl, aeth. 248, 253, 497, 501, 504, 506, 507, 508, 518.
— —, kaukasisches 518.
— roseum 501, 518.
— -rot 542.
— -säure 505.

Geranylformiat 497.
Gerber-ampfer 360, 361.
— -sumach 530, 533, 543.
— -strauch 543.
Gerbsäure 489.
Gerbstoffe,eisengrünende325.
Gerste 252, 254, 299, 510, 520, 521, 522, 525, 526, 529, 532, 577, 710, 749, 750, 759, 850, 853, 858, 859, 863, 864, 886, 887.
Gerstenfett 520, 749.
Gerstenmalz 710.
Gerstenöl, fettes 710.
Getreidekeimöl 722.
Geum urbanum L. 351, 851, 862.
Gewürznelken 537, 539.
— -baum 247, 249, 252, 288, 295, 296, 297, 298, 299, 351, 352, 537, 539.
—, Mangangehalt 99.
— -öl, siehe auch Nelkenöl.
— -strauch 497, 538.
Gezirehgummi 535.
— -säure 860.
Giersch, gemeiner 290.
Giftbaum, javanischer 356, 537, 753, 857.
Giftjasmin 756, 761.
Giftlattich 523, 756, 773.
Gift-Reizker 525.
Giftschlangen, Zinkgehalt 76.
Giftsumach 543, 856.
Gilbweiderich 852, 861.
Gilletiella congolana DURR. et DE WILD. 519.
Gimlet gum 292.
Gingerol 357.
Gingko 516, 749, 759, 853.
Gingkoaceae 496, 499, 500, 506, 516, 749, 759, 853.
Gingko-baum 496, 499, 500, 506.
— biloba L. 496, 499, 500, 506, 516, 749, 759, 853.
— -säure 393, 516.
Ginnol 246.
Ginseng, koreanischer 855.
Gipskrystalle 16 (A).
Girardinia palmata WEDD. 497.
Githaginglykosid 535.
Gitin 862.
Gitonin 862.
Glasglockenapparat zur Kohlendioxydbestimmung nach LUNDEGÅRDH 156 (A).
Glasschmelz 759.
Glastafelverfahren nach WEGER und LIPPERT 600.
Glaucium luteum SCOP. 275, 522, 524, 526, 529, 533.
Gleditschia horrida MAK. 852.
— -Saponin 852.
— triacanthos L. 760, 859, 860.
— — Phytosterin 747.
Globularia Alypum L. 538, 541, 773, 857.
Globulariaceae 250, 538, 541, 762, 773, 857.
Globulariacitrin 857.
Globularia cordifolia L. 541.
— nudicaulis L. 250, 541, 762.
— vulgaris L. 538, 541, 773, 857.
Globularin 538, 541.
Globulusöl 248, 288, 289.
—, russisches 292.
Glöckchenpilz 773.
Glockenblume, rundblättrige 712, 762, 885.
Gloriosa superba L. 296, 536, 538, 545, 730, 750, 751, 759.
Glucane 827.
Gluco . . . siehe auch Glyco... bzw. Glyko . . .
Glucogallin 542.
Glucoheptit 774.
Glucosanin 791.
Glucosazon 802.
Glucose 558, 563, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 797, 800, 802, 804, 873, 876, 880.
—, Bertrandwerte 783.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
— -phenylosazon 820 (A).
—, Süßkraft 777.
d-Glucose 811, 827.
— -p-Brombenzhydrazid828.
— -p-Bromphenylhydrazon 828.
—, Darstellung 829.
—, Eigenschaften 828.
—, Nachweis 828.
— -β-Naphthylhydrazon828.
— -p-Nitrophenylhydrazon 828.
— -p-Nitrophenylosazon828.
— -Phenylosazon 828.
—, quantitative Bestimmung 828.
—, Vorkommen 827.
—, Zuckersäurereaktion 828.
Glucosido-galaktosido-galaktose 848.
α-Glucosido-γ-Fructosid 837.
α-Glucosido-α-Glucosid 841.
4α-Glucosido-glucose 843.
5-Glucosido ⟨1,5⟩ fructosido ⟨2,6⟩ glucosid ⟨1,5⟩ 847.
Gluco-Xylose 837.
—, Darstellung 837.
Glucuronsäure 535, 789.
— s. a. Glykuronsäure.
—, Carbazolreaktion 804.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
Glutamin 88.
Glutanol 252.
Glutarsäure 420, 425, 523.
—, Diäthylester 421.
—, Dimethylester 421.
Glutathion 878.
Glutinol 246.
Glyceria ramigera F. v. M. 516.
Glyceride, einfache 591.
—, einsäurige 591.
—, gemischtsäurige 591.
—, Isolierung durch fraktionierte Krystallisation 625.
—, Isolierung mittels Halogenadditionsprodukten 625.
—, mehrfache 591.
—, Umsäuerung 624.
Glycerin 206, 207, 210, 237, 252, 591.
— -aldehyd 256, 270, 276, 293, 433.
— —, biochemische Bedeutung 276.
— — -p-Bromphenylosazon 276.
— — -2,4-Dinitrophenylhydrazon 276.
— —, Farbreaktionen 805.
— — -p-Nitrophenylosazon 276.
— — -Phenylosazon 276.
— — , Veratrolreaktion 805.
— —, Vorkommen 276.
Glycerin, Berechnung aus der Esterzahl 632.
—, Bestimmung in Fetten als Isopropyljodid 633.
—, — — — durch Extraktion 632.
—, — — — nach dem Acetinverfahren 636.
—, — — — nach dem Bichromatverfahren 634.
—, — — — nach WILLSTÄTTER 634.
—, Bestimmung nach ZEISEL FANTO 237.
— -α, p-diphosphat 548.
— -α, α'-distearin 591.
—, Entstehung in der Pflanze 675.
— -ester 206.
— -monogalaktosid 862.
— -α-mono-phosphorsäure, Dinatriumsalz 548.
— -β-mono-phosphorsäure, Dinatriumsalz 548.

Glycerin-α-monostearin 591.
—, Nachweis 237.
—, — in der Fettanalyse 623.
— -Phosphorsäure 546, 677.
— — aus Eilecithin 546.
— —, biochemische Bedeutung 553.
— —, Cholinsalz 547.
— — -diacetylester 553.
— —, Doppelsalz des Ba-Salzes mit Bariumnitrat 551, 552.
— —, natürliche 546.
— —, natürliche, Isolierung 546.
— —, optische Drehung 546.
— —, quantitative Analyse 552.
— —, Synthese, biologische 548.
— —, synthetische 547.
— —, — Darstellung 548.
— —, Vorkommen 553.
— -α-phosphorsäure 546, 548, 680.
— —, Darstellung 549.
— — -dimethyläther 548, 549.
— — -dimethyl-äther-dimethylester 548, 549, 550.
— —, Salze der 549.
— —, Trennung von der β-Form 551.
— —, — — — — nach Bailly 551.
— —, — — — — Karrer-Salomon 551, 552.
— -β-phosphorsäure 546, 550, 680.
— —, Darstellung 551.
— — -dimethyläther-dimethylester 551.
— —, Salze 550.
— —, Trennung von der α-Form 551.
— —, — — — — nach Bailly 551.
— —, — — — — — Karrer-Salomon 551, 552.
—, quantitative Bestimmung in Fetten 632.
— -säure-mono-phosphorsäure 569.
— — -phosphorsäureester 550.
—, Süßkraft 777.
— -tris-benzoesäureester 238.
— — -α-naphthylcarbaminsäureester 238.
— — -p-nitrobenzoesäureester 238.
— — -phenylcarbaminsäureester 238.
— -tristearin 591.
—, Vergärung 207.
Glycerophosphatase 548, 553.
Glycerose 237.
Glycid 549.
Glycine Apios L. 853.
— Soja Sieb 354, 497, 514, 515, 519, 520, 526, 711, 750, 751, 758, 760, 852, 861, 864, 865.
Glyco ... siehe auch Gluco.. bzw. Glyko ...
Glycolipide 579.
Glycose 236.
Glycyphyllin 333, 856.
Glycyrrhiza glabra L. 535, 772.
Glycyrrhizinsäure 535.
Glyko ... s. auch Glyco... bzw. Gluco ...
Glyko-araban 852.
— -bernsteinsäure 522.
Glykogen 827, 866, 873, 887.
—, Eigenschaften 873.
—, Gewinnung aus Hefe nach Harden-Young 875.
—, — — — — — Ling-Nanji-Paton 875.
—, mikrochemischer Nachweis 873.
—, Nachweis mit Jodlösung 873.
—, — mittels Tannin-Safraninfärbung 874.
—, quantitative Bestimmung 875.
—, Struktur 873.
—, Unterscheidung von Erythrodextrin 874.
—, Vorkommen 873, 884.
Glykokoll-Kupfer-Lösung 816.
Glykolaldehyd 274, 293.
—, biochemische Bedeutung 275.
— -dicarbonsäure 275.
— -p-Nitrophenyl-hydrazon 275.
— — — -osazon 275.
— -Phenylosazon 274.
—, Vorkommen 275.
Glykolsäure 375, 425, 426, 526.
— -anhydrid 426.
— -äthylester 426.
— -p-Bromphenacylester 426.
— -methylester 426.
—, mikrochemischer Nachweis 426.
—, Nachweis 426.
—, oxydimetrische Bestimmung 426.
—, quantitative Bestimmung 426.
—, Reaktionen 426.
Glykol, Süßkraft 777.
d-Glykonsäure 558.
Glykose siehe Glucose.
— -6-phosphorsäureester 557.
Glykoside 205.
Glykoxylose 863.
Glykuronsäure 476, 479.
— -p-Bromphenylhydrazon 479.
— -osazon 479.
—, quantitative Bestimmung 479.
Glyoxal 273.
Glyoxylsäure 275, 426, 476, 534.
—, Bestimmung 477.
—, mikrochemischer Nachweis 477.
—, Nachweis 476.
— -Phenylhydrazon 477.
—, Reaktionen 476.
Glyzyphyllin 333, 856.
Gnaphalium arenarium L. 346.
— dioicum L. 762.
Gnetaceae 348, 858.
Goapulver 361.
Godangwachs 250, 753, 757.
Golden Rod 348.
Goldlack 252, 294, 345, 515, 519, 520, 539, 760.
— -blütenöl, äther. 252, 294, 345, 539.
— -samenöl 515, 519, 520.
— —, fettes 760.
Goldmelisse 347, 522.
Goldorange 852, 859, 861.
Goldrute 885.
—, gemeine 885.
— -öl 348.
Gomphocarpus brasiliensis Fourn. 540.
Gonnystylol 246.
Gonolobus Condurango Trian. 538.
Goodeniaceae 885.
Goodenia ovata Sm. 885.
Gorliöl 521.
Gorlisamenöl, optische Drehung 612.
Gossypium 247, 248, 287, 295, 296, 298, 497, 501, 504, 506, 510, 512, 514, 523, 526, 539, 578, 711, 750, 751, 761, 864.
Gossypose s. auch Raffinose 845, 864.
Gossypylalkohol 246.
Götterbaum 250, 760.
Goupia tomentosa Aubl. 497, 505, 510, 523.
Gramineae 246, 247, 248, 251, 252, 254, 287, 288, 289, 293, 294, 296, 297, 298, 299, 345, 347, 350, 352,

355, 496, 499, 500, 503, 505, 506, 507, 509, 510, 511, 513, 514, 515, 516, 519, 520, 521, 522, 525, 527, 528, 529, 531, 532, 535, 577, 710, 749, 750, 751, 752, 757, 758, 759, 771, 772, 850, 853, 854, 855, 858, 859, 863, 864, 886, 887.
Graminin 871, 872, 887.
—, Darstellung 872.
Grana moschata 249.
Granatapfel 530, 533.
— -baum 530, 533, 543, 884.
Granatgerbsäure 543.
Granulobacter butylicum207.
Gratiola amara ROXB. 857.
Grauerle 853, 855.
Great Laurel 543.
Green Mallee 292.
Grevilla robusta A. CUNN. 242, 254, 855, 860.
Grey Gum 292.
Grignardlösung 217.
Grindelia robusta NUTT. 498, 502, 517, 540, 541, 755.
Grindelol 753, 755.
Grindwurzel 360.
Gru-Gru-Öl 510, 511.
Grünerle 250, 711.
Grünminze 502, 507, 508.
Grünminzöl 502, 507, 508.
Guajac-baum 349, 353, 536.
— -harz 294, 325, 349, 353.
— -holz 294, 349.
Guajacol 304, 309, 327, 349, 426, 428.
Guajacum officinale L. 294, 349, 353, 536.
Guayavenbaum 351.
Guayule-Kautschuk 538, 762.
— -pflanze 538, 762.
Guilandia Bonducella L. 513, 515, 750, 751, 756, 760.
— Moringa L. 515.
Guizotia abyssinica CASS.512.
Gummi arabicum 535.
—, arabisches 851, 856, 860.
—, australisches 851, 860.
— -baum 516, 752.
—, Cordofan 535, 856, 860.
—, brasilianisches 852, 860.
— -Gelutong 752, 753, 756, 757.
— -gutt 355, 504.
—, ostindisches 861.
—, südafrikanisches 860.
Gurke 578, 712.
— -samenöl, Jod- und Rhodanzahl 661.
Gutta-Gelutong 757, 761.
Guttapercha 538, 753, 757.
Gutta-Pontianak 756.
Guttiferae 250, 355, 501, 504, 509, 511, 512, 513, 514, 530, 753, 757, 761, 854, 855, 861.
Gymnadenia albida RICH. 294.
Gymnema latifolium WALL. 291.
— silvestre R. BR. 239, 253, 255, 498, 502, 532, 578.
Gymnocladus canadensis LAM. 501, 514, 760, 852.
Gynocardia odorata R. BR. 290, 298, 511, 520.
— -öl 511, 520.
Gynocardie 291, 298, 511,520.
Gynura aurantiaca DC. 885.
Gysophila Arrostii GUSS. 851, 860.
— paniculata L. 851, 860.
— -Saponin 858.

Habichtschwamm 499, 773.
Hafer 496, 507, 509, 519, 521, 525, 529, 532, 577, 710, 853, 859, 863, 887.
—, Dörrfleckenkrankheit 76.
— -keimlinge 679.
— -öl 496, 507, 509, 519.
— —, fettes 710, 859.
Hagebutten 287, 529.
— -kerne 294.
— -kernöl 251, 506, 520.
— —, fettes 760.
Hagenia abyssinica GM. 355, 501, 504.
Hahnenfuß, blauer 296, 510, 516, 531, 754, 760, 851.
Hahnfett nach GEPPERT 116.
— — SHEPHERD und LEDIG 141.
Hainbuche 250, 287, 288, 290, 496, 542, 759.
—nbuchenblätter 268.
— —, Gehalt an ungesättigten Alkoholen 205.
Hakea laurina R. BR. 242, 254.
Halidrys siliquosa LYNGB. 773.
Hallimasch 712, 763, 773, 863.
Halophyten 99.
Halophyton Cimicidum 773.
Hamamelidaceae 247, 252, 253, 291, 293, 294, 350, 351, 510, 537, 542, 752, 760, 863.
Hamamelis virginica L. 350, 351, 510, 542, 752, 832, 862.
— -zucker 542, 862. [862.
Hamamelitannin 542, 832,
Hamamelose 832, 862.
Haemanthus toxicarius ALT. 296, 357, 545.
Hämatoxylin 332.
Hämin 73.
Hämochromogen 73.
Hämoglobinlösung zur Kohlenmonoxydbestimmung 177.
Hancornia 498, 500, 502, 761.
— speciosa GOM. 544.
Hancorntannoid 544.
Hanf 254, 246, 520, 534, 535, 577, 711, 759, 851, 854, 860.
—, canadischer 357, 857.
—, gelber 856.
— -öl 520, 535, 577, 759.
— —, fettes 711.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— —, Spektrum 610.
Harnstoffchlorid 313.
Hartriegel 534.
—, blutroter 540.
—, gelber 761, 855, 861.
—, schönblühender 254, 255, 543.
—, weißfrüchtiger 864.
Harze, Nachweis in Fetten
Harzöle 598. [601.
—, Refraktion 611.
Harzsäuren 598.
—, Bestimmung in Fetten 671.
—, Nachweis in Fetten 601.
Haselnuß, chinesische 533.
— -öl 759.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
Haselstrauch 290, 711, 759, 855, 860.
Haselwurz 295, 352, 355.
— -öl 295, 336, 352, 355.
Hauhechel, dornige 497, 757.
Hauslauch 497.
Hauswurz 529.
Hebeloma firmum PERS. 763.
Hecken-kirsche 853.
— -knöterich 360.
— -rose 251, 294, 506, 520, 522, 529, 531, 855.
Hechtia argentea BAK. 536.
— glomerata ZUCC. 536.
Hedeoma pulegioides PERS. 498, 499, 508, 509, 540.
Hedera helix L. 247, 254, 498, 519, 761, 852, 856, 861.
Hederin 855.
Hedychium spicatum SM. 292, 537, 540.
Hedysarum coronarium L. 852, 861.
Heerabol-Myrrhe 852.
— —nöl 346.
Hefe 553, 875.
— -gärung, anaerobe, manometrische Messung 201.

Hefegärung, Kohlendioxydbestimmung 158.
Hefen 566.
Hefe, maltasefreie 843.
— -Phosphatide, Löslichkeit 685.
— -sterin 733.
— -sterine 740.
—, verfettete 675.
— -zellen, manometrische Messung der Atmung 201.
Hehnersche Probe 262.
Hehner-Zahl der Fette 640.
— — —, Bestimmung nach Dalican 640.
— — —, — — Hager 640.
Heide 353.
—, baumartige 294.
Heidelbeere 255, 353, 523, 526, 530, 532, 533, 545, 855.
—, großfrüchtige 545.
—, Mangangehalt 99.
Heidekraut 533, 885.
Heiraharz 296, 851.
Helenien 580.
Helenium autumnale L. 885.
Helianthenin 870, 871, 886.
Helianthi 885.
Helianthin 870, 871.
Helianthus annuus L. 251, 255, 514, 515, 517, 578, 712, 762, 854.
— —, Phosphatidgehalt 684.
— macrophyllus Willd. 885.
— strumosus L. 885
— tuberosus L. 247, 517, 859, 885, 886, 870.
Helichrysum arenarium Mch. 346.
— Stoechas DC. 297.
Helinus ovatus E. Meyer 250, 526.
Heliotrop 279, 295.
Heliotropin 278, 295.
Heliotropum peruvianum L. 295.
Helleborus niger L. 525.
Hellerkraut 711.
Helodea canadensis Rich. 287.
Helotiaceae 888.
Helvellaceae 525, 888.
Helvella elastica Bull. 888.
— esculenta Pers. 525, 527, 763, 888.
Helmlock-Spruce 535.
— -tanne 858.
— tannennadelöl 535.
Hendecatyl-alkohol 235.
— — -sek 249.
— phenylurethan 235.
Heneikosandicarbonsäure 422.
— -diäthylester 422.
Heneikosandi-Carbonsäuredimethylester 422.
— -monoäthylester 422.
— -monomethylester 422.
Heneikosansäure 524.
Hennablätter 342.
Hennahstrauch 358, 772.
Henrisches Absorptionsgesetz 192.
Heparreaktion 597.
Hepta-barium-inosit-hexaphosphat nach Anderson 571.
Heptadecylsäure 513.
Heptite 770.
Heptosen, Reaktionen 814.
Heptylaldehyd 289.
Heptylalkohol 249.
Heptylalkohole 208.
n-Heptyl-alkohol 235.
— -Naphthylurethan 235.
— -säure 507.
Heptylsäure, mikrochemische Bestimmung 412.
Heracleum, Früchte, Alkoholgehalt 205. [218.
—, —, Methylalkoholgehalt
— giganteum hort. 218, 235, 247, 249, 502.
— sphondylium L. 247, 249, 502, 506, 519, 852, 861.
— villosum Fisch. 502.
Herba Santa 517.
Herbstzeitlose 246, 353, 513, 759, 884.
Hertia crassifolia Less. 885.
Heritiera litoralis Ait. 290.
Hesperidin 302, 334, 856.
Hesperitin 334.
Heuchera americana L. 542.
Hevea brasiliensis Müll. 254, 287, 297, 504, 514, 520, 711, 761, 861.
— — -Latex 242.
— — -Phytosterin 745.
— Spruceana Müll. 297.
Hexabromidzahl 600. [662.
— der Fette, Bestimmung
Hexabromstearinsäure 400, 662, 663.
Hexacetylmannit 767.
Hexacetyl-d-Sorbit 767.
Hexachloroplatesäure 4.
Hexaconsäure s. Cerotinsäure 393.
μ-ν-Hexadecenylsäure 396.
Hexadecylalkohol 249.
Hexamethylentetramin 220.
Hexamethyl-1,3,5-triketocyclohexan 316.
Hexammincobaltichlorid 448.
Hexaoxybenzol 241.
Hexa-oxy-cylohexan 240.
Hexaoxystearinsäuren 399, 620.
ϑ, ι, λ, μ, ζ, o-Hexaoxystearinsäuren 440, 528.
Hexenkraut 499.
β-γ-Hexenol 252.
Hexenpilz 763, 887.
Hexensäure 518.
α-β-Hexensäure 396.
— -amid 396.
— -äthylester 396.
— -dibromid 396.
— -methylester 396.
β-γ-Hexensäure 396.
— -äthylester 396.
— p-Bromphenacylester 396.
— -dibromid 396.
Hexenylphenylacetat 252.
Hexite 765.
Hexonsäuren 764.
Hexosazone, Elementarzusammensetzung 802.
Hexose-di-phosphat 277.
— — -phosphatase 567.
— — -phosphorsäure 553.
— — —, Alkalisalze 554.
— — —, —, Darstellung 557.
— — —, Darstellung 554.
— — — -phenyl-hydrazon 554.
— — —, Salze 553.
Hexose-mono-phosphorsäure, Erdalkalisalze 557.
— — — -ester 277.
— — — nach Neuberg 561.
— — — — — s. auch Neuberg-Ester.
— — — nach Robison 557.
— — — — — s. auch Robison-Ester.
— — — -osazon 554, 561.
— — —, Reinigung über das Brucinsalz 560.
Hexosen 827, 858. [811.
—, biologische Reaktionen
—, Carbazolreaktion 804.
—, Farbreaktionen 811.
—, Garfähigkeit 811.
—, Gärprobe, Fehlerquellen 812.
—, Gärversuch quantitativer 812.
—, Indolreaktion 811.
—, quantitative Bestimmung durch Vergärung 813.
—, Reaktionen 811.
—, Reaktion nach Dische-Popper 811.
—, Skatolreaktion 811.
Hexose-phosphatase 567.
— —, pflanzliche 568.
Hexosido-hexosen 837, 863.
Hexylalkohol, aktiver 235, 249.

Hexylalkohole 208.
n-Hexylalkohol 235, 249.
— — — -Phenylurethan 235.
α, β-Hexylenaldehyd 271, 290, 676.
— — — -p-Nitrophenylhydrazon 271.
n-Hexylsäure 506.
Hiba 518.
Hibiscus Abelmoschus L. 249, 296, 527.
— cannabinus L. 711.
— esculentus L. 514.
— Sabdariffa L. 541.
Hickory-nüsse 851.
— -öl 511, 513, 711.
— olivaeformis Raf. 358, 851.
Hieracium Nestleri Vill. 886.
— sabinum Seb. et M. 886.
— scabrum Aix. 886.
— staticifolium Vill. 886.
— tridentatum Fr. 886.
— vulgatum Fries. 886.
Himalaya-Cedernöl 506.
— -Cypresse 499, 506, 510.
— -Rhabarber 360, 361, 542, 759.
Himbeere, schwarze 533.
Himbeer-kernöl, fettes 760.
— -strauch 290, 294, 497, 520, 522, 526, 529, 533, 539, 760.
Himmelschlüssel 774.
Hinokibaum 853.
Hippocastanaceae 250, 290, 349, 354, 512, 535, 543, 711, 750, 761, 855, 856, 858, 859, 861.
Hippophae rhamnoides L. 521, 530, 772.
Hirschkolben-Sumach 530.
Hirschtrüffel 886.
Hirse, gemeine 496 503.
Hirseöl 496, 513, 519, 527.
Hirtentäschel 524.
— -kraut 254, 541.
Hohlfußröhrling 773.
Holarrhena antidysenterica Wall. 515, 521, 761.
Höllenöl 249, 512.
Holunder-mark 854.
— -schwamm 525.
—, schwarzer 251, 290, 291, 504, 512, 762, 854, 857.
Holzöl 341.
— -baum 520.
—, chinesisches 520.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, Nachweis 600.
Holzteerkreosot 321, 327.
Holzterpentinöl 347.
Holzzucker 853.
Homalium tomentosum 293.
Hom-Androsterin 747, 755.
Homoanissäure 324.
Homobrenzcatechin 304, 331.
— -dimethyläther 331, 353.
— -monomethyläther 304, 331, 353.
Homoevonysterol 756.
Homolestranol 755.
α-Homopiperonylsäure 327.
Homoranthus flavescens Cunn. 501.
— virgatus Cunn. 248, 288.
Homotaraxasterin 743, 756.
— -acetat 744.
— -benzoat 744.
Honduras-Balsam 253, 538.
— -öl 538.
Honduras-Sarsaparille 249, 751.
Honigklee 540, 541.
Honigtau 865.
Hopea aspera De Vr. 512.
— Balangwan De Vr. 512.
— lanceolata De Vr. 512.
— macrophylla De Vr. 512.
— splendida De Vr. 512.
Hopfen 235, 250, 254, 287, 497, 501, 503, 505, 507, 508, 509, 516, 518, 542, 751, 759.
—, Kaliumgehalt 8.
— -öl 287.
— —, äther. 497, 505, 507, 508, 509.
— —, spanisches 346.
—, spanischer 346, 347.
Hordeum sativum Jess. 252, 254, 299, 510, 520, 521, 522, 525, 526, 529, 532, 577, 710, 749, 750, 759, 850, 853, 858, 859, 863, 864, 886, 887.
Hormone 579.
Hornmohn 522, 524, 526, 529, 533.
Horse Mint 346, 347, 354, 498, 502.
Hortensie 254.
Houttuynia cordata Thunbg. 298.
Hua Huang 350.
Huanuco-China 545.
Hübl'sche Lösung 651.
Huflattich 530, 532, 544, 730, 750, 755, 762, 885.
Huminstoffe, Einfluß auf die Brucinreaktion 78.
—, — — — Diphenylaminreaktion 78.
Humulus lupulus L. 250, 254, 287, 497, 501, 503, 505, 507, 508, 509, 516, 538, 542, 751, 759.
Hundefenchel 354, 540.
Hundspetersilie 498, 502, 761, 772.
Hundsrose 531, 711, 760, 851.
Hundszunge 885.
Huon-tree 350, 352.
Hura brasiliensis Willd. 543.
— crepitans L. 543.
Hyacinthe 252, 253, 289, 291, 292, 294, 345, 350, 500, 536, 538, 884, 887.
—nknollen-Lävulosan 871.
— -öl, äther. 238, 252, 289, 294, 500.
Hyacinthus orientalis L. 252, 253, 289, 291, 292, 294, 345, 350, 500, 536, 538, 884, 887.
Hydnaceae 297, 525, 537, 773.
Hydnocarpo-Dichaulmoogrin 521.
Hydnocarpus Alcalae 521.
— alpina Wight. 521.
— anthelminthica Pierr. 511, 521.
— cauliflora 521.
— heterophylla Bl. 521.
— Hutchinsonii 521.
— Kurzii Wrbg. 498, 514, 521, 761.
— odorata Ait. 290, 297, 511, 520.
— -öl, optische Drehung 612.
— ovoidea 521.
— -säure 521.
— — -äthylester 400.
— —, Erkennung 619.
— —, Isolierung 400.
— — -methylester 400.
— —, optische Drehung 612.
— subfalcata 521.
— venenata Gärtn. 521.
— Wightiana Bl. 511, 520, 521.
— Woodii 521.
Hydnoraceae 250, 759.
Hydnum ferrugineum Fr. 525, 537, 763, 773.
— hybridum L. 499, 525.
— imbricatum L. 763, 773.
— repandum L. 499, 525, 763.
— versipelle 297, 763, 773.
Hydrangea arborescens L. 254.
Hydrastis canadensis L. 760.
Hydrazide organischer Säuren 369.
Hydrazine, substituierte 258, 259.
Hydrazinhydrat 369.
Hydrazone 800.
—, Spaltung 800, 801.
Hydrierzahl der Fette, Bestimmung 657.
Hydrocarotin 770, 750, 751, [756.

Hydrocharidaceae 287.
Hydrochinon 300, 301, 302, 304, 305, 307, 309, 310, 312, 325, 330, 353.
—, Farbreaktionen 330.
— -monomethyläther 331, 353.
Hydrocotoin 339, 358.
Hydrocumarsäure 541.
o-Hydrocumarsäure 488.
Hydroiden 578.
α-Hydrojuglon 337, 342, 356.
β-Hydrojuglon 305, 337, 356.
Hydrokephalin 686.
Hydrolecithin 686.
Hydrophyllaceae 297, 498, 502, 517, 762.
Hydrosanshol 510.
Hydrosorbinsäure s. β-γ-Hexensäure 396.
Hydroxamsäure 257.
Hydroxylamin 259.
— als Nitratreduktionsprodukt bei Bakterien 98.
Hydroxylgruppen, Bestimmung nach TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF 216.
—, quantitative Bestimmung 215.
Hydroxylzahl 624.
— der Fette, Bestimmung 646.
Hydrozimtaldehyd 291, 272.
— -Oxim 272.
— -Semicarbazon 272.
Hyenanche-globosa-Phytosterin 748.
Hygrophila spinosa AND. 756, 762, 864.
Hygrophorus limacinus SCOP. 763.
Hygrosterin 756.
Hyoscyamus niger L. 502, 521, 762.
Hyoseris lucida L. 885.
Hypericum perforatum L. 250, 504, 512, 761, 855, 861.
Hypholoma 733.
— fasciculare HUDS. 712. 763, 773, 863, 864.
Hypochoeris helvetica JACQ.
— maculata L. 885. [885.
— radicata L. 885.
Hypocreaceae 524, 773, 888.
Hypogäasäure, Elaidinierung 622.
Hyposterin 763.
Hyssopus officinalis L. 856.
Hystazarin 344, 360.
— -monomethyläther 344, 360.

Ibervillea Sonorae 712, 762.
Icacin 756.
Icica Tacamahaca KBH. 756.
Idaein 861.
d-Idit 771, 766.
—, Isolierung 766.
Igasursäure 545.
Ilex Aquifolium L. 544.
— paraguariensis ST. HIL. 295, 533.
Ilicilalkohol 246.
Ilicioides mucronata 531.
Illicium anisatum L. 348, 349, 351, 541.
— religiosum SIEB. et ZUCC. 251, 296, 348, 349, 351, 541, 750.
— verum HOOK. 294, 296, 348, 349, 353, 357, 541, 545, 760.
Illipe latifolia ENGL. 498.
— Malabrorum KOEN. 761, 864.
Immergrün 290.
Impatiens Noli me tangere L. 250, 855, 861.
Imperatoria Ostruthium L. 498, 503.
Incarnatklee 296, 536, 539, 540, 758, 760, 865.
Incense Cedar 296.
Inchigras 500.
— -öl 500.
Incienso macho-Harz 295.
Indaconitin 536.
Indian blue pine 500, 503, 507, 510.
— Yellow 545.
Indigofera arrecta BENTH. 856.
— disperma L. 246.
— galegoides DC. 246, 247, 291.
Indigo, Java- 856.
— -lösung 3.
Indigotin-tetrasulfonat 790, 791.
Indigo, wilder 856.
Indisch-Senföl 515.
Indochinalack 353.
Indol 79.
Indophenol 307.
— -reaktion der Phenole 307.
Ingwer 289, 347, 357, 508, 529.
— -öl 270, 289, 347, 508.
Inoloma alboviolaceum PERS. 712, 863.
Inosit 227, 254.
d-Inosit 242.
d-, l-Inosit 243.
l-Inosit 242.
Inosit, Darstellung 240.
— -dimethyläther 241.
— -diphosphorsäure 577.
— -hexa-acetat 242.
— — -benzoat 242.
Inosit-hexa-phosphorsäure 564.
— — — -ester 240.
— — — —, Vorkommen 573.
— — —, Reinigung nach STARKENSTEIN 572.
— — -phosphorsaures Calcium-Magnesium 569.
— — — — —, Darstellung 570.
—, inaktiver 240.
—, Isomere 255.
— -Methyläther 240.
d-Inosit-Methyläther 242.
Inosit-monomethyläther 241, 254.
d-Inosit-monomethyläther 242.
l-Inosit-monomethyläther 242.
i-Inosit-mono-methyläther 254.
Inosit-mono-phosphorsäure 577.
—, Nachweis 241.
— -penta-phosphorsäure 573, 577.
— -phosphorsäure 569.
— -tetra-phosphorsäureester 573.
l-Inosit-tetraphosphorsäureester 577.
Inosit-tri-phosphorsäure 573, 577.
Insektenpulver, dalmatinisches 502, 762.
—, persisches 498, 500.
Inula britannica L. 885.
— dysenterica L. 885.
— Helenium L. 499, 870, 885, 886.
— media M. B. 885.
Inulide 866, 870.
Inulenin 870, 871, 886.
Inulin 832, 834, 866.
Inulinase 866.
Inulin-barium 866.
— -Bariumverbindung 869.
—, Eigenschaften 866.
—, Gewinnung 868.
—, — nach KILIANI 868.
—, — — WILLIAMAN 869.
—, mikrochemischer Nachweis 866.
—, mykologischer Nachweis 867.
—, Nachweis 866.
—, — mit Alkohol 866.
—, — — α-Naphthol 867.
—, — — Orcin 867.
—, — — Pyrogallol 867.
—, — — Resorcin 867.
—, — — Thymol 867.

Inulin, quantitative Bestimmung 867.
—, Reinigung von Roh- — nach DREW-HAWORTH 869.
—, — — — — — — IRVINE-STEELE 869.
—, — — — — — — PRINGSHEIM-KOHN 869.
— -Sphärite 866, 867.
—, Struktur 866.
— -triacetat 866.
—, Vorkommen 866, 884.
Invertase 834, 839, 844.
— -lösungen, Herstellung 840.
Invertin 838, 841, 845.
—, Darstellung 838.
Invertzucker 827.
—, Bertrandwerte 783.
—, Süßkraft 777.
Ipé-amarillo-Holz 359.
Ipé-do-compo-Holz 359.
Ipé-preto-Holz 359.
Ipé-tabaco-Holz 359.
Ipecacuanha glycyphoea 544.
— -Phythosterin 747.
—, unechte 544.
—, weiße 539, 884.
— -wurzel, echte 762.
Ipomoea hederacea JACQ. 504, 506, 518, 712, 856.
Ipomoea Jalapa NUTT. 250, 498, 502, 756, 762, 773, 857.
— orizabensis LED. 250, 518, 527, 758, 762, 858.
— Purga HAYNE 250, 498, 502, 504, 756, 762, 773, 857.
— purpurea L. 498, 502, 524, 756.
— Turpethum R. BR. 504, 856, 857.
— vitifolia SW. 291.
Ipuranol 756.
Ipurganol 754, 756.
Iretol 336, 356.
— -dimethyläther 356.
Iridaceae 246, 251, 287, 289, 291, 296, 299, 356, 358, 507, 508, 509, 510, 511, 516, 536, 711, 752, 756, 759, 851, 858, 860, 887.
Iridin 356, 358.
Irigenin 336, 356, 358.
Iris 851.
— florentina L. 356, 358, 507, 508, 509, 510, 511, 536.
— foetida L. 851, 858.
— foetidissima 838, 887.
— germanica L. 246, 287, 289, 290, 296, 299, 356, 358, 507, 508, 509, 510, 511, 536, 858, 860.
Irisin 887, 871, 872.
—, Darstellung 872.
Iris lutea LAM. 851.
Irisöl 287, 291, 296, 299, 507, 508, 509, 510, 511.
—, äther. 536.
Iris pallida LAM. 356, 358, 507, 508, 509, 510, 511, 536.
— Pseudacorus L. 851, 858, 887.
— -rhizom 872.
— sibirica L. 887.
— -Stärke 880.
— versicolor L. 251, 296, 510, 516, 756, 759.
— — -Phytosterin 746.
Iron bark 288.
— wood 292.
Irvingia Barteri HOOK. 508, 509, 510, 512.
— -butter 508, 509, 510, 512.
— Malayana OLIV. 510, 512.
— Oliveri PIERR. 510, 512.
Isanoöl 520.
Isoalstonin 747, 756.
Iso-Amylalkohol 208, 231, 232, 233, 234, 248.
—, Nachweis 233.
Isoamyl-essigsäure 507.
— -α-Naphthylurethan 234.
1-Isoamyl-3-nitrophthalsäure 234.
2-Isoamyl-3-nitrophthalsäure 234.
Isoamyl-Phenylurethan 234.
Isoanethol 324.
Isoapiol 336, 337.
Isobetelphenol 329.
Isobolus Kerrii DC. 885.
Isobuttersäure 384, 385, 402, 403, 407, 503.
—, Äthylester 385.
—, Bestimmung 385.
—, p-Bromphenacylester 385.
— -isobutylester 248.
—, Methylester 385.
—, Nachweis 385.
—, Reaktionen 385.
Isobutylalkohol 208, 231, 232, 233, 248.
Isobutylcarbinol 248.
Isobutylessigsäure 193, 507.
Isobutyljodid 233.
Isobutyl-α-Naphthylurethan 233.
Isobutyl-Phenylurethan 233.
Isobutyraldehyd 288.
Isocapronsäure 193, 387, 507.
— -amid 388.
— -äthylester 388.
—, Mikrochemische Bestimmung 412.
Isocerylalkohol 251.
Isocetinsäure 391, 512.
— -äthylester 391.
Isocitronensäure 461, 462, 534.
— -diäthylester 462, 465.
— -hydrazid 462, 465.
— -triäthylester 462.
Isodibenzoylglycoxylose 863.
Isoelemicin 335, 336.
Isoemodin 360, 361.
Isoeugenol 304, 314, 326, 328, 352.
— -acetat 328.
— -benzoat 328.
— -diphenylurethan 328.
— -kalium 328.
Isohexylalkohol 235.
Iso-Leucin 208.
Isolinusinsäure 399, 440, 528, 620.
Isomyristicin 355.
— -dibromid 335.
Isomyristin 335.
β-Isopropylacrylsäure 518.
Isopropylalkohol 227, 231, 248.
—, Nachweis nach REIF 231.
—, — — TAKAHASHI-KOMAROWSKY 231.
Isopropyläther 408.
Isopropylessigsäure 505.
Isopropyljodid 210.
Isopropyl-o-Kresol 322, 346.
Isopropyl-m-Kresol 346.
p-Isopropyl-m-Kresol 322.
Isopropyl-α-Naphthylurethan 232.
Isopropyl-p-Nitrophenylurethan 232.
Isopropyl-Phenylurethan 232.
Isorhamnetin 354.
Isorhamnose 857.
d-Isorhamnose 825.
Isorhodeose 825, 857.
Isosafrol 326, 327, 350.
— -nitrit 327.
Isotoma axillaris LINDL. 885.
— petraea F. MÜLL. 885.
Isovaleraldehyd 270, 288.
— -p-Nitrophenylhydrazon 270.
Isovaleriansäure 386, 402, 403, 407, 505.
— -amid 386.
— -äthylester 386.
—, Bestimmung 386.
— -p-Bromphenacylester 386.
— -Methylester 386.
—, mikrochemische Bestimmung 412.
—, mikrochemischer Nachweis 386.
—, Nachweis 386.
— -n-octylester 249.

Isovaleriansäure, Reaktionen 386.
—, Trennung von anderen Säuren nach Behrens-Kley 401.
—, — von Essigsäure 386.
Itaconsäure 525.
Ivakraut 288.
Ivaöl 288.

Jaborandi-blätteröl 298, 299.
— -strauch 298, 299.
Jabotykerne 511.
Jacaranda racemosa Cham. 544.
Jackbohne 711, 760.
Jack pine 520, 759.
Jalapen-harz 250, 498, 502, 506, 756, 762, 857.
— -knollen 773.
— -stengelharz 250, 518, 527, 758, 762, 858.
Jalapin 506, 527.
Jalapinolsäure 437, 527.
— -äthylester 437.
— -methylester 437.
Jambolifera pedunculata L. 542.
Jamboo 251, 253, 521, 543, 761.
Jamboöl 515, 519, 520, 750.
Jambosa Caryophyllus Spr. 295, 296, 298, 299, 351, [352.
Jambulol 246.
Jambul Seeds 543.
Japaconitin 536.
Japan-knollen 862, 865.
— -lack 329, 349, 353, 852, 861, 862.
— -Rhabarber 360, 361.
— -säure 422, 524.
— — -diamid 422.
— — -diäthylester 422.
— -talg 250, 251, 289, 503, 508, 514, 524, 761.
— -wachs 422.
Jarrah 292.
Jasione montana L. 885.
Jasmin-blütenöl 346.
—, echter 247, 252, 346.
— -öl 206, 238, 247.
— -öl, äther. 252.
Jasminum fruticans L. 773.
— grandiflorum L. 247, 252, 346.
— nudiflorum Lindl. 773.
— odoratissimum L. 247.
— officinale L. 773, 865.
Jasmin, wilder 773.
Jatropha angustidens 297.
— Curcas L. 249, 251, 512, 517, 543, 761.
— mahafalensis 520.
— moluccana L. 884.
Java-bohne 297.
Java-Citronellöl 248, 288, 347, 350, 352.
— -Indigo 856.
— -olivensamenöl 510.
Jeffrey-Kiefer 289, 347.
Jego 856.
— -Saponin 535, 856.
Jerusalem-Artischocke 886.
Jervasäure 545.
Joannesia princeps Vill. 578. 761.
4′-Jod-4-amino-diphenyl 214.
Jodate, Überführung in freies Jod 41.
Jodbestimmung, Haltbarkeit der Natriumthiosulfatlösung zur 44.
2-Jodbutan 210.
Jod-Chloralhydratlösung 878.
—, colorimetrische Bestimmung 43.
4′-Jod-diphenylyl-4-isocyanat 214.
Jod, gravimetrische Bestimmung 45.
—, histochemischer Nachweis 45.
Jodide, Bestimmung in der Asche nach v. Fellenberg 112.
—, — — — — — — Winkler 111.
—, Überführung in freies Jod 41.
Jod, maßanalytische Bestimmung 43.
—, Mikrobestimmung 43.
— monochlorid 651.
Jodoform 297.
— -reaktion 281.
Jod-pentoxyd 178.
— -Phenol zum Stärkenachweis 879.
— -probe, Sachssche 879.
—, qualitativer Nachweis 36, 41.
—, quantitativeBestimmung 41.
—, — — als Palladiumjodür 39.
—, — — nach Clendon-Remington 43.
—, — — nach Pfeiffer 42, 43. [41.
—, — — nach Schwaibold
—, — — Reinigung der Reagenzien nach von Fellenberg 44.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 75.
— -stärkereaktion von Nitriten 79.
—, Trennung von Chlor 39.
—, Vorkommen in Pflanzen 45.
Jod-wasserstoffsäure 222.
— -zahl 394, 627.
— — , Bestimmung nach Hanus 653.
— —, — — v. Hübl 651.
— —, — — Wijs 651.
— — der Fette 647.
— — — — Auswertung 666.
— — — —, Bedeutung des Unverseifbaren bei der Bestimmung 654.
— — — —, Bestimmungsmethoden 649.
— — — —, Bestimmung durch Bromeinwirkung 649.
— — — —, — mittels Bromjodeinwirkung 653.
— — — —, — durch Chlorjodeinwirkung 651.
— — — —, — durch Jodeinwirkung 650.
— — — —, — nach dem Codex Austriacus 656.
— — — —, — nach dem Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe 655.
— — — —, — nach Hanus 657.
— — — —, — nach v. Hübl 656.
— — — —, — nach H. P. Kaufmann 656.
— — — —, — nach B. M. Margosches 656.
— — — —, — nach Wijs 657.
— — — —, — nach L. W. Winkler 655.
— — — —, innere 655.
— — — —, wahre 653.
— — — —, Bedeutung 654.
— —, rhodanometrische 658.
Johannisbeere, rote 246, 353, 499, 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 760, 855.
—, schwarze 529, 531, 533.
Johannisbeer-kernöl 520, 760.
— -pektin 246.
— -saft, Methylalkohol in 218.
Johannisbrot 506, 536.
— -baum 254, 497, 501, 503, 506, 536, 760, 859, 860.
— — -Manna 242.
Johanniskraut 250, 504, 512, 761, 855, 861.
— -öl 504.
Jonen-antagonismus 74.
Jonidium commune St. Hil. 884.
— glutinosum Vent. 884.
— Ipecacuanha Vent. 539, 884.

Jonidium macranthemum KL. 884.
Jonquillblütenextraktöl, äth. 252, 536, 537.
Judasohr 525, 863.
Judenkirsche 349, 530.
Juglandaceae 254, 290, 356, 358, 361, 510, 511, 513, 520, 526, 542, 577, 711, 749, 759, 851, 853, 860.
Juglans cinerea L. 358, 361, 851.
— nigra L. 358, 711, 851, 860.
— — × cinerea 520.
— regia L. 254, 290, 356, 358, 510, 511, 513, 520, 526, 542, 577, 711, 749, 759.
Juglon 337, 342, 358.
Juncaceae 851, 853.
Juncaginaceae 287, 297.
Juncus effusus L. var. decipiens BUCH 851, 853.
Juniperinsäure 437, 438, 524, 527, 622.
Juniperus chinensis L. 496, 503, 508, 518.
— communis L. 496, 500, 527, 529.
— oxycedrus L. 296.
— phoenica L. 297, 506.
— Sabina L. 246, 289, 291, 296, 299, 496, 524, 527, 542.
— — -Wachs 437, 422.
— Scopulorum 500. [858.
— virginiana L. 503, 855,
Juraterpentin 522.
Jurinea Pollichii KOCH. 885.
Jute 541, 852, 854, 861, 864.
— -öl 514, 515.
— -pflanze 296, 355, 514, 515, 541, 761, 852, 854, 861, 864.

Kadeöl 296. [860.
Kadsura japonica DON 851,
Kaffee-baum, Kentucky 501, 514, 760, 852.
— -bohnenöl 513, 516, 762.
— -gerbsäure 325, 544.
— -kirschen 773.
— -öl 248, 298, 504, 509.
— -säure 544, 490.
— —, Isolierung 490.
— —, Nachweis 490.
— — -monomethylester 544.
— -strauch 248, 297, 298, 353, 504, 506, 509, 513, 516, 544, 545, 712, 762, 773, 855, 859, 862.
Kakao-baum 497, 500, 501, 504, 506, 508, 509, 510, 512, 513, 514, 523, 750, 751, 761, 852, 854, 858, 861.
Kakao-butter 497, 501, 506, 508, 509, 510, 512, 513, 514, 523, 750, 751, 761.
— —, Elementarzusammensetzung 627.
— —, Fluorescenz 610.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— -fett, Extraktion aus Kakaopulver 601.
— -öl, äther. 500, 501, 504, 506, 508, 509.
Kakipflaume 355, 530, 544, 772, 853, 855, 859, 861.
Kali-apparat nach GEISSLER 120.
— -lauge als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd 143.
— -schmelze 315.
Kalium 3.
—, atractylsaures 505, 855.
—, Bestimmung in der Asche 106.
—, — — — — — nach SCHLÖSING und WENSE 108.
—, — — — — — nach STETTBACHER 108.
— -bisulfat 597.
— -bitartrat 447, 451.
— -chloroplatinat 3, 8 (A).
—, colorimetrische Bestimmung mittels Kaliumplatinchloridverfahren 5, 7.
—, — — nach GEDROIZ-NEMEC 7.
—, — — nach LEBERMANN 6.
—, — — über Kaliumkobaltnitrit 7.
— -dithiooxalat 69.
—, Flammenfärbung 3.
— -fluorid, saures 100.
—, fumarsaures 524.
—, —, saures 423.
—, gasvolumetrische Bestimmung nach JANDER 6.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, gewichtsanalytische Bestimmung 3.
—, — — mittels der Perchloratmethode 5.
—, — — mittels Kaliumplatinchloridverfahren 4.
—, glycerin-α-phosphorsaures 549.
—, glycerin-β-phosphorsaures 550.
—, guajacolsulfosaures 219.
— -hexachloroplateat 3.
— histochemischer Nachweis 8.
Kalium, histochemischer Nachweis mit Platinchlorid 8.
—, — — neben Ammonium 8.
— -hydratkugeln 121.
— -Kalk-Doppelsalz nach MOLISCH 17 (A).
— -kobaltnitrit 3.
— -Kupfer-Bleinitrit 8 (A),
—, milchsaures 526. [65.
— -Natrium-Kobaltnitrit 5.
— — -Magnesiumtrennung nach SCHAFFGOTT 107.
— -perchlorat 3, 5.
— -permanganatlösung, saure 122.
— —, — als Absorptionsmittel für Stickstoffoxyd 178.
—, permanganometrische Bestimmung 6.
— -pyrogallatlösung nach HALDANE 133.
— -pyrosulfat 101.
—, qualitativer Nachweis 3.
—, quantitative Bestimmung 3.
—, Reaktion mit Platinchlorid 8.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 74.
— -salze, Flüssigkeit 3.
— — organischer Säuren 363.
—, thapsiasaures 422.
—, titrimetrische Bestimmung nach MITSCHERLICH 5.
— -Uranyl-Ferrocyanid 11.
—, Vorkommen in Pflanzen 8.
Kalk-Kali-Gesetz von EHRENBERG 74.
— -Magnesiumfaktor von LOEW 74.
— -Phosphorsäurefaktor von WRANGELL 74.
Kalmus 246, 295, 350, 355, 500, 507.
—, japanischer 352.
— -öl 295, 336, 350, 355.
— —, äther. 507.
— —, japanisches 352.
— -wurzel, Methylalkoholgehalt 218.
Kältepunkt der Fette 609.
Kamala 355.
Kamellie 856.
Kamerun-Elemi 753.
Kamille, echte 508, 517, 540, 752, 762.
—, englische 742.
Kamillenöl 508.
Kamille, römische 248, 249, 255, 502, 503, 505, 517, 518, 742, 751, 753, 757.

Kaempheria Ethelae Wood. 499.
— Galanga L. 247, 537.
— -öl, äther. 247, 537.
— rotunda L. 537.
Kaempferitrin 856.
Kaneelbaum, weißer 852, 854, 861.
Kannenstrauch 497.
Kanyabutter 761.
Kapok-baum 251, 520, 761.
— -faserwachs 520.
— -öl 520, 761.
Kapsumach 856.
Kapuzinerkresse 287, 760, 854, 861, 864.
Karakabaum 772, 859.
Karambusibaum 772.
Karité-baum 757.
— -Gutta 538, 757.
Karlsbader Zwillinge 16.
Karnaubawachs 590.
Kartoffel 255, 290, 295, 512, 523, 526, 530, 712, 857, 862, 885.
— -amylase 878.
—, Aschenanalyse 99.
— -bovist 773.
—, Kaliumgehalt 8.
— -knolle 712.
—, Phosphatidgehalt 683.
Kassiakölbchen 318 (A).
Kastanie, echte 711.
—, rote 250, 512, 750, 761.
Katalysatoren im Pflanzenorganismus 75.
Katalytische Hydrierung der Fette 657.
Katechin 302.
Katharometer 127.
— nach Ledig-Lyman 136.
—, Schaltschema 137 (A).
Kathetometer 193, 194 (A).
Katzen-minze 346, 347.
— -minzenöl 346.
— —, sizilianisches 347.
— -pfötchen 762.
Kauri-fichte 522, 535.
— -kopal 535.
— —, neuseeländischer 522.
Kautschuk 254.
—, Borneo- 241, 251.
—, Gabon- 241.
—, Madagaskar- 255.
— -samenöl 514.
Kawa-Kawa 544.
Kaya 853.
Kenaph 711.
Kendyr 859, 862.
Kentucky-Kaffeebaum 501, 514, 760, 852.
Kephalin 546, 579, 711.
— s. auch Phosphatide.
— -Cadmiumchloridverbindungen 698.
Kephalin-cadmiumverbindungen 686.
Kephaline 677.
—, Löslichkeit 685.
—, Spaltung 703.
—, Synthese 683.
Keracyanin 856.
Kerbelöl, äther. 247, 249, 348.
Kerbenrübenöl 539.
Kermes 345.
— -säure 345.
— -wurzel 543.
Kerzennußbaum 512, 513, 520, 884.
Kesso 289.
— -öl 289.
— -wurzel 505.
Ketoaldehyde, aliphatische 273.
α-Ketobuttersäure 231.
Ketogruppe s. auch Carbonylgruppe.
Ketone 209, 255.
—, Additionsreaktionen 260.
—, aliphatische 280.
—, — gesättigte 297.
—, allgemeine Eigenschaften 256.
—, Bromnitroso-Reaktion 258.
—, Fällungsreaktionen 258.
—, Farbenreaktionen 257.
—, höhere 282.
—, Kondensationsreaktionen 260.
—, Reaktionen 209.
Ketonranzidität 283.
Ketosäuren 476, 534.
Ketosen 832.
—, Bromwasserstoffreaktion 814.
—, Chlorwasserstoffreaktion 814.
—, Diphenylaminreaktion 814.
—, Fällungsreaktionen 816.
—, Farbreaktionen 814.
Ketose-mono-phosphat 557.
— — -phosphorsäure 558.
Ketosen, α-Naphtholreaktion 814.
—, β-Naphtholreaktion 814.
—, Reaktion mit Benedictscher Lösung 816.
—, — — Glykokoll-Kupferlösung 816.
—, — — Ostscher Lösung 816.
—, — — Phosphormolybdänsäure 816.
—, — nach Colin-Ruppol 814.
—, — — Dische-Popper 814.
Ketosen, Reaktion nach Ihl-Pechmann 814.
—, — — Pinoff. 814
—, — — Seliwanoff 814..
—, Reduktionsvermögen814.
—, Resorcin-Reaktion 814.
—, Skatolreaktion 814.
—, Unterscheidung von Aldosen 814.
Ketostearinsäure 513.
Ketoxime 259.
Keulenschwamm, gelber 763.
Khaja madagascariensis 861.
— senegalensis Juss. 852, 861.
Khakanfett 508, 509, 511, 512.
Kichererbse 254, 499, 530, 533, 578, 711, 758, 852, 861.
Kickxia elastica Preuss. 511, 512, 513, 521.
Kiefer 251, 850, 853, 858, 859.
—, gemeine 287, 288, 295, 298, 299, 345, 349, 496, 500, 516, 519, 520, 522, 527, 529, 531, 535, 710, 749, 750, 751.
Kiefernpollen 710.
— -fett 251, 516.
Kiefernsamenöl 520, 749.
—, fettes 710.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
Kiefer, österreichische 294, 544.
Kienöl 349.
—, finnisches 270, 287, 288, 295, 298, 299.
Kieselfluorwasserstoffsäure 54.
Kieselhaare bei Urtica 57.
Kieselkörper aus Palmen-Bastbündeln 57 (A).
Kieselpanzeralgen 18.
Kieselsäure, Bestimmung in der Asche 99.
—, colorimetrische Bestimmung 54.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, histochemischer Nachweis 56.
—, kolloide 55.
—, qualitativer Nachweis 54.
—, quantitative Bestimmung 54, 99.
— -skelette 57.
—, störender Einfluß auf Analysen 2.
—, Vorkommen in Pflanzen 57.
Kikuöl 518.
King William pine 346.
Kino 302, 353, 541, 543.

Kino-baum 515, 750.
—, Gambia- 349.
— -harz 325.
—, Malabar- 349, 541.
—, westafrikanisches 349.
Kirsch-gummi 535, 851.
— -kernöl, amerikanisches 511, 514.
— —, fettes 291.
— -lorbeer 252, 291, 771, 772.
— — -blätteröl 291.
— — -öl 238, 252.
KIRSCHNER-Zahl der Fette, Bestimmung 643.
Kirschsaft, Methylalkohol im 218.
Klappertopf, kleiner 537, 771, 773.
Klarschmelzpunkt 607.
Klatschmohn 542, 545, 856.
Klebreis 863.
Klee, kriechender 859, 860.
—, weißer 290.
Kleinia repens HAW. 885.
Klette, filzige 885.
—, große 750, 751, 762.
—, kleine 885.
Klettenwurzel 751, 762.
Klopstockia cerifera KARST. 516.
— utile KARSTEN 516.
Knautia silvatica DUB. 251, 541.
Knoblauch 884.
Knochenphosphatase 598.
Knollenblätterschwamm 531, 534.
Knotentang 773, 857, 864.
Knöterich, gemeiner 501, 542, 752, 759.
—, windender 251, 361, 531.
Kobalt-chloridlösung 6.
—, colorimetrische Bestimmung 68.
—, Farbreaktionen 68.
— -glas 3.
—, milchsaures 430.
— -nitrat 7.
— -nitritreagens nach KRAMER-TISDALL 7.
—, qualitativer Nachweis 67.
—, quantitative Bestimmung 67.
—, — — nach BERTRAND 68.
— -rhodanid 68.
Kobragift 705.
Kobuschiöl 348, 349, 351, 509.
Kohlblätter 423.
— -cytoplasma, Ätherextrakt, Zusammensetzung 580.
— -Lipoide, Darstellung 586.
Kohlrabi 860.
Kohlendioxyd, Absorptionsmittel für — 121, 143.
—, Absorptionspipette nach SHEPHERD 140 (A).
— -absorptionstürme 143.
— -Assimilation, Bestimmung nach LUNDEGÅRDH 157.
—, atmosphärisches, Mikrobestimmung nach KROGH-REHBERG 155.
—, Bestimmung bei der aeroben Atmung nach BOYSEN-JENSEN 153.
—, — — Gärversuchen 158.
—, — in abgeschlossenen Räumen nach LUNDEGÅRDH 156.
—, — — abgeschlossenen Wassermengen 160.
—, — — Bodenluft nach STOKLASA 142.
—, — — Flüssigkeiten 149.
—, — — — nach BECK 149.
—, — — — — BRAMIGK 149.
—, — — — — HALL 149.
—, — — — — VAN SLYKE 150.
—, — — großen Gasmengen mit geringem CO_2-Gehalt 144.
—, — — — — — hohem CO_2-Gehalt 144.
—, — — größeren Gasmengen mit niedrigem CO_2-Gehalt 151.
—, — — kleinen Gasmengen 146.
—, — — ruhender Luft nach BOYSEN-JENSEN157.
—, — — Seewasser 162.
—, — — strömendem Wasser 160.
—, — — Wasser nach BLACKMAN-SMITH 160.
—, — — — — COSTATINO 160.
—, — — — — LESCOEUR 160.
—, — — — — NICLOUX 160.
—, — — — — KROGH-REHBERG 161.
—, — — — — KNIEP 161.
—, — — — — HARDER 163.
—, — mittels Indicatorenmethode 167.
—, — — Leitfähigkeitsmessung nach FENN 164.
—, — — — — RAYMOND-WYNEGARDEN 164.
Kohlendioxyd, Bestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung nach SPOEHR-GEE 163.
—, — nach dem Katharometerprinzip 165.
—, — — dem Thermobarometerprinzip 144.
—, — — der Luftstrom-Methode nach BOYSEN-JENSEN 151.
—, — — — — — BROWN-ESCOMBE 154.
—, — — — — — McLEAN 153.
—, — — — — — PETTENKOFER-KOSTYTSCHEW 151.
—, — — — — — KROGH-REHBERG 155.
—, — — — — — LUNDEGÅRDH 156.
—, — — — — — FERNANDES 154.
—, — — — — — LEUSDEN 157.
—, Bestimmung nach BUNSEN 144.
—, — — GEPPERT 144.
—, — — GESELL 167.
—, — — HEMPEL 144.
—, — — KNIEP 161. [146.
—, — — KOSTYTSCHEW
—, — — KROGH 135.
—, — — LUNDEGÅRDH 145.
—, — — NOYONS 165.
—, — — PETTERSON 144.
—, — — POLOWZOW-RICHTER 147.
—, — — SONDÉN 144.
—, — — WALLER 165.
—, — — ZUNTZ-GEPPERT 144.
—, Bestimmungsmethoden 143.
— -Entwicklung von Zellen, Messung nach SIEBECK 157.
—, mikrotitrimetrische Bestimmung nach KROGH-REHBERG 161.
—, physikalische Bestimmungsmethode 163.
—, physikalische Daten 142.
— -Produktion der Mikroorganismen, Bestimmung nach MC KINLEY-COULTER 158.
— — — — — — — MYRBÄCK-EULER 158.
—, spezielle Analyse 142.
—, titrimetrische Bestimmungsmethode 151.
—, volumetrische Bestimmungsmethode 144.

Kohlenmonoxyd, Absorptionskoeffizienten des — für Wasser 177.
—, Absorptionsmittel 122, 177.
—, Bestimmung nach KROGH 135.
—, Bestimmungsmethoden 177.
—, Löslichkeit in Alkohol 177.
—, Mikrobestimmung nach FLORENTIN-VANDENBERGHE 178.
— — nach NICLOUX 177.
—, physikalische Daten 177.
—, spektroskopische Bestimmung 177.
—, Verbrennungsanalyse 126, 127.
Kohlenoxydhämoglobin 178.
Kohlensäure s. auch Kohlendioxyd.
—, Bestimmung in der Asche 108.
—, Gefäß zur Bestimmung nach CHUDIAKOW 122.
—, histochemischer Nachweis 35.
—, Nachweis 33.
Kohlenstoff, Rolle im Pflanzenorganismus 72.
—, Bestimmung in Aschen 99.
—, histochemischer Nachweis 35.
Kohlenhydrate 774.
Kohlenhydrate s. auch Glykogen, Inulin, Stärke, Zucker.
—, Eigenschaften,allgemeine 774.
Kokkelskörner 497, 501.
— -öl, fettes 760.
Kokos ... siehe Cocos ...
Kokumbutter 511, 512.
Kolben mit Quecksilberabschluß nach KOSTYTSCHEW 146 (A).
Komparator 86 (A).
Kompensator nach SHEPHERD 139 (A).
Kombobutter 511.
Kondurango ... siehe Condurango ...
Kondurit 239, 253.
— -Phenylurethan 240.
Königschina, echte 545.
Königskerze 758, 762, 862, 865.
Konjaku 858.
Kork 527.
— -eiche 253, 294, 354, 516, 523, 524, 527, 534.
Korksäure 421, 523.
Korksäure-diäthylester 421.
— -dihydrazid 421.
— -dimethylester 421.
Kornblume 885.
Körnerhirse 500.
Kornrade 535, 711, 851, 860.
Koprosterin 714.
Kosin 335, 355.
Koso 355, 501, 504.
— -blüten 355, 501.
Kosotoxin 501.
Krähenaugenbaum 502, 507, 508 509, 514, 544, 545, 761, 859, 862.
Krähenbeere 536.
Kranbeere 533, 537, 545.
Krapp 343, 359, 360, 534.
—, ostindischer 359, 360.
— -wurzel 359, 360.
Krauseminze 504.
Krebaofett 511, 521.
Krebaoöl, optische Drehung 612.
Kreosol 331, 353.
Kresol 299, 345.
o-Kresol 299, 305, 314, 320, 321.
m-Kresol 305, 314, 320, 321.
p-Kresol 305, 314, 320, 321.
Kresole 320.
—, Eisenchloridreaktion 321.
—, Indophenolreaktionen 321.
—, Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure 321.
—, Triphenylmethanfarbstoffreaktionen 321.
o-Kresol-Diphenylurethan 321.
— — -α-Naphthylurethan 321.
m-Kresol-Diphenylurethan 321.
— — -α-Naphthylurethan 321.
p-Kresol-Diphenylurethan 321.
— — -methyläther 321, 345.
— — -α-Naphthylurethan 321.
Kreuzbeeren 361, 523, 856, 861.
Kreuzblume, bittere 254.
—, gemeine 254, 539.
Kreuzdorn 361, 501, 520, 523, 758, 761, 854, 855, 856, 861, 863.
— -öl 520.
— —, fettes 761.
Kreuzenzian 865.
Kreuzkraut, gemeines 885.
Kreuzkümmel 292, 296.
— -öl 292, 296.
Kronsbeere 250, 251, 353, 512, 517, 521, 523, 532, 533, 537, 540, 543, 545, 761, 861.
Krötengift 713.
Krummholzkiefer 289, 291, 294, 499, 506, 710.
Krummholzöl 291, 294.
Kryptosterin 763.
Krystallsand 18.
Kuhbaum, amerikanischer 501.
Kuhbutter 283.
Kuhpilz 525, 771.
Kugelbaum 753, 757.
Kugelblume 538, 541, 773, 857.
Kugelstrauch 513, 515, 750, 751 750, 760.
Kulturgefäße für pflanzenphysiologische Untersuchungen 122.
— nach KOSTYTSCHEW 122.
— — PURIEWITSCH 122.
Kümmel 247, 498, 579.
—, gemeiner 287, 292, 296, 299, 346.
— -öl, äth. 247, 287, 292, 296, 299, 346, 519.
— —, Methylalkoholgehalt 205.
Kunzea corifolia REHB. 501.
Kupfer ... s. auch Cupri ... bzw. Cupro ...
Kupfer-acetat 258, 341.
—, arachinsaures 392.
—, buttersaures 384 (A).
—, capronsäure 387, 388 (A).
— -chlorürlösung, ammoniakalische 177.
— —, salzsaure 177.
—, colorimetrische Bestimmung 64.
—, — — nach SCHWARTZ-STEINHART 63.
—, β-β-dimethylacrylsäure 396.
—, glykolsaures 426.
—, hexose-di-phosphorsaures 554.
—, histochemischer Nachweis 65.
—, jodometrische Bestimmung 63.
— -lösung, ammoniakalische nach WINKLER 177.
— — nach NIJN 834.
—, mekonsaures 492.
—, Nachweis nach SZEBELLEDY 63.
—, ölsaures 397.
—, önanthsaures 388 (A).
— -oxydammoniaklösung 121.
— — zur Absorption von Sauerstoff 169.
—, palmitinsaures 391.

Kupfer-Pyridin-Rhodanid-Verbindung 64.
—, qualitativer Nachweis 63.
—, quantitative Bestimmung 63.
—, — — nach ASCHAROW 13.
—, — — nach FLATOW 65.
—, — — nachWARBURG 65.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 75.
— -salze, organischer Säuren 364.
—, stearinsaures 391.
—, Vorkommen in Pflanzen 65.
Kürbis 512, 517, 527, 540, 578, 712, 755, 762, 854, 855, 862.
— -kernöl 712, 762.
— —, Fluorescenz 609.
—, Phosphatidgehalt 684.
— -samen 712, 755.
Kuromatsu 349, 853.
Kusauzuknollen 536.
Kuteragummi 852, 861.

Labiatae 247, 248, 249, 252, 287, 288, 291, 292, 293, 295, 297, 298, 299, 346, 347, 348, 350, 351, 354, 358, 498, 499, 501, 502, 503, 504, 505, 507, 508, 509, 512, 514, 515, 517, 518, 521, 522, 523, 524, 535, 537, 538, 540, 544, 711, 751, 757, 762, 855, 856, 862, 865.
Labkraut, gemeines 545.
Laccase, Mangangehalt 76.
Laccinsäure 345.
Laccol 329, 353.
Lackbaum, malabasischer 353, 358.
Lacksumach 349, 353, 832, 861, 862.
Lactarinsäure 513.
Lactarius lilacinus LASCH. 513.
— pallidus PERS. 513, 763, 773.
— piperatus L. 255, 712, 773.
— — SCOP. 502, 525, 763.
— plumbeus BULL. 513.
— pyrogalus BULL. 513.
— rufus SCOP. 513, 773.
— scrobiculatus SCOP. 763, 773, 859.
— subdulcis BULL. 513.
— theiogalus BULL. 513.
— torminosus SCHAEFF. 525.
— uvidus FR. 513.
— vellerus FR. 499, 502, 712, 763.
Lactarius volemus 770, 774.
Lactarsäure 513.
Lactate 427, 428.
Lactid 427.
Lactose 839.
—, Süßkraft 777.
Lactuca perennis L. 885.
Lactucarium 756, 773.
Lactuca sativa L. 255, 295, 523, 530, 534, 756, 773.
— Scariola L. 885.
— virosa L. 523, 756, 773.
Lactucerol 756.
α-Lactucerol 756.
β-Lactucerol 756.
Ladanumöl 357.
Ladenbergia magnifolia KLTZ. 545.
Lagoecia cuminoides L. 346.
Laichkraut 287.
Laminaria 45.
Laminariaceae 773, 864.
Laminaria Cloustoni EDM. 773, 864.
— digitata EDM. 773, 864.
— saccharina LAM. 773, 864.
Laminariose 845, 864.
Lamium album L. 865.
Lanadigin 857.
Landolphia madagascariensis SCHUM. 255.
Langambalsam, fetter 755.
Lapachoholz 359.
Lapachol 342, 359.
Lapachonon 343, 359.
Lappa major GAERTN. 751, 762, 885.
— minor DC. 885.
Lärche 294, 496, 522, 544, 545, 864.
—, japanische 858.
Lärchen-manna 864.
— -schwamm 250, 521, 523, 525, 528, 530.
— -sporn 524.
Larix europaea DC. 294, 496, 522, 544, 545, 864.
— leptolepis GORD. 858.
— occidentalis NUTT. 850, 859.
Laserpitium Chironium L. 295, 544.
— -öl 352.
Lasiosiphon Meissnerianus ENDL. 761.
Lathraea Squamaria L. 762, 773.
Lathyrus sativus L. 578.
Latschenkiefer 289, 291, 294.
— -öl 499, 506.
Lattich, wilder 885.
Lauraceae 249, 251, 252, 253 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 295, 296, 298, 346, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 355, 356, 358, 359, 497, 499, 501, 503, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 514, 518, 536, 537, 539, 545, 760, 772, 774, 851, 863.
Laurel 350.
Laurelia aromatica JUSS. 350.
— serrata BERT. 350.
Laurinaldehyd 270, 290.
— -Semicarbazon 270.
Laurinsäure 283, 375, 398, 397, 398, 510, 591, 667.
— -äthylester 389.
— -p-Bromphenacylester 389.
—, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
—, Isolierung nach GROSSFELD und MIERENMEISTER 389.
— -methylester 389.
—, Nachweis nach GROSSFELD und MIERENMEISTER 389.
— -n-Octylester 249.
—, quantitative Bestimmung 390.
—, Reaktionen 389.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Laurus Benzoin L. 509, 510, 539.
— Camphora L. 346, 350, 351, 352, 353, 510.
— Cinnamomum L. 287, 537.
— nobilis L. 251, 296, 348, 351, 352, 499, 503, 506. 510, 511, 760.
— Persea L. 348, 770, 774, 862.
— Sassafras L. 350, 351.
Läusekraut 506.
Lavandula officinalis CHAIX. 248, 287, 288, 297, 299, 347, 498, 501, 502, 504, 507, 540.
Lavendel 248, 287, 288, 297, 299, 347, 498, 501, 502, 504, 507, 540.
— -öl 498, 501, 502, 504, 507, 540.
— —, französisches 248, 287, 288, 297, 299, 347.
— —, sizilianisches 297.
Lävosin 887.
Lävulinsäure 476, 478, 534, 811.
— -äthylester 465, 478.
— -p-Bromphenacylester 478.
— -hydrazid 465.
— -methylester 478.
— , mikrochemischer Nachweis 478.

Lävulinsäure, Nachweis 478.
— -phenylhydrazon 478.
—, quantitative Bestimmung 478.
Lävulosane 832, 870, 887.
Lävulose s. auch d-Fructose.
Lawangöl 350, 351.
Lawson 342, 358.
Lawsonia inermis L. 358, 772.
Lawsons Lebensbaum 290, 509.
Lebensbaum 524.
—, abendländischer 496, 527, 855, 859.
Lebidieropsis orbicularis MÜLL. 761.
Lecithidin 710.
Lecithin s. auch Phosphatide.
— 546, 579, 710, 711, 712.
α-Lecithin 677.
β-Lecithin 677.
Lecithinase 705.
Lecithin-cadmium-chloridverbindung 697.
— -cadmiumverbindungen 686.
—, Darstellung von reinem 698, 699.
Lecithine 677.
—, Löslichkeit 685.
—, quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile 702.
Lecithin-phosphorsäure 53.
—, Spaltung nach FOURNEAU-PIETTRE 700.
—, — — LEVENE-ROLF 701.
—, Synthese 683.
Lecythidaceae 512, 543.
Ledum palustre L. 498, 504.
Leguminosae 246, 247, 250, 251, 252, 254, 287, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 346, 349, 351, 352, 353, 354, 358, 359, 361, 497, 499, 501, 503, 506, 510, 511, 513, 514, 515, 516, 519, 520, 522, 524, 526, 528, 530, 531, 533, 535, 536, 538, 539, 540, 541, 542, 578, 711, 750, 751, 752, 754, 756, 757, 758, 760, 772, 851, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 862, 863, 864, 865.
Leguminosen, Borgehalt 75.
Leimdistel 505, 855, 885.
Lein 512, 513, 519, 520, 852, 854.
— -dotter 519.
— — -öl 519. [773.
Leinkraut, gemeines 498, 762,
—, gestreiftes 291.
Leinöl 512, 513, 519, 520, 630, 760.
Leinöl, Elementarzusammensetzung 627.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, optische Drehung 612.
—, Refraktion 611.
—, Spektrum 610.
Leinsamen-öl 729.
— -schleim 852, 854, 856, 857, 861.
Leitfähigkeits-pipette zur Kohlendioxydbestimmung nach SPOEHR-GEE. 163 (A).
— -verfahren zur Kohlendioxydbestimmung 164.
Lemanea 887.
Lemongras 289, 298, 345, 505, 506, 507, 509.
— -öl 505, 506, 507, 509.
— —, kaukasisches 289, 298.
— —, ostindisches 289.
Lemon Mint 346, 347, 354.
Lentibulariaceae 537.
Lentinus lepideus FR. 773.
— squamosus SCHROET. 773.
Lentiscusöl, fettes 761.
Lenzites betulinus FR. 525, 530.
— sepiaria FR. 763, 773, 863.
Leontice Thalictrum L. 296.
Leontodon hispidum L. 886.
— officinale WITH. 885.
Lepiota procera SCOP. 763.
Leptandra virginea NUTT. 538, 758, 773.
Leptospermum lanigerum SM. 498, 505.
— odoratum CHEEL. 501.
— scoparium FORST. 499, 501, 503, 505, 538.
Leptotaenia dissecta 504.
Leuchtbakterien 74.
Leucin 208.
Leucojum vernum L. 886.
Levisticum officinale KOCH. 289, 505, 518, 537.
Libanonceder 759.
Librocedrus decurrens TORR. 296.
Licaria guianensis AUBL. 296.
Lichenes 763.
Lichenin 827.
Lichtnelke, rote 354.
Liebstöckel 289, 505, 518, 537.
— -öl 289, 505, 537.
LIGHTFOODsche Probe 596.
Lignin 218.
Lignocellulose 296.
Lignocerinsäure 392, 515, 591, 617.
— -äthylester 393, 618.
— -p-Bromphenacylester 393.
Lignocerinsäure-methylester 393.
Lignocerylalkohol 592.
Ligularia Kaempferi SIEB. et ZUCC. 885.
— tussilaginea MAK. 518.
Liguster 250, 255, 761.
—, gemeiner 514, 515, 772.
Ligustrum Ibota SIEB. 772.
— vulgare L. 250, 255, 514, 515, 761, 772.
— — -Phytosterin 745.
Likari Kanale 288, 296.
Liliaceae 246, 249, 252, 253, 254, 289, 291, 293, 296, 345, 349, 350, 353, 357, 360, 496, 500, 513, 515, 516, 518, 520, 522, 528, 529, 531, 532, 536, 537, 538, 540, 541, 542, 545, 577, 749, 750, 751, 756, 757, 758, 759, 772, 851, 853, 855, 856, 858, 860, 864, 884, 886, 887.
Lilie, weiße 757.
Liliosterin 757.
Lilium candidum L. 757.
Limarin 297.
Limette 533.
—, südeuropäische 299.
Linaceae 250, 297, 512, 513, 519, 520, 535, 711, 750, 757, 760, 852, 854, 856, 857, 861.
Linaloeöl, Cayenne- 288, 296.
Linamarin 297.
Linaria reticulata DEST. 758.
— striata DC. 291.
— vulgaris MILL. 498, 762, 773.
Linde 290, 295, 531, 543, 855, 865.
Lindenbaum 250, 517, 761, 772.
Lindera Benzoin MEISSN. 509, 510, 539.
Linoleno-stearo-β-cephalin 520.
Linolensäure 399, 400, 440, 520, 580, 591, 709.
— -äthylester 399.
—, Elementarzusammensetzung 627.
— -hexabromid 399, 670.
— -methylester 399.
—, Nachweis 400.
—, Rhodanzahl 661.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
α-Linolensäure 670.
— — -hexabromid 662, 663.
β-Linolensäure 670. [709.
Linolsäure 398, 519, 580, 591,
—, Elementarzusammensetzung 627.

Linolsäure-methylester 399.
—, Rhodanzahl 661.
— -tetrabromid 398, 621, 670.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
α-Linolsäure 670.
β-Linolsäure 670.
Linse 254, 578, 711, 865.
Linum perenne 297.
— usitatissimum L. 250, 297, 512, 513, 519, 520, 535, 711, 750, 760, 852, 854, 856, 857, 861.
Linusinsäure 399, 440, 528, 620.
Lipase 675.
Lipide 579.
—, abgeleitete 579.
—, Definition nach Bloor 579.
—, einfache 579.
—, Klassifikation nach Bloor 579.
—, zusammengesetzte 579.
Lipine 578.
—, echte 579.
Lipoide 578.
— aus Myobacterium phlei, Darstellung 587.
—, Bestimmungsmethode der „Association of Official Agricultural Chemists" 582.
—, — nach Koch (modifiziert) 583.
—, — — Kumagawa-Suto 585.
—, Bestimmungsmethoden, Übersicht 582.
—, Definition 578.
—, quantitative Bestimmung 581.
Lipoidfraktionen, Darstellung aus Kohlblättern 586.
—, — — Myobacterium phlei 587.
Lipoine 579.
Liposen 579.
Lippia citriodora H. B. et Knth. 505.
— hastulata Hierom. 762.
Lippianol 246.
Lippia scaberrima Sond. 498, 502, 504, 514, 762.
Liquidambar Altingiana Bl. 537.
— formosana Hanse 253, 537.
— orientale Mill. 247, 252, 253, 294, 537.
— styracifluum L. 253, 294, 537.
Liquiritia officinalis Pers. 535.
Lithium 3, 121.
—, laurinsaures 389.
—, myristinsaures 390.
—, ölsaures 619.
Lithospermum 18.
— Erythrorhizon Sieb. et Zucc. 358.
Lithothamnienkalk 18.
Litsea glauca Sieb. 518.
— odorifera Val. 249, 252, 298.
— polyantha Juss. 510.
— sebifera Pers. 510.
Lobelia Bridgesii Hook. et Arn. 885.
— fulgens Willd. 885.
— syphilitica L. 885.
Locain 856.
Löcherpilz, schwefelgelber 525, 528, 773.
Löcherschwämme 773.
Lodge pole pine 296, 347.
Lodoicea humilis 858.
Loganbeere 529, 533.
Loganiaceae 253, 502, 507, 508, 509, 514, 523, 544, 545, 756, 757, 761, 859, 862.
Lohblüte 500, 502, 507, 527, 712, 763, 888.
Lolium perenne L. 246, 759.
Lomatia ilicifolia R. Br. 359.
— longifolia R. Br. 359.
Lomatiol 343, 359.
Lonicera nigra L. 762.
— Perichymenum L. 540.
— Xylosteum L. 853.
Lophanthus anisatus Benth. 348.
— rugosus Fisch. et Mey. 348.
Lophira alata Banks. 514.
Loranthaceae 250, 251, 254, 511, 514, 860.
Loranthus europaeus Jacq. 581. 250,
— pentandrus 251.
Loranthylalkohol 246.
Lorbeerbaum 251, 296, 348, 351, 352, 499, 503, 506, 510, 511, 760.
—, californischer 350, 351, 352, 497, 510.
Lorbeerblätter, getrocknete 296.
— -öl 348, 351, 352.
— —, äther. 499, 503, 506.
— —, californisches 350, 351, 352, 497.
Lorbeerfett 251, 499, 510, 511, 624, 760.
Lorbeeröl 283.
Lösungstemperatur, kritische der Fette 612.
Löwenzahn 251, 255, 297, 517, 532, 752, 753, 754, 756, 773, 853, 859, 862, 885.
— -wurzelöl 297.
Lucuma mammosa Gaertn. 514.
Luffa 854, 855, 862.
— acutangula Roxb. 512.
— aegyptiaca Mill. 854, 855.
— cylindrica Röm. 854, 855, 859, 862.
Luftanalyse s. auch Gasanalyse.
Luft, atmosphärische, Absorptionskoeffizienten von — — für Wasser 168.
—, —, Analyse 128.
—, —, — nach Carpenter 130.
—, —, — — Harris 136.
—, —, — — Haldane 128.
—, —, — — Klas Sonden 131.
—, —, — — Krogh 131.
—, —, — — Ledig-Lyman 136.
—, —, — — Shepherd 138.
—, —, — — Stoklasa 141.
—, Kohlendioxydbestimmung nach Haldane 129.
—, Sauerstoffbestimmung nach Haldane 129.
Lukraboöl, optische Drehung 612.
Lumbang banucalag 520.
— -nuß 884.
— -öl 512, 513, 520.
Lungen-flechte 763.
— -kraut 250, 512, 762, 855, 862.
Luparenol 246.
Luparol 505.
Lupeol 748, 753, 757.
— -acetat 757.
— -cinnamat 757.
— -palmitat 757.
Lupeose, 848, 865.
Lupine, blaue 852 860, 865.
—, —, Phosphatidgehalt 684.
—, gelbe 250, 514, 533, 578, 711, 754, 757, 760, 852, 854, 860, 865.
—, —, Phosphatidgehalt 684.
Lupinensamen-Phosphatid 679.
Lupine, rauhhaarige 852, 860.
—, schmalblättrige 711, 760.
—, vielblättrige 290.
—, weiße 294, 578, 711, 757, 852, 854, 860, 865.

Lupinus albus 278, 294, 578, 711, 757, 852, 854, 860, 865.
— angustifolius L. 711, 760, 852, 860, 865.
— —, Phosphatidgehalt 683, 684.
— hirsutus L. 852, 860.
— luteus L. 250, 514, 533, 578, 711, 748, 754, 757, 760, 852, 854, 860, 865.
— — -Phosphatid 679.
— —, Phosphatidgehalt 683, 684.
— polyphyllus Lindl. 290.
Luteosalz 448.
Luzerne 513, 515, 520, 522, 530, 533, 535, 852, 859, 860, 865.
Luzernensamenöl 620.
Lychnis diurna Libth. 354.
— Githago Scop. 535, 711, 851, 860.
Lycogala epidendron Fr. 712, 763, 863.
Lycoperdaceae 773.
Lycoperdon Bovista L. 763, 680.
— ceronicum 773.
— gemmatum Batsch. 763.
Lycopodiaceae 99, 519.
Lycopodium clavatum L.
— -ölsäure 519. [519.
— -säure 396, 519.
Lycopus virginicus Michx. 544.
Lysimachia vulgaris L. 852, 861.
Lysokephalin 683, 686.
Lysolecithin 677, 683, 705, 710.
—, Darstellung 706.
Lysolecithine 686.
Lysolecithin, Eigenschaften 705.
—, Hydrolyse 706.
—, Konstitution 705.
—, physiologische Wirkung 705.
Lythraceae 358, 761, 772.
Lythrum salicaria L. 761.

Macassar-kerne 497, 509.
— -öl 514, 515.
— —, fettes 501, 510, 512.
— -rinde 497, 501.
Macasubapalme 542.
Machillus Thunbergii Sieb. et Zucc. 351.
Macilensäure 527.
Macilolsäure 437, 527.
Macis 527.
—, Bombay- 760.
— -öl 335, 355.
—, wilde 760.
Maclura brasiliensis Endl. 358.
— tinctoria Don. 339, 358, 542.
Maclurin 339, 358.
Macropiper methysticum Miq. 544.
Macrosiphonia Velamo Müll.-Arg. 544.
Madagaskar-Kautschuk 255.
Madar-Alban 505.
Magnesium 121, 217.
— -acetat 10.
— -ammoniumphosphat 19.
— — -Krystalle 22 (A).
—, Bestimmung in der Asche 106.
—, cerotinsaures 393.
—, colorimetrische Bestimmung mit Titangelb 20.
—, colorimetrischer Nachweis 19.
—, daturinsaures 391.
—, Farbreaktionen 19.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, gravimetrische Bestimmung als Ammonium-magnesiumphosphat 19.
—, hexose-di-phosphorsaures 553.
— — — —, Darstellung 556.
—, histochemischer Nachweis 21.
—, laurinsaures 389, 390.
—, melissinsaures 393.
—, milchsaures 526.
—, Nachweis im Chlorophyll 22.
— -Natrium-Uranylacetat 10.
—, nephelometrische Bestimmung 20.
— -oxalat 13.
— -oxyd 90.
—, pelargonsaures 389.
— -perchlorat 137.
— — nach Willand-Smith 122.
—, qualitativer Nachweis 19.
—, quantitative Bestimmung 19.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 73.
—, Trennung von Calcium nach Richards 14.
—, — — Kalium und Natrium nach Schaffgott 107.
—, Vorkommen in Pflanzen 22.
Magnoliaceae 246, 247, 251, 252, 253, 291, 294, 296, 346, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 357, 505, 509, 522, 536, 541, 545, 750, 760, 851, 854, 860.
Magnolia hypoleuca S. et Z. 854.
— Kobus DC. 348, 349, 351, 509.
— longifolia Bl. 352.
Mahareb 507.
Mahonia Aquifolium Nutt. 531.
Mahwabaum 359, 750.
Maiblume 851, 858, 860.
Maiglöckchen 545.
Mais 246, 251, 252, 254, 287, 296, 299, 496, 506, 507, 509, 513, 522, 525, 526, 527, 529, 532, 577, 710, 749, 750, 752, 757, 759, 850, 853, 855, 859.
— -brand 712, 763, 771, 773.
— -kleber 729.
— -kolben 823, 850, 853.
— -öl 496, 506, 507, 509, 513, 729, 749, 750, 757.
— —, fettes 710.
— —, Erd- und Rhodanzahl 663.
— — -Sitosterine 728.
— -samen 268.
Majoran 297.
Majorana Onites L. 346.
Makasubapalme 510, 511.
Makubasamen 536, 537.
Malabar-Kino 349, 541.
Malate 440ff.
Maleinsäure 375, 423, 440, 525.
— -anhydrid 423.
Mallee box 292, 498, 503, 505.
— gum 292.
Mallotus philippinensis Müll. 355, 517.
l-Malomalsäure 440.
Malonester 261.
Malonsäure 375, 416, 521.
— -Diäthylester 417.
— -Hydrazid 417.
—, Isolierung 417.
—, mikrochemischer Nachweis 417.
—, Nachweis 417.
—, oxydimetrische Bestimmung 418.
—, physikalische Eigenschaften 416.
—, quantitative Bestimmung 418.
—, — — nach Coutelle 418.
—, — — — Denigès 418.
—, — — — Willard-Young 418.
—, Reaktionen 417.
Maloukangbutter 497, 512.
Maltase 843.

Maltose 839, 863, 877, 878, 788, 792, 794, 795, 797, 800, 802.
—, Bertrand-Werte 783.
—, Bestimmung 843.
—, — neben Monosen nach Le Grand 843.
—, — — andern Zuckern 843.
—, Darstellung 844.
— -Phenylosazon 843.
—, Süßkraft 777.
Malvaceae 247, 248, 249, 287, 295, 296, 298, 497, 501, 504, 506, 510, 512, 514, 523, 526, 527, 539, 541, 578, 711, 750, 751, 761, 854, 861, 864.
Malve, schwarze 541, 761.
Malz-amylase 878.
— -diastase 883.
— -fett 749.
— -infusion 883.
— -phytase 574.
— -treberfett 749.
Mamillaria cirrhifera Mart. 517.
Mammutbaum 542, 759.
Mammy apple oil 514.
Manak 501.
Manamyrin 753.
Mandarine 533.
Mandarinenbaum 246, 289, 290.
Mandarinenblätteröl 246.
Mandarinenöl 270, 289.
Mandarinenschalenöl 290.
Mandelbaum 291, 497, 536, 760, 851, 860, 863.
Mandelgummi 851, 860.
Mandeln, bittere 536, 863.
Mandelöl, fettes 760.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, Spektrum 610.
Mangan, Bestimmung in der Asche 104.
—, colorimetrische Bestimmung 23.
— -dioxydhydrat 23.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, gewichtsanalytische Bestimmung 22.
—, histochemischer Nachweis 24.
— in Laccase 76.
—, Nachweis mit Perjodat 22.
—, — — Salpeter-Sodaschmelze 22.
Manganomanganioxyd 23.
Mangan, qualitativer Nachweis 22.
—, quantitative Bestimmung 22.
Mangan, Rolle im Pflanzenorganismus 75, 76.
— -säure 22.
— -sulfatlösung 102.
— und Oxydationstätigkeit in der Pflanze 76.
—, Vorkommen in Pflanzen 24.
Mangifera indica L. 537, 543, 545, 852, 861.
Mangiferin 545.
Mangin 545.
Mang-Koudu 360.
Mangobaum, afrikanischer 508, 509, 510, 512.
—, indischer 537, 543, 545, 852, 861.
Mangold 864.
Mangostana Morella Gaertn. 355, 501, 504.
Mangostanharz 757.
Mangostane, indische 511, 512.
Mangosterin 757.
Mangostine 757.
Manihot Bankensis hort. 297.
— Glazovii Müll. 297.
— palmata Müll. 294, 297.
— utilissima Pohl 297, 772.
Manila-elemi 753, 754.
— — -öl 336, 355.
— -kopal 522.
— — -öl 246, 287, 297.
Maniok 297.
—, süßer 294, 297.
Manna 254, 766, 769, 864.
—, australisches 773.
— -esche 772, 865.
— Gum 248, 288.
— -klee 772, 865.
Mannan 830, 858, 875.
Manna, Turkestan- 865.
Manninotetrose 848.
Manninotriose 848. 865,
— -phenylosazon 848.
Mannit 206, 454.
d-Mannit 767, 768, 772.
Mannit, Isolierung 769.
—, mikrochemischer Nachweis nach Molisch 768.
—, quantitative Bestimmung 769.
—, — — nach Smit 769.
—, — — — Zanda 769.
—, Süßkraft 777.
Mannocellulose 858.
Mannogalaktan 859.
Mannoheptit 774.
d-Mannoheptit 770.
d-Mannoketoheptose 836,862.
—, Darstellung 836.
— -Phenylosazon 836.
Mannose 558, 787, 788, 795, 797, 800, 804, 837.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
d-Mannose 811, 829, 858.
— -p-Bromphenylhydrazon 829.
—, Darstellung 830.
—, Methylphenylhydrazon 829.
— -Nitrophenylhydrazone 829.
—, Phenylosazon 829.
—, quantitative Bestimmung 829.
— -p-Tolylhydrazone 829.
Mannotetrose 848.
Manometer, einfaches 193(A).
— nach Shepherd 139 (A).
Manuka 499, 501, 503, 505, 538.
— -öl, äther. 499, 505, 538.
Maranthaceae 886.
Marattiöl 511, 520, 521.
Marcgraviaceae 884.
Marcgravia macroscypha Gilg. et Werd. 884.
— umbellata L. 884.
Margarinsäure 513.
—, natürliche s. Daturinsäure 391.
Marsdenia Condurango Reichb. 253, 538, 755.
Massoi-öl 293.
— -rinde, echte 350, 351.
Mastix-Pistacie 761.
Maté 533.
— -pflanze 295, 533.
Matezit 242, 255.
Matico-baum 355, 356.
— -blätter 356.
— -öl 337, 352, 336, 355, 356.
Matricaria Chamomilla L. 508, 509, 517, 540, 752, 762.
Matsu 349.
Maulbeerbaum, schwarzer 250, 501, 511, 522, 528, 529, 531, 759.
—, weißer 522.
Mauritius-Elemi 753.
Mäusedorn 851, 855, 858.
Mecocyanin 856.
Medicagol 246.
Medicago sativa L. 513, 515, 520, 522, 530, 533, 535, 852, 859, 860, 865.
Meeresalgen, Jodgehalt 99.
Meerrettich 851, 860.
Meersaite 773.
Meerträubel 858.
Meerzwiebel 496, 500, 749, 751, 758, 871, 884, 886.
Meisterwurz 498, 503, 505.
Meisterwurzelöl 498, 503.
Mekonsäure 492, 545.
— -diäthylester 492.
— -dimethylester 492.
—, Isolierung 492.

Mekonsäure-monoäthylester 492.
— -monomethylester 492.
—, mikrochemischer Nachweis 492.
—, quantitative Bestimmung nach ANNETT-BOSE 493.
—, — — — HEIDUSCHKA-PAUL 493.
Melaboeai 242.
Melaleuca bracteata F. v. M. 293, 351, 352, 538.
— Cajuputi ROXB. 500, 501.
— Leucadendron L. 288, 291, 352, 500, 501, 504.
— nodosa SM. 288.
— viridiflora BROGN. et GRIS. 288, 291, 501, 504.
Melampyrit 771.
Melampyrum arvense L. 771.
— cristatum L. 771.
— nemorosum 766, 771.
— pratense L. 771.
— vulgatum 766.
Melandrium rubrum GEKE 354.
Melanorrhoe usitata WALL. 353.
Melastomataceae 291.
Melia Azadirachta L. 501, 504, 510, 514, 515, 852, 861.
Meliaceae 501, 504, 510, 512, 514, 515, 545, 852, 861.
Melibiase 845, 846.
Melibiose 845.
Melicitose 847, 864.
Melicope ternata FORST. 505, 538.
Melilotosid 540.
Melilotsäure 488, 541.
Melilotus altissimus THUIL. 540, 541.
— arvensis WALLR. 540, 541.
— officinalis DESR. 540, 541.
Melinis minutiflora BEAUV. 507.
Melisse, Türkische 347.
Melissinsäure 393, 517, 592.
— -äthylester 393.
— -methylester 393.
—, Nachweis 393.
Melissylalkohol 235, 251.
Melitose 864.
Melitriose s. auch Raffinose 845, 864.
Melone, echte 512, 534, 862, 712.
Melonen-baum 531.
— -kerne 762.
— -öl, fettes 762.
Memecylon 291.
Menispermaceae 250, 253, 796, 497, 501, 524, 529, 533, 542, 750, 756, 760, 864.
Menispermum canadense L. 529, 533, 542, 864.
— cocculus L. 501, 760.
— fenestratum GAERTN. 250, 750, 756.
Mentha aquatica L. 297, 498, 502, 504, 507, 512, 517, 521, 523, 757, 856.
— arvensis var. piperascens HOLM. 498.
— canadensis L. 346, 347.
— longifolia HUDS. 346, 865.
— piperita HUDS. var. officinalis SOLE 248, 249, 252, 287, 288, 298, 504, 505, 517, 518, 521, 751, 762.
— silvestris L. 346, 865.
— spicata HUDS. 502, 507, 508.
— — — var. crispata BRIQ. 504.
Menthol 206.
Menyanthes trifoliata L. 250, 498, 502, 761, 859, 862, 885.
Meratia praecox REHD. et WILS. 854.
Mercurialis perennis L. 864.
Mercurichloridlösung 102.
Mesaconsäure 423, 424, 525.
— -äthylester 423.
— -diäthylester 423.
— -dimethylester 423.
— -hydrazid 423.
Mesembryanthemum 72.
— cristallinum L. 529, 532.
— edule L. 519, 532.
— expansum L. 532.
— linguiforme L. 529.
— perfoliatum MILL. 532.
— tortuosum L. 532.
Mesityloxyd 261.
Mesoerythrit 771.
Mesogloeaceae 773.
Meso-Inosit 241.
Mesoweinsäure 764.
Mesoxalsäure 476, 478, 535.
Mespilodaphne Sassafras MEISSN. 350.
Mespilus germanica L. 287, 529, 771.
— japonica THNBG. 522, 526, 529, 531, 533.
Mesquite-baum 851.
— -gummi 851, 852, 860.
Mesua ferrea L. 512, 514.
— speciosa L. 512, 514.
Metaformaldehyd 262.
Metaldehyd 265.
Metagallussäure 489.
Meteloidin 518.
Methacrylsäure 395, 517.
— -äthylester 395.
— -dibromid 395.
—, Reaktionen 395.
Methan, Absorptionskoeffizienten von — für Wasser 181.
—, Bestimmung in Bodenluft nach STOKLASA 142.
—, — nach KROGH 135.
—, — — ZUNTZ, LEHMANN und HAGEMANN 181.
—, Bestimmungsmethoden 180.
—, Löslichkeit in Alkohol 181.
Methanol 218.
Methan, physikalische Daten 180.
Methon 220.
Methone 261.
p-Methoxy-benzaldehyd 277, 294.
Methoxylbestimmung nach ZEISEL 303, 304, 317.
Methoxylgruppe, Bestimmung nach ZEISEL 221.
m-Methoxy-p-oxy-benzaldehyd 278, 294.
p-Methoxy-phenylaceton 357
— — -phenylessigsäure 324.
Methoxyresorcylaldehyd 293.
p-Methoxysalicylaldehyd 293.
o-Methoxy-zimtaldehyd 279, 295.
— — -Oxim 279.
— — -Phenylhydrazon 279.
p-Methoxy-zimtaldehyd 279, 295.
— — -Oxim 279.
— — -Phenylhydrazon 279.
p-Methoxyzimtsäure 537.
Methylal 220.
Methylalkohol 205, 208, 218, 227, 233, 245, 246.
—, Bestimmung nach VON FELLENBERG 223.
—, — — — —, Tabelle dazu 224.
—, — — FISCHER-SCHMIDT 229.
—, — — ZEISEL 221.
—, — neben Äthylalkohol nach THORPE-HOLMES 223.
—, Eigenschaften 218.
—, Isolierung 219.
—, Nachweis 219.
—, — im Holzgeist 227.
—, — nach TRILLAT 290.
—, — neben Äthylalkohol 220.
—, Oxydation 219.
—, quantitative Bestimmung 221.
—, Tabelle zur Gehaltberechnung bei der Bestimmung nach VON FELLENBERG 224, 225, 226.

Methylalkohol, Trennung vom Äthylalkohol nach WIMMER 230.
—, Vorkommen 218.
Methyl-n-amylcarbinol 249.
— -n-amyl-Keton 282, 283, 298.
— — — — — semicarbazon 282.
— -anthranilsäuremethylester 246.
— -arbutin 330.
3-Methyläther-4-Oxyzimtsäure s. Ferulasäure 491.
Methyl-äthylessigsäure 387, 402, 403, 505.
— — -Amid 387. [506.
i-Methyläthylessigsäureester
Methyl-äthyl-Keton 282.
— — —, Semicarbazon 282.
β,β-Methyläthylpropylalkohol 249.
Methyl-3-butanol-1 248.
— -n-butylketon 282, 283.
— — — -p-Nitrophenylhydrazon 282.
— -chavicol 324, 347.
— —, Farbreaktionen 324.
— -cresacetophenon 338.
— -p-Cumarsäureäthylester 540.
— -dioxy-anthrachinom 344.
1-Methyl-3,4-Dioxybenzol 331.
1-Methyl-3,5-Dioxytoluol 331.
Methyl-emodin 361.
Methylenblaumethode zur SO_4-Bestimmung 46.
Methylenfenchylalkohol 246.
Methyl-eugenol 328, 352.
— ferulasäure 328.
2-Methyl-5-formyl-furan 279.
Methylfurfurol 806.
d-Methyl-furfurol 598.
1,5-Methylfurfurol 297.
5-Methylfurfurol 279.
— -p-Nitrophenylhydrazon 280.
— -Phenylhydrazon 280.
Methylfurfurol-phloroglucid 811.
5-Methylfurfurol-Semicarbazon 280.
Methylglyoxal 207, 273, 292, 433.
—, biochemische Bedeutung 274.
— -bis-2,4-dinitrophenylhydrazon 273.
— -dioxim 273.
— -Disemicarbazon 273.
— -p-Nitrophenylosazon 273, 806.
— Phenylosazon 273.
—, quantitative Bestimmung 273.
Methylglyoxal, titrimetrische Bestimmung nach FISCHLER-BOETTNER 806.
—, Veratrolreaktion 805.
—, Vorkommen 274.
Methyl-n-heptylcarbinol 249.
— -n-heptyl-keton 282, 283, 298. [282.
— — — —, Semicarbazon
— -n-hexylcarbinol 249.
— -n-hexyl-keton 282, 283.
— — — —, Semicarbazon 282.
— -hydrochinon-glykosid 330.
— -hydrocotoin 339, 358.
l-Methyl-Inosit 254.
Methyl-isoeugenol 328, 352.
— — -dibromid 328.
— -jodid 217, 226.
— -ketone 282.
— -α-Naphthylurethan 226.
— -nitrit 226.
— -p-Nitrophenylurethan 226.
— -n-Nonylcarbinol 249.
— -n-nonyl-Keton 282, 283, 298.
— — — —, Semicarbazon 282.
— -p-oxybenzylalkohol 338.
— -pentosen 280, 824, 856.
— —, Acetonreaktion 810.
— —, Farbreaktionen 810.
— —, — siehe auch Pentosen, Farbreaktionen.
— —, Phlorglucinreaktion 810.
— —, quantitative Bestimmung 811.
— —, Reaktionen 810.
— —, Reaktion nach OSHINA-TOLLENS 810.
— —, — — ROSENTHALER 810.
— —, — — WIDTSOE-TOLLENS 810.
— —, Salzsäurereaktion 810.
Methyl-phenol 345.
— -Phenylhydrazin 259, 800.
α-Methylphenylhydrazin 816.
Methyl-phenylosazone 801, 816.
— -phenylurethan 226.
— -phloroglucin 335.
— -n-propyl-Keton 282, 283.
— — — — -p-Nitrophenylhydrazon 282.
— -protocotoin 358.
— -pyrogallol-dimethyläther 333.
— -undecylketon 299.
Methysticinsäure 544.
Metroxylon Rumpfii KÖN. 858, 859.
Meum athamanticum JACQ. 772.
Mexikanische Winde 250.
Michauxia campanuloides L'HER. 885.
Michelia Champaca L. 247, 252, 253, 352, 522, 536.
— longifolia 246, 247, 346, 505, 536.
Micheliella anisata BRIQ. 348, 540.
Micromeria Chamissonis GREENE 498, 502, 514, 515, 762.
Micromeritol 246.
Micromerol 246.
Mikro-apparat zur Sauerstoffbestimmung nach SHEAFF 170 (A).
— -bechermethode nach GRIEBEL-WEISS 429, 441, 456.
— -eudiometer nach NICLOUX 189.
— -gasanalyse 114 ff., 182.
— -gasanalyse s. auch Gasanalyse.
— —, Eudiometermethode nach NICLOUX 189.
— — für Wasserstoff nach SCHMIT-JENSEN 183.
— —, manometrische, Arbeitsvorschriften 199.
— —, manometrische Methoden 192.
— — nach BROWN 191.
— — — CHRISTIANSEN 187.
— — — KROGH 182.
— — — LANGMUIR 191.
— — — NICLOUX 189.
— — — PRESCOTT 190.
— — — REEVE 189.
— —, Vaselinpfropfenmethode nach BROWN 191.
— -organismen, Kohlendioxydproduktion, Messung der — bei — 158.
— -respirationsapparat nach CHRISTIANSEN 187 (A).
— — — KROGH 187.
— -titrimetrische Kohlendioxydbestimmung nach KROGH-REHBERG 161.
Milchsäure 207, 227, 241, 365, 367, 368, 374, 375, 407, 409, 426, 427, 428, 429, 448, 526, 676.
d-Milchsäure 426.
l-Milchsäure 426.
d, l-Milchsäure 427.
Milchsäure-äthylester 427, 465.
— -bakterien 527, 566.
— -benzylidenverbindung 465.

Milchsäure, Bestimmung als Acetaldehyd 431.
—, — — Bariumlactat 434.
—, — — Kohlenoxyd 433.
—, — durch Chromsäure-Oxydation 434.
—, — nach FÜRTH-CHARNASS 431.
—, — — KUNZ-MÖSSLINGER 434.
—, — — MEISSNER-SCHNEYER 433.
—, — — SZEBERENYI 434.
—, — sehr kleiner Mengen 435.
d-Milchsäure-p-Bromphenacylester 426.
Milchsäure, colorimetrische Bestimmung nach HARROP-SLUITER 435.
—, — — — MENDEL-GOLDSCHEIDER 435.
—, Eigenschaften 426.
—, Farbreaktionen 431.
— -gewinnung, bakterielle 274.
— —, manometrische Messung 192.
—, Isolierung 427.
—, Mikrobestimmung 435.
—, — als Bariumlactat 436.
—, — nach RIPPER-WOHACK 436.
—, mikrochemische Bestimmung 412.
—, mikrochemischer Nachweis 429.
—, Mikrooxydation mit Permanganat 435.
—, Nachweis 427.
—, — mittels Mikrobechermethode nach GRIEBEL-WEISS 429.
—, Probe nach DENIGÈS auf — 428.
—, — — HOPKINS-FLETSCHER auf — 428. [428.
—, — — UFFELMANN auf—
—, quantitative Bestimmung
—, Reaktionen 427. [431.
—, Trennung von anderen Fruchtsäuren 463.
Milchschwamm, wolliger 502, 712.
Milchzucker 792, 795, 797, 800, 802, 827.
—, BERTRAND-Werte 783.
— -hefen 813.
Mimosa scandens ROXB. 864.
Mimosoideae 246, 252, 290, 291, 292, 294, 296, 346, 351, 352, 354, 511, 515, 530, 531, 535, 539, 541, 542, 760, 851, 856, 858, 859, 860, 864, 865.
Mimusops Balata CRUEG. 753, 757.
— coriacea MIQ. 544.
— Elengi L. 239, 253, 852, 856.
— globosa GAERTN. 753, 757.
— hexandra ROXB. 515, 761.
— -Saponin 856.
Mineralstoffe, Physiologie 72.
Minze, argentinische 297.
—, japanische 498.
Minzöl, canadisches 346, 347.
Mirabelle 529.
Mirabellensaft, Methylalkohol im — 218.
Mirabilis Jalapa L. 851, 860.
Mirofichte 505.
Mispel 287, 529, 771.
—, japanische 514, 522, 526, 529, 531, 533.
— -lorbeer 536.
Mistel 250, 254, 514, 860.
— -beeren 243.
—, weiße 511.
M'kanifett 511.
Moabifett 512.
Moahholz 359.
Mocayaöl 510, 511.
Mochylalkohol 246.
Mohnöl 520.
—, fettes 711, 760.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, Spektrum 610.
Möhre 254, 355, 498, 503, 519, 711, 750, 751, 755, 761, 772, 852, 861.
Mohrenhirse 293, 496, 500.
Möhren-öl 519.
— -pektin 852, 861.
— -samenöl 355, 498, 503.
— -wurzel-Phytosterin 748.
Mohrrüben, Stigmasteringehalt 730.
MOHRsches Salz 28.
Molekulargewichtsbestimmung nach RAST 624.
Molinea Coerulea MICH. 850, 853.
Mollebaum 346.
Molybdän, Rolle im Pflanzenorganismus 76.
— -schwefelsäure 308.
Momitanne 853.
Monarda citriodora CERV. 346, 347, 354.
— didyma L. 347, 522.
— fistulosa L. 247, 287, 288, 295, 298, 341, 346, 347, 354, 358, 498, 502, 504, 507.
— punctata L. 346, 347, 354, 498, 502.
Monardaein 522.
Monatsrose 247, 253.
Monilia macedoniensis CAST. 867.
— rhoi CAST. 867.
— tropicalis CAST. 867.
Monimiaceae 292, 295, 346, 350, 351, 352.
Mono-aminophosphatide 681.
Monobrom-acetyl-taraxasterin 743.
— -apiol-dibromid 337.
— -isoeugenol-dibromid 328.
Monocarbonsäuren 375, 496.
—, gesättigte 496.
—, ungesättigte 517, 393.
—, —, Eigenschaften 393.
—, —, Ozonanlagerung 394.
Monocotyledonen-Lävulosane 871.
Monodora grandiflora BENTH. 346.
— Myristica HOUTT. 355.
Monoglyceride 591.
—, Refraktion 611.
—, Vorkommen 624.
Monomethyl-l-Inosit 254.
Monooxycarbonsäuren 425, 526.
Monooxyphenylamin 79.
Monosaccharide 774, 822ff., 850.
—, Unterscheidung von Disacchariden 817.
—, Verhalten gegen Säuren 817.
Monosazone 817.
Monosen 817.
Monotropa Hypopitys L. 247, 540, 543, 761, 852.
Monotropin 540.
Monotropitin 539.
Monotropitosid 863.
Montanylalkohol 246.
Moosbeere 533, 534, 537.
Moos, isländisches 525.
—, spanisches 851, 853.
Moraceae 246, 250, 254, 287, 354, 356, 358, 497, 501, 503, 505, 507, 508, 509, 511, 516, 518, 520, 522, 528, 529, 532, 534, 535, 537, 542, 577, 711, 750, 751, 752, 757, 759, 851, 854, 857, 860.
Moratattifett, optische Drehung 612.
Moratifett, optische Drehung 612.
Morchella esculenta PERS. 888.
Moreton Bay Pine 500.
Morin 32, 353.
Morinda citrifolia L. 247, 248, 359, 360, 507, 508, 855.
Morindadiol 344, 360.

Morinda longiflora G. Don. 343, 359, 498, 502, 534, 762.
Morindanol 246.
Morindaöl, äther. 247, 248, 507, 508.
Morinda umbellata L. 360.
Morindin 360, 855.
— -Monomethyläther 360.
Moringa arabica Pers. 515.
— aptera Gärtn. 515.
Moringaceae 511, 515, 760.
Moringa-gerbsäure 325.
— pterygosperma Gaertn. 511, 515, 760.
Moro-Chiku 853.
Moroideae 254, 354, 356, 358, 501, 511, 516, 522, 528, 532, 537, 542, 711, 750, 752, 757, 759, 857.
Morphin, milchsaures 427.
—, salzsaures 219.
Morus alba L. 522.
— nigra L. 250, 522, 528, 501, 511, 529, 531, 759.
— papyrifera L. 516.
— tinctoria L. 354.
Moschuskörneröl, äther. 249, 296, 438 527.
Moskitopflanze 347.
Mosla grosserata Maxim. 346, 354, 358.
— Hadai Nak. 346.
— japonica Maxim. 346, 347.
Mountain Balm. 293, 351, 517.
— gum 504.
— Mint 346.
— pine 356, 500.
Mowrah-butter 620.
— -fett, Jod- und Rhodanzahl 661.
Mucer stolonifer Ehrbg. 525.
Mucoraceae 763, 887.
Mucor Mucedo L. 763.
Mudar 752, 757.
— -Alban 752, 757.
Mudarin 757.
— -Isovaleriansäureester 757.
Multiflorin 856.
Multirotation 778.
Mungobohne 297.
Munjistin 344.
Muriti-fett 511.
— -palme 511.
Murraya exotica var. ovalifoliolata Engl. 508.
Murray river pine 356, 500.
Murumurubutter 507, 509, 510, 511, 513.
Musa Basjov Lieb. 522.
Musaceae 248, 503, 505, 516, 522, 529, 542, 858.
Musa paradisiaca L. 248, 503, 505, 516, 529, 542, 858.
Musa paradisiaca, Kiesel-Körper 58.
— sapientium L. 248, 503, 505, 516, 529, 542, 858.
Muskat-butter 624.
— -nuß 296, 511, 520, 531, 541, 760, 854, 860.
— — -baum 296, 349, 352, 355, 497, 501, 508, 510, 511, 516, 520, 527, 531, 756, 760, 854, 860.
— — -butter 510, 511, 516, 520, 760.
— -nüsse 854, 860.
— nußöl 328, 349, 352, 355, 497, 501, 508, 510, 511.
— öl 335. [885.
Musschia Wollastoni Wats.
Mutarotation 778.
Mutterkorn 499, 502, 524, 527, 763, 732, 739.
— -Ergosterin 733.
— -pilz 773.
— -öl 524.
Mutternelkenöl 351.
Mycena tenerrima 888.
Myoporum laetum Forst. 498.
Myrcia acris DC. 348.
Myrciaria cauliflora Bg. 530, 533.
— plicata Bg. 532, 533.
Mycoderma A. Takahashi 574.
Mycoraphin 763.
Mycosterine 713, 732, 762.
Myelinformen bei Fettnachweis in der Zelle 595.
Mykodextrin 886.
Mykoinulin 886.
Mykose 841, 863.
Myobacterium phlei 587.
— —, Zusammensetzung 589.
Myoporaceae 498, 773.
Myoporum laetum Forst. 773.
— platycarpum R. Br. 772, 773.
Myrica asplenifolia Endl. 536, 542.
Myricaceae 508, 510, 511, 536, 542.
Myrica cerifera L. 510, 511.
— Gale L. 508.
— -wachs 510, 511.
Myricin 516.
Myricylalkohol 235, 251, 592.
Myristica Bicuhyba Schott. 508, 509, 510, 511.
Myristicaceae 296, 349, 351, 352, 355, 497, 501, 508, 509, 510, 511, 516, 520, 527, 531, 541, 756, 760, 854, 860.
Myristica fragrans Houtt. 296, 349, 352, 355, 497, 501, 508, 510, 511, 516, 520, 527, 531, 756, 760, 854, 860.
— malabarica Lam. 511, 520, 531, 541, 760.
Myristicin 355.
Myristicol 355.
Myristin 335.
— -aldehyd 290.
— -säure 511, 591, 667, 390, 391.
— — -Äthylester 390.
— — -p-Bromphenacylester 390.
— — -Methylester 246, 390.
— —, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
— —, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Myrobalanen, echte 543.
Myrobalanus Chebula Gaertn. 543.
Myrocarpus-balsam 536.
— fastigiatus All. 294, 536.
Myrospermum frutescens Jacq. 538.
Myroxylon balsamum Harms. var. genuinum Baill. 252, 294, 354, 536, 538.
— — — var. Pereirae Baill. 252, 294, 354, 536, 538, 760.
— — — var. γ-punctatum Baill. 294, 295, 536, 538.
— peruiferum L. f. 536, 538.
Myrrhe 497, 499, 536, 854, 861.
—, Bisabol 754.
—, Heerabol 852.
Myrrhen-gummi 854, 861.
— -harz 292, 293.
— -kerbel 247, 298, 348, 524.
— -öl 292, 293, 351, 497, 499.
— —, Heerabol- 346.
Myrrhis odorata Scop. 247, 298, 348, 524.
Myrsinaceae 359, 855, 861.
Myrtaceae 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 288, 289, 291, 292, 293, 295, 296, 297, 298, 299, 346, 347, 348, 349, 351, 352, 355, 356, 498, 499, 500, 501, 503, 504, 505, 506, 508, 512, 521, 530, 531, 533, 537, 538, 539, 541, 543, 751, 761, 852, 861, 864, 884.
Myrten-baum 512.
— -samenöl, fettes 512.
Myrtus caryophyllata Jacq. 296, 299, 347, 348, 351, 352.

Myrtus communis L. 512.
Myxomycetes 502, 712, 763, 888.

Nachtkerze, zweijährige 250, 506, 521, 761.
Nadelholzteer 327.
Nahar-Nüsse 514. [72.
Nährelemente der Pflanze
Nährstoffe, Rolle im Pflanzenorganismus 72.
Nandina domestica THUNBG. 297.
Naphthochinone 342.
α-Naphthochinon 311, 312.
α-Naphthol 233, 308, 309, 314.
β-Naphthol 309, 314.
Naphthol-grün-B. 739.
α-Naphtholreagens nach MOLISCH-UDRÁNSZKY 775.
Naphthol-Schwefelsäure 477.
Naphthooxychinone 341.
Naphthoresorcin 775.
Naphthylamin 79.
β-Naphthylamin 260.
α-Naphthylamin-Reagens nach WOODMAN und NORTON 171.
α-Naphthylaminverbindungen von Estern aliphatischer Alkohole 212.
α-Naphthyl-carbaminsäure-n-butylester 232.
— — — -β-phenyläthylester 238.
— — — -zimtester 239.
α-Naphthyl-hydrazin 259.
β-Naphthyl-hydrazin 259, 800.
β-Naphthylhydrazone 801.
Naphthylisocyanat 303.
α-Naphthylisocyanat 214, 313.
α-Naphthylurethane 313.
α-Naphthylurethane von Phenolen, Schmelzpunkte 314.
Narcissus Ionquilla L. 252, 536, 537. [884.
— Pseudo-Narcissus L. 855,
Naringin 334.
Narrow leaved ironbark 292.
— — Mallee 292.
Narzisse, gelbe 855, 884.
Natal-Aloe 540, 853.
Natronkalk 121.
— als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd 143.
Natronlauge als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd 143.
Natrium-amid 317.
— -ammoniumphosphat 21, 54.
Natrium-amylat 233.
— -anthrachinonsulfonsaures 121.
—, anthrahydrochinon-β-sulfosaures 168.
— -antimonoxalat 454.
— -antimonyltartrat 454.
—, Bestimmung in der Asche 106.
—, — — — — nach STETTbacher 108.
—, — neben Kalium 4.
— -chloroplateat 4.
— choleinicum 193.
—, colorimetrische Bestimmung nach BARRENSCHEEN-MESSINER 11.
—, Flammenfärbung 3, 8.
— fluosilikat-Krystalle 56 (A).
—, gallensaures 193.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
—, glycerin-phosphorsaures 547.
—, glycerin-α-phosphorsaures 549.
—, glycerin-β-phosphorsaures 550.
—, hexose-di-phosphorsaures 555.
—, hexose-mono-phosphorsaures 555, 557.
—, histochemischer Nachweis 11.
— -hydrosulfitlösung, alkalische 121.
— — als Absorptionsmittel für Sauerstoff 168.
— — nach VAN SLYKE 168.
— hydroxyd-Asbest 137.
— -hypochlorit 307.
—, indirekte Bestimmung aus den Chloriden 9.
—, inosit-hexa-phosphorsaures nach POSTERNAK 572.
—, isovaleriansaures 386.
—, juniperinsaures 437.
— -kobaltnitrit 6.
— -Magnesium-Uranylacetat 11, 8, 10.
—, malonsaures 31.
— -oleatlösung als Absorptionsmittel für Wasserstoff 180.
— — mit Nickel 122.
—, protalbinsaures 122.
— -palladiumchlorür 39.
— -perchlorat 4.
—, phloionsaures 462.
—, protalbinsaures 180.
—, qualitativer Nachweis 8.
—, quantitative Bestimmungen 9.
Natrium, rhodizonsaures 46.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 74.
—, sabininsaures 437.
— -salze organischer Säuren 363.
— -sulfitlösung, alkalische 122.
— —, — als Absorptionsmittel für Stickstoffoxyd 178.
— -sulfit, saures 260.
— -sulforizinat 20.
— -sulforicinicum nach BERLIOZ-HERYNG 21.
— -thiosulfatlösung zu Jodtitrationen, Haltbarkeit 44.
—, titrimetrische Bestimmung nach NAU 11.
— -uranyl-acetat 11, 12 (A), 383 (A).
— — -formiat 382, 383.
— — -fumarat 423 (A).
—, Vorkommen in Pflanzen 12.
— -wolframat 308.
— -Zink-Uranylacetat 8, 10.
Natterwurz 349, 354, 542.
Nauli-gummiöl 348.
— -harz 753.
Nectandra Coto RUSB. 358, 497, 501.
— Puchury-major NEES 350, 351, 352, 510.
— Rodioei HOOK. 359, 545.
Nelken-blätteröl 351.
— -öl 116, 247, 249, 252, 278, 280, 282, 288, 295, 296, 297, 299, 319, 327, 328, 351, 352, 537, 539.
— -stielöl 296, 298, 327, 351.
— -wurz 351, 851, 862.
— -zimtöl 351.
Nemopanthus mucronata 531.
Neosterin 740, 741, 763.
Neosteryl-acetat 741.
— -benzoat 741.
Neottia Nidus-avis RICH. 759.
Nepal Camphor tree 350, 355.
Nepenthaceae 497.
Nepenthes hybrida VEITCH. 497.
Nepeta Cataria L. 346, 347.
— — — var. citriodora BEK. 502, 504.
— nepetella L. 504, 508.
Nephelium lappaceum L. 524.
— Litchi CAMB. 533.
Nephrolepis cordifolia PR. 886.
Nerium Oleander L. 750, 761, 857.
Neroliöl 246, 253, 346, 536.

Nesslers Reagens 209, 267.
Neuberg-Ester 561.
— —, Darstellung 561.
Neutralisationszahl der Fette 637.
Ngai-Campheröl 358, 512.
Ngaio-Baum 498, 773.
Niamfett 514.
Niaouli (Niauli) 288, 291, 501.
— -öl 288, 291, 504.
Nickel-acetat 341.
—, colorimetrische Bestimmung 69.
— -cyanür 308.
— -Diacetyldioximin 284.
— -dimethylglyoxim 69.
—, qualitativer Nachweis 69.
—, quantitative Bestimmung 69.
—, Tschugaeffs Reaktion 69.
Nicotiana tabacum L. 247, 297, 298, 502, 505, 507, 517, 523, 524, 526, 530, 533, 541, 544, 545, 752, 762.
Nidulariaceae 502, 525.
Nieswurz, schwarze 525.
—, weiße 541, 542, 545, 884.
Nigella-öl 511.
— sativa L. 511.
Niger-öl 512.
— -pflanze 512.
Nigritella suaveolens Kch. 278, 294, 295.
p-Nitranilin 214.
Nitrate, Alkoholprobe nach Borodin 79.
—, Bestimmung im Tabak nach Andreadis 83.
—, — nach Schloesing-Wagner 79.
—, colorimetrische Bestimmung 84.
—, — — mit Disulfophenolsäure 84.
—, — — nach Schmuck 85.
—, Disulfophenolsäurereaktion 79.
—, gravimetrische Bestimmung 81.
—, Indigoreaktion 79.
—, histochemischer Nachweis 87.
—, Nachweis mit Berberin 78.
—, — — Brucin 78.
—, — — Cinchonamin 78.
—, — — Diphenylamin 77.
—, — — Monooxyphenylamin 79.
—, — — Nitron 78.
—, qualitativer Nachweis 77.
—, quantitative Bestimmung 79.
Nitrate, quantitative Bestimmung durch Reduktion zu Ammoniak 82.
—, — — mit Nitron 83.
—, — — nach Blom und Treschow 86.
—, Reaktion mit Ferrosulfat 79.
—, — nach Blom 79.
—, — — Hahn und Jaeger 79.
— -speichernde Pflanze 97.
Nitritbakterien 287.
Nitrite, Assimilation in der Pflanze 97.
—, histochemischer Nachweis 87.
—, Jodstärke-reaktion 79.
—, Nachweis mit Brucin 78.
—, — — Diphenylamin 77.
—, — — Indol nach Niklas 79.
—, — — Nitron 78.
—, — nach Griess 79.
—, qualitativer Nachweis 77.
—, quantitative Bestimmung 87. [79.
—, Reaktion mit Jodstärke
Nitroäthan 220.
m-Nitrobenzhydrazid 278.
p-Nitrobenzoesäure-d-Amylester 234.
— — -äthylester 230.
— — -benzylester 238.
— — -ester 212.
— — -isopropylester 232.
— — -methylester 226.
— — -β-Phenyläthylester 238. [239.
— — -γ-Phenylpropylester
— — -n-propylester 231.
— — -zimtester 239.
p-Nitrobenzylbromid 213.
p-Nitrobenzylchlorid 212.
p-Nitrobenzyliden-trimethylenglykol 236.
Nitrohydroxylaminsäure 257.
Nitrolsäuren 210.
Nitrometer nach Lunge 217.
Nitromethan 220, 226.
Nitron 78, 87.
p-Nitrophenyl-carbaminsäure-äthylester 230.
— — — -n-butylester 232.
— — — -chlorid 214.
m-Nitrophenylhydrazin 429, 456, 800.
p-Nitro-phenylhydrazone 219.
Nitrophenylosazone 801.
o-Nitrophenyl-propiolsäure 781.
p-Nitrophenylurethane 214.
3-Nitro-phthalsäureester 213.
Nitroprussidnatrium 220, 227, 257.
p-Nitrosodimethyl-anilin 311, 312.
Nitroso-indol 79.
α-Nitroso-β-Naphthol 65.
Nitroso-phenole 306.
— -reaktion der Phenole 305.
— -thymol 322, 323, 341.
p-Nitrotoluol 213.
o-Nitroxylenol 86.
Nitroxylreaktion 257.
Noah-Rebe 519, 761.
Nonacosan 580, 707.
Nonylaldehyd 289.
Nonylalkohole 208.
n-Nonylalkohol 249, 235,
— — -phenylurethan 235.
Nonylalkohol, sekundärer 235, 249.
n-Nonylsäure 508.
— —, s. Pelargonsäure 389.
Nordmannstanne 527.
Nori 857.
Novorbol 755.
Nucit 254.
Nucleinphosphorsäure 53.
Nuß-kiefer 347, 496.
— -öl 513, 520.
— —, fettes 510, 511, 711.
— —, Spektrum 610.
Nyctaginaceae 851, 860.
Nyctanthes arbor-tristis L. 773.
Nylandersche Lösung 780.
Nymphaea alba L. 759.
Nymphaeaceae 759.

Ochnaceae 514.
Ocimum basilicum L. 347, 351.
— — var. crispum Cam. 348, 351.
— canum Sims. 348, 538.
— gratissimum Boiss. 347, 348, 351.
— menthaefolium Hochst. 348.
— minimum L. 348, 351.
— pilosum Roxb. 347.
— sanctum L. 348.
— viride Willd. 347.
Ocotea caudata Mez. 288, 296.
— Pichury-major Mart. 351, 510.
— pretiosa B. et H. 536.
— usambarensis Engl. 290.
Octadecandion- (6,7) -säure 398.
Octylaldehyd 289.
Octylalkohole 208.
n-Octyl-alkohol 235, 249.
— -Naphthylurethan 235.
— -Phenylurethan 235.
Octylalkohol, sekundärer 235, 249.

n-Octylsäure 507.
Odina Wodier Roxb. 852,861.
Odollamfett 512, 515.
Okrasamenöl 514.
Okt-amylose 566.
Okumeharz 753.
Olacaceae 516, 759, 854.
Ölbaum 498.
Oldenlandia umbellata Roxb. 344, 359, 360.
Öle 592.
Oleaceae 247, 250, 252, 255, 289, 290, 346, 349, 351, 498, 513, 514, 515, 523, 524, 528, 530, 537, 544, 711, 752, 755, 756, 757, 761, 772, 865.
Olea europaea L. 289, 349, 351, 498, 513, 514, 515, 523, 524, 528, 537, 544, 752, 755, 756, 757, 761, 772.
Oleander 750, 761, 857.
—, gelber 514, 750.
— -öl, fettes 761.
Oleandrin 857.
Oleanol 757.
Olease 524.
Oleasterol 757.
Öle, ätherische 580.
—, fette 592.
—, nicht trocknende 592, 600.
Olenitol 757.
Oleodistearin 625.
Öle, schwach trocknende 600.
Olestranol 757.
Öle, trocknende 592.
—, —, Nachweis 600.
Oleum Brassicae 731.
Olibanum 497.
Oliniaceae 520, 854.
Olive 289, 349, 351, 513, 514, 515, 523, 524, 528, 537, 544, 752, 755, 756, 757, 761, 772.
Olivenharz 351, 537.
— -öl 513, 514, 523, 524, 528, 752, 755, 761.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— —, Nachweis von Rüböl in — 601.
— —, ranziges 289, 498.
— —, Spektrum 610.
Ölmoringie 511, 515, 760.
Ölnußfett 511.
Ölpalme, afrikanische 298, 506, 507, 509, 510, 511, 513, 515, 711, 759, 851, 855, 858, 859.
Ölrettich, chinesischer 519.
Ölsäure 394, 397, 519, 591, 670, 676, 709.
6,7-Ölsäure 591.
Ölsäure, Abscheidung als Lithiumsalz 619.
— -äthylester 397.
— -dibromid 397, 621.
—, Elaidinierung 622.
—, Elementarzusammensetzung 627.
— -methylester 397.
—, Nachweis 397.
— -phytosterinester 752.
—, quantitative Bestimmung 397.
—, Reaktionen 397.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
Omphacomeria acerba DC. 531.
Omphalia Campanella Batsch. 763, 773.
Oenanthe californica Wats. 296.
— crocata 296.
— — L. 539, 750, 756, 772.
— Phellandrium Lam. 859, 861.
— sarmentosa Bol. 296.
Oenanthol 289.
Önanthsäure 283, 388, 507.
— -amid 388.
— -äthylester 388.
— -methylester 388.
Oncoba echinata Oliv. 521.
Ongocea Claineania Pierr. 520.
Onguecoa Gore Engl. 520, 852.
Onobrychis sativa Lam. 864.
Oenocarpol 246.
Oenocarpus bacaba Mart. 858, 859.
Onocerin 757.
Onocol 748, 757.
Ononin 497.
Ononis spinosa L. 497, 757.
— — -Phytosterin 748.
Onopordon Acanthium L. 885.
— illyricum L. 885.
Oenothera biennis 250, 506, 521, 761.
Oenotheraceae 250, 499, 506, 521, 530, 543, 761, 852, 855, 861.
Oenothera Jacquini 852, 861.
Opium 526, 545.
— -wachs 250, 516.
Opoponax 544.
— Chironium Koch 295, 544.
Opuntia 18.
—, Calciumoxalatdrusen 18 (A).
— Dellinii 852 861.
—, Stamm, Aschenbild 112 (A).
— versicolor 530.
Opuntia vulgaris Mill. 772, 852, 861.
Opuntie 772, 852, 861.
Orange, japanische 861.
Orangen-baum, bitterer 253, 290, 291, 296, 501, 530, 533, 536, 859.
— —, s. a. Pomeranzenbaum.
— -blüten-öl 238, 290, 291.
— — -wasser 253.
— -saft, Methylalkoholgehalt 218.
Orbignya 506, 507, 509, 510, 511.
Orchidaceae 294, 295, 357, 500, 503, 506, 536, 540, 759, 858, 887.
Orchis hircina L. 500, 503, 506.
— mascula L. 858.
— Morio L. 887.
Orcin 302, 305, 307, 309, 312, 314, 331, 353, 807.
—, Farbreaktionen 331.
β-Orcin 305, 332.
Oreoselin 353.
Origanum Bevani Holm. 346, 347.
— cinereum De Noe 346, 347.
— creticum Nees. 346, 347.
— floribundum Munb. 346, 347.
— hirtum Lk. 346, 347.
— — Lk. var. α-albiflorum Hassk. 347.
— Majorana L. 297.
— majoranoides Willd. 346.
— Maru L. 346, 347, 503.
— -öl, cyprisches 346, 347, 503.
— —, Smyrnaer 346, 347.
— —, syrisches 346, 347.
— —, Triester 346.
— Onites L. 346.
— smyrnaeum L. 346, 347.
— virens Hoffmg. et Lnk. 346, 347.
— — — — — — var. siculum Benth. 347.
— vulgare L. 346, 347, 865.
— — — — var. viride 347.
Oritis excelsa R. Br. 501, 522.
Orleanbaum 247.
Ornithogalum thyrsoides Jacq. 756, 759.
Orobanchaceae 544, 762, 773, 857.
Orobanche cumana Wallb. 773.
— gracilis Sm. 762.
— Muteli Schltz. 773.
— ramosa L. 773.
— Rapum Thuil. 544, 857.
Orobanchosid 544, 857.
Oryza glutinosa Lour. 863.

Oryza sativa L. 251, 513, 514, 515, 516, 577, 710, 749, 750, 759, 850, 853, 855.
Oryzatoxin 705.
Osazonbildung 259.
Osazone 259, 801.
—, Mutarotation 803.
—, Polarisation 803.
—, Schmelzpunktbestimmung 803.
—, Spaltung 802.
Osazonprobe zur Unterscheidung von Monosen und Polyosen 817.
Osmiumdioxyd 122, 180.
Osmorrhiza longistylis RAFIN. 348.
Ostruthin 353.
OSTsche Lösung 780, 816.
Osyris compressa DC. 856.
Otoba-butter 511.
— Micheli HECK. 511.
— -muskatnußbaum 511.
Othonna crassifolia L. 885.
Owala 515, 760.
— -öl 515.
— —, fettes 760.
Oxalsäure 367, 375, 414, 426, 440, 448, 455, 521.
—, Bestimmung neben Citronensäure 473.
—, — — Weinsäure 472.
— -diäthylester 414, 465.
— -dimethylester 414.
—, Farbreaktionen 415.
— -hydrazid 414, 465.
—, Isolierung 414.
—, mikrochemischer Nachweis 415.
— -monoäthylester 414.
— -monomethylester 414.
—, Nachweis 414.
—, — in pflanzlichen Geweben nach PLAHL 415.
—, — — Säften nach BARAGIOLA-KREIS 415.
—, — mit Nitron 78.
—, physikalische Eigenschaften 414.
—, Reaktionen 414.
—, Trennung von anderen Fruchtsäuren 463, 468.
Oxalessigsäure 440.
Oxantin 308.
Oxin 31.
o-Oxyacetophenon 338, 357.
— — -methyläther 357.
p-Oxyacetophenon 357.
Oxyaldehydäther 277, 294.
Oxyaldehyde 256, 274.
—, aliphatische 274.
—, aromatische 277, 293.
—, Reaktion mit Phenylhydrazin 259.
Oxyamyrin 754.
Oxyanthrachinone 341.
Oxyapiin-methyläther 855.
Oxyazofarbstoffreaktion der Phenole 306.
α-Oxybehensäure 437, 527.
— — -äthylester 438.
o-Oxybenzaldehyd 293. 277,
m-Oxybenzaldehyd 293.
p-Oxybenzaldehyd 277, 293, 307.
— — -Phenylhydrazon 277.
Oxybenzochinone 341.
o-Oxybenzoesäure 538.
m-Oxybenzoesäure 321.
p-Oxybenzoesäure 321, 540.
3, 4, 5-Oxybenzoesäure s. Gallussäure 332, 366, 489, 490, 541.
o-Oxybenzylalkohol 337.
Oxybuttersäure 433.
β-Oxybuttersäure 227.
γ-Oxybuttersäure 425.
β-Oxy-capronaldehyd 676.
Oxycarbonsäuren 425, 526.
Oxycerotinsäure 438, 516, 517, 527.
—, Isolierung 438.
o-Oxychinolin 31.
Oxychinolinacetat 31.
Oxychinone 340, 341.
Oxycoccus macrocarpum PERS. 545.
— palustris PERS. 534, 537.
Oxycymol 322.
Oxydasen, Mangangehalt 76.
1-Oxy-2,4-dimethylbenzol 86.
Oxyelaidinsäure 438,
Oxyfettsäuren 620.
Oxyhexadecylsäure 527.
p-Oxyhydratropasäure-Phloroglucinester 334.
Oxyhydrochinon 305, 335.
Oxyketone, aliphatische 284, 299.
—, Reaktion mit Phenylhydrazin 259.
Oxylapachol 359.
Oxylaurinsäure 527.
Oxyleucotin 358.
Oxylinolsäure 528.
Oxylobium parviflorum BENTH. 530.
Oxylsäure 399.
1-Oxy-2-Methoxy-4-Allylbenzol 327.
1-Oxy-2-Methoxy-4-Propenylbenzol 328.
Oxymethylen 262.
Oxymethylfurfurol 806.
ω-Oxymethylfurfurol 280, 297, 811.
— — -p-Nitrophenylhydrazon 280.
ω-Oxymethylfurfurol-Phenylhydrazon 280.
— — -Semioxamazon 280.
β-Oxymethyltetrose 824.
Oxymyristinsäure 541.
Oxynaphthochinon 358.
Oxy-α-naphthochinon 358.
2-Oxy-1,4-Naphthochinon 342.
5-Oxy-1,4-Naphthochinon 342.
Oxynaphthochinone 341.
Oxyölsäure s. Ricinolsäure 438, 527.
16-Oxypalmitinsäure 527.
Oxypalmitinsäure-cerylester
Oxypaeonol 357. [250.
Oxypelargonsäure 524.
p-Oxyphenetol 331.
Oxyphenylchinonimid 307.
Oxyphenylessigsäure 433.
p-Oxyphenylessigsäure 497.
Oxypolycarbonsäure 440, 528.
α-Oxypropionsäure 526.
Oxysäuren 425.
α-Oxysäuren 425.
β-Oxysäuren 425.
γ-Oxysäuren 425.
δ-Oxysäuren 425.
Oxysäuren, aromatische 485, 538.
Oxystearinsäure 438.
Oxytoluole 320.
Oyster bay pine 356.
Ozonide ungesättigter Monocarbonsäuren 394.

Padang-Benzoe 537, 538.
Pachymose 888.
Pachyrrhizus angulatus RICH. 772.
Paddys river box 288, 502.
Pagodenkornöl 292.
Pagsainguin 497.
Palaquium 753, 757.
— calophyllum PIER. 538.
— Pisang BURCK. 538.
— Supfianum SCHLTR. 538.
— Treubii BURCK. 538, 753, 757.
Pal-Euphorbon 755.
Palladium-chlorür 39, 122, 180.
— -suspension, kolloide 122.
— —, — als Absorptionsmittel für Wasserstoff 180.
Palmae 249, 250, 251, 253, 255, 298, 299, 499, 500, 506, 507, 509, 510, 511, 513, 515, 516, 517, 536, 537, 542, 710, 750, 759, 772, 851, 853, 855, 856, 858, 859.
Palmarosagras 247.

Palmarosaöl 247, 506.
Palmen-Drachenblut 536, 537.
— -tang 864.
Palmettoöl, äther. 506, 507, 509, 510.
Palmfett 513.
Palmitatmethode zur SO_4-Bestimmung 46.
Palmitinsäure 391, 513, 580, 591, 709.
— -äthylester 391.
— -p-Bromphenacylester 391.
— -methylester 391.
— -cerylester 250.
—, Elementarzusammensetzung 627.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
— -Xanthophyllester 580.
Palmito-stearo-azelain 523.
Palmityl-linolyl-glycerin-phosphorsäure 708.
— -oleyl-lecithin, Zusammensetzung 677.
— -phytosterin 752.
Palmkerne 851.
Palmkernfett 506, 507, 509, 510, 511, 711.
—, HEHNER-Zahl 641.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, KIRSCHNER-Zahl 643.
—, POLENSKE-Zahl 643.
—, REICHERT-MEISSL-Zahl 642.
Palmkernöl 283, 298, 630.
Palm-öl 515, 759.
— -wachs 516.
— -zucker 772.
Palo blanco 357. [855.
Panax Ginseng C. A. MEYER
— -Prosapogenin 535.
— repens MAXIM. 535, 852, 856.
— -Saponin 855, 856.
Panicum miliaceum L. 496, 503, 513, 519, 527.
— -Stärke 880.
Panjrut 502, 503, 508.
Pankreasamylase 878.
Pantherschwamm 763.
Pantoffelbaum 517.
Panus stypticus BULL. 763, 773, 863.
Paeonia arborea DON. 357, 851, 860.
— officinalis THUNBG. 357.
Paeonol 338, 357.
Papaveraceae 250, 497, 501, 504, 510, 516, 520, 522, 524, 526, 527, 529, 531, 533, 536, 542, 544, 545, 711, 760, 856.
Papaver dubium L. 545.
— orientale L. 545.
— Rhoeas L. 542, 545, 856.
— somniferum L. 250, 497, 516, 520, 522, 526, 529, 544, 545, 711, 760.
Papiermaulbeerbaum 516.
Papilionatae 246, 247, 250, 251, 252, 254, 287, 290, 291, 293, 294, 295, 296, 297, 353, 358, 361, 497, 499, 501, 506, 510, 511, 513, 514, 515, 516, 519, 520, 522, 524, 526, 528, 530, 533, 535, 536, 538, 539, 540, 541, 542, 577, 711, 750, 751, 752, 754, 757, 758, 760, 772, 851, 854, 855, 856, 857, 859, 860, 862, 864, 865.
Papowia Capea E. et A. CAM. 253.
Pappel-blüten 268.
—, canadische 348.
— -knospenöl, mandschurisches 503..
Paracholesterin 757, 763.
Paracotoin 358.
Paracotorinde 358.
Paracotorindenöl 352.
Paradextran 888.
Paradieskörneröl 350.
Paraformaldehyd 262.
Paragalakto-araban 852.
Paraisodextran 888.
Parakresse 517, 762.
Paraldehyd 265.
Paramaecium caudatum 186.
Paranuß-baum 512, 543.
— -öl 512.
Paraphytosterin 747, 757.
Parasitosterin 758.
Parasolpilz 763.
Paraxylorcin 332.
Parillin 856.
Parmeliaceae 525.
Parthenium argentatum GRAY. 538, 762.
— — -Phytosterin 746.
Passiflora alata AIT. 298, 530, 533, 539.
Passifloraceae 254, 298, 530, 533, 539. [254.
Passiflora coccinea AUBL.
— coerulea LOUR 298.
— edulis SIMS. 298.
— Eichleriana MAST. 539.
— foetida L. 298.
— hybrida hort. 298.
— laurifolia L. 298.
— maculata SCANAG. 298.
— Princeps LODD. 298.
— quadrangularis L. 298.
— racemosa BROT. 298.
— suberosa BROT. 298.
Pastinaca sativa L. 218, 235, 247, 249, 295, 500, 502, 506, 507, 519.
Pastinak 247, 249, 295, 500, 502, 506, 507, 519.
— -öl, äther. 500, 502, 506, 507, 519.
Patchouliöl s. Patschuliöl.
Patia-Vanille 294.
Patschuli-öl 291, 293, 298, 351.
— -strauch 291, 293, 298, 351.
Pavia rubra LAM. 512.
Payena latifolia BURCK. 291.
— Leerii KURZ. 753.
Pechkiefer 858.
Pedaliaceae 512, 514, 515, 578, 712, 762, 853.
Pedilanthus aphyllus BOISS. 251, 517.
— tithymaloides POIT. 517.
Pekan 358, 511, 513, 711, 759, 851.
Pektin 218.
— -säuren 74.
Pelargonaldehyd 270, 289.
—, Semicarbazon 270.
Pelargonium 248, 253, 501, 504, 506, 507, 508, 518.
— -öl, äther. 248, 504, 506, 507.
— —, siehe auch Geraniumöl.
— zonale l'HÉRIT. 530.
Pelargonsäure 283, 389, 394, 397, 398, 508.
— -amid 389.
— -äthylester 389.
— -methylester 389.
Pelea madagascarica BAILL. 294. 348.
Peltigeraceae 773.
Penicillium 282, 534.
— expansum TH. 773.
— glaucum LMK. 283, 763.
Penny Royal 498, 499, 508, 509, 540.
Penta-acetyl-Pinit 242.
— — -Quebrachit 242.
— -bromaceton 460, 461.
Pentaclethra macrophylla BENTH. 515, 760.
Pentadesma butyraceum SAB. 761.
Penta-galloylglucose 543.
Pentan 601.
Penta-oxy-cyclohexan 239.
Pentaspadon Motleyi HOOK. FIL. 523.
Pentite 764.
Pentosane 839.
Pentosazone, Elementarzusammensetzung 802.
Pentosen 279, 822, 850.
—, Anilinreaktion 807.

Pentosen, Benzidinreaktion 808.
—, colorimetrische Mikrobestimmung nach McCance 809.
—, — — — Youngburg 809.
—, Farbreaktionen 806.
—, β-Naphtholreaktion 808.
—, Orcin-Eisenchloridreaktion 807.
—, — -Eisessigprobe 807.
—, — -Reaktion 807.
—, Phloroglucinreaktion 806.
—, quantitative Bestimmung 808.
—, — — mittels Barbitursäure 809.
—, — Phloroglucidbestimmung 808.
—, Reaktionen 806.
—, Reaktion nach Bial. 807.
—, — — Neumann-van der Haar 807.
—, — — Rosenthaler 807.
—, — — Schiff 807.
—, — — Thomas 808.
—, — — Wheeler-tollens 806.
—, Resorcinreaktion 807.
—, unbekannter Art 855.
Pentosido-hexosen 836, 862.
Peppermint tree 292.
Perezia adnata Gr. 359.
— fruticosa Ball. 359.
— nana Gr. 359.
— oxylepis Gr. 359.
— Parryi Gr. 359.
— rigida Gr. 359.
— Schaffneri Gr. 359.
— Wrightii Gr. 359.
Perezon 340, 359.
Perilla citriodora Mak. 521.
— ocymoides L. 521.
— -öl 630.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
Periploca graeca L. 544, 857.
Periplocymarin 857.
Permutit 95, 96.
Persea gratissima Gaertn. 348, 511, 514, 772, 774, 862.
— pubescens Sarg. 287, 501, 503, 507.
Perseit 770, 774.
Persia caryophyllata Mart. 351.
Perubalsam 238, 252, 536, 538.
— -baum 252, 294, 354, 536, 538, 760.
— -Harz 538.
— -öl, äther. 294, 278, 538, 760.
—, weißer 253, 294, 538.
Perückenstrauch 856.
Peruviol 246.
Pestwurz 885, 886.
Petasites niveus Bm. 885.
— officinalis Moench. 885, 886.
— spurius Rehb. 885.
Petersilie 254.
—, gemeine 251, 355, 356, 519, 761, 855.
Petersilien-apiol 356.
— -blätteröl 356.
— -öl 335.
— -samenöl, äther. 356, 591.
— —, fettes 251, 355, 519, 761.
— —, französisches 337.
— -wurzelöl 356.
Petitgrainöl 501.
Petitgrainöle 296.
Petitgrainöl, Portugal 296, 349.
Petroläther, physikalische Eigenschaften und Lösungsvermögen für Lipoidsubstanzen 581.
Petroselaidinsäure 622.
Petroselinsäure 397, 439, 519, 591, 615, 667.
—, Elaidinierung 622.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
Petroselinum sativum Hoffm. 251, 254, 355, 356, 519, 761, 855.
Pettenkofersche Röhren 120.
Pettersonsches Prinzip 118.
Peucedanum Ammoniacum Nees 502, 506, 539, 852, 861.
— galbanifluum Baill. 502, 505.
— Oreoselinum Mönch. 504.
— Ostruthium Koch 498, 503, 505.
— sativum B. et H. 295.
Peumus Boldus Baill. 292, 346, 351.
Pezizaceae 525, 888.
Peziza convexula Pers. 888.
— nigra Bill 525.
— vesiculosa Bull. 888.
Pfeffer, japanischer 292, 510.
— -kraut 346.
— milchling 255.
Pfefferminze 248, 249, 252, 287, 288, 298, 504, 505, 517, 518, 521, 751, 762.
—, wilde 498.
Pfefferminzöl 248, 504, 505.
—, amerikanisches 287, 288, 298.
—, australisches 287.
—, fettes 521, 751, 762.
Pfefferminzöl, französisches 288.
—, japanisches 249, 252, 292, 518.
Pfeffer, peruanischer 346.
— -rohr 850, 853.
— -samenöl 759.
— -schwamm 502, 525, 712, 763, 773.
—, schwarzer 759.
—, spanischer 512, 516, 712, 855, 862.
— -strauch 859.
Pfeifen-gras 850, 853.
— -strauch 254.
Pfeilkraut 859, 864.
Pferdebohne 254, 578, 533, 711, 760, 752 861.
Pfefferling 499, 502, 763.
—, echter 525, 531, 532.
Pfingstrose 357, 851, 860.
Pfirsich 353.
— -baum 246, 287, 296, 497, 504, 508, 529, 533, 851, 860.
— -gummi 851, 860.
— -kernöl, Unterscheidung von Mandelöl 600.
— -öl, äther. 246, 287, 296, 497, 504, 508.
Pflanzen-asche s. auch Asche.
— -atmung, Kohlendioxydbestimmungsmethoden 151ff.
— -kieselsäure 56.
Pflaume 291, 771, 851, 860.
Pflaumen-baum 529, 534, 536.
— -gummi 851, 860.
— kernöl 536.
— -saft, Methylalkohol im — 218.
Pflaume, Wachsüberzug 595.
Phalaris arundinacea L. 759, 855, 887.
Phallaceae 888.
Phallus impudicus L. 499, [888.
Phaeophyceae 857.
Pharbitin 504, 856.
Pharbitisin 518.
Pharbitis Nil Chois. 504, 518, 712, 856.
Phaseolunatin 297.
Phaseolus coccineus Lam. 711, 864.
— lunatus 282, 297.
— multiflorus Willd. 711, 864.
— — — var. β-coccineus 751, 760, 856.
— —, Phosphatidgehalt 683, 684.
— Mungo L. 297.
— radiatus L. var. aurea Prain. 514, 520.

Phaseolus vulgaris L. 254, 522, 711, 758, 760, 772, 849, 852, 861, 864, 865.
— —, Phosphatidgehalt 683, 684.
— —, Phytosterin 747.
Phaseomannit 240, 254.
Phaseosaponin 856.
Phasol 747, 758.
Phebalium dentatum Sm. 501, 505, 506.
— nudum Hook 499, 505, 538.
Phellandrol 292.
Phellodendron amurense — Phytosterin 746.
Phellonsäure, s. α-Oxybehensäure 477, 523, 524, 527, 534.
Phenochinone 310.
Phenol 304, 305, 309, 311, 314, 319, 345, 486.
— -aldehyde 338.
— -alkohole 706, 337.
Phenolate 301.
Phenol-äther 301, 303, 315.
— -carbonsäuren 339.
Phenole 206, 299ff.
—, Alkylierung 316.
—, Benzoesäureester 314.
—, —, Schmelzpunkte 314.
—, biologische Bedeutung 300.
—, bromometrische Bestimmung 319.
—, Derivate, Schmelzpunkte 313.
—, Diphenylurethane 314.
—, —, Schmelzpunkte 314.
—, Fällungen mit Bleiacetat 309.
—, — — Bleiessig 309.
—, Fällungsreaktionen 309.
—, — mit Brom 310.
—, Farbreaktionen 304, 308.
—, — mit Eisenchlorid 304.
—, — — Nitroprussidnatrium 305.
—, freie, im Pflanzenorganismus 301.
—, Histochemischer Nachweis freier — in der Pflanze 310.
—, Indophenolreaktion 307.
—, Kalischmelze 302, 315.
—, Konstitutionsermittlung 314.
—, krystallisierte Derivate mit charakteristischem Schmelzpunkt 313.
—, Metall-Farbstoffreaktionen 308.
—, mikrochemischer Nachweis 308.
Phenole, mikrochemischer Nachweis mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid 308, 309.
—, — — — Mercuriacetat 308, 309.
—, — — — Tetrachlorjod 308, 309.
—, Nachweis mit Cerisulfat
—, — — Molybdän- [308.
schwefelsäure 308.
—, — — Natriumwolframat 308.
—, — — Nickelcyanür 308.
—, — — Phosphormolybdänsäure 308.
—, — — Selenigschwefelsäure 308.
—, — — Titansäure 308.
—, — — Uransalze 308.
—, α-Naphthylurethane, Schmelzpunkte 314.
—, Nitroso-Reaktion 305.
—, Oxyazofarbstoffbildung
—, Phenylurethane, [306.
Schmelzpunkte 314.
—, Phthaleinfarbstoffreaktion 307.
—, quantitative Bestimmung 316, 318.
—, — — durch Acetylierung 319.
—, Reduktionsvermögen315.
—, saurer Charakter 301.
Phenolester 301.
Phenole, Titration mit Diazolösung 319.
—, Triphenylmethanfarbstoffreaktion 306.
—, Veräthern 315.
—, Verestern 315.
—, Verhalten gegen Fehlingsche Lösung 315.
—, — — Mercurisalze 315.
—, Vorkommen 345.
—, Zuckerreaktion nach Molisch bei Phenolen 308.
Phenol, Farbreaktion mit Eisenchlorid 320.
— -gruppe, quantitative Bestimmung 317.
— —, quantitative Bestimmung mittels Natriumamid 317.
— -hydroxylgruppe 300.
—, Indophenolreaktion 320.
— -ketone 338.
—, Nitrosoreaktionen 320.
— -phthalein 637.
—, quantitative Bestimmung als Tribromphenolbrom 320.
— -reaktionen, mikroskopische 302.
Phenol, Reaktion mit Diazobenzolsulfosäure 320.
—, — — Jod 320.
—, Triphenylfarbstoffreaktionen 320.
— -Urethane, Verseifung 317.
β-Phenyl-äthylalkohol 206, 238, 253.
— — -phenylurethan 238.
bis-Phenylcarbaminsäure-Butylenglykolester 236.
Phenyl-carbaminsäure-n-butylester 232.
— — -ester 213.
— — -zimtester 239.
— -Diphenylurethan 320.
m-Phenylendiamin 79, 267.
p-Phenylendiamin 233.
Phenyl-essigsäure 433, 538.
— -hydrazin 258.
— — -chlorhydrat 801.
— — -probe nach Senft 819.
— —, Reinigung 259.
— -isocyanat 213, 303, 313.
— -methylcarbinol 253.
— -α-Napthylurethan 320.
— -osazone 801.
— -Phenylurethan 320.
— -propylaldehyd 291.
γ-Phenylpropylalkohol 238, 253.
p-Phenylsulfosäure 775.
Phenylurethane 213, 313.
—, Darstellung 214.
— von Phenolen, Schmelzpunkte 314.
Phillyrea latifolia L. 772.
Phitin s. Phytin
Phlein 887.
Phleum pratense L. 587, 887.
Phloiolsäure 439.
— -dimethylester 439.
Phloionolsäure 523, 534.
Phloionsäure 523, 534, 462.
— -dimethyester 462.
Phloretin 333.
— -glykosid 333.
— rhamnosid 333.
Phloridzin 302, 333.
Phloroacetophenon-dimethyläther 338, 358.
— — -monobromid 338.
— — -oxim 338.
Phlorobenzophenon 339.
Phloroglucin 301, 302, 303, 305, 307, 309, 310, 312, 314, 315, 316, 319, 333, 334, 354, 497, 543.
—, Farbreaktionen 334.
— -hydrozimtsäureester 354.
— -methyläther 356.
—, mikrochemischer Nachweis 334.

Phloroglucin-monomethyläther 335.
— -phenylurethan 334.
— -trimethyläther 335.
— -Trioxim 334.
—, Verhalten gegen Oxydationsmittel 334.
Phloroglucotannoide 302, 334
o-Phlorol 305, 321. [544.
m-Phlorol 321, 346.
— — -Isobuttersäureester 321, 346.
o-Phlorol-methyläther 321.
m-Phlorol-methyläther 321, 346.
Pholiota squarrosa MÜLL. 712, 763, 773, 863.
Phoenicein 343, 359.
Phoenix, Blattstiel, Kieselkörper 57 (A).
— canariensis hort. 858.
— dactylifera L. 772, 851, 858, 859.
— vinifera 856, 859.
Phoridosid 862.
Phosphatase 211, 553.
Phosphatid A. 711.
Phosphatid B. 711.
Phosphatide 553, 578, 677.
—, Cadmiumchloridverbindungen 697.
—, Darstellung 691.
—, — nach BLEYER-DIEMAIR 696.
—, — — ESCHER 691.
—, — — REWALD 696.
—, — — SCHULZE 693.
—, Definition 677.
—, Eigenschaften 684, 685.
—, Fällungsreaktionen 686.
—, gravimetrische Bestimmung nach COHN 688.
—, — — — EMBDEN 688.
—, histochemischer Nachweis 687.
—, Hydrierung 686.
—, Jodzahl 687.
—, Löslichkeit 685.
—, Nachweis 687.
—, nephelometrische Bestimmung 689.
—, optische Aktivität 686.
—, quantitative Bestimmung 687, 688.
—, Reaktion nach CASANOVA
—, — — KLEIN 687. [687.
—, — — PETTENKOFER 687.
—, — — SIEDLER 687.
—, Reinigung über die Cadmiumchloridverbindungen 697.
—, Spaltung 700.
—, Strychnin-molybdatverfahren zur Bestimmung 689.
Phosphatide, titrimetrische Bestimmung 690.
—, Trennung von Colamin und Cholin 704.
—, Umwandlungen 686.
—, Vorkommen 683, 710.
—, wasserlösliche 681.
Phosphatid, kohlehydrathaltiges 710, 711.
— -säuren 677, 706.
— —, Calciumsalze 708.
— —, Darstellung 707.
— —, Eigenschaften 707.
— —, Spaltung 709.
Phospholipide 579.
Phosphor als Absorptionsmittel für Sauerstoff 168.
—, Bestimmung in Lecithin 702.
—, Gehalt in Pflanzenasche
— -hexonsäure 558. [99.
— -molybdänsäure 308.
— — -anhydrid 48.
—, organisch gebundener, histochemischer Nachweis nach KLEIN 53.
— -pentoxyd 122.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 73.
—, roter 222.
— -salzperle 54.
Phosphorsäure 677.
—, Bestimmung in der Asche 100, 109.
—, — — — — nach EGGERTZ und FINKENER 110.
—, — — — — — — SCHMITZ 110.
—, — — — — — — WOY 109, 110.
—, colorimetrische Bestimmung 52.
—, histochemischer Nachweis 53.
—, — — als Magnesiumammoniumphosphat 53.
—, — — mit Ammoniummolybdat 53.
—, maßanalytische Bestimmung nach NEUMANN-GREGERSEN 50.
—, — — — SAMSON 51.
—, qualitativer Nachweis 47.
—, quantitative Bestimmung 47.
—, — — mit Ammoniummolybdat, Reagenzien dazu 48.
—, — — nach VON LORENZ 48.
—, — — — — — —, Reagenzien dazu 49.
—, störender Einfluß auf Analysen 2.
Phosphorsäure, Vorkommen in Pflanzen 53.
Phosphor, Vorkommen in Pflanzen 53.
Phosphorylierung, biochemische 567.
—, — von Zymohexosen 554.
Phthaleinfarbstoffreaktion der Phenole 307.
Phthalsäure 375.
— -anhydrid 213, 307.
— -benzylester, saurer 238.
— -ester, saure 213.
— -p-nitrobenzylester-äthylester 230.
— — — -benzylester 238.
— — — -n-butylester 232.
— — — -isopropylester 232.
— — — -methylester 226.
— — — -n-phenyläthylester 238.
— — — -β-propylester 231.
Phycomyces nitens AG. 887.
Phyllanthus distichus MÜLL. 543, 757.
Phyllostachys bambusoides SIEB. et ZUCC. 850, 853.
— nigra SIEB. et ZUCC. 853.
— pubescens 850, 853.
— quilioli F. MÜLL. 853.
Physalis Alkekengi L. 349, 533.
Physiologie der Mineralstoffe 72.
Physostigma venenosum BALF. 515, 730, 750, 751, 754, 758, 760.
Phytase 242, 570, 574.
Phytelephas 58.
— macrocarpa R. et P. 851, 858.
Phyteuma limoniifolium SIBTH. 885.
— nigrum SCHM. 885.
— orbiculare L. 762.
— spicatum L. 762, 885.
Phytin 73, 255, 569.
—, biochemische Bedeutung 573.
— -Natrium 569.
—, quantitative Bestimmung 569.
—, Reinigung nach STARKENSTEIN 572.
—, Salze 570.
— -säure 240, 242, 569.
—, Vorkommen 573, 577.
Phytol 205, 211.
Phytolacca abyssinica HOFFM. 759, 855, 860.
— americana L. 497.
Phytolaccaceae 497, 759, 855, 860.
Phytomelane 36.

Phytosterin 597.
— -acetat 673, 715.
— — -probe 598.
— — — nach Bömer 599, 673.
— —, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkte mit Cholesterinacetat 726.
— -Allophansäureester 716.
— -benzoat 715.
— -Cholesterin-Mischkrystalle 599 (A).
— — — nach Bömer 727 (A).
Phytosterine 592, 712.
—, colorimetrische Bestimmung nach Sackett 721.
—, Digitoninfällung 714, 715.
—, Doppelbindung 716.
—, Farbreaktionen 716.
—, Gewinnung 719.
—, — nach Ritter 719.
—, — — Schönheimer 719.
—, gravimetrische Mikrobestimmung nach Szent Györgi 720.
—, — — — Tominaga 720.
—, Halogenanlagerung 717.
—, histochemischer Nachweis nach Klein-Pirschle 715.
—, Jodzahlbestimmung nach Dam 717.
—, — — Reindel 717, 718.
—, katalytische Hydrierung 716.
—, Mengenermittlung 719.
Phytosterinester 752.
—, Verseifbarkeit 715.
Phytosterine, Titration mit Benzopersäure 718.
—, titrimetrische Bestimmung nach Szent-Györgi 721.
—, Trennung gesättigter von ungesättigten 728.
—, Übersichtstabelle 745ff.
—, unbenannte 759.
—, Veresterung 715.
—, Vorkommen 713, 749.
Phytosterin-glykosid 744.
— -glykoside 751.
— -krystalle 599 (A).
— — nach Bömer 727 (A).
— -palmitinsäureester 752.
—, Unterscheidung von Cholesterin 598.
Phytosterolin 744.
Phytosteroline 751.
Picea alba Lk. 858.
— excelsa Lk. 249, 250, 251, 294, 297, 357, 496, 513, 522, 527, 540, 545, 577, 710, 759, 772, 850, 853, 858, 859, 864.
Picea sitchensis 508.
— vulgaris 520.
Picein 357.
Piceol 357.
Pichia farinosa 574.
Pichi-Pichi 498.
Pichurimbohnen, große 351, 510.
— -öl 350, 351, 352.
Picramina Camboita Engl. 519.
— Lindeniana Tul. 512, 519, 520.
— Tariri DC. 519.
Pikraminsäure 796.
Pikrinsäure 122, 796, 797.
Pilocarpus 298.
— microphyllus Stpf. 298, 299.
— racemosus Vahl. 299.
Pilze 499, 500, 502, 505, 507, 521, 522, 524, 525, 527, 528, 530, 532, 534, 537, 578, 712, 763, 771, 773, 774, 859, 863, 864, 886, 887, 888.
Pilzsterine 732.
Pilzwachstum und Zink 76.
Pimelinsäure 421, 425, 523.
— -diäthylester 421.
— -dihydrazid 421.
— -dimethylester 421.
Pimenta acris Wight 247, 296, 299, 324, 347, 348, 351, 352.
— officinalis Linde 351, 352, 543.
Piment-baum 351, 352, 543.
— -blätteröl 351.
— -öl 351, 352.
—, wilder 506.
Pimpinella Anisum L. 287, 294, 296, 348, 357.
— Saxifraga L. 537.
Pinaceae 246, 249, 250, 251, 253, 254, 287, 288, 289, 290, 291, 294, 295, 297, 299, 345, 346, 347, 349, 353, 356, 357, 358, 496, 499, 500, 503, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 513, 516, 518, 519, 520, 522, 524, 527, 529, 531, 532, 535, 540, 542, 544, 545, 577, 710, 749, 750, 759, 772, 850, 853, 855, 858, 859, 864.
Pinellia tubifera Ten. 746, 759.
Pinguicula vulgaris Sm. 537.
Pinie 749.
Pinien-nußöl 510.
— -samenöl 749.
Pinipicrin 855.
Pinit 242, 254, 255.
Pinites succinifer Göpp. 522.
Pinoresinolester 540.
Pinselschimmel, grüner 763.
Pinus australis Mich. 295, 347, 850, 853, 859.
— austriaca Lk. 527.
— banksiana 520, 759.
— cembra L. 294, 511, 520, 532, 577, 710, 759, 853, 859.
— —, Phosphatidgehalt 684.
— contorta Dougl. 296, 347.
— cubensis Griseb. 290, 295, 507, 509.
— edulis Engelm. 496.
— excelsa Wall. 500, 503, 507, 510.
— halepensis Müll. 253.
— heterophylla Ludw. 290, 295, 507, 509.
— Jeffreyi Murr. 289, 347.
— Lambertiana Dougl. 254, 296, 858.
— Laricio Poir. 294, 540, 544, 710.
— — var. austriaca Endl. 294, 540, 544, 710.
— — var. pallasiana Endl. 297.
— maritima Mill. 253.
— maritima Lam. 527.
— maritima Poir. 496, 510.
— —, Phosphatidgehalt 684.
— Massoniana Sieb. et Zucc. 349, 853.
— monophylla Torr. 510.
— monticola Dougl. 500.
— Murrayana Balf. 296.
— palustris Müll. 295, 347, 506, 507, 850, 853, 859.
— parviflora Sieb. et Zucc. 853.
— Pinaster Sol. 496, 499, 507, 510, 522.
— Pinea L. 749.
— ponderosa Laws. 295, 496, 499.
— Pumilio Hncke. 289, 291, 294, 499, 506, 710.
— religiosa H. B. Kth. 522.
— resinosa Torr. 295.
— rigida Mill. 858.
— Sabiniana Dougl. 347, 496.
— sylvestris L. 251, 287, 288, 295, 298, 299, 319, 345, 349, 496, 500, 516, 519, 520, 522, 527, 529, 531, 535, 710, 749, 750, 751, 850, 853, 858, 859.
— Strobus L. 858.
— taurica Nort. 297.
— Thunbergii Parl. 349, 853.

Pinus vulgaris L. var. montana Schur. 294.
Piperaceae 347, 348, 350, 352, 355, 356, 544, 759.
Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium 356.
— angustifolium Ruiz et P. 352, 355, 356.
— betel 324, 329.
— Betle L. 347, 349, 350, 352.
Piperidin 227, 257.
Piper methysticum Forst.
— nigrum L. 759. [544.
Piperonal 278, 295, 327.
— -Phenylhydrazon 279.
— -Semicarbazon 279.
Piperonylsäure 327.
Piper peltatum L. 348.
Pipitzahoinsäure 340, 359.
Pippau, stinkender 293.
Piptadenia rigida Benth. 852, 860.
Pirolaceae 247, 540, 543, 761, 854.
Pirola chlorantha Sw. 543.
— elliptica Nutt. 143.
— medica Sw. 543.
— umbellata L. 543.
Pirus arbutifolia L. 531, 533.
— Aria Ehrh. 353, 529.
— Aucuparia Gaertn. 294, 519, 522, 529, 531, 533, 771, 862.
— communis L. 294, 296, 330, 353, 529, 533, 711, 771, 859, 860.
— coronaria L. 522, 529.
— domestica Ehrh. 529.
— Malus L. 246, 247, 248, 287, 296, 353, 354, 497, 504, 506, 508, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 711, 771, 851, 854, 860,
— moravica 529.
— rossica 529.
— salicifolia Pall. 529.
— Sorbus Gaertn. 287, 529.
— torminalis Ehrh. 287.
— vulgaris L. 760.
Pisangcerinsäure 393, 516.
— -Pisangcerylester 516.
Pisangwachs 516.
Pistacia Lentiscus L. 761.
— Terebinthinus L. 543.
— — var. Palaestina Engl. 761.
— vera L. 512, 514, 515.
Pistacie, echte 512, 514, 515.
Pistacienöl 512, 514, 515.
Pisum arvense L. 578, 711.
— sativum L. 250, 254, 287, 514, 578, 711, 760, 852, 854, 861.
Pitcairnia xanthocalyx Mart. 887.
Pittosporaceae 504, 539, 542.
Pittosporum undulatum Vent. 504, 539, 542.
Piuri 491, 545.
Platinchlorid 180.
Platinchlorwasserstoffsäure 4.
Plantaginaceae 523, 533, 553, 854, 862.
Plantago major L. 533.
— — — var. asiatica Decn. 523.
— Psyllium L. 853, 854, 862.
Platanaceae 349, 760, 772.
Platane, morgenländische 760, 772.
Platanus orientalis L. 760, 772.
Platterbse 578.
Plumbaginaceae 543.
Plumbago europaea L. 543.
Plumiera acutifolia Poir. 517, 757, 761.
Podalirin 852.
Podocarpus chinensis Wall. 864.
— ferrugineus 505.
— macrophylla Don. 853.
Pogostemon Patchouly Pell. var. suavis Hk. 291, 293, 298, 351.
Poinciana pulcherrima Lam. 536, 542.
Poleiöl, amerikanisches 498, 508, 509, 540.
Polenske-Zahl der Fette, Bestimmung 643.
Polyalkohole 775.
Polyamylose 878.
Polyanthes tuberosa L. 246, 252, 350, 500, 536, 538, 884.
Polycarbonsäuren 413.
Polygala alba Nutt. 539.
— amara L. 254.
— Baldwini Nutt. 539.
— Boykini Nutt. 539.
— butyracea Heck. 497. 512.
— calcarea Schultz 539.
Polygalaceae 254, 497, 504, 512, 539, 543, 772.
Polygala depressa Wend. 539.
— javana DC. 539.
— oleifera Heck 539.
— rarifolia DC. 539.
— Senega L. 504, 539, 543.
— — — var. latifolia Torr. et Gr. 539.
— serpyllacea Weihe 539.
— variabilis H. B. K. β-albiflora DC. 539.
— violacea St. Hill. 539.
— vulgaris L. 254, 593.
Polyglucuronsäuren 535.
Polygonaceae 250, 251, 291, 349, 354, 359, 360, 361, 497, 499, 501, 503, 517, 519, 522, 529, 531, 532, 534, 536, 537, 542, 711, 752, 756, 758, 759, 851, 855, 856, 860.
Polygonatum biflorum Ell. 886.
— officinale All. 851.
Polygonin 360, 361.
Polygonum arenarium W. et K. 542.
— Bistorta L. 542. 349, 354.
— Convolvulus L. 251, 361, 531.
— cuspidatum Sieb. et Zucc. 360.
— dumetorum L. 360.
— Hydropiper L. 497, 503, 517, 529, 542, 759.
— lapathifolium L. 542.
— Persicaria L. 501, 542, 752, 759.
— sachalinense Schm. 251, 290, 361.
— tinctorum Ait. 499.
Polyosazone 817.
Polyosen 817.
Polyoxycarbonsäuren 528.
Polyoxymonocarbonsäuren
Polyphenole 257. [438.
Polyphysa peniculus Ag. 886.
Polypodiaceae 249, 290, 354, 355, 499, 502, 508, 517, 524, 762, 886.
Polyporaceae 250, 502, 521, 525, 528, 530, 534, 771, 773, 863 887.
Polyporsäure 340, 359.
Polyporus 773.
— applanatus Wallr. 763, 773.
— betulinus Bull. 763. 773.
— confluens A. et S. 763.
— dryadeus Fr. 525, 530.
— igniarius Fr. 525, 530, 763, 773.
— nigricans 763.
— officinalis Fr. 525, 530, 763.
— officinalis Vill. 250, 521, 523, 528.
— pinicola Fr. 502, 763, 863.
— pseudoigniarius L. 525, 530.
— sulfureus Bull. 521, 525, 528, 763, 773.
— squammosus Fr. 525.
Polysaccharide, s. a. Glykogen, Inulin, Stärke, Zucker.
— Verhalten gegen Enzyme oder Säuren 817.

Polysaccum crassipes DC. 525, 763.
— pisocarpium Fr. 499, 502, 712, 763.
Polyscias nodosa Seem. 852, 858.
— -Saponin 858.
Pomeranzen-baum 533, 536, 539, 542, s. auch Orangenbaum, bitterer.
— —, bitterer 346.
— -schalenöl 235, 290.
Pomoideae 246, 247, 248, 250, 287, 294, 296, 353, 354, 497, 504, 506, 508, 511, 514, 519, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 711, 760, 771, 851, 854, 859, 860, 862.
Pompelmuse 354, 515, 856.
Pongam 501, 511, 514, 515, 520, 528, 751, 760.
Pongamia glabra Vent. 514, 515, 520, 528, 751, 760, 501, 511.
Pongamöl 501, 511, 514, 515, 528.
—, fettes 751, 760.
Populus alba L. 293.
— canadensis Much. 348.
— mandschurica 503.
— Monilifera Ait. 348.
— nigra L. 353, 542, 772, 853, 865.
— Tremula L. 536, 853, 858, 860.
Porphyra, gemeine 857.
— laciniata Ag. 857.
Porree 851, 860.
Portugal-Petitgrainöl 296, 349.
Potamogetaceae 287.
Potamogeton natans L. 287.
— praelongus 265.
Prachtlilie 296, 536, 538, 545, 750, 751, 759.
Pratia angulata Hook. 885.
Preißelbeere, kaukasische 545.
Preßhefe 763.
Primel, arzneiliche 855, 863.
Primula acaulis Jacq. 774.
Primulaceae 540, 761, 774, 852, 855, 861, 863.
Primula cortusuoides L. 540.
— elatior Jacq. 774.
— frondosa Janka 540.
— grandiflora Lmk. 774.
— longiflora All. 540.
— nemorum L. 540.
— obconica 40.
— officinalis Jacq. 540, 774, 855, 863.
Primulaverin 863.
Primula vulgaris Huds. 774.
Primulit 770.
Primverin 837, 855, 863.
Primverose 863. 837.
— -phenylosazon 837.
p-Propenylanisol 324, 348.
Propenylbrenzcatechin-mono-methyläther 326.
4-Propenylbrenzcatechin-monomethyläther 326, 327.
Propenyl-Tetraoxybenzole 336.
— -Trioxybenzole 335.
Propionaldehyd 227, 257, 270, 288.
— -p-Nitrophenylhydrazon 270.
Propionsäure 383, 403, 405, 407, 409, 499.
— -amid 383.
— -äthylester 383.
— -p-Bromphenacylester 383.
—, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
—, Isolierung 383.
— -methylester 383.
—, mikrochemische Bestimmung 411.
—, mikrochemischer Nachweis 384.
—, Nachweis 383.
—, physikalische Eigenschaften 383.
—, Reaktionen 383.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
—, Trennung von anderen Säuren nach Behrens-Kley 401.
—, — — — — — Haberland 402.
Propylalkohol 233.
n-Propylalkohol 208, 227, 230, 231, 232, 248.
Propylguajacol 304, 314, 327, 350.
— -benzoesäureester 327.
n-Propyljodid 231.
n-Propyl-α-Naphthylurethan 231.
— — -p-Nitrophenylurethan 231.
— — -Phenylurethan 231.
Propylpyrogallol 333.
Prosopanche Burmeisteri 250, 759.
Prosopis cumanensis Humb. 852.
— dulcis Knth. 852.
— glandulosa Torr. 852.
— horrida Knth. 852.
— inermis H. et B. 851, 860.
— juliflora DC. 851.
— microphylla Humb. et Bonpl. 852.
Prosopis pubescens Benth. 852.
Prostanthera cineolifera B. et Sm. 292, 346, 347.
Proteaceae 254, 296, 353, 357, 359, 497, 501, 522, 855, 860.
Protea mellifera Thunb. 330, 353, 497.
Protium heptaphyllum March. 756.
— Icicariba March. 753.
Protocatechualdehyd 293.
— -methylenäther 278, 295.
Protocatechusäure 325, 488 (A), 541.
— -äthylester 488.
— -cerylester 541.
—, Isolierung 488.
— -methylester 488.
—, mikrochemischer Nachweis 488.
—, Reaktion mit Ferrichlorid 489.
—, Überführung in Brenzcatechin 489.
Protococcaceae 771.
Protococcus vulgaris 764, [771.
Protocotoin 339, 358.
Provitamin, antirachitisches [733.
Provitamin D 735.
Prunicyanin 856.
Prunoideae 246, 250, 252, 254, 287, 291, 293, 296, 353, 497, 504, 508, 511, 514, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 535, 536, 539, 540, 542, 711, 756, 758, 760, 771, 772, 851, 854, 856, 860, 863.
Prunol 246, 758.
Prunus Amygdalus Stok. 291, 497, 536, 760, 851, 860.
— — — var. amara 863.
— armeniaca L. 529, 531, 533, 539, 851, 860.
— avium L. 254, 293, 522, 526, 529, 531, 533, 535, 539, 771, 851, 856.
— Caproniana hort. 529.
— Cerasus DC. 529.
— — L. 254, 291, 497, 522, 529, 533, 711, 854.
— domestica L. 522, 529, 533, 539, 771, 851, 860.
— emarginata 760. [533.
— italica Borck. 529, 531,
— Laurocerasus L. 252, 291, 771, 772.
— Mehaleb L. 529, 531, 533,
— Padus L. 291. [539.
— Persica Sieb. et Zucc. 246, 287, 296, 353, 497, 504, 508, 529, 533, 851, 860.

Prunus serotina Ehrh. 250, 291, 758.
— spinosa L. 529, 856.
— -Varietäten 529, 534, 536.
— virginiana Mill. 250, 291, 536, 540, 542, 756, 758.
Psalliota campestris L. 525, 531, 534, 712, 763, 773.
— tormentosa Fr. 525.
— xanthoderma Gen. 763.
Pseudaconitin 541.
Pseudocerylalkohol 251.
Pseudoconhydrin 544.
Pseudocymopterus anisatus Gray 348.
Pseudoemodin 360.
Pseudoinulin 870, 871, 886.
Pseudo-Loxa-Chinarinde 545.
Pseudonitrole 210.
Pseudophoenix vinifera Becc. 856, 859.
Pseudotsuga Douglasii Carr. 296, 509, 864.
Psidium acutangulum Bg. 530, 532.
— araca Rad. 530, 532.
— Guayava L. 351, 530, 532.
Psoralea bituminosa L. 510.
Psychotria emetica Mut. 544.
— Ipecacuanha Müll-Arg. 530, 534, 754, 762.
Pteridium aquilinum Kuhn 290.
Pterocarpus erinaceus Poir. 349.
— Marsupium Roxb. 349, 541.
Pterocarya caucasica Mey. 358.
Ptychotis Ajowan DC. 347.
— Ammi L. 347.
— atlantica Coss. et Dub. 347.
— trachysperma Boiss. 347.
— verticillata Duby 347.
Ptyalin 841.
Puglia-Olivenöl 349, 351, 544.
Pueraria hirsuta Mats. 501.
Puhwang 758.
Pulcheremodin 360.
Pulicaria dysenterica Gaertn. 885.
Pulmonaria officinalis L. 250, 512, 762, 855, 862.
Punicaceae 530, 533, 543, 884.
Punica Granatum L. 530, 533, 543, 884.
Punktfarn, dorniger 762.
Purgier-baum 497, 501, 503, 504, 506, 510, 512, 518.
— -strauch 249, 291, 512, 517, 543, 761.
— -wegdorn 761.
Purpurholz 343, 359.
Purpurin 344, 360.
Purpuro-gallin 333.
— -xanthin 344, 359.
Puya chilensis Mart. 853, 860.
— coarctata Fisch. 853, 860.
— lanata Schult. 853, 860.
— lanuginosa Schult. 853, 860.
— tuberculata Mart. 853, 860.
Pycnanthus Kombo Warbg. 511.
Pycnanthemum lanceolatum Pursh. 346.
— muticum Pers. 498.
Pyknometer nach Sprengel-Ostwald 605.
Pylaiella litoralis Kjellm. 773.
Pyocyanin, Einfluß auf die Bakterienatmung 201.
Pyrethrolon 246.
Pyrethrum carneum M. B. 498, 500.
— cinerariaefolium Trev. 502, 762.
— roseum M. B. 498, 500.
Pyrocatechin 325.
Pyrocatechusäure 325.
Pyrogallol 301, 302, 303, 309, 310, 312, 314, 315, 332, 333, 354, 489, 490.
— -dimethyläther 333, 340, 354.
— — -benzoesäure-ester 333.
— -diphenylurethan 333.
—, Farbreaktionen 333.
— -lösung, alkalische 121, 168.
— —, — nach Schwentker 168.
— -phenylurethan 333.
— -Schwefelsäure 448.
— -trimethyläther 333.
Pyrogallussäure 332.
γ-Pyron-α, α-dicarbonsäure 492.
Pyrrolreaktion 419.

Quamasia quamash Coville 884.
Quassia amara L. 543.
Quassie, bittere 543.
Quebrachia Lorentzii Grisb. 349, 354, 541, 543, 855.
Quebrachit 242, 254, 255.
l-Quebrachit 254.
Quebracho Colorado 349, 354, 541, 543, 855.
— -holz, rotes 349, 354, 543, 855.
Quebrachol 758.
Quebrachorinde 242.
Quebrachorinde weiße 255, 745, 758.
Quecke 254, 529, 772, 887.
Quecksilber, acetondicarbonsaures 456.
— im Pflanzenorganismus 75.
— -reagens zur Citronensäurebestimmung 458.
—, Reinigung nach Crafts 116.
— — nach Hempel 116.
— Vermeiden von Schädigungen beim Arbeiten mit — 115.
—, verschüttetes, beseitigen 115.
— zur Gasanalyse, Reinigen 116.
Quendel 346, 347.
— -öl 346, 347.
Quercetin 541, 543.
— -tetramethyläther 335.
Quercinit 243, 255.
Quercit 227, 329, 253, 831.
d-Quercit 253.
l-Quercit 253.
Quercitrin 825, 856.
— glucoso-rhamnosid 856.
Quercitron 825.
— -rinde 856.
Quercus acuta Thbg. 853.
— Aegilops L. 542.
— alba L. 541, 851, 853, 858, 860.
— bicolor Westw. 541.
— citrina Bauer 541.
— coccinea Wangh 541.
— dentiflora Hook 541.
— discolor Ait 541.
— falcata Michx. 541.
— graeca 542.
— infectoria Oliv. 542.
— lusitanica Lam. 542.
— macrolepis 542.
— nigra 825.
— palustris Du Roi 541.
— Phellos L. 541.
— Prinus L. 541.
— Robur L. 253, 254, 255, 287, 288, 294, 354, 496, 499, 515, 516, 541, 542, 771, 772, 759, 851, 853, 860.
— rubra L. 541.
— semicarpifolia Sm. 541.
— sessiliflora Salisb. 290, 354.
— stellata Wangh. 541.
— suber L. 253, 294, 354, 534, 516, 523, 524, 527.
— tauricola Kotsch. 542.
— tinctoria Michx. 541, 856.
— Ungeri Kotschy 542.
— Vallonea 542.
Quillaja-rinde 18.

Quillaja-rinde, Rinden-Asche 17 (A).
— Saponaria Mol. 860.
— -Sapotoxin 860.
Quino-Quino 294.
— — -Balsam 536, 538.
Quitte 330, 511, 529, 531.
—, gemeine 851, 854, 860.
—, japanische 529.
Quittenschleim 851, 854.

Radix Rhei gallici 360, 361.
Raffia pedunculata Beauv. 250, 251.
— -wachs 250, 251.
Raffinose 827, 832, 838, 839, 845, 864.
—, Darstellung 846.
—, Nachweis nach Bourquelot-Bridel 845.
—, quantitative Bestimmung 846.
—, Süßkraft 777.
Ragweed 250, 505, 511, 512, 712, 752.
Rainfarn 252, 502, 513, 519, 521, 530, 532, 534, 544, 762.
— -blütenfett 235.
— -öl, fettes 252, 502, 762.
Rambutantalg 524.
Ramie 246.
Ramona stachyoides Briq. 498.
Randia Dumetorum Lam. 504.
Ranunculaceae 250, 251, 254, 297, 357, 359, 506, 511, 515, 516, 517, 522, 525, 536, 538, 540, 541, 542, 750, 751, 760, 771, 772, 851, 860.
Raphidenbündel in Amaryllis 18 (A).
Raphanus sativus L. var. alba 519.
— — var. oleifera Reichb. 519.
Raps 511, 514, 515, 519, 750, 760.
—, indischer 511, 711.
— -öl 511, 514, 515, 519, 750, 760.
Raraksaponin 855.
Rasamala-baum 291, 293, 537, 760.
— -harz 293, 537, 760.
— -holz 537.
— — -öl 291, 293.
Rauschbeere 517.
Raute 246, 249, 289, 290, 298, 497, 501, 504, 508, 509, 539, 856, 861, 865.
Rautenöl 246, 282, 289, 290, 298, 497, 501, 504, 508, 539.
Rautenöl, algerisches 235, 249.
—, französisches 298.
—, spanisches 298, 299.
Ravensara aromatica Gm. 351.
Rayan-baum 515, 761.
— -öl 515.
Raygras, englisches 246, 759.
Reagens nach Almén 306.
— — Aloy-Laprade 308.
— — Aloy-Rabaud 308.
— — Barfoed auf Zucker 780.
— — Benedict 779, 816.
— — Bertrand auf Zucker 780.
— — Bocavisco 308.
— — Brauer 308.
— — Caro 621.
— — Denigès 458.
— — — auf Phenole 308.
— — Fehling 779.
— — Folin-Denis 308.
— — Folin-Wu Nr. 4 816.
— — Haine auf Zucker 780.
— — Hauser-Lewite 308.
— — Hofmann-Hoechtler 308.
— — Knapp 780.
— — Levine 308.
— — Levy 308.
— — Lintner 306.
— — Millon 305, 306, 489.
— — Nijn 834.
— — Nylander 780.
— — Orloso 308.
— — Ost 780, 816.
— — Ost-Pieraerts 816.
— — Pavy auf Zucker 780.
— — Sachse 780.
— — Sjollema auf Zucker 780.
— — Soldaini auf Zucker 780.
— — Soldaini-Ost 834.
— — Tollens 256.
— — Woodman und Norton 171.
Reagenzien zur Luftanalyse nach Shepherd 141.
— — Zuckerbestimmung nach Bang 793.
— — — — Bertrand 782.
— — — — Folin 795.
— — — — Folin-Wu 794.
— — — — Hagedorn-Jensen 791, 792.
Reaktion nach Aloy-Laprade 308.
— — Angeli-Rimini 257.
— — Arnold-Mentzel 307.
— — — —, Schryversche Modifikation 262.
— — Arnold-Werner 305, 307.
Reaktion nach Auld-Hantzsch 266.
— — Baer auf Triosen 805.
— — Barbet 307.
— — Barfoed 817.
— — Baudouin auf Sesamöl 601.
— — Bayer 307.
— — Bayer-Melzer 307.
— — Behrens 309.
— — Bellier 600.
— — Berg auf Aldosen 815.
— — Berthelot 307.
— — Berthelot-Lex 307.
— — Bertrand 823.
— — Bettendorf 601.
— — Bial 807.
— — Bieber 600.
— — Blom auf Nitrate 79.
— — Borodin auf Nitrate 79.
— — Candussio 305.
— — Cannizzaro 256.
— — Casanova auf Phosphatide 687.
— — Colin-Ruppol 814.
— — Cotton 307.
— — Dehn-Scott 307.
— — Denigès auf Benzoesäure 480.
— — — — Citronensäure 458.
— — — — Dioxyacetonphosphat 549.
— — — — Milchsäure 428.
— — — — Triosen 804.
— — — — Zuckeralkohole 764, 765.
— — Dische-Popper 775.
— — — — auf Hexosen 811.
— — — — auf Ketosen 814.
— — Döbner 260.
— — Dragendorff 307.
— — Ekkert auf Phenole 305.
— — Endemann 306.
— — Escaich 308.
— — Eykmann 305.
— — Fehling 779.
— — Flückiger 307.
— — Frisch 305.
— — Frommer-Emilowicz 281.
— — Gallois 241.
— — Gorup-Besanez 305.
— — Griess auf Nitrite 79.
— — Guareschi 306.
— — Guareschi-Lustgarten 306.
— — Hager-Salkowski für Sterine 598.
— — Hahn-Jaeger auf Nitrate 79.

Reaktion nach HALPHEN 601.
— — HARTWICH-WINCKEL 307.
— — HEHNER 262.
— — — auf Phenole 306.
— — HOPKINS-FLETSCHER 428.
— — IHL-PECHMANN 814.
— — JACQUEMIN (Indophenolreaktion) 307, 308.
— — — auf Pyrogallol 305.
— — JOACHIMOWITZ 307.
— — JONESCU 480.
— — KENT-TOLLENS 830.
— — KLEIN auf Phosphatide 687.
— — KOMAROWSKY-TAKAHASHI 231, 233.
— — LAFON-KELLER-KILIANI 827.
— — LAMBERT 306.
— — LEGAL 257, 281.
— — — -Rothera 281.
— — LEX 307.
— — LIEBERMANN 305.
— — — für Sterine 598.
— — LIEBERMANN-BURCHARD 743.
— — — — auf Egosterin 734, 738.
— — — — auf Phytosterine 716, 728.
— — — — auf Stigmasterin 730.
— — — — auf Zymosterin 741.
— — LIEBERMANN-STORCH-MORAWSKI 601.
— — LIGHTFOOD auf Fette 596.
— — LINDT 307.
— — MACH auf Phytosterine 728.
— — MANSEAU 307.
— — MELZER 307.
— — MILLON 305.
— — MOHLER 480.
— — MOLISCH 280.
— — MOLISCH-UDRANSZKY 775.
— — MOORE-HELLER auf reduzierende Zucker 778.
— — NENCKI-SIEBER 307.
— — NYLANDER 780.
— — NEUBERG auf Sterine 598.
— — NEUMANN-VAN DER HAAR 807.
— — OSHIMA-TOLLENS 810.
— — OST 780.
— — PETTENKOFER auf Phosphatide 687.
— — PINOFF 814.
— — POLLACCI 307.
Reaktion nach POLACCI-DRAGENDORFF 307.
— — POUGNET 306.
— — RAUPENSTRAUCH 306.
— — REYNOLDS-GUNNING 281.
— — RIMINI 266.
— — ROMIJN 263.
— — ROSENHEIM auf Ergosterin 734.
— — ROSENTHALER auf Methylpentosen 810.
— — — auf Pentosen 807.
— — RUBNER auf reduzierende Zucker 779.
— — SACHS 879.
— — SALKOWSKI 307.
— — — auf Ergosterin 733.
— — — — Phytosterin 728.
— — — — Stigmasterin 730.
— — — — Zymosterin 741.
— — SCHERER-SALKOWSKI 241.
— — SCHIFF 807.
— — SCHNEIDER zum Nachweis von Rüböl in Olivenöl 601.
— — SCHOTTEN-BAUMANN 314.
— — SELIWANOFF 280, 814, 832.
— — — auf Fructose 566.
— — SELIWANOFF-WEEHNIGEN 814.
— — SIEDLER auf Phosphatide 687.
— — SOLTSIEN auf Sesamöl 601.
— — STEINLE-KAHLENBERG auf Phytosterine 728.
— — THOMAS 808.
— — TOLLENS 775.
— — TORTELLI-JAFFÉ 741.
— — — — auf Ergosterin 734.
— — — — — Tierfette 599.
— — TROMMER 779.
— — TSCHUGAEFF 69.
— — UFFELMANN 428.
— — VORLÄNDER 261.
— — WACKER 775.
— — WELMANS 599.
— — WELMANS-SERGER 799.
— — WHEELER-TOLLENS 806.
— — WHITBY auf Sterine 598.
— — WIDTSOE-TOLLENS 810.
— — WINDISCH 766.
Rebtränen 530, 531, 533.
Red Fir 296.
— gum 292.
— — -tree 288, 292.
— Mallee 292.
Reduktion der Gasvolumina 123.
—, phytochemische 275.
Refraktion der Fette 610.
Refraktometer nach ABBÉ 610.
— — PULFRICH 610.
REICHERT-MEISSL-Zahl der Fette, Bestimmung 641.
Reineclaude 529, 531, 533.
Reis 251, 513, 514, 515, 516, 577, 710, 749, 750, 759, 850, 853, 855.
— -kleie 570.
— — -fett-Sterine 729.
— -kleienöl, fettes 749, 750.
— -melde 535.
— öl 251, 513, 514, 515, 750, 759.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, polierter 677.
— -schimmel 521, 763, 859, 863.
— -Stärke 880.
— -wachs 516.
Remijia pedunculata FL. 544.
— Purdieana WEDD. 755.
Resedaceae 539.
Reseda odorata L. 539.
Resede, wohlriechende 539.
Reservestärke 879 (A).
Resorcin 301, 302, 304, 305, 307, 309, 310, 311, 314, 319, 329, 353.
— -diphenylurethan 329.
—, Farbreaktionen 329, 330.
— -phenylurethan 329.
— -Schwefelsäure 448.
Respirationsversuche, Gasanalysenautomat für — 146.
Respiratorischer Quotient, Ermittlung 146.
Reticularia lycoperdon 712 763, 888.
Rettichöl, fettes 519.
Réunion-Geraniumöl 248.
Reversionsspektrometer nach HARTRIDGE 178.
Rhabarber 344, 521, 529, 534, 537, 758.
—, Altai- 360, 361.
—, Anam- 360, 361.
—, bucharischer 360, 361.
—, chinesischer 359, 360, 361, 522, 537, 542, 851, 860.
—, französischer 360, 361.
—, Himalaya- 360, 361, 542, 759.

Rhabarber, japanischer 360, 361.
—, österreichischer 360, 361.
— -pektin 855.
—, pontischer 360, 361, 536, 542.
—, sibirischer 360, 361.
Rhamnaceae 250, 251, 293, 351, 361, 497, 501, 512, 514, 517, 520, 523, 526, 543, 758, 761, 854, 855, 856, 861, 863, 865.
Rhamnetin 335.
Rhamnicosid 863.
Rhamninose 847, 865.
Rhamno-emodin 361.
— -hexonsäure 831.
Rhamnol 758.
Rhamnose 598, 787, 837, 856.
—, Naphthoresorceinprobe 804.
—, Süßkraft, 777.
l-Rhamnose 824.
— — -p-Brombenzhydrazid 825.
— — -p-Bromphenylosazon 825.
— —, Darstellung 825.
— — -β-Naphthylhydrazon 825.
— — -p-Nitrophenylhydrazon 825.
— — -Phenylosazon 825.
— — -p-Tolylhydrazon 828.
Rhamnosterin 758.
Rhamnus alpinus L. 856, 861, 865.
— carniolicus Kern. 361.
— catharticus L. 361, 501, 520, 523, 758, 761, 854, 855, 856, 861, 863.
— Frangula L. 361, 758, 856.
— infectorius L. 856, 861, 865.
— japonicus Max. var. genuina 361.
— oleoides L. 856, 861, 865.
— pumilus L. 816, 861, 865.
— Purshianus DC. 361, 512, 514, 520, 543, 758.
— saxatilis L. 856, 861, 865.
— tinctorius Waldst. et Kit. 856, 861, 865.
— utilis Deche 856.
Rhapontik 360, 361, 542.
Rhein 344, 360.
Rheotannoglykosid 537.
Rheum crispum Hort. 529.
— Emodi Wall. 360, 361, 542, 759.
— -emodin 360.
— — -monomethyläther360.
— hybridum Hort. 522, 529.
— nepalense 529.
— nutans Pall. 529.
Rheum officinale Baill. 359, 360, 361, 522, 529, 537, 542, 758, 851, 855, 860.
— palmatum L. 359, 360, 361, 529, 532, 537, 542, 758, 851, 855, 860.
— Rhaponticum L. 360, 361, 536, 542.
— undulatum L. 360, 361, 529.
— vesicarius L. 360.
Rhinacanthus communis Nees 361.
Rhinanthin 544.
Rhinanthus minor Ehrh. 577, 771, 773.
Rhizopus nigricans Ehrbg. 525.
Rhodan, Herstellung von freiem 659.
— -kalium 24.
— -zahl der Fette, Auswertung 666.
— — — —, Bestimmung 658.
— — — —, —, Ausführung 661.
— — — —, Reagenzien zur Bestimmung 661.
Rhodeose 825, 826, 857.
Rhodizonsäure 241.
Rhododendron ferrugineum L. 498, 502, 533, 761.
— maximum L. 543.
Rhodosphaera rhodanthema Engl. 543.
Rhodymeniaceae 773, 862.
Rhodymenia palmata 773, 862.
Rhus acuminata DC. 353.
— ambigua Lav. 353.
— aromatica Ait. 533, 543.
— Coriaria L. 530, 533, 543.
— Cotinus L. 856.
— elegans Ait. 543.
— glabra L. 530, 531, 533, 543.
— orientalis Schw. 353.
— rhodanthema Müll. 543, 856.
— semialata Murr. 543.
— suaveolens Ait. 543.
— succedanea L. f. 250, 251, 289, 353, 503, 508, 514, 524, 761.
— Toxicodendron L. 543, 856.
— typhina L. 530, 533, 543.
— vernicifera DC. 329, 349, 353, 852, 861, 862.
Rhymovis atramentosa Batsch 763.
Ribes Grossularia L. 522, 529, 531, 533, 534, 851.
— nigrum L. 529, 531, 533.
Ribes rubrum L. 246, 353, 499, 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 760,
— saxatilis 254. [855.
Ribose 804.
d-Ribose 824, 854.
— -p-Bromphenylhydrazon 824.
Richardsonia pilosa H. B. K. 534.
— scabra St. Hl. 534.
Ricinelaidinsäure 438, 622.
— -äthylester 438.
Ricinodendron africanum Müll. 289, 527.
Ricinolein 527.
Ricinolsäure 438, 527.
— -äthylester 438.
— -dibromid 438.
—, Elaidinierung 622.
—, Esterzahl 666.
—, Isolierung 438.
— -methylester 438.
—, optische Drehung 612.
—, Reaktionen 438.
—, Verhalten gegen Rhodan 660.
Ricinolstearinsäure 527.
Ricinus 289, 523, 524, 526, 527, 528, 711.
— communis L. 246, 299, 523, 524, 526, 527, 528, 711.
— -öl 289, 438, 524, 527, 528.
— —, Acetylzahl 646.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— —, optische Drehung 612.
— —, Refraktion 611.
— —, Spektrum 610.
—, Phosphatidgehalt 684.
Riesenbohne 864.
Rindertalg, Elementarzusammensetzung 627.
Ringelblume 511, 512, 752, 885.
Risdon 356.
Rispenhirse 513, 519, 527.
Robinia Pseudacacia L. 250, 252, 254, 290, 291, 295, 520, 750, 751, 856, 860, 865.
Robinie 250, 252, 254, 290, 291, 295, 520, 750, 751, 856, 860, 865.
Robinienblütenöl, äther. 252, 295.
Robison-Ester 557.
— —, Darstellung nach Neuberg-Leibowitz 558.
Rocellaceae 771.
Rocella fuciformis 765, 771.
— montagnei Bél. 771.
— peruensis Krempelh. 771.
— phycopsis Ach. 771.

Rocella tinctoria 765.
Rocellsäure 422, 524.
— -diäthylester 422.
Rodophyceae 857.
Roggen 529, 525, 532, 711, 749, 750, 759, 850, 853, 855, 858, 859, 863, 887.
—, Aschenanalyse 99.
— -kleie 750.
— -öl 750, 759.
— —, fettes 711, 858, 859.
— -samen-Phosphatid 679.
Rohlipid 579.
Rohlipoide 580.
Röhrenkassie 533.
Röhren nach PETTENKOFER 120.
Rohrzucker 827, 832, 834, 837.
—, Bestimmung nach HUDSON 839.
—, Eigenschaften 837.
—, Invertinspaltung 838.
—, Isolierung nach SCHULZE-FRANKFURT 840.
— -melasse 859.
—, Nachweis 838.
—, Polarisation 839.
—, Strontianverbindung 840.
Römisch-Kamillenöl 232, 235, 248, 249, 502, 503, 517, 518.
Roncheria Griffithiana-Phytosterin 748.
Roquefortkäse, Aromastoffe bei der Reifung 283.
Rosa canina L. 251, 294, 506, 520, 522, 529, 531, 711, 760, 851, 855.
Rosaceae 246, 247, 250, 251, 252, 253, 254, 287, 289, 290, 291, 293, 294, 295, 296, 351, 353, 354, 355, 497, 499, 501, 504, 506, 508, 511, 514, 519, 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 535, 536, 539, 540, 542, 711, 756, 758, 760, 771, 772, 851, 854, 855, 856, 859, 860, 862, 863.
Rosa centifolia L. 247, 253, 289, 351.
— damascena MILL. 247, 253, 289, 351.
— gallica L. 247, 253, 289, 351, 497, 533, 542.
— multiflora THUNBG. 856.
Rosanilinhydrochlorid 257.
Rosa rubra LAM. 542.
Rose, Damascener 289, 351.
—, französische 247, 253, 289, 351, 497, 533, 542.
—, Hecken- 251, 294, 506, 520, 522, 529, 531, 855,
—, Hunds- 531, 711, 760, 851.
Rosen-öl 238, 247, 253, 289, 351.
— -wachs 251.
Rosmarin 287, 347, 505.
— -öl 287.
— —, spanisches 347, 505.
Rosmarinus officinalis L. 287, 347, 505.
Rosoideae 247, 251, 253, 254, 287, 289, 290, 294, 295, 351, 355, 497, 499, 501, 504, 506, 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 542, 711, 760, 851, 855, 856, 860, 862.
Rossignol-Ventil 200 (A).
Roßkastanie 290, 349, 354, 535, 543, 711, 761, 855, 858, 859, 861.
Roßkastanien-blätter, Phosphatidgehalt 683, 684.
— -saponin 535, 855, 858, 859, 861.
Roßkümmel 292.
Rotalgen 773, 857.
Rotbuche 250, 290, 514, 516, 520, 522, 526, 532, 535, 759, 851, 853, 858, 860.
Rotdorn 250.
Roteiche 541.
Rote Rübe 851.
Rotholzbaum 511, 515, 750.
Rotklee 520, 539, 540.
Rotkohl 520, 760, 855.
Rottlera tinctoria ROXB. 355, 517.
Rottlerin 335, 355.
Rotzbacillus 763.
Roubiera multifida MIQ. 348.
Rübensaft 239.
Ruberythrinsäure 343, 359.
Rubia angustifolia L. 359, 360.
Rubiaceae 247, 248, 253, 297, 298, 353, 357, 359, 360, 498, 502, 504, 506, 507, 508, 509, 513, 516, 530, 534, 537, 544, 545, 712, 754, 755, 758, 762, 773, 855, 857, 859, 862, 885.
Rubia corymbosa DC. 359, 360.
Rubiadin 344, 360.
— -glykosid 360.
— -monomethyläther 360.
Rubia hypocaria DC. 359, 360.
— Munjista ROXB. 359, 360.
— Relbun CHAM. et SCHL. 359, 360.
— sikkimensis KRZ. 359, 360.
— tinctorum L. 57, 359, 360, 534.
Rüböl 514, 519, 520, 597, 729, 731, 750, 751, 760.
Rüböl, Elementarzusammensetzung 627.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, Nachweis 601.
—, optische Drehung 612.
—, Spektrum 610.
Rübsen 514, 515, 519, 520, 750, 751, 760.
Rubus argutus LNK. 254.
— fruticosus L. 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 760.
— Idaeus L. 290, 294, 497, 520, 522, 526, 529, 533, 539, 760.
— — Loganii Lg. 529, 533.
Rudbeckia laciniata L. 885.
Rumex acetosa L. 361.
— acutus L. 361.
— aegyptiacus L. 360.
— alpinus L. 361.
— aquaticus L. 361.
— conglomeratus MURR. 360.
— crispus L. 360, 361, 519.
— — L. var. japonicus MAK. 360, 361.
— dentatus L. 360.
— Ecklonianus MEISSN. 250, 360, 361, 756, 759.
— — -Phytosterin 745.
— hastatus L. 360.
— Hydrolapathum HUDS. 361.
— hymenosepalus TORR. 360, 361.
— maritimus L. 361.
— nepalensis SPRENG. 361.
— obtusifolius L. 360, 361.
— palustris SM. 361.
— Patientia L. 361, 851, 860.
— pulcher L. 360, 361.
— sanguineus L. 361.
— vesicarius 360.
— vesiculosus 360.
Runkelrübe 519.
Ruscus aculeatus L. 851, 855, 858.
Russula alutaceae FR. 773.
Ruta bracteosa DC. 298, 506.
Rutaceae 246, 247, 248, 249, 250, 253, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 354, 355, 358, 361, 497, 499, 501, 503, 504, 505, 506, 508, 509, 510, 514, 515, 516, 520, 526, 530, 533, 536, 538, 539, 542, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 760, 852, 854, 855, 856, 859, 861, 865.

Ruta graveolens L. 246, 249, 289, 290, 298, 497, 501, 504, 508, 509, 539, 856, 861, 865.
— montana L. 298.
Rutin 541, 856, 861, 865.
Rutoideae 246, 247, 248, 249, 289, 290, 292, 294, 298, 348, 350, 351, 352, 355, 358, 361, 497, 501, 503, 504, 505, 506, 508, 509, 510, 514, 520, 538, 539, 755, 757, 760, 856, 861, 865.

Saatwicke 522.
Sabadill 518, 541, 545, 759.
Sabadilla officinalis Br. 326, 349, 518, 541, 545, 759.
Sabadill-samen 349.
— — -öl 541.
— — —, fettes 759.
— -säure 518.
Sabal serrulata R. et Sch. 506, 507, 509, 510, 772.
Sabininsäure 437, 524, 527, [622.
Saborilla 346, 347.
Saccharimeter 776.
— nach Jellet-Coran 776.
—, Rohrzuckerapparat nach Ventzke 776.
Saccharogenamylase 878.
Saccharomyces 287, 509.
— anomalus 843.
— cerevisiae 763, 813, 887.
— exiguus 843.
— marxianus 843.
— Vordermannii 813.
Saccharomycetes 287, 887.
Saccharose s. auch Rohrzucker.
—, Süßkraft 777.
Saccharum officinarum L. 251, 496, 506, 522, 525, 526, 529, 532, 759, 771. 850, 853, 859.
Sadebaum 246. 289, 291, 296, 299, 496, 524, 527, 542.
— -öl, äther. 246, 289, 291, 296, 299, 496.
— —, französisches 297.
—, rotfrüchtiger 297, 506.
Saflor-öl 514, 521.
— -samenöl 512.
— —, amerikanisches 515.
Safran 711, 752.
Safrol 326, 327, 349.
Sagapenharz 353.
— -öl, äth. 504.
Sagapenum 329, 330.
Sägepalme 506, 507, 509, 510, 772.
Sägetang 773, 857, 864.
Sagittaria sagittaefolia L. var. sinensis 859, 864.
Sago-baum 514.
— -palme 858, 859.
Salaibaum 294, 348, 349, 852, 854, 861.
Salaigugul 348, 349.
Salat 255, 295, 756, 773.
— -Phosphatid 680.
Salbei, gemeiner 297.
—, Muskateller 521, 537.
Salepknollen 858.
Salicaceae 290, 292, 348, 353, 503, 536, 542, 772, 853, 856, 858, 860, 865.
Salicin 206, 356, 337, 839.
Salicornia 12.
— herbacea L. 759.
Salicylaldehyd 231, 277, 293.
— -p-Bromphenylhydrazon 277.
— -p-Nitrophenylhydrazon 277.
— -Phenylhydrazon 277.
Salicylalkohol 206.
Salicylsäure 300, 321, 374, 375, 403, 405, 463, 479, 480, 483, 485, 538.
— -amylester 540.
— -äthylester 485.
—, Bestimmung nach Kolthoff 487.
—, bromometrische Bestimmung 487.
— -p-Bromphenacylester 485.
—, colorimetrische Bestimmung mit Ferrichlorid 487
—, Eigenschaften 485.
—, Fällung 486 (A).
—, Isolierung 485.
— -Methylester 218, 246, 247, 485, 539.
—, mikrochemischer Nachweis 486.
—, Nachweis 485.
—, — kleiner Mengen 486.
—, — nach Jorissen 486.
—, oxydimetrische Bestimmung mit Permanganat 487.
—, quantitative Bestimmung 486.
—, Reaktionen 485.
—, Reaktion mit Ferrichlorid 486.
—, Sublimat 486 (A).
Saligenin 337, 356.
Salinigrin 293.
Salisburia adiantifolia Sm. 516, 853.
Salix amygdalina β-triandra L. 856.
— discolor Mhlb. 293.
— fragilis L. 542.
— incana Schok. 353.
— nigra Marsh. 293.
Salix pentandra L. 853.
— triandra L. 856.
Salmon Bark gum 292.
Salomonssiegel 851, 886.
Salpamisri 851, 856, 860.
Salsola 12.
Salvadoraceae 508, 509, 511, 512, 750.
Salvadora oleoides Decne. 508, 509, 511, 512, 750.
— persica L. 512.
Salvia Columbariae Benth. 512, 514, 521.
— hispanica L. 512. 514, 521.
— mellifera Gr. 498.
— nilotica Murr. 712, 762.
— officinalis L. 297.
— plebeia R. Br. 521.
— pratensis L. 865.
— Sclarea L. 521, 537.
— splendens Ker.-Gawl. 522, 865.
Samadera indica Gaertn. 254.
Sambucin 857.
Sambucus canadensis L. 857.
— Ebulus L. 504.
— nigra 251, 290, 291, 504, 512, 762, 854, 857.
— —, Krystallsandzelle 18 (A).
— racemosa L. 255, 290, 514, 521, 530, 762.
— — var. arborescens 507, 508, 509.
Sambunigrin 291.
Samenfette, Bildung 675.
Samenöle, Nachweis 600.
Samtblume 251.
Samydaceae 293.
Sandbeeren 530, 772.
— -öl, fettes 753.
Sand, Bestimmung in Asche 99.
Sanddorn 521, 530, 772.
Sandelholz-baum 288.
— -extrakt 330.
— -öl, ostindisches 288, 299.
— —, westindisches 246, 296.
Sanguinaria canadensis L. 545.
Sannaöl, äth. 292, 537, 540.
Sansho 510.
Santalaceae 288, 531, 856.
Santalin 351, 360.
Santalum album L. 288.
Sapindaceae 291, 497, 501, 510, 512, 514, 515, 524, 533, 761, 852, 855, 856.
Sapindus emarginata Vahl. 515, 524.
— Rarak DC. 855.
— Saponaria L. 497, 501, 852, 856.

Sapindus-Saponin 856
— trifoliata L. 515, 524, 761.
— utilis 852, 856.
Sapium sebiferum ROXB. 510, 512, 513.
Saponaria officinalis L. 860.
Saponine 714.
Sapota Achras MILL. 538.
Sapotaceae 253, 291, 359, 498, 502, 511, 512, 513, 514, 515, 517, 530, 532, 538, 544, 750, 753, 757, 761, 772, 852, 854, 856, 864.
Sapota mammosa JUSS. 514.
Sapotebaum 514.
Sapotillbaum 253, 532, 538, 753, 757, 852, 856.
Sarothamnus scoparius KCH. 296.
Sarsaparille, Honduras 856, 296, 515, 751, 858. 249, 858.
Sarsaparillwurzel 856, 858.
Sarsasaponin 856, 858.
Sasanqua-öl, Jod- und Rhodanzahl 661.
— -saponin 535.
Sasa paniculata SHIB. et MAK. 850, 853.
Sassafras-baum 350, 351, 352, 503.
— officinale NEES 350, 351, 503.
— -öl 327.
— variifolium 851.
— -wurzelöl 350, 351.
Sassyrinde 516, 760.
Satanspilz 528, 712, 773.
Sativinsäure 398, 439, 511, 528, 620.
α-Sativinsäure 620.
Satureja capitatus L. 346, 347.
— cuneifolia TEN. 346.
— hortensis L. 297, 346.
— montana L. 346.
— obovata var. intricata LANGE 346, 347.
— Thymbra L. 347.
Sauer-ampfer 361.
— -kirsche 254, 291, 497, 522, 529, 533, 711, 854.
Sauerstoff, Absorptionskoeffizienten von — für Wasser 168.
— Absorptionsmittel für — 121, 168.
— -atmung, manometrische Messung 192.
— Bestimmung in Bodenluft nach STOKLASA 142.
— — in Wasser nach WINCKLER 162.
— — nach KROGH 135.
Sauerstoff, Bestimmungsmethoden 167.
— gasförmiger, Bestimmung nach SHEAFF 169.
— gelöster, Bestimmung nach SNOKE 175.
— — — — SUBRAHMANYAN 173.
— — — — THOMPSON-MÜLLER 175.
— — — — TRESH 172.
— — — — WINKLER 172.
— Mikrobestimmung nach THOMPSON-MÜLLER 175.
— physikalische Daten 167.
— Reinheitsprüfung 175.
— -zahl von Ölen 600.
Säure-amide, Darstellung 364.
— -charakter 362.
— -chloride, Darstellung 364.
— -gemischveraschung nach NEUMANN 26.
Säuren 209.
— Allgemeines 362.
—, aromatische 535.
—, flüchtige, Destillationskonstante nach VIRTANEN PULKKI 405.
—, —, Destillationskurven 403.
—, —, mikrochemische Bestimmung nach KLEIN-WENZL 410.
—, —, Trennung 401.
—, —, — nach BEHRENS-KLEY 401.
—, —, — — BEHRENS-WERKMAN 407.
—, —, — — DUCLAUX 403.
—, —, — — HABERLAND 402.
—, —, — — KLEIN-WENZL 410.
—, —, — — LANGHELD-ZEILEIS 402.
—, —, — — PHELPS-PALMER 409.
—, —, — — VIRTANEN 404.
—, —, — — WINDISCH 409.
—, Isolierung aus Pflanzen 365ff. [365.
—, — nach ROSENTHALER
—, organische 362ff.
—, — s. auch Carbonsäuren, Oxysäuren usw.
—, —, acidimetrische Bestimmung 374.
—, —, — — mit Jodid-Jodatlösung 374.
—, —, Ammoniumsalze 363.
—, —, argentometrische Bestimmung 374.
—, —, Bariumsalze 364.
—, —, Benzylidenderivate 369.
Säuren, organische, Bestimmung der freien Säure 370.
—, —, — — — —, elektrometrische, nach DUTOIT-DUBOUX 371.
—, —, — — — — nach RIPPER und WOHACK 370.
—, —, — — flüchtigen Säure 373.
—, —, — — gebundenen Säuren nach FARNSTEINER 371.
—, —, — — — — — QUARTAROLI 372.
—, —, — — Gesamtsäure 370.
—, —, Bleisalze 364.
—, —, p-Bromphenacylester 369, 370.
—, —, Calciumsalze 364.
—, —, Darstellung aus Salzen 365.
—, — — von Salzen 363.
—, —, Hydrazide 369.
—, —, Kaliumsalze 363.
—, —, Kupfersalze 364.
—, —, Natriumsalze 363.
—, —, oxydimetrische Bestimmung mit Permanganat 374.
—, —, — — — Cerisulfat 375.
—, —, Silbersalze 364.
—, —, Strontiumsalze 364.
—, —, titrimetrische Bestimmung 374.
—, —, Trennung 367.
—, —, — durch fraktionierte Destillation 369.
—, —, — durch fraktionierte Krystallisation 368.
—, —, — mittels Wasserdampfdestillation 368.
—, —, Verbreitung, systematische 496.
—, —, Vorkommen 496.
—, —, Zinksalze 364.
—, Titrationswerte linärer Gemische nach WERKMAN 408.
Säurezahl der Fette 677.
— — —, Auswertung 665.
Sauromatum venenosum SCHOTT 532.
Sauruaceae 298.
Saussurea Lappa CLARKE 885.
Sawara 508, 509.
Saxifragaceae 246, 254, 353, 499, 520, 522, 526, 529, 531, 533, 534, 539, 542, 760, 851, 855.
Saxifraga ligulata WAEL 542.
Scabiosa silvatica L. 251, 541.

Scammonium 502, 504, 506, 518, 827, 756, 762, 858.
Scaevola suaveolens R. Br. 885.
Schachtelhalme 57, 99.
Schaffgottsche Lösung 107.
Schafgarbe 247, 248, 287, 297, 298, 351, 498, 500, 502, 505, 526, 540, 885.
Schafgarbenöl 247, 287, 297, 298, 351, 498, 502, 505, 540.
Scharlachrotreagens für Fettnachweis 595.
Scheihöl 333, 354.
Schierling, gefleckter 544.
Schinopsis Balansae Engl. 349, 354, 541, 543, 855.
— Lorentzii Engl. 349, 354, 541, 543, 855.
Schinus Molle L. 346, 859.
— -öl 346.
Schiu-Campherbaum 287, 350, 351.
— -öl 287, 350, 351.
Schizoglossum shirense Brwn. 248.
Schizopepon Fargesii Cagn. 864.
Schizosaccharomyces-Pombe 813.
Schlafmohn 250, 497, 516, 520, 522, 526, 544, 545, 529, 711, 760.
Schlangenwurzelöl, canadisches 350, 352, 503.
Schlangenwurzel, weiße 885.
Schlehe 529, 856.
Schleichera trijuga Willd. 291, 501, 510, 512, 514, 515.
Schleimpilze 502.
Schleimsäure 239, 830.
Schleimstoffe, Nachweis in Fetten 602.
Schlüsselblume 540.
Schmelzpunkt der Fette 607.
Schminkbohne, Phosphatidgehalt 684.
Schnabelrohr 181 (A).
Schneeball, gemeiner 251, 498, 504, 505, 508, 509, 517, 751.
—, wolliger 504, 762.
Schneebeere 530, 532, 534, 859.
Schöllkraut 497, 522, 529, 533, 545.
Schotentang 773.
Schoyuöl, Jod- und Rhodanzahl 661.
Schraubenkaliapparat nach Greiner und Friedrichs 120.
Schulzesche Mischung 57.
Schüppling 763, 773.
—, sparriger 712, 863.
Schuppen-porling 525.
— -schwamm 773.
— -wurz, gemeine 762, 773.
Schwalbenwurzenzian 865.
Schwammkürbis 512.
Schwarzerle 252, 290, 711, 853.
Schwarzkiefer 540, 710.
—, taurische 297.
Schwarzkümmel 511.
Schwarzpappel 353, 542, 772, 853, 865.
Schwarzsenföl 514, 515, 519, 520.
Schwarzwurzel 255, 295, 756, 773, 885.
Schwefel, Bestimmung in der Asche nach König 110.
—, Formen der Aufnahme durch Pflanzen 72.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
— -kopf 763, 863, 864.
— —, büscheliger 712, 773.
—, quantitative Bestimmung 47.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 72.
Schwefelsäure, Bestimmung in der Asche 110.
—, — mittels Palmitatmethode 46.
—, colorimetrische Bestimmung 46.
—, histochemischer Nachweis 47.
—, nephelometrische Bestimmung 46.
—, qualitativer Nachweis 45.
—, quantitative Bestimmung 45.
—, titrimetrische Bestimmung 46.
Schweinefett, Elementarzusammensetzung 627.
Schweineschmalz-linolsäure 620.
Schwertbohne 711, 760, 855.
Schwertlilie 246, 287, 289, 290, 296, 299, 356, 358, 507, 508, 509, 510, 511, 536, 851, 858, 860, 887.
—, gelbe 851.
Scilla autumnalis L. 886.
— maritima L. 496, 500, 749, 751, 758, 884, 886.
Scillin 871, 886.
—, Darstellung 872.
Scillisterin 749. 758,
Sclareol 246.
Sclerodermataceae 773.
Scleroderma aurantiacum Bull. 763.
Scleroderma vulgare Fr. 763, 773. [888.
Sclerotinia sclerotiorum Lib.
Scopolia atropoides Bercht. et Presl. 762.
— carniolica Jacq. 762.
— japonica Max. 750.
— -Sitosterin 723.
— -wurzel 723.
Scorodose 872, 887.
Scorodosma foetidum Bunge 295.
Scorzonera hispanica L. 255, 295, 756, 773, 885.
— purpurea L. 885.
Scrofulariaceae 255, 291, 498, 500, 502, 504, 505, 537, 538, 544, 712, 758, 762, 771, 773, 854, 857, 862, 865, 885.
Scrophularia nodosa L. 502, 538, 712, 885.
Scutellaria alpina L. 535.
— altissima L. 524, 535, 538.
— baicalensis Georgi 535.
— galericulata 535.
— hastaefolia L. 535.
— indica L. 535.
— japonica M. et Dec. 535.
— laterifolia L. 535.
— uliginosa St. Hil. 535.
— viscida Sprg. 535.
Scutellarin 535.
Scyllit 243, 254, 255.
— -hexa-acetat 243.
Sebacinsäure 396, 421, 524.
— -äthylester 422.
— -p-Bromphenacylester 422.
— -dimethylester 422.
Secale cereale L. 525, 529, 532, 711, 749, 750, 759, 850, 853, 855, 858, 859, 863, 887.
— cornutum 732.
α-Sedoheptit 770.
Sedoheptose 835, 862.
Sedum azureum 529, 533.
— purpurascens Koch. 529.
— spectabile 835, 862.
— Telephium L. 529.
Seefenchel 347, 356.
— -öl 347, 356.
Seekiefer, Phosphatidgehalt 684.
Seestrandkiefer 496, 499, 507, 510, 522.
Seetang 826.
Segge, graugrüne 529, 759.
Seidelbast 512, 521.
— -öl 521.
Seidenpflanze, syrische 502, 753, 761.
Seifen-baum 497, 501, 852, 856, 860.
— — -fett 515, 524.

Seifen-kraut 860.
— -nußbaum 515, 524, 761.
— -nüsse 501.
— -rinde 860.
— -wurzel, levantinische 851, 860.
Selaginella lepidophylla 842.
Selasianholz 350.
Selaton 772.
Selenigschwefelsäure 308.
Seleöl 511.
Selinum Monnieri L. 505.
Sellerie 254, 519.
—, gemeine 349, 772.
— -samenöl 349, 519.
Selliera radicans Cav. 885.
Semecarpus Anacardium L. 349, 543.
— vernicifera 353.
Semicarbazid 207, 258, 260.
Semicarbazone 260.
Semmelpilz 763.
Sempervivum angustifolium Kern. 529.
— Funckii Br. 529.
— hirtum L. 529.
— tectorum L. 287, 265, 497, 529.
— Wulfenii Hppe. 529.
Senecio Anteuphorbium Hook. f. 885.
— articulatus Sch. Bip. 885.
— cruentus DC. 885.
— Doria L. 885.
— ficoides Bip. 885..
— Haworthii Sch. Bip. 885.
— Kaempheri DC. 518, 885.
— nemorensis L. 885.
— Petasites L. 885.
— -säure 518.
— silvaticus L. 523, 532.
— umbrosus W. et K. 885.
— vulgaris L. 885.
Senega-Kreuzblume 504, 539, 543.
Senf, indischer 515, 519, 520, 577, 760.
— -öl 514, 515, 519, 520, 597.
— —, fettes 511, 515, 760.
— —, Spektrum 610.
—, schwarzer 514, 515, 519, 520, 577.
—, weißer 514, 515, 519, 520.
Senkspindel 605.
Sennacassie, ägyptische 251, 361.
—, indische 251, 254, 361, 530, 539, 542, 751, 760.
Sennes-blätter 242, 254, 530, 539, 542.
— —, alexandrinische 251, 361.
— — -Harz 251, 751, 760.
— —, indische 361.
Sennit 242, 254, 255.
Sequoja-gerbstoff 542.
— gigantea Torr. 542, 759.
— sempervirens Endl. 254.
Sequojit 254.
Serucidaca longipedunculata Fres 539.
Sesam 512, 514, 515, 712, 762, 853.
Sesamin, optische Drehung 612.
Sesamol 601.
Sesamöl 399, 512, 514, 515.
—, fettes 762.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
—, Nachweis nach Baudouin 601.
—, — — Soltsien 601.
—, optische Drehung 612.
—, Spektrum 610.
Sesamsaat 712.
Sesamum indicum L. 512, 514, 515, 578, 712, 762, 853.
Seseli Bocconi Guss. 498, 506.
Sexualhormon, weibliches 713.
Seychellen-Basilicumöl 348.
— -Zimtbaum 351.
— -Zimtöl 291, 292, 351.
— -Zimtstrauch 289, 291, 292.
Shea-baum 502, 511, 513, 514, 757.
— -butter 502, 511, 513, 514.
— -fett, Jod- und Rhodanzahl 661.
Shibaum 511, 513, 514, 538
Shibutol 544.
Shikimi 349.
— -säure 491.
Shikimol 349.
Shikonin 358.
Shô-Gyu 287, 350, 351.
— — -Öl, äther. 287.
Shukoff-Kölbchen 608 (A).
Siam-Benzoe 252, 253, 295, 357, 537, 538.
Sida cordifolia L. 761.
Sideroxylon crassipedicellatum Mart. et Eichl. 532.
Silber-acetat 382, 383 (A).
—, aconitsaures 424.
—, acrylsaures 271.
—, äpfelsaures 440, 441 (A).
—, arachinsaures 392.
—, azelainsaures 422.
— -benzoat 481, 484.
— -bitartrat 449 (A).
—, buttersaures 644.
—, capronsaures 387.
—, caprinsaures 389.
—, caprylsaures 388.
— -chlorid 36.
— — -krystalle 40 (A).
Silber-citrat 455, 456 (A).
—, essigsaures 382, 383 (A).
—, glycerin-α-phosphorsaures 549.
—, glykolsaures 426.
—, α-β-hexensaures 396.
—, β-γ-hexensaures 396.
—, isocapronsaures 388.
—, isovaleriansaures 386.
—, isovalerian-tiglinsaures 395.
— -lactat 427.
—, laurinsaures 389.
—, lävulinsaures 478.
—, malonsaures 417.
—, mekonsaures 492.
—, mesoxalsaures 479.
—, methacrylsaures 395.
—, methyläthylessigsaures 387.
—, milchsaures 427.
—, myristinsaures 390.
— -nitratlösung, alkoholische 222.
—, ölsaures 397.
—, önanthsaures 388.
— -oxalat 415, 416 (A).
—, palmitinsaures 391.
— -pappel 293.
—, pelargonsaures 389.
—, propionsaures 383, 402.
—, salicylsaures 486.
— -salze, fettsaure 644.
— — organischer Säuren 364.
—, sebacinsaures 422.
— -Spiegel-Reaktion 256.
—, stearinsaures 391.
— -sulfid 38.
— -valerat 386.
—, weinsaures 447, 449.
—, zuckersaures 828.
Siler trilobum Scop. 292.
Silicium-fluorid 54.
—, Gehalt in Pflanzenaschen 99.
Silphium laciniatum L. 885.
— perfoliatum L. 885.
Simarubaceae 250, 254, 497, 501, 508, 509, 510, 512, 515, 519, 520, 542, 760.
Sinapis alba L. 514, 515, 519, 520.
— juncea L. 519, 520, 577, 711, 760.
— nigra L. 519, 577.
Sinau 711.
Sinistrin 871, 886.
Single leaf pine 510.
Siphocampylus canus Pohl 885.
Sisalagave 251.
Sitkafichte 508.
Sitostanol 716, 729.
γ-Sitostanol 729.

Sitosterin 716, 721, 749.
— -acetat-dibromid 723, 730.
— aus Weizenkeimlingen 722.
—, Darstellung 722.
— -dibromid 722, 723.
— -digitonid 724.
—, Digitoninfällung, Ausführung 724.
Sitosterine, isomere 723, 728.
Sitosterin, Farbreaktionen 727.
— -glykosid 744, 751.
—, Halogenanlagerung 723.
—, katalytische Hydrierung 716.
—, optische Drehung 612.
— -palmitat 749.
—, quantitative Bestimmung mittels Digitoninfällung 725.
—, Reaktionen 723.
—, Schmelzpunkt 726.
—, Trennung von Stigmasterin 723.
—, Veresterung 723.
—, Wiedergewinnung aus Dibrom-sitosterylacetat 724.
α-Sitosterin 728, 729.
β-Sitosterin 728, 729.
γ-Sitosterin 728, 729.
Sitosteryl-acetat 723.
— —, Darstellung 723.
— — -dibromid 723, 730.
— — —, Darstellung 723.
— -allophanat, Darstellung 724.
— -benzoat, Darstellung 724.
α-Sitosterylacetat 729.
β-Sitosterylacetat 729.
γ-Sitosterylacetat 729.
— — -dibromid 729.
Slanutosterin 746, 758.
— -acetat 746.
Smilacina bifolia SCHULT. 531.
— racemosa DESF. 531.
Smilax glyzyphylla SM. 856.
— medica CHAM. et SCHL. 856, 898.
— ornata HOOK fil. 249, 296, 515, 749, 750, 751, 855, 856, 858.
— rotundifolia L. 531, 532.
Sojabohne 354, 497, 514, 515, 519, 520, 526, 711, 750, 751, 758, 760, 843, 852, 861, 864, 865.
Sojabohnen-lecithin 520, 701.
— -öl 514, 515, 519, 520, 620, 729.
— -Phosphatid 681.
—, Stigmasteringehalt 730.
Soja hispida MNCH. 497, 519, 711, 750, 751, 758, 760, 861.
— -Lecithin 520, 701.
— -öl 722.
— —, Jod- und Rhodanzahl 661.
— — -Sitosterine 728.
— -Sitosterin 723.
— -γ-Sitosterin 729.
— -sitosterine 728.
— -sterol 758.
Solanaceae 247, 248, 255, 287, 288, 290, 295, 297, 298, 349, 498, 502, 504, 505, 507, 512, 513, 514, 516, 517, 518, 521, 522, 523, 524, 526, 530, 532, 533, 540, 541, 544, 545, 712, 750, 751, 752, 756, 762, 855, 857, 862, 885.
Solamin 290, 857, 862.
— S. 857.
Solanum angustifolium R. et PAV. 517, 521, 751, 762.
— atropoides BERCHT. et PRESL. 514.
— carniolica JACQ. 514.
— crispum R. et P. 530.
— Dulcamara L. 533.
— Gayanum PHIL. 530.
— lycopersicum L. 514, 522, 523, 526, 530, 532, 540.
— mammosum L. 530, 544.
— pulverulentum PERS. 517, 521.
— sodomaeum L. 857, 862.
— Tomatillo PHIL. 530.
— tuberosum L. 255, 290, 295, 512, 523, 526, 857, 862, 885, 530, 712.
— verbascifolium L. 530.
Solidago canadensis L. 885,
— caroliniana L. 498.
— nemoralis AIT. 540.
— odora AIT. 348.
— Virgo-aurea L. 885.
Solorina crocea ACH. 773.
Sommer-linde 354.
— -rautenöl, algerisches 298.
— -wurz 773.
Sonchus arvensis 242, 251, 255, 532, 756, 773.
— asper L. 251, 756, 773.
— fruticosus L. 885.
— palustris L. 885.
Sonnenblume 251, 255, 514, 515, 517, 578, 712, 762, 854.
—, Phosphatidgehalt 684.
Sonnenblumenöl 251, 514, 515, 517, 762.
—, Jod- und Rhodanzahl 661.
Sonnentau 497, 500, 501, 529, 542.
Sophora japonica L. 856, 865.
Sophorin 856, 865.
Soranji 360.
— -diol 344, 360.
Sorbierit s. d-Idit 766, 771.
Sorbin 862.
Sorbinose 862.
Sorbinsäure, 519, 398.
— äthylester 398.
— Isolierung 398.
— methylester 398.
Sorbit 206.
d-Sorbit 771, 766.
Sorbit, Isolierung 768.
—, mikrochemischer Nachweis nach TUMANN 768.
—, Nachweis nach WERDER 767.
—, Süßkraft 777.
Sorbose 766, 832.
— -bakterien 237, 277.
—, BERTRAND-Werte 784.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
d-Sorbose 766, 835, 862.
Sorbus Aucuparia L. 277, 294, 529, 531, 533, 519, 522, 768, 771, 862.
— commixta HEDL. 771.
— Hostii HEYNH. 353.
Sorghum cernuum HOST. 496, 503, 509, 510, 519, 527.
— -öl 519, 527.
— —, fettes 509, 510.
— saccharatum PERS. 496, 529, 531, 532, 525, 855, 859.
— -Stärke 880.
— vulgare PERS. 293, 496, 500.
Spargel 254, 294, 520, 522, 529, 532, 772, 851, 855, 858, 860.
Speierling 287, 529.
Speiselorchel 525, 527, 763, 888.
Speisezwiebel 541, 577, 772, 858, 864, 884.
Spektroskopie von Fetten 610.
Spermatochnaceae 773.
Spermatochnus paradoxus 773.
Sphacelaria bipinnata 773.
Sphacelariaceae 773.
Sphaeriaceae 502.
Spilanthes Acmella L. form. fusca MAK. 509.
Spilanthol 509.
Sphingomyelin 546, 579.
Sphingomyeline 677.
Spice-Bush 538.

Spicewood Oil 539.
Spigelia Anthelmia L. 544.
— glabrata MART. 544.
Spilanthes oleracea JAEQ. 517, 762.
Spinacea oleracea L. 516, 520, 529, 532, 711, 759.
Spinat 516, 520, 529, 532, 711, 759.
— -Phosphatid 680.
Spindelbaum 250, 254, 533, 537, 761, 771, 772.
Spiraea Aruncus L. 293.
— digitata WILLD. 293, 539.
— Filipendula L. 293, 539.
— gigantea var. rosea 539.
— kamtschatica PALL. 293, 539.
— palmata POLE 293, 539.
— ulmaria 277, 294, 295, 539.
— — -Öl 278, 279.
Spiraein 293.
Spireoideae 293, 294, 295, 539, 860.
Spirometer 118.
Spitzahorn 290.
Springgurke 521.
Stachelbeere 522, 529, 531, 533, 534, 851.
— -pektin 851.
Stachelmohn 501, 504, 510, 520, 527.
Stachelpilze 297.
Stachelschwämme 773.
Stacheltang 530, 773.
Stachyose 832, 838, 848, 865.
—, Darstellung 848, 849.
—, Hexastrontiumverbindung 848.
—, Nachweis 848.
— -Strontiumverbindung 849.
Stachys-knollen 848.
— lanata JACQ. 865.
— recta L. 865.
— silvatica L. 865.
— Sieboldii MIQ. 862, 865.
— tubifera ND. 865.
Staphyleaceae 520.
Staphylea-öl 520.
— pinnata L. 520.
Staphylococcus albus 763.
— aureus 200.
Stärke 827, 839, 866, 876, 888.
—, Eigenschaften 876.
—, enzymatische Spaltung 877.
—, gravimetrische Bestimmung nach v. FELLENBERG 881.
—, histochemischer Nachweis 879.
—, Jodfärbung 877.
— -körner 879 (A).
Stärke, lösliche 877.
—, mikrochemischer Nachweis 878.
—, Molekulargewicht 877.
—, Nachweis 880.
— -Natrium 877.
—, polarimetrische Bestimmung 880.
—, — — nach LINTNER-BELSCHER 880.
—, — — — MANNICH-LENZ 881. [880.
—, quantitative Bestimmung
—, — — als lösliche Stärke, polarimetrisch 880.
—, — — nach der Reduktionsmethode 880.
—, — — neben störenden Polysacchariden 882.
—, Rotfärbung mit Jod 879, 880.
—, Struktur 876.
— -sirup, Süßkraft 777.
—, titrimetrische Bestimmung 882.
—, Vergärung von — 207.
—, verkleisterte 878.
—, Verzuckerung 844.
—, Vorkommen 884.
— -zucker 829.
Statice, Chlorgehalt 40.
—, Gmelini WILLD. 543.
Staudtia-butter 511.
— kamerunensis WARBG. 511.
Stearinsäure 391, 399, 438, 513, 580, 591, 676, 709.
— -äthylester 391.
— -p-Bromphenacylester 394.
— -methylester 391.
— -cerylester 250.
—, Elementarzusammensetzung 627.
—, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Stearolsäure, Verhalten gegen Rhodan 660.
Stearyl-alkohol 246.
— -oleyl-α-glycerinphosphor-Cholinester 678.
— — lecithin, Zusammensetzung 677.
Stechapfel 247, 248, 287, 288, 298, 498, 513, 762.
Stechpalme 544.
Steckrüben, Phosphatidgehalt 683.
Steinklee 540, 541.
Steinlinde 772.
Steinlorbeer 294.
Steinnüsse 851.
Steinnuß-mehl 830.
— -palme, amerikanische 851, 858.
Steinnußpalme, polynesische 858.
Steinpilz 499, 502, 530, 763, 712, 863, 887.
Stembock Buccu 348, 351.
Stenocalyx Michelii BG. 533.
Sterculia acuminata BEAUV. 355.
Sterculiaceae 290, 355, 497, 500, 501, 504, 506, 508, 509, 510, 512, 513, 514, 523, 750, 751, 761, 852, 854, 858, 861.
Sterculia diversifolia G. DON. 750.
— foetida L. 510.
— platanifolia L. f. 852, 861.
Stereocaulon vesuvianum 523.
Sterine, siehe auch Phytosterine.
— 578, 579, 580, 712.
Sterin-acetatgemische, Schmelzpunkt 726.
Sterine der Hefe 740.
—, Farbreaktionen 597.
—, Isolierung aus Fetten oder Wachsen 672.
Sternanis, chinesischer 541, 545.
—, echter 294, 296, 348, 349, 353, 357, 541, 545, 760.
—, giftiger 541, 759.
—, japanischer 251, 296, 348, 349, 351, 541.
— -öl 324, 327, 331.
— —, chinesisches 294, 348, 349, 353, 357.
— —, fettes 251.
— —, japanisches 348, 349, 351.
Sternnuß 858, 859.
Stickstoff, Absorptionskoeffizienten des — für Wasser 176.
—, Absorptionsmittel für — 121, 176.
—, Aufnahme durch die Pflanzen 97.
—, Aufnahmeformen durch die Pflanze 72.
—, Bestimmung der Assimilation 177.
—, Bestimmungsmethoden 176.
— -dioxyd, Bestimmung kleinster Mengen nach KOHN-ABREST 179.
Stickoxyd, siehe Stickstoffoxyd.
Stickstoff-oxyd, Absorptionskoeffizienten von — für Wasser 178.
— —, Absorptionsmittel für 122, 178.

Stickstoff-oxyd-Bestimmung, siehe auch Nitrate, Bestimmung 81.
— —, — nach Rothen-Boissonas 178.
— —, Bestimmungsmethoden 178.
— —, physikalische Daten 176.
—, Reinigung von Sauerstoff 176.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 72.
— -salze, anorganische, Analyse 77.
Sticta pulmonacea 763.
Stiefmütterchen 539, 856.
Stigmasterin 723, 730, 750.
— -acetat 731.
— — -Tetrabromid 723, 730, 731.
— -benzoat 731.
— -Digitonid 730.
—, Farbreaktionen 730.
— -glykosid 744.
— -glykoside 751.
— -oleat 731.
—, optische Drehung 612.
— -palmitat 731.
— -propionat 731.
— -stearat 731.
— -Tetrabromid 730, 731.
Stillingia-öl, optische Drehung 612.
— sebifera Michx. 512.
— -talg 512, 513.
Stimulationswirkung 75.
Stink-asant 295, 544.
— -baum 510.
— -holz 497.
— -morchel 499.
— -strauch 542, 852, 860.
— -wood 350, 351, 352.
Stirlingia latifolia Std. 357.
— -öl 357.
Stocklack 250, 251, 345, 852.
Stockrose 541, 761.
Stoppelschwamm 499, 525, 763.
Storax 239, 252, 253, 537.
—, amerikanischer 253, 294, 537.
—, orientalischer 234, 537.
— -öl, ätherisches 247, 252, 253.
— —, amerikanisches 234.
— —, orientalisches 294, 537.
Storchschnabel, gefleckter 542.
Straßburger Terpentin 522.
Streptococcus cremoris 284.
— lactis 566.
— lactis acidi Grotenfeld 284.
Stringybark 504.
Strobilanthes 35.
— isophylla 18 (A).
— —, Blatt, Aschenbild 112 (A).
Strohblume 346.
Strontium, glycerin-α-phosphorsaures 549.
—, glycerin-β-phosphorsaures 550.
— in der Asche 105.
— oxalat 105, 416.
—'-salze organischer Säuren 364.
Strophanthin 856, 857, 859, 863.
k-Strophanthin-β 857.
Strophanthiobiose 837, 863.
Strophanthus hispidus DC. 514, 750.
— Kombe Oliv. 247, 856, 857, 859, 863.
— -öl 514.
— -samenöl 750.
Strychnin 544.
—, hexose-mono-phosphorsaures 557.
—, — — — (Neuberg) 561.
— -Molybdän-Reagenz zur Phosphatidbestimmung 689.
—, zymo-di-phosphorsaures 554.
Strychnos Ignatii Berg. 859, 862.
— Nux vomica L. 502, 507, 508, 509, 514, 544, 545, 761, 859, 862.
— — — Phytosterin 747.
— -öl 514, 761.
— —, fettes 502, 507, 508, 509.
— potatorum L. fil. 859, 862.
— toxifera Schomb. 253, 523.
Stylidiaceae 885.
Stylidium adnatum R. Br. 885.
— lineare Sw. 885.
— suffruticosum 885.
Stylophorum diphyllum Nutt. 545.
Styphninsäure 330.
Styraceae 252, 253, 291, 295, 355, 357, 521, 535, 537, 538, 772, 773, 856.
Styracin 537.
Styracit 773.
Styrax 252, 253.
— aureus Mart. 537.
— Benzoin Dr. 291, 355, 537.
— ferrugineus Pohl 537.
— japonicus Sieb. et Zucc. 521, 535, 856.
Styrax nervosus A. DC. 537.
— Obassia Sieb. et Zucc. 772.
— ovatus DC. 295.
— Pearcei Perk. var. bolivianus Perk. 291, 295, 537, 538.
— reticulatus Mart. 537.
— tonkinensis Craib. 357, 537.
Styrolylacetat 253.
Suberinsäure, siehe Korksäure 421, 523, 534.
Suberolsäure 523.
Suberon 421.
Succinate 419.
Sudanreagens für Fettnachweis 595.
Sulfanilsäure 79, 306.
— -reagens nach Woodman und Norton 171.
Sulfat-Molybdänlösung 48, 49.
Sulfitterpentinöl 520.
Sulfolipide 579.
Sulfuröl 515.
Sumach-Gerbstoff 543.
—, glatter 530, 531, 533, 543.
Sumatra-Benzole 253, 291, 295, 537, 538.
Sumbulwurzel 502, 504, 517, 518, 751.
Sumpfheidelbeere 530.
Sumpfkiefer 295, 347, 506, 507, 853.
Sumpfporst 498, 504.
Süßholz 535, 772.
Süßkirsche 254, 293, 522, 526, 529, 535, 539, 851, 856, 771.
Süßklee 852, 861.
Swamp Bay 287, 501, 503, 507.
— gum 504, 864.
Sweet Fern 536.
Swietenia senegalensis Desv. 852.
Symphonica laevis 509, 511, 513, 514, 854.
— Louveli 509, 511, 514.
Symplocos 99.
—, Aluminiumgehalt der Asche 75.
Symphoricarpus racemosus Michx. 530, 532, 534, 859.
Symphyndra pendula DC. 885.
Synanthrin 886, 870, 871.
Syringa vulgaris L. 290, 772.
Syringe, gemeine 290, 772.
Syzygium Jambolanum DC. 521, 751.

Tabak 530, 533, 541, 544.
—, Aschenanalyse 99.

Tabak, Kaliumgehalt 8.
—, virginischer 247, 297, 298, 502, 505, 507, 517, 523, 524, 526, 541, 544, 545, 752, 762.
— -wachs 517.
Tabaschir 58.
Tabernaemontana sphaerocarpa Bl. 753.
Tacamahac 753.
Tagatose 832.
Tagetes glandulifera Schr. 251.
— minuta L. 251.
Tahiti-Vanille 294, 295, 338, 357.
Taiguholz 359.
Taka-amylase 878.
— -diastase 548, 553, 567.
— -phosphatase 567.
Talgbaum, chinesischer 510, 512, 513.
—, ostafrikanischer 511.
—, westafrikanischer 761.
Talg, chinesischer 510.
— -muskatnußbaum 511.
Tallöl 749, 750, 759.
— -Phytosterin 746.
Tamanafett, optische Drehung 612.
Tamanu 512.
Tamaricaceae 543.
—, Gipsvorkommen 18.
Tamarindenbaum 497, 501, 522, 526, 530, 531, 533, 860.
Tamarindus indica L. 497, 501, 522, 526, 530, 531, 533, 860.
Tamarix 18.
—, Chlorgehalt 40.
— gallica L. 543.
Tanacetum vulgare L. 252, 502, 513, 519, 521, 530, 532, 534, 544, 762.
Tangkallafett 510.
Tanne, s. a. Edeltanne, Weißtanne.
— griechische 522.
Tannen-holz, Mangangehalt der Asche 75.
— -nadeln, Wachsausscheidungen 595.
— -rinde, Mangangehalt der Asche 75.
— -samenöl, fettes 710.
Tannin 542.
Tannoglykoside 542.
Taractogenes Kurzii King. 498, 521.
Taraxacum officinale Wigg. 251, 255, 297, 517, 532, 752, 753, 754, 756, 742, 773, 853, 859, 862, 885.
Taraxasterin 742, 753.
Taraxasterin-acetat 743.
— -benzoat 743.
Taraxasterylacetat-monobromid 743.
Tarchonanthus camphoratus L. 252.
Tarchonylalkohol 246.
Tariri 519.
Taririnsäure 398, 519.
— -dibromid 398.
— -tetrabromid 398, 619.
—, Erkennung 619.
Tartrate 447.
Tartronsäure-phosphorsäureester 550. [298.
Tasconia van Volxemii Hook.
Tasmanol 337, 356.
Täubling, ledergelber 773.
Tausendgüldenkraut 526.
Taxaceae 350, 352, 505, 524, 537, 542, 710, 853, 864.
Taxin 522, 537.
Taxodineae 507, 542, 759, 858.
Taxus baccata L. 524, 537, 542, 710, 864.
— nucifera Kmpf. 853.
Teak-baum 359.
— -holz 359.
Tecoma araliacea DC. 359.
— chrysotricha 359.
— flavescens Gris. 359.
— Ipé Mart. 359.
— Lapacho Schum. 359.
— Leucoxylon Mart. 359.
— ochracea Cham. 359.
— speciosa DC. 359.
Tectona grandis L. 359.
Teeöl 252, 539.
Teestrauch, chinesischer 247, 252, 535, 538, 539, 543, 711, 852, 861.
Telfairiasäure 511, 620.
Teichrose, weiße 759.
Terminalia Chebula Retz. 543.
Terpenalkohole 205.
Terpentin 522.
—, Bordeaux 522.
—, Jura- 522.
— -öl 496.
— —, französisches 496.
— —, livländisches 297.
— -Pistacie 543.
—, Straßburger 522.
—, venezianischer 496, 522.
Tetra-barium-inosit-hexaphosphat nach P. A. Levene 571.
— -brom-stearinsäure 621.
— — -stigmasterinacetat 723.
Tetrachlorkohlenstoff, physikalische Eigenschaften und Lösungsvermögen für Lipoidsubstanzen 581.
Tetracosansäure s. Lignocerinsäure 392, 515.
γ-δ-Tetradecensäure 396, 518.
Tetradenia glauca Mats. 518.
Tetramethyl-ammoniumjodid 222.
— -diaminodiphenylmethan 220.
Tetranthera californica Hook 510.
Tetraoxy-benzole 336.
— -chalkon 358.
— -cyclohexan 239.
1,2,4,5-Tetraoxy-cylohexancarbonsäure 491.
Tetraoxy-methylanthrachinone 344.
— -stearinsäure 398, 620.
ϑ, ι, δ, μ-Tetraoxystearinsäure s. Sativinsäure 439, 528.
Tetrapleura Thonningii Benth. 851, 859, 860.
Tetrarin 542.
Tetrasaccharide 775, 848, 865.
Thalictrum aquilegifolium 282, 297.
Thallium, schleimsaures 831.
Thapsia garganica L. 505, 507, 508, 518, 524, 755, 761.
— -harz 505, 507, 508, 518, 524.
— -säure 422, 437, 524.
— — -diäthylester 422.
— —, Isolierung 422.
— -wurzeln 422.
Thea assamica Mart. 861.
Theaceae 247, 252, 351, 535, 538, 539, 543, 711, 852, 855, 856, 861.
Thea-Saponin 535, 852, 861.
— Sasanqua Thunbg. 351.
— — Nois 535.
— sinensis L. 247, 535, 538, 539, 543, 711, 852, 861.
Theobroma Cacao L. 497, 500, 501, 504, 506, 508, 509, 510, 512, 513, 514, 523, 750, 751, 761, 852, 854, 858, 861.
Theobromin 601.
Thermobarometer 118, 200.
— nach Zuntz 119 (A).
Thermoleometer nach Tortelli 664 (A).
Thermostat mit Schüttel- und Rührvorrichtung nach Warburg 198 (A).
Thermozahl der Fette, Bestimmung 663.
Thespesia Lampas Dalz. 541.
— macrophylla Bl. 541.
Thevetia nereifolia Juss. 514, 750.

Thimoteegras 887.
Thiophen 428.
Thiosemicarbazid 258, 260.
Thiosulfatbakterien 287.
Thitsi 353.
Thlapsi arvense L. 711.
Thuja 18.
— articulata VAHL. 341, 346, 353, 358.
— dolobrata L. 518.
— occidentalis L. 496, 524, 527, 855, 859.
— -öl 496.
Thujopsis dolobrata SIEB. et ZUCC. 518.
Thymbra spicata L. 346.
Thymelaeaceae 512, 521, 761.
Thymian 346, 347.
— -campfer 322.
— -öl 346, 347.
— —, spanisches 252, 347.
— -säure 322.
Thymochinon 323, 340, 341, 358.
— -dioxim 342.
— -oxim 323, 342.
Thymochinhydron 341.
Thymohydrochinon 332, 341, 353.
— -dimethyläther 332, 354.
— -methyläther 354.
Thymol 307, 308, 309, 314, 322, 341, 346.
—, Farbreaktionen 323.
— -methyläther 323, 347.
— -α-Naphthylurethan 323.
— -phenylurethan 323.
— -phthalein 637.
Thymus brachyphyllus OPZ. 347.
— Broussonetii BOISS. 346.
— camphoratus HOFFMG. et LNK. 346.
— capitatus HOFFM. et LNK. 248, 346, 347, 358.
— -citriodorus SCHR. var. montanus 347.
— Herba-barona LOISL. 346.
— Marschallianus WILLD. 347.
— Mastichina L. 499, 505.
— piperella L. 346, 347.
— Richardi PERS. 346, 347.
— Serpyllum L. 346, 347.
— striatus VAHL. 347.
— vulgaris L. 346, 347.
— Zygis L. 252.
— — — var. floribundus BOISS. 248, 347.
— — — — gracilis BOISS. 347.
Thypha angustata BORY et CHAUB 354.
Thyphaceae 749, 758, 759.
Tientsin-Rhabarber 360, 361.
Tiglinsäure 395, 518.
—, Nachweis 396.
—, Reaktionen 395.
— -Geraniolester 518.
— -hexylester 249.
Tiglycerinsäure 439.
Tilia americana L. 852, 854.
Tiliaceae 250, 290, 295, 296, 354, 355, 514, 515, 517, 531, 541, 543, 761, 772, 852, 854, 855, 861, 864, 865.
Tiliacora acuminata MIERS. 524.
— racemosa COLEBR. 253, 524, 760.
Tilia europaea L. 250, 290, 295, 517, 531, 543, 761, 855, 865. 772,
— platyphyllos SCOP. 354.
Tillandsia usneoides L. 851, 853.
Tilletia laevis KÜHN 763, 773, 863.
— tritici WINT. 763, 863. 773,
Tintenbaum, ostindischer 349, 543.
Titangelb 19.
Titan im Pflanzenorganismus 75.
Titanchlorid 103.
Titansäure 308.
Tittany 347.
Toddalioideae 246, 296, 299, 542, 753, 760.
Tollkirsche 523, 762.
Tolubalsam 252, 294, 536, 538.
— -baum 252, 294, 354, 536, 538.
— -Harz 538.
— -Öl 538.
Toluifera peruifera BAILL. 538.
Toluolsulfosäure 215.
Tomate 514, 522, 523, 526, 530, 532, 533, 540.
Tomatensamenöl, amerikanisches 514.
Tonerde, bernsteinsaure, basische 522.
Tonröhren, platinierte 122.
Topinambur 247, 517, 859, 885, 886.
— -knollen 866, 868.
Torf 325.
Torreya nucifera SIEB. et ZUCC. 853.
Torulaceen 206.
Torula colliculosa 274, 567, 568.
Toxicodendronsäure 543.
Trachelium caeruleum L. 885.
Trachycarpus excelsa WENDL. 858.
Traganth-gummi 852, 854, 860.
— -strauch 852, 854, 857, 860.
Tragopogon pratense L. 251, 756, 762, 773.
Trametes 733.
— suaveolens FR. 763, 863.
Trauben-eiche 290.
— -flieder 290.
— -holunder 255, 514, 521, 530, 762.
— -kernöl 517, 519, 520, 523, 528, 761.
— —, Acetylzahl 646.
— -kirsche 291.
— -säure 454, 532.
— -dimethylester 455.
Traubenzucker 433.
— s. auch d-Glucose.
Traube, Wachsüberzug 595.
Trauerbaum 773.
Trawasblätteröl 249, 252, 298.
Trehalamanna 842, 863.
Trehalase 841.
Trehalose 562, 863, 841.
—, Bestimmung 841.
—, Darstellung 842.
— -mono-phosphorsäureester 562.
—, Nachweis 841.
Tremellaceae 525, 859, 863.
Trentepohlia Jolithus 764, 771.
Trevisia sundaica MIQ. 855, 858.
Triacetin 237, 636.
Triacetyl-hydrochinon als Absorptionsmittel für Sauerstoff 169.
— — -lösung 121.
— -Stärke 878.
Tribenzal-d-Idit 766.
— -mannit 768.
— sorbit 766, 767.
— -volemit 770.
Tribom-apiol 337.
— -methyleugenol 328.
— -phenol 310.
— -phenolbrom 310, 320.
— -resorcin 329.
Tributyrin 502.
Tricarballylsäure 424, 525.
— p-Bromphenacylester 424.
— triamid 424.
— triäthylester 424.
— trihydrazid 424.
Tricarbonsäuren 424, 525.
Trichiaceae 863.
Tricholoma album SCH. 763.
— Georgii FR. 763.
— pessundatum FR. 763.
— terreum SCH. 763.
Trifolianol 758.

Trifolin 856.
Trifolium incarnatum L. 296. 536, 539, 540, 865, 758, 760.
— pratense L. 251, 296, 539, 540, 750, 758, 520, 852, 854, 856, 859, 860.
— repens L. 290, 859, 860.
Triglochin maritima L. 287, 297.
— palustris L. 287, 297.
Triglyceride 591, 624.
—, Isolierung durch Destillation in Kathodenlichtvakuum 624.
—, Refraktion 611.
Trigonella Foenum graecum L. 711, 760, 859, 861.
Trijodphenol 486.
Trilaurin, Isolierung 624.
Trilinolein, Elementarzusammensetzung 627.
Trilinolenin, Elementarzusammensetzung 627.
Trimercuri-acetaldehyd 766.
— -di-aldehyd 267.
Trimethoxybenzaldehyd 295.
Trimethyl-äthyl-ammoniumjodid 222.
Trimethylenglykol 237, 234.
— dibenzoesäureester 234.
— di-α-naphthylcarbaminsäureester 236.
— di-p-nitro-benzoesäureester 234.
— diphenyl-carbaminsäureester 234.
Trimethyl-gallussäure 336.
— -Inulin 866.
— -phloroglucin 355, 375.
— -Stärke 878.
Trimyristin, Isolierung 624.
Trinitro-m-Kresol 321.
— -resorcin 330.
Triolein 591.
—, Elementarzusammensetzung 627.
—, Verseifungszahl 665.
Triosazon 804.
Triosen 275, 804.
—, Carbazolreaktion 804.
—, Farbreaktion nach Baer 805.
—, Kondensationsreaktionen 805.
—, Nachweis 275.
—, qualitative Bestimmung nach Neuberg 805.
—, Reaktionen 804.
—, Reaktion mit Fehlingscher Lösung 805.
—, — — Ostscher Lösung 805.
—, — — Pentosenreagenzien 805.
Triosen, Reaktion nach Denigès 804.
—, Reduktionsvermögen 805.
—, Veratrolreaktion 805.
1, 2, 4-Trioxyanthrachinon 360, 344.
— — monomethyläther 344.
2, 3, 4-Trioxyanthrachinon 360, 344.
— — -monomethyläther 344.
Trioxyanthrachinone 344.
Trioxybenzol 354.
1, 2, 3-Trioxybenzol 332.
1, 2, 4-Trioxybenzol 335.
1, 3, 5-Trioxybenzol 333.
Trioxyflavonon 358.
l-Trioxyglutarsäure 239.
Trioxymethylanthrachinone 344, 360.
1, 6, 8-Trioxy-3-Methylanthrachinon 344.
— — — — — -Methyläther 344.
Trioxymethylen 262.
Trioxynaphthaline 337.
Trioxystearinsäure 438, 439, 528.
— dimethylester 439.
Tripalmitin, Elementarzusammensetzung 627.
—, Isolierung 624.
Triphenylmethanfarbstoffreaktion der Phenole 306.
Trisaccharide 775, 845ff., 864.
Trisetum alpestre Beauv. 887.
Tristearin, Elementarzusammensetzung 627.
—, Schmelzpunkt 607.
—, Verseifungszahl 665.
Triticin 871, 872, 887.
Triticonucleinsäure 854.
Triticum repens L. 887.
— sativum Lmk. 246, 247, 248, 252, 254, 294, 299, 513, 515, 521, 522, 525, 529, 532, 577, 711, 749, 750, 751, 752, 757, 758, 759, 850, 853, 854, 858, 859, 863, 864, 887.
— spelta L. 711.
— vulgare Lmk. 496, 500, 503.
Trochodendraceae 516, 759.
Trochodendron aralioides 516, 759.
Trochol 246.
Tropaeolaceae 287, 760, 854, 861, 864.
Tropaeolum majus L. 265, 287, 760, 843, 854, 861, 864.
Trompetenbaum 541.
Tropfen-Stachelschwamm 537.
Tropfpunkt der Fette 609.
Tropfpunktprüfer nach Ubbelohde 609 (A).
Trüffel 525, 530, 534.
Tsuga canadensis Carr. 858.
— heterophylla Sarg. 535.
Tsuhakiöl, Jod- und Rhodanzahl 661.
Tsuta-Urushilack 353.
Tsuzu-öl 518.
— -säure 518.
Tuberaceae 525, 530, 534.
Tuber cibarium Bull. 525, 530, 534.
Tuberose 246, 252, 350, 500, 536, 538, 884.
Tuberosen-blütenöl, ätherisches 252, 350.
— -öl 206, 238, 246, 500, 536.
Tuberkelbazillen 763, 888.
—, Sterinfreiheit 713.
—, Zusammensetzung 589.
Tubo-Curare 253.
Tucannüsse 858, 859.
Tulipa Gesneriana L. 538.
Tulpe 538.
Tulpenblätter, Wachsausscheidungen 595.
Turacin, Kupfergehalt 75.
Turanose 847.
Turbith, spanische 505, 507, 508, 518, 524, 755, 761.
Turpethein 856.
α-Turpethein 504.
β-Turpethein 857.
Turpethharz 504, 856, 857.
Tussilago Farfara L. 530, 532, 544, 730, 750, 755, 762, 885.
— — -Phytosterin 748.
Typha angustata Bory et Thamb. 758.
Typhaceae 354.
Typha japonica Miq. 749, 759.
— orientalis Prest. 758.
α-Typhasterin 758.
Tyrosinase 308.

Überchlorsäure 4.
Überwallungsharz 294.
Uganda-Aloe 360, 540.
Ulmaceae 254, 290, 500, 509, 749, 750, 759, 854, 860.
Ulme 254, 527.
Ulmus 18.
— americana L. 254.
— campestris L. 290, 500, 509, 730, 749, 750, 759.
— — -Phytosterin 745.
— fulva Michx. 860.

Umbelliferae 247, 249, 250, 251, 254, 287, 289, 290, 292, 294, 295, 296, 298, 299, 346, 347, 348, 349, 352, 353, 355, 356, 498, 499, 500, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 517, 518, 519, 523, 524, 537, 539, 544, 711, 750, 751, 753, 755, 756, 761, 772, 852, 855, 858, 859, 861.
Umbelliferen-Opoponax 295.
Umbelliferon 353.
Umbellularia Californica MEISSN. 350, 351, 352, 497, 510.
Umbilicus pendulinus DC. 864.
Umsäuerung von Glyceriden 624.
Undecylalkohol 249.
Undecylenalkohol 252.
Undecylensäure 396, 439, 518.
— -äthylester 396.
— dibromid 396.
— methylester 396.
Undecylsäure 509.
Unverseifbares 592.
— der Fette, Bestimmung einzelner Anteile 672.
—, flüchtige Anteile 630.
—, quantitative, Bestimmung in Fetten 630.
— — — in Wachsen nach DONATH 631.
— — — nach FAHRION 630.
— — — — SPITZ-HÖNIG 630, 631.
Uransalze zum Phenolnachweis 308.
Uranyl-acetat 10, 11.
— -ammoniumacetat 12.
— -formiat 383.
Urbarmachungskrankheit 75.
Urceola elastica DC. 255.
— esculenta BENTH. 255.
Urethane 303, 313.
— der Phenole, Verseifung 317.
Urginea maritima BAK. 500, 886.
Urobilin 67.
Uronsäuren 80, 807.
Urson 246.
Urtica 18, 35.
Urticaceae 246, 497, 501, 711, 750.
Urtica dioica 246, 497, 501, 711, 750.
— urens L. 497.
Urukuri-Nuß 500, 506, 507, 509, 510, 511.
Urushi 353.
Urushiol 329, 353.
Ustilaginaceae 763, 771, 773, 863.
Ustilago 733.
— Maydis TUL. 712, 763, 771, 773.
Usnea barbata 512.
Usneaceae 532.

Vacciniin 537.
Vaccinium Arctostaphylos L. 545.
— Corymbosum L. 532, 533.
— macrocarpum AIT. 533, 537, 545.
— Myrtillus L. 255, 353, 523, 526, 530, 532, 533, 545, 855.
— Oxycoccos L. 533, 534, 537.
— uliginosum L. 530.
— Vitis Idaea L. 250. 251, 330, 353, 512, 517, 521, 523, 532, 533, 537, 540, 543, 545, 761, 861.
n-Valeraldehyd 288.
Valeramid 386.
Valerianaceae 289, 498, 502, 504, 505, 521.
Valeriana Hardwickii WALL. 504.
— mexicana DC. 504.
— officinalis L. 498, 502, 504, 505.
— — — var. angustifolia MIQ. 289, 505.
— tuluccana DC. 504.
— Wallichii DC. 498, 504.
Valeriansäure 232, 403, 405, 407.
—, mikrochemische Bestimmung 411.
n-Valeriansäure 386, 399, 503.
— — -Amylester 504.
— — -Äthylester 386.
— — -p-Bromphenacylester 386.
— —, Flüchtigkeit mit Wasserdampf 641.
— — -Linalylester 504.
— — -Methylester 386.
— — -Siedepunkte von Säure und Estern 618.
i-Valeriansäure, Siedepunkte von Säure und Estern 618.
Valin 208.
Valonen 542.
Vanadium in Actinien 75.
Vanilla ensifolia ROLF. 294.
— grandiflora LINDL. 294.
— palmarum LINDL. 294, 295.
— planifolia ANDR. 294, 295, 357, 536.
— pompona SCHIEDE 294.
Vanille, Bourbon 295.
Vanille, echte 294, 295, 357, 536.
—, Java- 295.
—, Mexiko- 295.
—, Patia- 294.
— -schote 278.
—, südamerikanische 295.
—, Tahiti- 294, 295, 338, 357.
Vanillin 231, 294, 278, 300, 309, 338.
— -p-Bromphenylhydrazon 278.
—, mikrochemischer Nachweis 278.
—, Nachweis 278.
— -p-Nitrophenylhydrazon 278.
— -Phenylhydrazon 278.
—, quantitative Bestimmung 278.
— -Salzsäure 307.
— -Schwefelsäure 457.
—, Vorkommen 278.
Vanillon 294, 295, 357.
Vaselinpfropfenmethode zur Mikrogasanalyse nach BROWN 191.
Veilchen-blätterextraktöl 290.
— -stein 771.
—, wohlriechendes 290, 539.
— -wurzel 356, 851.
— -öl 246. [885.
Velleia macrophylla BENTH.
Ventilago maderaspatana GAERTN. 361.
Venus-Fliegenfalle 358, 497.
Veratrol 326, 349, 805.
Veratrum album L. 541, 542, 545, 884.
— Sabadilla SCHIED. 541, 545.
— -säure 328, 489, 541.
— — -äthylester 541.
— — -methylester 541.
Verbascose 847, 862, 865.
Verbascum Thapsus L. 758, 762, 847, 862, 865.
— — -Phytosterin 746.
Verbasterin 746, 758.
— acetat 746.
Verbasterol 758.
Verbenaceae 247, 359, 498, 502, 504, 505, 514, 530, 532, 762.
Verbena-öl 505.
— triphylla LAM. 505.
Verbenol 246.
Verbrennungs-analyse von Gasen 125.
— — zur Bestimmung von CO, H_2 und CH_4 nach KROGH 135.
— -pipette nach KROGH 133.
— — nach SHEPHERD 140.

Veresterung 210.
— nach SCHOTTEN-BAUMANN 210.
Vergärungsformen 207.
— nach NEUBERG 268ff.
Verkieselungen, Erkennung im Aschenbild 56.
Veronica officinalis L. 773.
— virginica L. 530, 746, 758.
Verosterin 746, 758.
Vernin 855.
Verseifung 210, 592.
— der Fette 613.
—, kalte, nach HENRIQUES 614.
Verseifungszahl der Fette, Auswertung 665.
— — —, Bestimmung 638.
Versuchströge für manometrische Mikrogasanalysen 194 (A).
Vetivergras 246, 296, 299, 535.
Vetiveria zizanioides STPF. 246, 296, 299, 535.
Vetiver-öl 246, 535.
— -wurzelöl 296, 299.
Viburnum cassinoides L. 504.
— dentatum L. 530.
— lantana L. 504, 762.
— Lentago L. 530.
— nudum L. 530, 532, 534, 762.
— Opulus L. 251, 498, 504, 505, 508, 509, 517, 751.
— prunifolium L. 498, 504, 507, 508, 512, 534, 540, 751, 762.
— — -Phytosterin 747.
— -säure 504.
— Tinus L. 294.
Vicia angustifolia ALL. 852, 862.
— Cracca L. 533, 860.
— Faba L. 254, 533, 578, 711, 760, 852, 861.
Vicianin 836, 862.
Vicianose 836, 852, 862.
—, Darstellung 836.
Vicia sativa L. 291, 522, 533, 711, 760, 852, 861.
— —, Phosphatidgehalt 684.
Vinca minor L. 290.
Viola arenaria DC. 539.
— canina L. 539.
Violaceae 290, 539, 852, 856, 862, 884.
Viola corunta L. 539, 852, 862.
— Ipecacuanha L. 539, 884.
Violanin 856.
Viola odorata L. 290, 539.
— palustris L. 539.
— silvestris LAM. 539.
— syrtica FL. 539.
Viola tricolor L. 539, 856.
Violutosid 539, 852, 862.
Virola Bicuhyba WARBG. 508, 509, 510, 511.
— -fett 511.
— Otoba 511.
— sebifera AUBL. 511.
— surinamensis WARBG. 511.
Visciresinol 246.
Viscosimeter nach ENGLER 607.
— — HOLDE 607.
— —UBBELOHDE 607.
Viscositätsmessung, Maßeinheiten 607.
Viscum album L. 250, 254, 511, 514, 860.
Vitaceae 251, 252, 254, 295, 296, 349, 354, 497, 510, 512, 517, 519, 520, 523, 526, 528, 530, 531, 532, 533, 534, 539, 541, 543, 578, 711, 752, 761, 852, 854, 861.
Vitamin, antirachitisches 713, 733.
— D 733, 734.
Vitamine 579.
Vitex trifolia 247.
Vitin 246.
Vitis labrusca L. 519, 539.
— pentaphylla THUNBG. 852.
— riparia MICHX. 519, 528.
— — × Vitis labrusca 761.
— silvestris L. 531.
— vinifera L. 251, 252, 254, 290, 295, 354, 497, 510, 512, 517, 519, 520, 523, 526, 528, 530, 531, 533, 534, 539, 541, 543, 578, 711, 752, 761, 854, 861.
Vitol 246.
Vitorbol 755.
Vogelbeeren 206, 294, 519, 522, 529, 531, 533, 771, 862.
Vogelbeersaft 766, 835.
Vogelkirsche 531, 533.
— -Preßsaft 277.
Vogelleim 511, 514. [759.
—, japanischer, roter 516,
Vogelnest 759.
Vogelwicke 533, 860.
Volemit 770, 774.

Waage, MOHRsche 605.
Wacholder 496, 500, 527, 529.
— -beeröl 500.
—, virginischer 503, 855, 858.
Wachs-ablagerungen in Pflanzenzellen 596.
— -alkohole, Nachweis in der Fettanalyse 623.
— -ausscheidungen an Pflanzenorganen 595.
Wachsbaum 510, 512.
Wachse 205, 235, 579, 590, 592.
—, betreffs allgemeiner Fragen siehe auch unter Fette.
Wachs-feigenbaum 250, 753, 757.
— -fettsäuren 592.
— -kuchenmethode nach HAGER zur HEHNER-Zahl-Bestimmung 640.
— -myrte 510, 511.
— -palme 250, 251, 515, 516, 517, 759.
— —, gemeine 516.
— —, Wachskrusten 595.
— -sumach 250, 251, 289, 353, 503, 508, 514, 524, 761. [631.
— -überzüge 595.
Wachs, Unverseifbares in —
Wachtelweizen, blauer 771.
—, kammähriger 771.
Wahoorinde 296, 517, 545, 771.
Wahoorindenharz 754, 755, 756.
Wald-majoran 499, 505.
— -meister, wohlriechender 537.
— -minze 346, 865.
— -rebe 250, 251, 515, 516, 517, 750, 751.
— -Scabiose 251, 541.
— -ziest 865.
Walnuß-baum 254, 290, 337, 356, 358, 510, 511, 513, 520, 526, 542, 577, 711, 749, 759.
— -blätter 240.
—, graue 358, 361, 851.
—, schwarze 358, 711, 851, 860.
Wanzenkraut 538, 542, 760.
Warburgia Stuhlmanni ENGL. 772.
Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Gasanalyse nach LEDIG-LYMAN 136.
Wartaraöl 246, 538.
Wasser-dampf, Absorptionsmittel für — 122.
— —, Bestimmung in Bodenluft nach STOKLASA 141.
— -dost 885.
— -fenchel 859, 861.
— -melone 511, 530, 755, 762.
— -minze 297, 498, 502, 504, 507, 512, 517, 521, 523, 757, 856.
— -pest, kanadische 287.
— -pfeffer 497, 503, 529, 542, 759.

Wasser-pflanzen, Ermittlung des Gasaustausches nach KNIEP 161.
— —, Kohledioxydbestimmung bei der Assimilation 160.
— —, Untersuchung der Atmung und Assimilation nach HARDER 163.
— -schierling 292.
— — -öl 292.
Wasserstoff, Absorptionskoeffizienten von — für Wasser 179.
—, Absorptionsmittel für — 122, 180.
—, aktiver, Bestimmung nach TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF 216.
—, Bestimmung in Bodenluft nach STOKLASA 142.
—, — nach KROGH 135.
—, — — ZUNTZ, LEHMANN und HAGEMANN 181.
—, Bestimmungsmethoden 179.
—, gasvolumetrische Bestimmung nach PAAL-HARTMANN 180.
—, physikalische Daten 179.
Wegerich, großer 533.
Weichselkirsche 529, 531, 533, 539.
Weide, fünfmännige 853.
Weidenröschen 498.
—, schmalblättriges 543.
Weiderich 761.
Weide, schwarze 293.
Weihrauch 497.
—, indischer 348.
— -öl 497.
Weinpalme, ostafrikanische 250, 251.
Weinsäure 367, 374, 375, 447, 531.
d, l-Weinsäure 454.
Weinsäure, Bestimmung als Bariumtartrat 452.
—, — — Calciumrazemat 450.
—, — mit Cerisulfat 452.
—, — nach BESSON 454.
—, — — DUBOUX 452.
—, — — HALENKE-MÖSSLINGER 451.
—, — — HARTMANN-HILLIG 451.
—, — — KLING 450.
—, — — POZZI-ESCOT 452.
—, — — WILLARD-YOUNG 452.
—, — neben anderen Fruchtsäuren 470, 472, 473.
— -diäthylester 447, 465.
Weinsäure-dimethylester 447.
—, Farbreaktionen 448.
—, — mit Luteosalz 448.
—, — — Pyrogallolschwefelsäure 448.
—, — — Resorcinschwefelsäure 448.
—, — — Wasserstoffsuperoxyd 448.
— -hydrazid 465.
—, Isolierung 447.
—, konduktometrische Bestimmung 452.
—, Mikrobestimmung nach RIPPER-WOHACK 452.
—, mikrochemischer Nachweis 449.
—, — — nach KRAUSS-TAMPKE 450.
—, — — — SCHMALFUSS und KEITEL 450.
—, Nachweis 447.
—, — als Ca-Salz 448.
—, oxydimetrische Bestimmung 452.
—, polarimetrische Bestimmung 454.
—, quantitative Bestimmung 450.
—, Reaktionen 447.
—, Trennung von anderen Fruchtsäuren 463, 468.
d-Weinsäure, Drehung, spezifische 447.
— —, Konstanten 447.
Weinstein 447.
Weinstock 251, 252, 254, 290, 295, 354, 497, 510, 512, 517, 519, 520, 523, 526, 528, 530, 531, 533, 534, 539, 541, 543, 578, 711, 752, 761, 854, 861.
Weintrauben 827.
—, Ascheanalyse der Beere 99.
— -saft, Methylalkohol im — 218.
Wein-Tresteröl, fettes 752.
—, wilder 254, 349, 510, 512, 526, 528, 531, 533.
Weiß-birke 290, 496, 515, 529, 542, 754, 853, 858, 860.
— -dorn 250, 277, 294, 511, 531, 533.
— —, großstacheliger 533.
— -erle 290, 860.
— -klee 860.
— -kohl 254, 760.
— — -Phosphatid 680.
— -senföl 514, 515, 519, 520.
— -tanne 254.
— -tannenöl 289, 290.
— -weide 353.
— -zimtöl 351.
Weizen 246, 247, 248, 252, 254, 294, 299, 496, 500, 503, 513, 515, 521, 522, 525, 529, 532, 577, 711, 749, 750, 751, 752, 757, 758, 759, 850, 853, 854, 858, 859, 863, 864, 887.
— -brand 763, 773, 863.
— -endosperm 729.
— -keime 711, 750, 751.
— -keimlinge, etiolierte 294.
— -keimöl 722.
— —, Phytosteringehalt 719.
— — -Sitosterine 728.
— -kleie 294, 571, 729, 749, 750.
— -öl 513, 515, 749, 750, 752, 757, 758, 759.
— —, fettes 711, 859.
Wellingtonia gigantea LINDL. 542.
Wermut 498, 505, 523, 530, 540.
—, Kaliumgehalt 8.
— -öl 498.
Weymouthkiefer 858.
—, westamerikanische 500.
WHEATSTONEsche Brücke 127.
White box 292.
— Fir 296.
— Gum 292, 506.
— ironbark 292.
— Oak 541, 851, 853, 858, 860.
— river pine 356.
— Spruce 858.
— top. 288.
Wickensamenphosphatid 679.
Wicke, schmalblättrige 852, 862.
Wiesen-bocksbart 253, 756, 762, 773.
— -klee 251, 296, 750, 758, 852, 854, 856, 859, 861.
— —, roter 540.
— schwengel 887.
— -spierstaude 539.
— -spiraee 294, 295.
— -Wachtelweizen 771.
Wild Bergamot 287, 288, 295, 298, 346, 347, 354, 358, 498, 502, 504, 507.
— — -Oil 247, 288, 295, 347, 354.
— Cherry 250, 291, 536, 540, 542, 758.
— Ginger 350, 352, 503.
Wildkirsche 756.
Wildkirschenrindenöl 291.
Wild Mint 346, 347.
— Peppermint 356.
— sage 498, 505, 507, 508, 509.

Winde, japanische 504, 506, 518, 712, 856.
—, mexikanische 518, 527, 758, 762, 858.
Winterana Canella L. 351.
Winteranaceae 351, 772, 852, 854, 861.
Wintergrün 247, 537, 540, 543, 854, 863.
—, doldiges 543.
— -öl 247, 537, 540.
— —, indisches 540.
Winterrautenöl, algerisches 298, 506.
—, corsisches 298, 299.
—, sizilianisches 298, 299.
—, spanisches 298, 299.
Wirbeldost 865.
Wirsingkohl 535, 772.
Withania somnifera DUN. 517, 756, 762.
Withaniol 246.
Wolfsmilch, mandelblättrige 501.
—, sonnenwendige 501.
Wopaholzbaum 501.
Wormseed 501, 538.
Whrighthia annamensis DUB-EBERH. 528.
Wucherblume 885.
Wunderblume 851, 860.
Wundklee 864.
Wurmfarn 249, 354, 355, 499, 502, 508, 517, 524, 762.
— -öl, äther. 249, 499, 502, 508.
Wurmsamenöl 501, 538.
—, amerikanisches 327.

Xanthophyll 580.
Xanthorhamnin 848, 856, 861, 865.
Xanthorrhoea arborea 357.
— australis R. BR. 293.
— Drumondii HARV. 357.
— -harz 277, 293.
— — -öl, ätherisches 253.
— hastilis R. BR. 253, 293, 294, 536, 537, 540.
— — -Öl 239.
— Preisii ENDL. 357.
— quadrangulata F. v. M. 293, 536, 537, 540.
— reflexa 291, 357.
— Tateana F. v. M. 293, 357, 540.
Xanthoxylin N 358.
— S 358.
Xanthoxylum acanthopodium DC. 246, 538.
— ailanthoides SIEB. et ZUCC. 298.
— alatum ROXB. 292, 358.
— americanum MILL. 358.
— Aubertia DC. 352, 358.
Xanthoxylum carolinianum LAM. 358, 514, 520.
— fraxineum WILLD. 358.
— macrophyllum OLIV. 757.
— ovalifolium WIGHT. 350, 501, 503, 504, 505.
— piperitum DC. 292, 510.
— Tingoassuiba ST. HIL. 361.
Ximenia americana L. 516.
— Russeliana WALL. 516.
Xylan 853, 858.
Xylenol 86.
Xylenole 321.
6-α-Xylosido-glucose 837, 863.
d-Xylonsäure 823.
Xylose 787, 788, 792, 794, 802.
—, BERTRAND-Werte 784.
—, Naphthoresorcinprobe 804.
—, Süßkraft 777.
d-Xylose 823.
— —, Darstellung 823.
— —, Nachweis 823.
— — -m-Nitrophenylhydrazon 823
— — -Phenylosazon 823.
l-Xylose 853.

Yabunikukei-Samenöl 510, 511.
Yego-Saponin 856.
Yellow cedar 543, 856.
— gum 504.
— pine oil 347.
— poppy 545.
Yerba Buena 498, 502, 514, 515, 762.
— Santa 502.
Ylang-Ylang 345, 350, 351, 352, 353, 497, 503, 536, 539.
— — -öl 238, 246, 247, 252, 321, 327, 328, 353, 536, 539.
Yomena 498.
Ysop 856.
Yucatan-Elemi, amerikanisches 753.
—, westindisches 753.
Yucca 538.
Yu-Ju-Campferbaum 296, 350, 351.
—Öl 350, 351.

Zanzibar-Aloe 540.
Zaubernuß, virginische 350, 351, 510, 542, 752, 862.
Zaunrübe, rotbeerige 251, 512, 751, 754, 762.
—, weiße, schwarzbeerige 498, 502.
Zea Mays L. 246, 251, 252, 254, 265, 287, 296, 299, 496, 506, 507, 509, 513, 522, 525, 526, 527, 529, 532, 577, 710, 749, 750, 752, 757, 758, 850, 853, 855, 859.
Zedrachöl, fettes 501, 504, 510.
Zelkova acuminata PL. 854.
Zement nach DE KHOTINSKI 116.
Zentrifugengläschen nach BLEYER-SCHWAIBOLD 461 (A).
Zeora sordida 532.
Zichorie 293, 532, 756, 773, 859, 867, 886.
Zichorienwurzel 868.
Zieria macrophylla BONPL. 248, 497, 505, 509.
— Smithii ANDR. 350, 351, 352, 497, 505.
Ziertee, japanischer 852.
Zimtaldehyd 273, 292, 417.
— -Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon 273.
— -p-Nitrophenylhydrazon 273.
— -Phenylhydrazon 273.
— -Semicarbazon 273.
Zimtalkohol 206, 239.
Zimt-baum, japanischer 293, 351.
— -blätteröl 252, 253, 291, 292, 293, 349, 351, 352, 536.
— -cassienöl 295.
— -öl 273, 289, 291, 292.
—, chinesisches 279.
— -rindenöl 291, 292, 296.
— -säure 375, 405, 433, 480, 484, 485 (A), 537.
— — -amid 484.
— — -α-Amyrinester 537.
— — -äthylester 247, 484.
— — -benzylester 206.
— —, Bestimmung nach KAUFMANN-HANSEN-SCHMIDT 485.
— —, — — KOLTHOFF 485.
— — -p-Bromphenacylester 484.
— — -methylester 246, 484.
— —, mikrochemischer Nachweis 485.
— —, Nachweis 484.
— — -γ-Phenylpropylester 239.
— —, quantitative Bestimmung 485.
— —, Reaktionen 484.
— — -zimtester 239.
— -strauch, Ceylon- s. Ceylon-Zimtstrauch.
— —, chinesischer 291, 292, 293, 295, 296, 536, 537, 539.

Zimt-strauch, Seychellen- s. Seychellen-Zimtstrauch.
— -wurzelöl 292, 349, 351.
Zingeron 338, 357.
Zingiberaceae 246, 247, 289, 292, 345, 350, 357, 358, 496, 499, 508, 529, 537, 540.
Zingiber officinale Rosc. 289, 347, 357, 508, 529.
Zingiberon 357.
Zink-acetat 10, 368.
—, ameisensaures 368, 376, 402.
—, Bestimmung nach Zimmermann 104.
—, — in der Asche 104.
—, capronsaures 387 (A).
—, colorimetrische Bestimmung 67.
—, essigsaures 10, 368.
— -formiat 368, 376, 402.
—, glutarsaures 421.
—, gravimetrische Bestimmung nach Spacu-Dick 66.
—, hexose-di-phosphorsaures 554.
—, isovaleriansaures 386, 387 (A).
—, jodometrische Bestimmung nach Lang 66.
— -kaliumferrozyanid 65.
— -lactat 427, 428, 431 (A).
—, milchsaures 427, 428, 431 (A).
—, Nachweis mit Urobilin 67.
— -Natrium-Uranylacetat 10.
—, önanthsaures 388 (A).
— -phosphatlösung 26, 27.
— -pyridinrhodanid 66.
—, Rolle im Pflanzenorganismus 76.
—, qualitativer Nachweis 65.
—, quantitative Bestimmung 65.
— -salze organischer Säuren 364.
—, undecylensaures 396.
Zinnchlorür 7, 79.
— -lösung 102.
Zirbelkiefer 294, 511, 520, 532, 577, 710, 759, 853, 859.
Zirbelnußöl 520, 759.
—, fettes 511, 710.
Zitterpappel 536, 853, 858, [860.
Zitterwurz 358.
Zoosterine 712.
Zucker 774.
— siehe auch Monosaccharide, Disaccharide, Hexosen, Pentosen Kohlehydrate usw.
Zuckerahorn 497, 522, 523, 524, 525, 530, 531, 533, 578, 859, 861.
Zuckeralkohole 764.
—, Benzalverbindungen 764.
—, Erkennung 764.
—, Farbreaktionen mit Orcin 764.
—, Isolierung 764.
—, Vorkommen 771.
Zucker, Anilinacetatprobe 804.
— -arten 821 ff.
—, Benzoylierung 775.
— Bestimmung, Carbonat-Citrat-Jod-Reagens 788.
— , — nach Schachkeldian 797.
—, Bleifällung 776.
—, Biochemie 820.
Zuckerbusch 353.
Zucker, Carbazolreaktion 804.
—, Carbonat-Citrat-Jod-Reagens 788.
—, colorimetrische Bestimmung mit Pikrinsäure 796.
—, — — nach Benedict 796.
—, — — nach Lewis-Benedict 796.
—, einzelne 821 ff.
—, elektrometrische Bestimmung 798.
—, — — (Halbmikro-) 799.
—, — — (Mikro-) 799.
—, Fällungsreaktionen 775.
—, Farbreaktionen 775.
—, — allgemeine 804.
—, — nach Dische-Popper 775.
—, — — Molisch-Udranszky 775.
—, — — Tollens 775.
—, — — Wacker 775.
—, gravimetrische Bestimmung nach Allihn-Pflüger 782.
Zuckerhirse 496, 525, 529, 531, 532, 837, 855, 859.
Zucker, Histochemie 819.
—, histochemischer Nachweis 819.
—, — — nach Senft 819.
—, Hydrazonproben 800.
—, Indolreaktion, allgemeine 775.
Zuckerkiefer 254, 296, 858.
Zucker, Kupferfällung nach Sulkowski 776.
—, Kupfer-Kalkfällung nach van Slyke 776.
—, Mikrobestimmung nach Bang 793.
—, — — Folin 795.
—, — — Folin-Wu 794.
Zucker, Mikrobestimmung nach Hawkins-van Slyke 798.
—, — — Komm 797.
—, Mikrotitration nach Bertrand 786.
—, — — Hagedorn-Jensen 791.
—, mutamere Formen 778.
—, α-Naphtholprobe 775.
—, Naphthoresorcinprobe
—, —, allgemeine 775. [804.
—, nicht reduzierende 775.
—, optische Aktivität 776.
—, Osazonproben 800, 801.
—, p-Phenylsulfosäureprobe 775.
— -phosphorsäure-ester 553.
— — —, Analytisches 515.
— — —, Trennung 564.
— — —, Vorkommen 566.
— -phosphorsäuren, biochemische Bedeutung 566.
—, Polarimetrie 776.
—, quantitative Bestimmung mittels Reduktionsverfahren 781.
—, — — über Osazone 802.
— -Reaktion der Phenole nach Molisch 308.
—, reduzierende 775.
—, — analytische Eigenschaften 778.
—, —, Benedictsche Probe 779.
—, —, Fehlingsche Probe 779.
—, —, Ferricyankaliprobe 781.
—, —, Methylenblauprobe 781.
—, —, Molybdatprobe 780.
—, —, Moore-Helbersche Probe 778.
—, —, Mutarotation 778.
—, —, o-Nitrophenyl-propiolsäureprobe 781.
—, —, Ostsche Probe 780.
—, —, Permanganatprobe 781.
—, —, Pikrinsäureprobe 781.
—, —, Quecksilberproben 780.
—, —, Rubnersche Probe 779.
—, —, Silberprobe 780.
—, —, Trommersche Probe 779.
—, —, Verhalten gegen Alkali 778.
—, —, Wismutprobe 780.
—, Reduktionsproben 779.
—, Reduktionsvermögen, relatives, nach Folin-Wu 795.

Zucker, Regenerierung aus Hydrazonen mittels der Benzaldehydmethode nach HERZFELD 801.
—, — — — — — — Formaldehydmethode nach RUFF - OLLENDORF - TOLLENS-BROWNE 801.
—, Refraktometrie 777.
Zuckerrohr 251, 496, 506, 522, 525, 526, 529, 532, 759, 771, 837, 850, 853, 859.
— wachs 251, 496, 506.
—, Wachsausscheidungen 595.
Zuckerrübe 246, 253, 287, 294, 296, 349, 497, 501, 521, 523, 525, 529, 531, 534, 535, 545, 577, 711, 750, 754, 759, 771, 772, 837, 851, 855, 858, 860, 864.
—, Kaliumgehalt 8.
Zuckersäure 828.
Zucker, Süßgrad 776.
—, Süßkraft 777.
Zuckertang 773, 864.
Zucker, Titration nach BANG 789.
—, — — BERTRAND 782.
—, — — —, Tabellen 783, 784.
—, — — FEHLING-SOXHLET 781. [792.
—, — — HAGEDORN-JENSEN
—, — — ISSEKUTZ-VON BOTH 793.
—, — — KNECHT-HIBBERT 790.
—, — — LEHMANN-MAQUENNE-SCHOORL 786.
—, — — PAVY-KUMAYAWA-SUTO-KINOSHITO 782.
—, — — SHAFFER-HARTMANN 787.
—, Triosenreaktionen 804.
—, Ultraviolettspektroskopie 777.
Zucker, Vergärung von 206, 207.
—, Vorkommen 850.
—, Xylidinacetatprobe 804.
Zunder, echter 763.
Zwerg-holunder 504.
— -palme 253, 516, 858, 859.
— — -wachs 516.
Zwetsche 522, 529, 533, 539, 851, 860.
Zwetschen-gummi 851, 860.
— -pektin 851.
Zygadenus intermedia 516, 528.
Zygophyllaceae 294, 349, 553, 536, 854.
Zymo-di-phosphorsäure 554, 557.
Zymohexosen 554, 813.
Zymosterin 717, 740, 763.
— -acetat 741.
— -benzoat 741.
—, Darstellung 740.
—, Farbreaktionen 741.

C. G. Röder A.-G., Leipzig.

Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. Von Dr. **L. Rosenthaler,** a. o. Professor an der Universität Bern. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 4 Abbildungen. IV, 160 Seiten. 1928. RM 9.—*

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Von Dr. **Hans Meyer,** o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. Fünfte, umgearbeitete Auflage. Mit 180 Abbildungen im Text. XX, 709 Seiten. 1931. RM 48.—; gebunden RM 51.—*

Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Von **Georg-Maria Schwab,** Privatdozent für Chemie an der Universität München. Mit 39 Figuren. VIII, 249 Seiten. 1931. RM 18.60; gebunden RM 19.80*

Die Maßanalyse. Von Dr. **I. M. Kolthoff,** o. Professor für analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, USA. Unter Mitwirkung von Dr.-Ing. H. Menzel, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden.

Erster Teil: **Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 20 Abbildungen. XIII, 277 Seiten. 1930. RM 13.80; gebunden RM 15.—*

Zweiter Teil: **Die Praxis der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 21 Abbildungen. XI, 612 Seiten. 1931. RM 28.—; gebunden RM 29.40

Lehrbuch der Mikrochemie. Von Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. E. h. **Friedrich Emich,** o. Professor an der Technischen Hochschule Graz, korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 83 Textabbildungen. XII, 274 Seiten. 1926. RM 16.50; gebunden RM 18.60*

Analyse der Fette und Wachse sowie der Erzeugnisse der Fettindustrie. Von Professor Dr. **Adolf Grün,** Grenzach.

Erster Band: **Methoden.** Mit 77 Abbildungen. XII, 575 Seiten. 1925. Gebunden RM 36.—*

Zweiter Band: **Systematik, Analysenergebnisse, Bibliographie der natürlichen Fette und Wachse.** Unter Mitwirkung von Professor Dr. **Adolf Grün,** Grenzach, verfaßt von Dr. **W. Halden,** Graz. XV, 806 Seiten. 1929. Gebunden RM 98.—*

---

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.

Elektrochemie der Kolloide. Von Professor Dr. **Wolfgang Pauli,** Wien, und Dr. Emerich Valkó, Wien. Mit 163 Abbildungen im Text und 252 Tabellen. XII, 647 Seiten. 1929. RM 66.—; gebunden RM 68.—

Untersuchungen über Enzyme. Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von **Richard Willstätter.** In zwei Bänden. Mit 183 Abbildungen. Erster Band: XVI, 860 Seiten. 1928. Zweiter Band: XI, 915 Seiten. 1928. RM 124.—; gebunden RM 138.—*

Beide Bände werden nur zusammen abgegeben.

Neue Methoden und Ergebnisse der Enzymforschung. Enzymchemische Untersuchungen aus dem Laboratorium R. Willstätters. Von Dr. **W. Grafmann,** München. (Sonderausgabe aus „Ergebnisse der Physiologie", Bd. 27.) Mit 10 Abbildungen im Text. IV, 146 Seiten. 1928. RM 12.60*

Die biogenen Amine und ihre Bedeutung für die Physiologie und Pathologie des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels. Von **M. Guggenheim.** („Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere", Bd. 3.) Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage. VIII, 474 Seiten. 1924. RM 20.—; gebunden RM 21.—*

Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse. Von **Heinz Ohle,** Berlin. (Sonderausgabe des gleichnamigen Beitrages aus „Ergebnisse der Physiologie", Bd. 33.) Mit 7 Abbildungen. IV, 146 Seiten. 1931. RM 7.80

Die Polysaccharide. Von **Hans Pringsheim.** Dritte, vollständig veränderte Auflage. Mit 8 Abbildungen. IX, 393 Seiten. 1931. RM 25.—; geb. RM 26.80*

Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Von Ing. Chem. **Hans Vogel,** Genf, und Dr. **Alfred Georg,** Genf. XI, 663 Seiten. 1931. RM 120.—; gebunden RM 126.—*

Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside. Von **E. Frankland Armstrong.** Autorisierte Übersetzung der zweiten englischen Auflage von **Eugen Unna.** Mit einem Vorwort von Emil Fischer. VII, 190 Seiten. 1913. RM 5.—*

Die oxydativen Gärungen. Von Dr. **K. Bernhauer,** Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag, Leiter der biochemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums. VIII, 196 Seiten. 1932. RM 16.80; gebunden RM 18.—

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher des Berliner Verlages wird ein Notnachlaß von 10% gewährt.