

Grundzüge
der
chemischen Pflanzenuntersuchung

von

Dr. L. Rosenthaler,

Privatdozent und 1. Assistent am pharmazeutischen Institut
der Universität Straßburg i. E.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1904.

ISBN-13: 978-3-642-90315-1 e-ISBN-13: 978-3-642-92172-8
DOI: 10.1007/978-3-642-92172-8

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1904

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Allgemeines über einige zur Darstellung der Pflanzenstoffe nötigen Arbeiten	7
Vorprüfungen	12
Das Verfahren von Stas-Otto	14
Die Bleimethode	21
Gang	26
Alkaloide	33
Glykoside	41
Fette und fette Öle	51
Wachse	61
Lecithin	62
Ätherische Öle	62
Harze	68
Gerbstoffe	75
Phlobaphene	80
Organische Säuren	80
Eiweißkörper	86
Spaltungsprodukte der Eiweißkörper	91
Enzyme	94
Toxalbumine	96
Kohlenhydrate und verwandte Körper	97
Anorganische Bestandteile	115
Literatur	118
Sachregister	121

Einleitung.

Die chemische Zusammensetzung einer Pflanze ist erst dann vollständig ermittelt, wenn die Art und Menge sämtlicher chemischer Individuen bekannt ist, aus welchen sie besteht. Die Ausführung einer in diesem Sinne geplanten Untersuchung ist eine Aufgabe, deren vollkommene Lösung auch bei dem jetzigen hohen Stand der Naturwissenschaften und der Chemie insbesondere noch große, in mancher Hinsicht vorläufig unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, da bei einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Stoffen, wie Enzymen, Eiweißkörpern, Farb- und Membranstoffen eine Zerlegung in chemische Individuen bis jetzt nicht mit Sicherheit möglich ist. Allein eine solche lückenlose Analyse ist bei den meisten pflanzenchemischen Arbeiten weder beabsichtigt noch notwendig, zumal die Inangriffnahme derartiger Untersuchungen aus sehr verschiedenen Beweggründen erfolgt. Der Pharmazeut und der Pharmakologe haben vielfach andere Ziele im Auge, als der Pflanzenphysiologe und der Agrikulturchemiker. Der größte Teil der pflanzenchemischen Untersuchungen, wie sie in pharmazeutischen, chemischen und pharmakologischen Laboratorien vorgenommen werden, hat den Zweck, medizinisch, technisch oder wissenschaftlich wichtige und interessante Pflanzenstoffe in reinem Zustand darzustellen und ihre Zusammensetzung in mehr oder minder weitgehendem Maße zu erforschen.

Die Ermittlung der organischen Bestandteile einer Pflanze ist weitaus schwieriger als die ihrer

anorganischen. Während bei der Untersuchung der letzteren nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl von bekannten Elementen und Verbindungen in Betracht kommt, ist die Zahl der in den Pflanzen vorkommenden organischen Stoffe, wenn sie auch nur aus wenigen Elementen zusammengesetzt sind, eine ungeheuer große. Die Eigenschaften der Körper, deren Darstellung der Zweck der Untersuchung ist, sind meistens unbekannt und die Entscheidung darüber, ob die endlich isolierten Körper chemische Individuen sind, oder nicht, ist nicht immer leicht.

Außerdem ist der Pflanzenchemiker oft vor die Frage gestellt, ob die von ihm im Laufe der Untersuchung gewonnenen Körper in der Pflanze enthalten waren, oder ob sie nur Zersetzungsprodukte sind. Denn die bei den Arbeiten selten völlig auszuschließende Einwirkung der Wärme, des Luftsauerstoffs, der Enzyme, möglicherweise auch die Reaktionen der gelösten Stoffe auf einander und der oft sauren oder alkalischen Lösungsmittel können oft Veränderungen in den ursprünglich vorhandenen Pflanzenstoffen hervorrufen, welche selbst bei Aufwand großer Mühe und eindringlichen Scharfsinns nicht mehr nachzuweisen sind.

Dazu kommt, dass die Zusammensetzung einer Pflanze oder selbst eines Pflanzenteils nicht unter allen Umständen die gleiche ist. Der Wechsel der Jahreszeiten, die Verschiedenheiten der Standorte, die bei der Kultur der Gewächse durch die Menschen vorgenommenen Eingriffe können weitgehende Abweichungen sowohl der qualitativen als auch der quantitativen Zusammensetzung der Pflanzen bewirken. So führen die zur Blütezeit gesammelten Blätter der *Digitalis purpurea* mehr wirksame Glykoside, als die des ersten Jahres und der Glykosid-Gehalt derselben Droge schwankt bei den in der gleichen Vegetationsperiode gesammelten Blättern nicht unbedeutend, wenn sie

von verschiedenen Standorten herrühren. Auch ist es eine bekannte Tatsache, daß der Alkaloidgehalt der javanischen Chinarinden durch die Kultur sich beträchtlich vermehrt hat.

Endlich geben die quantitativen Bestimmungen häufig nur annähernde Resultate. Z. B. lassen die rein wissenschaftlich brauchbaren Bestimmungsmethoden für Gerbstoffe, Eiweiß und Membranstoffe noch manches zu wünschen übrig.

Bei der großen Mannigfaltigkeit der in den Pflanzen vorkommenden Stoffe ist es leicht verständlich, daß ein systematischer Gang, wie er in der anorganischen Chemie ausgearbeitet worden ist, in gleicher Vollendung für die Pflanzenchemie nicht existiert und nicht existieren kann, solange nicht vollständige Untersuchungen einer beträchtlichen Anzahl von Pflanzen aus allen Familien des Pflanzenreiches vorliegen. Denn es ist sonst nicht möglich, eine Untersuchungsmethode aufzustellen, bei deren Einhaltung man sicher wäre, alle in der Pflanzenwelt vorkommenden Körper in unverändertem Zustande aufzufinden, gewissermaßen ein sehr enges Netz, in dem sich alle aufzusuchenden Substanzen auffangen lassen. Wenn hier trotzdem ein solcher (in den Grundzügen von Dragendorff's Methode ausgehender) Gang mitgeteilt wird, so geschieht es in der Überzeugung, daß der Anfänger sich mit einem solchen Gang besser in den verschlungenen Verhältnissen der Pflanzenchemie orientieren wird, als ohne dieses Hilfsmittel, wenn er sich nur bewußt bleibt, daß er nicht sklavisch unter allen Umständen daran festhalten darf. Eine große Dosis von Beobachtungsgabe und Findigkeit wird der Pflanzenchemiker immer besitzen müssen, wenn er nichts übersehen und seiner Aufgabe in jedem Fall gerecht werden will.

Andererseits finden sich Umstände, welche geeignet sind, die Aufgabe des Pflanzenchemikers zu erleichtern: Aus der großen Menge der Pflanzenstoffe

lassen sich Gruppen bilden, deren Individuen gemeinsame Eigenschaften besitzen. Auf unbekannte Glieder dieser Gruppen, wie sie z. B. in den Alkaloiden, Gerbstoffen, Zuckerarten und Eiweißkörpern vorliegen, fahndet man, indem man solche Untersuchungsmethoden anwendet, die bereits zur Auffindung bekannter Körper der gleichen Gruppe gedient haben, oder indem man unter Berücksichtigung der allen Gliedern der Gruppe gemeinsamen Eigenschaften eine neue Methode versucht. Eine große Anzahl von Pflanzenstoffen, deren Eigenschaften bekannt sind, ist im Pflanzenreich weit verbreitet. Es ist deshalb leicht, (oft auch nebensächlich) ihre Gegenwart in dem Objekte der Untersuchung festzustellen. Derartige Körper sind Chlorophyll, Traubenzucker, Cellulose, Stärke u. dgl.

Oft ist es leichter, die Abwesenheit des Gliedes einer bestimmten Gruppe festzustellen, als seine Gegenwart einwandfrei nachzuweisen. Gibt z. B. ein konzentrierter Pflanzenauszug keine Fällung mit den gebräuchlichsten Alkaloidfällungsmitteln, so ist die Gegenwart eines Alkaloides ausgeschlossen. Treten aber solche Fällungen ein, dann können sie ebensogut von Eiweißstoffen herrühren.

Manchmal gewährt die Verwendungsweise einer Pflanze Anhaltspunkte für die Untersuchung. Nahrungsmittel enthalten verdauliche Kohlenhydrate oder Eiweißkörper; in Genußmitteln finden sich häufig Substanzen mit basischen Eigenschaften und in pflanzlichen Waschmitteln wird man die Gegenwart saponinartiger Glykoside vermuten dürfen.

Die Stellung der Pflanzen im natürlichen System bietet manchmal Aufschluß über die Art der Körper, deren Anwesenheit man in den Pflanzen erwarten darf. Es sei hier nur an den Zusammenhang erinnert, in welchem die Alkaloide einiger Solaneen oder Papaveraceen mit einander stehen. Doch läßt sich nichts Sicheres darüber sagen, inwieweit die chemische Be-

schaffenheit einer Pflanze eine direkte Folge ihrer Stellung im Systeme ist. Wenn es auch nicht zu verkennen ist, daß in den gewöhnlich sogenannten höheren Pflanzen andere Bestandteile auftreten können, als in den niederen und daß z. B. so kompliziert zusammengesetzte Alkaloide wie Chinin und Morphin diesen fehlen, so ist man auf Grund der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse der Pflanzenchemie doch nicht imstande, festzustellen, ob ein so weitgehender Parallelismus zwischen dem morphologischen und anatomischen Bau der Pflanzen einerseits und ihrer chemischen Zusammensetzung andererseits besteht, daß sich auf der chemischen Zusammensetzung der Pflanzen ein System aufbauen ließe, das einigermaßen Ähnlichkeit mit dem jetzt geltenden natürlichen System der Pflanzen hätte. Sache der Pflanzenchemie wird es sein, durch weit ausgedehnte Untersuchungen die Möglichkeit oder Unmöglichkeit eines solchen Systemes nachzuweisen.

Manche Erscheinungen, wie das Vorkommen akonitinfreier Akonitarten, die Gegenwart von Koffein in mehreren sich nicht nahe stehenden Pflanzenfamilien und das Fehlen giftiger Alkaloide in manchen Strychnosarten sprechen dafür, daß als Leitkörper für ein auf chemischer Grundlage aufzubauendes Pflanzensystem nicht die uns wegen ihrer medizinischen, physiologischen oder technischen Eigenschaften auffallenden Körper allein in Betracht kommen. Möglicherweise sind es nur feine Differenzen in der Zusammensetzung des protoplasmatischen Eiweißes, die mit den Verschiedenheiten des anatomischen und morphologischen Baues der Pflanzen Hand in Hand gehen.

Wäre es möglich eine weitgehende Übereinstimmung in der Zusammensetzung und dem Baue der Pflanzen nachzuweisen, so müßte man auch die chemische Zusammensetzung einer neuen Art oder einer neuen Gattung heranziehen können, wenn es sich

darum handelt, welche Stellung ihr im natürlichen Pflanzensystem anzuweisen ist. Abgesehen von dieser vorläufig problematischen Anwendung der Pflanzenchemie hat dieser Zweig der analytischen Chemie so viele Anforderungen zu erfüllen, der Wissenschaft und Technik so viele Hilfsdienste zu leisten, daß eine eingehendere und systematische Pflege der Pflanzenchemie besonders auch an den Universitäten zu erstreben ist.

Allgemeiner Teil.

Allgemeines über einige zur Darstellung der Pflanzenstoffe nötigen Arbeiten.

Die Darstellung beginnt mit der Extraktion oder bei flüchtigen Substanzen mit der Destillation; nur in einzelnen Fällen kann die Sublimation Verwendung finden, wie bei der Darstellung der Benzoësäure aus Benzoë.

Die Benützung von Perkulationsapparaten für Ausziehen in der Kälte, die von Extraktionsapparaten bei warmer Extraktion erleichtert die Arbeit wesentlich. Wenn man bei der Extraktion die Anwendung von Wärme nicht vermeiden kann, so erwärme man doch möglichst nur auf dem Dampfbad.

Wie lange und wie oft man extrahieren soll, hängt von der Eigenschaft der zu gewinnenden Körper und der Art der Untersuchung ab. Man wird die Extraktion im allgemeinen immer bis zur völligen Erschöpfung des Materiales fortsetzen. Diesen Moment kann man beim Arbeiten mit Extraktions- und Perkulationsapparaten oft daran erkennen, daß eine im Anfang gefärbte Flüssigkeit farblos abläuft. Sind die Extraktionen von Anfang an farblos, so verdunstet man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge derselben auf einem Uhrglas. Hinterläßt die Flüssigkeit keinen festen Rückstand, so ist die Extraktion beendigt. Bei Fettextraktionen läßt man die ablaufende Flüssigkeit

auf ein Papier einwirken und hat an den entstehenden Fettflecken einen ungefähren Maßstab für das Fortschreiten der Extraktion. Sind Gerbstoffe auszuziehen, so kann man extrahieren, bis die Eisenchlorid-Reaktion (s. S. 12) nicht mehr eintritt. Bei Saponinen wendet man die Schaum-Reaktion (s. S. 13) an, bei Alkaloiden die oft sehr empfindlichen Alkaloidfällungsmittel oder man prüft, da sie meist bitter sind (mit Vorsicht!) den Geschmack der Auszüge. Letztere Probe kann man selbstverständlich auch bei bitter oder anders schmeckenden Körpern nicht alkaloidischer Natur anwenden. Die Rückstände der Extraktion preßt man aus, da sie immer noch Flüssigkeit enthalten.

Die nun folgende Filtration der Auszüge ist, wenn man nicht eine Centrifuge besitzt, oft eine sehr langwierige Sache. Am besten läßt man die Auszüge gut absetzen und zieht dann die klare Flüssigkeit ab, ehe man den trüben Rest auf ein Filter gibt. Als Klärungsmittel läßt sich Talk oder Kieselguhr verwenden, welche die feinen Trübungen mit zu Boden reißen, wenn man die Flüssigkeit damit schüttelt. Bei schleimigen Flüssigkeiten hilft oft ein Zusatz von Weingeist.

Ein vorzügliches Filtrierverfahren ist das Pukallsche, das anwendbar ist, wenn alle anderen Filtriermethoden versagen. Das Abdampfen sollte, wenn möglich, im Vakuum erfolgen, um die durch hohe Temperatur begünstigte Oxydation und Spaltungen zu vermeiden.

Will man eine weingeistige Flüssigkeit eindampfen, um sie dann mit Wasser aufzunehmen, so achte man darauf, den Weingeist vollständig zu entfernen, da sonst das meist vorhandene Chlorophyll und event. andere in Weingeist lösliche in Wasser unlösliche Körper in die wässrige Lösung übergehen und diese so trüben können, daß eine Klärung durch Filtration kaum mehr zu erzielen ist. Ähnliches gilt für den umgekehrten Fall. Ist eine Trübung trotzdem ein-

getreten, so kann man sie manchmal durch Ausschütteln mit Äther beseitigen.

Wird die Entfärbung der Auszüge mit Kohle vorgenommen, so muß man die Kohle nachher sorgfältig mit verschiedenen Lösungsmitteln auskochen, da sie neben färbenden Bestandteilen auch Alkaloide und andere Körper aufnehmen kann.

In günstigen Fällen erhält man bei der Darstellung ohne weiteres kristallinische Produkte, die man nur mit Kohle reinigen und umkristallisieren darf, um den Körper in reinem Zustand zu haben. In der Mehrzahl der Fälle wird die Kristallisation nicht so leicht vor sich gehen und es bedarf oft eines monatelangen Stehens im Vakuum über Schwefelsäure, bis die Kristalle auftreten. Handelt es sich um einen bekannten Körper oder kommen nur wenige Körper in Betracht (s. S. 99), so kann man die Kristallisation durch Impfung hervorrufen.

Wasserlösliche Körper, die in Weingeist nicht löslich sind, kann man zur Kristallisation bringen, wenn man sie in Wasser löst, die Lösung mit Weingeist versetzt, bis eine Trübung entsteht, dann diese durch Wasser beseitigt und die Flüssigkeit in einen mit gebranntem Kalk versehenen Exsikkator bringt. Das Wasser wird vom Kalk aufgenommen und die Flüssigkeit wird in demselben Maße relativ reicher an Weingeist.

Ein kristallisierter Körper kann im Allgemeinen als rein betrachtet werden, wenn er nach wiederholtem Umkristallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Schwieriger ist die Reinheit festzustellen, wenn ein Körper nicht unzersetzt schmilzt, amorph oder flüssig ist. Unzersetzt siedende Flüssigkeiten unterwirft man zur Prüfung und Reinigung der fraktionierten Destillation, und fängt die bei einer Temperatur oder innerhalb geringer Temperatur-Intervalle über-

gehenden Flüssigkeitsanteile gesondert auf. Diese Operation führt, auch bei öfterer Wiederholung, manchmal nicht zum Ziel, da auch Gemenge von Flüssigkeiten einen konstanten Siedepunkt haben können. In diesem Falle sucht man Derivate der Körper darzustellen, da diese sich dann vielfach leichter trennen lassen, als ihre Muttersubstanzen. Ein solches Verfahren hat sich besonders für die terpenartigen Bestandteile der ätherischen Öle (s. S. 66) bewährt und findet auch zur Trennung nichtflüchtiger Körper vielfach Anwendung. Alkaloide kann man für diesen Zweck in Salze überführen, Glykoside in Acetylverbindungen, die Säuren in Ester u. dgl.

Ein weiterhin wichtiges Trennungsverfahren ist das auf den Prinzipien der fraktionierten Fällung und Lösung beruhende. Zur Ausführung der letzteren Methode stellt man zunächst mit einem kleinen Teil des Körpers fest, in wieviel Teilen des Lösungsmittels er sich vollständig löst. Dann behandelt man ihn fünfmal mit dem fünften (oder zehnmal mit dem zehnten) Teil der zur vollständigen Lösung erforderlichen Flüssigkeitsmenge und prüft die Eigenschaften der beim Abdampfen jeder Lösung erhaltenen Substanz, insbesondere Schmelzpunkt und Elementarzusammensetzung. Ähnlich verfährt man bei der fraktionierten Fällung. Man stellt fest, wieviel des Fällungsmittels nötig wäre, um alle in Lösung befindliche Substanz auszufällen und fällt dann fünfmal mit dem fünften (oder zehnmal mit dem zehnten) Teil der zur vollständigen Fällung erforderlichen Menge des Fällungsmittels, indem man den nach jeder Fällung entstandenen Niederschlag abfiltriert. Bestand eine so behandelte Substanz aus zwei sich gegen die Lösungs- und Fällungsmittel etwas verschieden verhaltenden Substanzen, so wird man Verschiedenheiten in den ersten und letzten der bei den geschilderten Operationen erhaltenen Fraktionen konstatieren können und man

würde durch eine Fortsetzung der Fraktionierung eine Trennung erzielen.

Glauht man einen festen Körper in reinem Zustand dargestellt zu haben, so prüft man zunächst, ob er anorganische Bestandteile enthält. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennen die organischen Bestandteile, während die anorganischen als Asche zurückbleiben. Ist dies der Fall, so wird man den Körper von den Aschebestandteilen zu befreien suchen, falls diese nicht in seine Konstitution eingehen. Um ihn aschefrei zu erhalten, kann man ihn fraktioniert lösen oder fällen. Bei nicht dialysierenden wasserlöslichen Körpern kann man sich der Dialyse bedienen, wobei man zur Erleichterung des Vorganges freie Säure zusetzt, falls dies ohne Schaden für die Substanz geschehen kann.

Man stellt weiter fest, ob der Körper Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält. Zur Prüfung auf Stickstoff erhitzt man 0,05—0,1 gr der Substanz in einem trockenen Reagensglas mit Natrium und zieht das Reaktionsprodukt, in dem sich der in der Substanz vorhanden gewesene Stickstoff als Cyannatrium vorfindet, mit Wasser aus. In der Lösung weist man das Cyan als Berlinerblau nach, indem man sie mit Ferrosulfat und Ferrichlorid einige Minuten kocht und dann mit Salzsäure ansäuert.

Durch Erhitzen mit Natrium läßt sich auch der Schwefel nachweisen. Es bildet sich dabei Schwefelnatrium, das man durch die mit Nitroprussidnatrium eintretende purpurviolette Färbung oder durch den schwarzen Fleck nachweist, der durch dasselbe auf einer blanken Silbermünze entsteht. Man kann auch den Schwefel durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure oder mit Ätzkali und Salpeter zu Schwefelsäure oxydieren und auf diese mit Baryumchlorid prüfen.

Durch die gleichen Oxydationsreaktionen wird der Phosphor in Phosphorsäure übergeführt und diese

durch die Niederschläge erkannt, welche sie mit Magnesiummischung oder molybdänsaurem Ammonium gibt.

Diesen Vorproben folgt die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung des Körpers durch die Verbrennung und womöglich die seines Molekulargewichts. Weiterhin stellt man die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers und sein Verhalten gegen Reagentien fest.

Vorprüfungen.

Ehe man die systematische Untersuchung beginnt, kann man durch einige leicht auszuführende Vorprüfungen sich Gewißheit über die An- oder Abwesenheit einiger im Pflanzenreich verbreiteter Körper verschaffen. Zu diesem Zweck erwärmt man eine kleine Menge (5—10 gr) des Untersuchungsobjektes mit Wasser auf dem Dampfbad und prüft den wässrigen Auszug nach dem Erkalten

1. auf seine Reaktion. Saure Reaktion zeigt die Gegenwart freier Säuren oder saurer Salze (event. von phenolartigen Körpern) an.
2. mit Eisenchlorid. Tritt hiebei keine Blau- oder Grünfärbung in der (nötigenfalls neutralisierten) Flüssigkeit ein, so enthält sie keine Gerbstoffe.*
3. mit Bleiacetat. Tritt ein Niederschlag ein, so fällt man vollständig mit Bleiacetat und untersucht, ob Bleiessig** im Filtrat einen Niederschlag verursacht. Durch Bleiacetat werden viele Säuren,

* Gerbstoffe werden ferner durch Lösungen von Alkaloiden oder Leim gefällt und geben mit Kaliumdichromat braune oder dunklere Niederschläge.

** Ein Überschuß von Bleiessig löst in einigen Fällen die damit erzeugten Niederschläge wieder auf.

Gerbstoffe, Pflanzenschleime und Eiweißstoffe gefällt, während andere Körper wie Gummi und einige Glykoside erst durch Bleiessig niedergeschlagen werden.

4. durch Erhitzen mit frisch bereiteter Fehlingscher Lösung. Entsteht der Niederschlag von Kupferoxydul, so sind reduzierende Substanzen z. B. Glykose anwesend. Wenn keine Reduktion eintritt, erhitzt man nach Zusatz von Salzsäure, macht dann die Flüssigkeit mit Natronlauge neutral* oder alkalisch und erhitzt wieder mit Fehlingscher Lösung. Wird diese jetzt reduziert, so enthielt die Flüssigkeit einen oder mehrere Körper, welche beim Kochen mit Säuren ein reduzierendes Spaltungsprodukt liefern z. B. Glykoside oder Disaccharide.
5. Man schüttelt die Flüssigkeit stark. Bildet sich ein hoher Schaum, so kann dies unter anderem von Pflanzenschleimen, Gerb- und Eiweißstoffen und Saponinen herrühren. Der durch letztere Körper gebildete Schaum hat meist charakteristischen bienenwabenartigen Bau und bleibt unter gleichen Umständen länger stehen, als der von anderen Körpern herrührende.**
6. Man übergießt eine kleine Menge des zu untersuchenden Gegenstandes in einem Reagensglas oder einem kleinen Glaskölbchen mit Wasser. Das Gefäß wird mit einem Korken verschlossen,

* Gibt man zu erhitzter nicht frischbereiteter Fehlingscher Lösung 1) eine saure Flüssigkeit, so tritt auch ohne die Gegenwart reduzierender Substanzen die Bildung von Kupferoxydul ein. Man muß deshalb entweder die Fehlingsche Lösung immer frisch bereiten oder zu solchen Versuchen eine alkalische Kupferlösung benutzen, welche 3,5 gr Kupfersulfat, 15,0 Glycerin, 25,0 zitronensaures Natron und 20,0 (15% ige) Natronlauge in 100 ccm enthält.

** Dieselbe Schaumbildung wie saponinhaltige Pflanzen zeigt *Musa paradisiaca*, welche diese Eigenschaften einem Gehalt an Kaliumoleat verdanken soll.

an dem ein mit Guajakkupferlösung getränktes Papier* angebracht ist. In ein zweites ebenso vorbereitetes Reagensglas gibt man ein wenig verdünnte Schwefelsäure, in ein drittes etwas Emulsin. Haben sich die Guajakpapiere nach eintägigem Stehenlassen nicht blau gefärbt, auch nicht nachdem man Glas 1 und 3 im Dampfbad erwärmt und den Inhalt des Glases 2 zum Sieden erhitzt hatte (der Kork darf dann selbstverständlich nur lose aufsitzen), so ist die Gegenwart blausäureabspaltender Körper ausgeschlossen. Färbt sich das Guajakpapier auf Glas 1 blau, wenn die Substanz mit kaltem Wasser übergossen und nach dessen Einwirkung leicht erwärmt war, während die Färbung nicht eintritt, wenn man die Substanz mit siedendem Wasser übergießt und erhitzt, so ist anzunehmen, daß die Pflanze neben einem Blausäure abspaltenden Glykoside ein die Spaltung bewirkendes Enzym enthält.

Diese Reaktionen sollen nur zu einer vorläufigen Orientierung dienen. Eine weitergehende Untersuchung, insbesondere die Prüfung auf Glykoside, Bitterstoffe und Alkaloide wird ermöglicht durch

Das Verfahren von Stas-Otto.

Die Stas-Ottosche Untersuchungsmethode beruht einerseits darauf, daß die meisten Glykoside und Bitterstoffe in Weingeist und Wasser löslich sind und aus letzterem Lösungsmittel durch Äther ausgeschüttelt werden können, andererseits darauf, daß die weinsauren Salze der Alkaloide ebenfalls in Weingeist und Wasser

* Guajakkupferpapier wird bereit, indem man Filtrierpapier mit einer bis zur Farblosigkeit mit Wasser verdünnten Mischung von Guajaktinktur und Kupfersulfatlösung befeuchtet. Bei der Beurteilung der Blaufärbung ist Vorsicht geboten, da auch andere Agentien als Blausäure das Guajakkupferpapier zu bläuen vermögen, so die Dämpfe von Salzsäure und Ammoniak.

löslich sind, die Alkaloide aber in der Regel aus saurer wässriger Lösung nicht mit Äther ausgeschüttelt werden können und erst in diesen übergehen, wenn sie durch Alkalien aus ihren Salzen frei gemacht worden sind. Zu beachten ist jedoch, daß einige Alkaloide mit schwachen basischen Eigenschaften, wie Colchicin und Veratrin auch bei Gegenwart von freier Säure durch Äther ausgeschüttelt werden können und daß es Alkaloide gibt, die wie Morphin und Cephaëlin mit fixen Alkalien ätherunlösliche Verbindungen eingehen.

Die Salze dieser Alkaloide müssen mit Ammoniak zerlegt werden. In Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird die Stas-Ottosche Methode in folgender Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Substanz (ca. 25—50 gr) wird mit (dem etwa zwei bis fünffachen) weinsäurehaltigem* Weingeist eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad vom Weingeist befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen d. h. erst mit wenig, dann mit mehr Wasser, nötigenfalls unter Erwärmen auf dem Dampfbad angerührt, und die wässrige Flüssigkeit kalt filtriert. Ist die Flüssigkeit nicht klar geworden, so dampfe man zur Extraktkonsistenz oder wenn möglich zu Trockene ein, nehme mit Weingeist auf und verfare wieder wie oben, um ein klares wässriges Filtrat zu bekommen. Dieses wird zunächst im Scheidetrichter mit Äther mehrmals ausgeschüttelt.** Die

* Man nehme nicht mehr Weinsäure als nötig ist, um die Flüssigkeit schwach sauer zu machen. Nach dem Kochen überzeuge man sich davon, ob die Flüssigkeit noch sauer reagiert. Ist dies nicht der Fall, so wiederhole man das Kochen nach Zufügung eines neuen Anteils der Säure.

** Man schüttele, um Emulsionsbildung zu vermeiden, nicht gerade hin und her, sondern mache mit dem Scheidetrichter ∞ -artige Bewegungen. Wird der Äther trotzdem emulgiert, so lasse man etwas Alkohol in den Scheidetrichter fließen. Manchmal trennen sich die Flüssigkeiten auch bei leichtem Erwärmen oder wenn man sie durch ein angefeuchtetes Filter fließen läßt.

erste beim Ausschütteln erhaltene Flüssigkeit (A_1) bewahre man, wenn sie stark gefärbt ist, für sich auf, weil die folgenden (A_2) dann weniger gefärbt zu sein pflegen.

Hierauf wird die wässrige Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, und wiederum mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die so erhaltenen Ausschüttelungen werden vereinigt. (B).

Zuletzt befreit man die Flüssigkeit durch Erwärmen vom Äther, gibt Chlorammonium* hinzu, um Ammoniak zu bilden und schüttelt mit Amylalkohol aus (C).

Von den Flüssigkeiten A_2^{**} , B und C destilliert man (selbstverständlich unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln) die Lösungsmittel bis auf etwa 5 ccm ab. Hat sich dabei noch nichts abgeschieden, so gießt man jede der restierenden Flüssigkeiten auf ein Uhrglas oder in eine Kristallisierschale. A_2 und B läßt man vollends an der Luft verdunsten, C auf dem Dampfbad. Verbleiben hiebei Rückstände, was fast immer der Fall ist oder sind bei der Konzentration der Flüssigkeiten Ausscheidungen entstanden, so muß untersucht werden, ob Rückstand*** A Glykoside, Alkaloide, Bitterstoffe u. dgl., ebenso ob Rückstände B und C Alkaloide enthalten.

Zu diesem Zweck prüft man zunächst das Verhalten der wässrigen Lösung des Rückstandes A gegen Fehlingsche Lösung, indem man einen Teil der Flüssigkeit damit zum Sieden erhitzt. Tritt Reduktion der Fehlingschen Lösung ein, so ist das Resultat zweifelhaft, da es sowohl Glykoside gibt, die unter

* Statt dessen kann man auch mit Salzsäure neutralisieren und die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch machen.

** A_1 untersucht man nur, wenn man in A_2 nichts findet.

*** Der Kürze wegen seien in diesem Ausdruck auch die Ausscheidungen inbegriffen.

diesen Umständen Fehlingsche Lösung reduzieren z. B. das der Solanee *Fabiana imbricata*, als Bitterstoffe z. B. Pikrotoxin, der wirksame Bestandteil der Kokkelskörner. Eine Reduktion kann auch durch reduzierenden Zucker verursacht sein, der in dem beim Ausschütteln wasserhaltig gewordenen Äther ein wenig löslich ist. Um sich darüber Gewißheit zu verschaffen ob ein Glykosid vorliegt, versucht man den möglichst trockenen Rückstand in einer Flüssigkeit zu lösen, in der die reduzierenden Zucker unlöslich sind z. B. in absolutem Äther* oder Petroläther und wiederholt mit einem Teil des nach dem Verdunsten der Flüssigkeit bleibenden Rückstands den Versuch. Tritt abermals Reduktion ein, so kann sie jedenfalls nicht von reduzierendem Zucker herühren. Man stellt nun mit dem aus absolutem Äther erhaltenen Rückstand einige der allgemeinen Kohlenhydrat-Reaktionen an. Man fügt zu der in wenig Wasser oder Weingeist gelösten Substanz einige Tropfen einer etwa 20 % igen alkoholischen Lösung von α -Naphthol und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart eines Glykosides kann sich ein blauer oder violetter Ring bilden, der nur bei wenigen Glykosiden ausbleibt. Andere Färbungen können zu stande kommen, wenn das α -Naphthol in diesem Versuch durch Phenol, Thymol oder Kampher ersetzt wird. Zur weiteren Prüfung erhitzt** man den Rückstand mit Salzsäure (Glykoside bilden hiebei häufig unlösliche Spaltungsprodukte) und versucht aus

* Absoluten Äther erhält man, wenn man käuflichen Äther erst durch Ausschütteln mit Wasser vom Weingeist befreit, das vom Äther gelöst gehaltene Wasser durch Natrium zersetzt und zuletzt den Äther über Natrium destilliert.

** Da manche Glykoside beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nicht gespalten werden, so muß man den Versuch, wenn er negativ ausgefallen ist, in der Druckflasche oder zugeschmolzenen Glasröhre bei erhöhter Temperatur wiederholen.

der Flüssigkeit durch Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat ein Osazon herzustellen. Andere Glykose-Reaktionen s. S. 104. Entsteht kein Osazon, so ist die Anwesenheit eines echten Glykosides ausgeschlossen. Über die bei einer derartigen Spaltung entstehenden Produkte s. S. 50.

Wenn die Fehlingsche Lösung nicht durch den Rückstand reduziert wurde, erhitzt man mit Salzsäure und verfährt weiter wie bei Vorprobe 4 (S. 13) angegeben. Tritt jetzt Reduktion ein, so kann sie entweder von einem Glykosid oder einem Disaccharid herrühren, das vielleicht in den wasserhaltigen Äther übergegangen war. Wie oben kann man es versuchen, das Glykosid durch absoluten Äther von den Begleitstoffen zu trennen.

Ein Verfahren zum Nachweis von Glykosiden und Rohrzucker neben reduzierendem Zucker ist von Bourquelot 2) angegeben worden: Man löst einen Teil des Rückstandes in 10 ccm gesättigter Thymollösung, einen ebensogroßen Teil in einer Invertin enthaltenden ebensolchen Lösung. Nach 3 Tagen prüft man beide Flüssigkeiten (die man ev. durch Zusatz eines ccm 25 % iger Bleiacetatlösung klärt) im Polarisationsapparat und bestimmt den Gehalt an reduzierender Substanz durch Kochen mit alkalischer Kupferlösung. Die mit Invertin versetzte Probe zeigt bei Gegenwart von Rohrzucker eine Änderung der spezifischen Drehung und eine Zunahme der reduzierenden Substanz. Die Menge des Rohrzuckers läßt sich aus beiden Größen berechnen. Man koche eine solche mit Invertin versetzte Probe nach drei Tagen, um das Invertin zu zerstören, setze nach dem Erkalten Emulsin zu und prüfe nach einigen Tagen wie oben. Eine weitere Veränderung der spezifischen Drehung und Zunahme der reduzierenden Substanz beweist die Anwesenheit eines Glykosids.

Wenn man nach diesem Verfahren lediglich die gleichzeitige Gegenwart von reduzierendem Zucker, Rohrzucker und Glykosid feststellen will, ist es nicht nötig, erst den Umweg über das Stas-Ottosche Verfahren zu nehmen. Man kann das Untersuchungsobjekt mit kochendem Alkohol ausziehen und diesen unter Zusatz von Kalciumkarbonat eindampfen. Den Rückstand nimmt man mit Thymollösung auf und verfährt weiter wie oben.

Enthält Rückstand A einen bitter schmeckenden Körper, so wird eine (vorsichtig!) ausgeführte Geschmacksprüfung darüber Aufschluß geben.

Es erübrigt nur, noch den Rückstand A auf die Gegenwart von Alkaloiden, die darin ausnahmsweise vorkommen können, zu prüfen. Man stellt zunächst, wenn man genügend Substanz (0,05—0,1 gr) hat, die S. 11 beschriebene Lassaignesche Stickstoffprobe an. Ein Alkaloid fehlt in dem Rückstande, wenn kein Berliner Blau gebildet wird. Ein positiver Ausfall dagegen beweist nicht die Anwesenheit eines Alkaloides, wenn man nicht mit dem Rückstande Fällungen mit den allgemeinen Alkaloidreagentien hervorrufen kann. Die gebräuchlichsten dieser Reagentien sind: Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid, Goldchlorid Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkaliumlösung, Phosphorwolframsäure u. a. m. (s. S. 37). Man führt die Reaktion so aus, daß man den Rückstand in sehr verdünnter Essigsäure klar löst und je einen Tropfen dieser Lösung und des Fällungsmittels auf ein Kobaltglas bringt. Mit Hilfe eines Glasstabes läßt man einen Tropfen in den anderen fließen: Bei Gegenwart eines Alkaloides zeigt sich eine Trübung an der Berührungsstelle.

Doch bringen diese Reaktionen allein keine Entscheidung darüber, ob der die Trübung verursachende Körper zu den Alkaloiden zu zählen ist. So kann der im Laboratorium häufig beobachtete Fall

eintreten, daß in dem mit Essigsäure versetzten Wasser sich Substanzen lösen, die durch den Zusatz des Alkaloidreagens ausgefällt werden, ohne daß damit ein chemischer Vorgang verknüpft ist, wie er den Alkaloidfällungen zu Grunde liegt. Andererseits geben einige Glykoside Fällungen mit Gerbstoff und bei der Behandlung der Pasta Guarana nach dem Stas-Ottoschen Verfahren erhält man einen Rückstand A, der mit Jodjodkalium einen Niederschlag gibt.

Die Rückstände B und C untersucht man in derselben Weise auf alkaloidische Beschaffenheit.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß in vielen Pflanzen sich basische nicht den Alkaloiden im engeren Sinne zuzurechnende Stoffe finden, welche Niederschläge mit Alkaloidreagentien geben. Viel verbreitet sind unter anderem Betaïn und Cholin. Betaïn ist durch ein schwerlösliches Golddoppelsalz charakterisiert, gibt eine Blaufärbung mit Ferricyankalium und Eisenchlorid und reagiert neutral; das alkalisch reagierende Cholin gibt in weingeistiger Lösung einen Niederschlag mit weingeistiger Sublimatlösung. Beide Körper entwickeln mit Kalilauge Trimethylamin und geben (wie noch einige andere von ähnlicher Zusammensetzung) die Florencesche Reaktion³⁾. Einige Tropfen ihrer Lösung auf einem Objektglas eingedampft geben mit einer starken Lösung von Jod in Jodkalium versetzt Kristalle, die man, wenn man sie sofort unter dem Mikroskop beobachtet, wachsen und wieder verschwinden sieht.

Die Stas-Ottosche Methode ist nicht ohne Nachteile. Zunächst ist Äther für viele Glykoside und Alkaloide ein schlechtes Extraktionsmittel, das vorteilhaft durch Chloroform ersetzt wird. Da letzteres mehr als Äther beim Ausschütteln zur Emulsionsbildung neigt, so bedient man sich bei der Extraktion mit Chloroform am besten der Perforationsmethode, (die übrigens auch bei der Verwendung von Äther

von Nutzen ist). Man befestigt den Perforator mittels eines durchbohrten Korks im Hals eines Kölbchens, das etwa 40—50 gr Chloroform enthält, bringt in den Perforator zuerst etwas Chloroform, dann darüber die auszuziehende wässrige Flüssigkeit. Mit dem oberen Ende des Perforators wird ein Rückflußkühler verbunden. Das Kölbchen wird auf dem Dampfbade so erwärmt, daß etwa 30—40 Tropfen in der Minute aus dem Perforator abtropfen. Die Dauer der Perforation soll mindestens zwei Stunden betragen.

Ein weiterer Nachteil der Stas-Ottoschen Methode liegt darin, daß es Körper gibt, die sowohl beim Kochen mit Säuren als durch Behandlung mit Alkalien in der Kälte Zersetzungen erleiden. Der schwerste Übelstand der Methode ist aber dadurch bedingt, daß eine Anzahl Glykoside und Bitterstoffe teils in Wasser teils in Alkohol nicht löslich sind und so überhaupt nicht in die zum Ausschütteln bestimmte Flüssigkeit gelangen.

Die Bleimethode.

Haben die Vorprüfungen mit Bleiacetat und Bleiessig (s. S. 12) ein positives Resultat ergeben, so untersucht man einen Teil des zu untersuchenden Gegenstandes nach der (besonders von Rochleder ausgearbeiteten) Bleimethode. Man kocht das nötigenfalls erst mit Äther oder Petroläther extrahierte Untersuchungsobjekt mit Wasser aus und versetzt die durch Filtrieren geklärte, am besten siedend heiße Flüssigkeit mit einer Bleiacetatlösung in geringem Überschuß. Der so entstandene Bleiniederschlag (A) wird erst mit Bleiacetatlösung, dann mit Wasser aus-

gewaschen*, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagiert. Die vom Niederschlag abgetrennte Flüssigkeit (inkl. der durch Abdampfen konzentrierten Waschwässer) wird mit Bleiessig gefällt, indem man dieselben Bedingungen wie bei der Bleiacetatfällung einhält, und der Niederschlag (B) in der gleichen Weise wie A von der Flüssigkeit (B) abgetrennt. Die Niederschläge A und B sowohl, als die Flüssigkeit B müssen nun weiter untersucht werden.

Man versucht zunächst, ob Niederschlag A in kaltem oder kochendem Weingeist wenn auch nur teilweise löslich ist. Hat sich etwas gelöst, was man daran erkennt, daß beim Abdunsten eines kleinen Teiles der alkoholischen Flüssigkeit auf einem Uhrglas ein Rückstand bleibt, so befreit man die Flüssigkeit (A α) nötigenfalls durch Schwefelwasserstoff** vom Blei***, konzentriert das Filtrat und läßt es zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Den bei der Auskochung mit Alkohol etwa ungelöst gebliebenen Teil des Niederschlags A übergießt man mit verdünnter Essigsäure. Hat sich der Niederschlag A darin nicht völlig gelöst, so kann man durch Zusatz von Bleiessig zu der Flüssigkeit feststellen, ob überhaupt ein Teil desselben in Lösung gegangen ist. † Tritt mit Blei-

* Da diese Bleiniederschläge sehr oft rasch das Filter verstopfen, so werden sie am besten in Glaszylindern mit dem Waschwasser geschüttelt, nach dem Absetzen von der Waschflüssigkeit durch Abhebern derselben befreit und erst in ausgewaschenem Zustande auf ein Filter gebracht.

** Statt der Entbleiung durch Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich gelegentlich das Blei durch verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Natronsalze zu fällen.

*** Alles im Gang der Untersuchung gebildete Schwefelblei wird ausgewaschen und jedes für sich aufbewahrt, um weiter untersucht zu werden.

† Bleikarbonat, das in dem Niederschlag vorhanden sein konnte, wenn das verwendete Wasser Kohlensäure enthielt, ist hier nicht berücksichtigt.

essig ein Niederschlag ein, so fällt man vollständig mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag ($A\beta$) aus, suspendiert ihn in Wasser und behandelt ihn mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat dampft man ein* und läßt es ebenfalls zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Ebenso behandelt man den nach der Einwirkung des Alkohols und der Essigsäure etwa ungelöst gebliebenen Teil des Niederschlags A.

Mit dem Niederschlag B verfährt man im Allgemeinen ebenso wie mit dem Niederschlag A, unterläßt jedoch die Behandlung mit Essigsäure, da alle so mit Bleiessig gewonnenen Niederschläge völlig in Essigsäure löslich sind.

Die Flüssigkeit B, welche außer der durch den Gang bedingten Anwesenheit von Blei und Essigsäure, noch Glykoside, Bitterstoffe, Alkaloide, Zuckerarten, Salze und dergleichen enthalten kann, wird in gewohnter Weise von Blei, Schwefelblei und Schwefelwasserstoff befreit** und zur weiteren Behandlung in drei Teile geteilt. Die Säure des ersten stumpft man mit Natriumcarbonat so ab, daß er noch schwach sauer reagiert und behandelt ihn dann weiter nach der Stas-Ottoschen Methode. Den zweiten Teil konzentriert man und läßt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Scheiden sich Kristalle ab, so wird die Mutterlauge, nachdem sie von den Kristallen getrennt ist, nochmals eingedampft, von den etwa noch ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert und zur

* Zur Vermeidung der beim Abdampfen schwefelwasserstoffhaltiger Flüssigkeiten häufig eintretenden Abscheidung von Schwefel, der wegen seiner feinen Verteilung oft nur schwierig durch Filtrieren zu entfernen ist, kann man vor dem Abdampfen den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure verdrängen.

** Man kann vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs in einem Teil der Flüssigkeit versuchen, ob nicht auf Zusatz von Ammoniak ein organische Bestandteile enthaltender Niederschlag entsteht, da einige Kohlenhydrate auf diese Weise gefällt werden können.

Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung zur Fällung eines etwa in Äther unlöslichen Körpers mit Äther versetzt. So kann man günstigen Falls noch einmal drei Anteile isolieren, einen in Alkohol unlöslichen, einen in Ätheralkohol unlöslichen und einen darin löslichen Bestandteil. Um zu kontrollieren ob bei diesem Verfahren nicht durch die freie Essigsäure zuletzt Zersetzungen eingetreten sind, neutralisiert man den dritten Teil vor dem Eindampfen mit Natriumkarbonat und behandelt ihn im Übrigen wie den zweiten, wobei man zu berücksichtigen hat, daß Natriumacetat in Wasser und Weingeist löslich ist.

Es ist jetzt noch nötig, das im Laufe der Untersuchung gewonnene Schwefelblei zu untersuchen. Bleisulfid besitzt im statu nascendi die Eigentümlichkeit, allerlei Stoffe, besonders färbende und trübende Substanzen, mit sich niederzureißen und darauf beruht einer der Vorteile der Bleimethode. Über die Art des Verhältnisses zwischen dem mitgerissenen Körper und dem Schwefelblei ist wenig bekannt. In einigen Fällen wird der Komplex „Mitgerissener Körper-Schwefelblei“ als eine chemische Verbindung betrachtet werden müssen. Man behandelt das Schwefelblei der Reihe nach mit kochendem Wasser, kochendem Alkohol und Ammoniak und ermittelt durch Abdampfen jeder der Flüssigkeiten, ob etwas in Lösung gegangen ist. Zuletzt oxydiert man das so vorbehandelte Schwefelblei mit Wasserstoffsperoxyd(4) und kocht das gebildete Bleisulfat mit Wasser und dann mit Alkohol aus. Selbstverständlich wird man durch Versuche in kleinem Maßstab erst das Verhalten des Schwefelbleiniederschlags zu den erwähnten Agentien feststellen, ehe man die ganze Menge des Niederschlags in Arbeit nimmt.

Auf diese Weise erhält man eine größere Anzahl von kristallinischen Körpern und amorphen Rück-

ständen, deren Natur man festzustellen hat. Dies wird durch die Berücksichtigung der Verhältnisse, unter denen die Körper gewonnen wurden, erleichtert. Im Niederschlag A können sich z. B. Pflanzensäuren, Gerbstoffe, schleimige Körper und Glykoside finden. Man prüft deshalb das Verhalten der aus Niederschlag A gewonnenen Körper ebenso in der früher (s. S. 10) geschilderten Weise gegen Fehlingsche Lösung, wie die aus Flüssigkeit und Niederschlag B gewonnenen Substanzen. Aus Niederschlag und Flüssigkeit B können unter anderem neben Zuckerarten basische Körper gewonnen werden (aus ersterem nur, wenn sie in freiem Zustand in Wasser schwer löslich sind).

Die nach meinen Erfahrungen vorwiegenden und selten zu umgehenden Nachteile der Bleimethode sind besonders die Anwendung des zur völligen Entfernung des Bleis benötigten Schwefelwasserstoffs, der auf manche organische Körper nicht ohne Einwirkung ist, und das bei der Fällung mit Bleiacetat und bei der letzten Entbleiung eintretende Freiwerden der Essigsäure, die gleichfalls Zersetzungen bewirken kann. Neutralisiert man sie, so hindern ihre in Wasser und Weingeist löslichen Salze häufig die Isolierung der anderen Körper. Wenn sich in den Auszügen nur mit dem einen der Bleisalze (sei es neutrales oder basisches Bleiacetat) Fällungen erzielen lassen, so kann man eine Einführung von Essigsäure häufig dadurch vermeiden, daß man als Fällungsmittel frischgefälltes Bleihydroxyd (oder event. Bleikarbonat) verwendet. Niederschlag und Filtrat behandelt man weiter wie Niederschlag und Flüssigkeit B.

Abgesehen von der hier geschilderten systematischen Verwendung werden die genannten Bleiverbindungen* in der Pflanzenanalyse vielfach benützt, um

* An Stelle von Bleihydroxyd kann mitunter Magnesiumoxyd oder frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd verwendet werden.

Klärung und Entfärbung von Flüssigkeiten zu erzielen.

In manchen Fällen mag es von Vorteil sein, die Bleimethode in weingeistiger Flüssigkeit durchzuführen.

In ähnlicher Weise wie die Bleiverbindungen wirken Salze, Hydroxyd und Karbonat des Kupfers. Es lassen sich mit ihrer Hilfe ebenfalls Trennungen erzielen. Man kann z. B. erst durch das Karbonat Gerbstoffe und Schleime fällen und dann mit dem Hydroxyd andere Körper niederschlagen (s. S. 46). Eine eingehende Untersuchung über die mit der Kupfermethode ausführbaren Trennungen liegt nicht vor.

Gang.

Das Prinzip des Ganges besteht in der successiven Behandlung des grob gepulverten Untersuchungsmaterials mit einer Reihe verschiedener Lösungsmittel. Die Verdampfungs-Rückstände der durch Extraktion gewonnenen Flüssigkeiten werden nach demselben Grundsatz weiter untersucht oder nach der Bleimethode behandelt. Oft ist es einfacher, die Auszüge mit geeigneten Flüssigkeiten auszuschütteln, als sie einzudampfen und die Rückstände wieder aufzunehmen. Im allgemeinen genügen 50—100 gr. Substanz zu einer derartigen Voruntersuchung. Um einen Einblick in die durch Einwirken der warmen Extraktionsmittel etwa eintretenden Zersetzungen zu erhalten, kann man gleichviel Substanz mit denselben Flüssigkeiten gleichzeitig warm im Extraktionsapparat und kalt im Perkolator ausziehen. In der Regel läßt man jedes Extraktionsmittel so lange einwirken, bis die Substanz nichts mehr an dasselbe abgibt (s. S. 7); nur wenn die Einwirkung eines Lösungsmittels unbedeutend ist, kann

man, ohne die Substanz damit erschöpft zu haben, zur Anwendung eines anderen Lösungsmittels schreiten. Um eine gleichmäßige Extraktion des Materials herbeizuführen, nimmt man es von Zeit zu Zeit aus den Apparaten, falls diese nicht nach dem Soxhlet'schen oder einem ebenso wirkenden Prinzip konstruiert sind, heraus, mischt es durch und bringt es wieder in die Apparate zurück. Beim Wechsel der Extraktionsmittel befreit man (ausgenommen von Extraktion 5) ab) die Substanz durch Verdunstenlassen oder Abdampfen vom vorhergehenden Extraktionsmittel. Das folgende Verfahren dürfte in den meisten Fällen zu einem genügenden Aufschluß über die in einer Droge vorhandenen Körper führen.

1. Extraktionsmittel: Petroläther vom Siedepunkt 35—40°, den man sich durch Fraktionieren der Handelsware leicht darstellen kann. In den Petroläther können übergehen: Fett und fettes Öl, Wachs*, ätherisches Öl, Bestandteile des Chlorophylls, Phytosterin, seltener (in freiem Zustand vorhandene) Alkaloide, Glykoside und harzige Körper. Das Alkaloid entzieht man dem Petroläther durch Ausschütteln mit angesäuertem Wasser. Macht man dieses alkalisch und schüttelt es wieder mit Petroläther aus, dann geht das Alkaloid in freiem Zustand in den Petroläther über und wird daraus durch Abdunsten gewonnen. Falls ein wasserlösliches Glykosid anwesend wäre, würde dieses in dem gleichen Rückstand aufgesucht werden müssen. Dasselbe gilt für andere in Wasser und Petroläther lösliche Körper.

Von der nach dem Ausschütteln mit saurem Wasser verbleibenden Petrolätherlösung, die man durch Auswaschen mit Wasser von etwa aufgenommener Säure befreien kann, destilliert man den Petroläther ab und nimmt den Rückstand mit siedendem 90% igem

* Auch Lecithin s. S. 62.

Weingeist auf, in dem sich alle noch vorhandenen Körper mit Ausnahme des Fettes und des fetten Öles lösen werden.* Wachs und Phytosterin werden zugleich mit etwas gelöst gewesenem Fett beim Erkalten des Weingeistes sich ausscheiden und nach S. 54 identifiziert werden. Dann versucht man mit Äther das Glykosid oder den harzartigen Bestandteil auszuschleiden. Falls dies nicht gelingt, dunstet man wieder ein und behandelt den Rückstand mit Äther, Methylalkohol, Benzol u. dgl. Flüssigkeiten, um eine Trennung der noch vorhandenen Körper zu erzielen. In den meisten Fällen wird dies möglich sein; wenn nicht, treibt man mit Wasserdämpfen das ätherische Öl über, trennt das Harz (falls es kein Resen ist) durch Aufnehmen mit Kalilauge von dem durch die Wasserdämpfe vielleicht teilweise zersetzten Glykosid, von dessen Gegenwart man sich nach S. 16 ff. vorher überzeugt hatte. Statt dieser Trennung kann man es auch versuchen, den Rückstand in Weingeist aufzunehmen und fraktioniert mit Wasser zu fällen. In den meisten Fällen wird man im Petroläther nicht so viele Körper gelöst finden, als in diesem Beispiel angenommen wurde und die vorzunehmenden Trennungen werden demgemäß leichter auszuführen sein.

2. Extraktionsmittel: Absoluter Äther. Hat man die in Petroläther löslichen Stoffe völlig ausgezogen, so kann der Äther event. andere Glykoside und Alkaloide, andere harzige Bestandteile und Farbstoffe, ätherlösliche Säuren wie Gallussäure und indifferente Körper aufnehmen. Man verdunstet zunächst den Äther und prüft den Rückstand auf die Anwesenheit

* Je nach der Natur des Öles und Fettes kann von heißem Weingeist ein größerer oder kleinerer Teil derselben gelöst werden. In diesem Fall kann man den Weingeist wieder verdunsten und versuchen, durch Anwendung von verdünntem Weingeist, Äther, Benzol u. dgl. eine Trennung von den übrigen Körpern zu erzielen.

von Glykosiden und Alkaloiden. Dann behandelt man den Rückstand der Reihe nach mit Wasser*, angesäuertem Wasser (falls Alkaloide anwesend), Weingeist, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln. Sind harzige Körper ausgezogen worden, so versucht man wieder sie aus der ätherischen Lösung mit Kalilauge zu entfernen oder aus weingeistiger Lösung durch Wasser zu fällen.

3. Extraktionsmittel: Chloroform. Es wird im wesentlichen ähnliche Körper in Lösung bringen wie Äther und ist außerdem für kautschukartige Stoffe ein gutes Lösungsmittel.

4. Extraktionsmittel: Absoluter Weingeist. Man nimmt die Substanz aus dem Extraktionsapparat heraus und kocht sie mit Weingeist aus, der auf dem Heißwassertrichter abfiltriert wird. Beim Erkalten des Weingeistes** wird man Abscheidungen von Salzen, Saponin oder sich ähnlich verhaltenden Glykosiden und Zuckerarten erhalten. Auf Salze prüft man vorläufig durch Veraschung auf dem Platinblech, auf Glykoside und Zucker nach S. 16 ff.

Das Filtrat befreit man durch Destillation von dem größten Teil des Weingeistes, filtriert von sich etwa noch abscheidenden Anteilen ab und fällt mit Äther. Der Niederschlag kann außer den genannten Stoffen unter anderem Gerbstoff oder Alkaloidsalze enthalten. Man löst ihn in Wasser auf und prüft auf diese Körper in bekannter Weise. Unter den sich etwa in Wasser nicht lösenden Körpern prüft man besonders auf Phlobaphene (s. S. 80), Zersetzungsprodukte von Gerbstoffen, die in Alkalien löslich sind und aus den Lösungen durch Säuren ausgefällt werden können.

*. Die wässrige Lösung prüfe man mit Eisenchlorid.

** Da er Pflanzensäuren s. S. 80 aufgelöst haben kann, so prüfe man seine Reaktion.

Die in der wässrigen Lösung befindlichen Körper sucht man nach der Bleimethode zu trennen (s. S. 21).

Die ätherweingeistige Lösung konzentriert man, prüft den Rückstand gleichfalls auf Gerbstoff, Alkaloide, Glykoside u. dgl. und verwendet, falls man nicht mit Lösungsmitteln trennen kann*, ebenfalls die Bleimethode.

Das 5. Extraktionsmittel ist kaltes destilliertes Wasser.

In Wasser werden sich außer den in den seither verwendeten Lösungsmitteln etwa noch nicht gelösten Bitterstoffen und Glykosiden vorfinden können: die durch Weingeist nicht gelösten Zuckerarten, Salze, Gummi, Schleim und Eiweiß, falls dieses nicht durch die vorhergehende Behandlung unlöslich geworden ist.

Auf Eiweiß prüft man durch die allgemeinen Eiweißreaktionen:

1. Erhitzen. Bei Gegenwart von Albuminen entsteht ein in Essigsäure und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.
2. Mit den Alkaloidreagentien treten Fällungen ein, die der Albumosen können im Überschuß des Fällungsmittels sich wieder lösen.
3. Die Biuretreaktion. Man versetzt mit Kalilauge und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung. Blaue oder blauviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Albumin, rote die von Albumosen an.
4. Beim Kochen mit Bleisalz und Kalilauge bildet sich Schwefelblei.
5. Mit starker Salpetersäure erwärmt färben sich die Eiweißstoffe gelb und dann mit Ammoniak orange-farben.
6. Ein Teil der Eiweißkörper gibt eine Rotfärbung beim Erwärmen mit Millon's Reagens.

* Beim Aufnehmen mit Wasser können sich wieder Harze abscheiden.

Man versetzt, gleichgültig ob Eiweißstoffe vorhanden sind oder nicht, mit dem gleichen Volumen Weingeist. Dadurch fallen Schleim, Eiweiß und ein Teil der Salze aus. Man löst sie wieder in Wasser und versucht die Salze durch Dialyse von Eiweiß und Schleim, das Eiweiß durch Erhitzen mit etwas Essigsäure oder Aussalzen vom Schleim zu trennen. Falls dies nicht möglich ist, schlage man die Bleimethode ein, da die Eiweißstoffe durch Bleiacetat, die Schleime häufig erst durch Bleiessig gefällt werden. Nicht selten ist es unmöglich, den Schleim gänzlich von stickstoffhaltigen Bestandteilen zu befreien. Von der wässrig-weingeistigen Flüssigkeit destilliert man den Weingeist ab und verfährt im übrigen nach der Bleimethode.

6. Man kocht mit Wasser aus. Dadurch verkleistert die Stärke; schwerlösliche Schleime, Xylan, Inulin, Pektinkörper, Glykogen u. dgl. gehen in Lösung. Das Inulin kann durch Abdampfen krystallisiert gewonnen werden. Die übrigen Körper werden durch Weingeist amorph ausgefällt. Über ihre Eigenschaften s. S. 110 ff.

7. Extraktionsmittel: Kaltes schwach salzsaures Wasser, mit dem man die Substanz mehrere Tage unter öfterem Schütteln digeriert. Diese Flüssigkeit löst die Alkaloide auf, die etwa sich bis jetzt der Extraktion entzogen hatten; ferner schwerlösliche Salze der Pflanzensäuren wie Kalciumtartrat und Kalciumoxalat und Eiweißstoffe. Auf letztere prüft man wie oben und fällt sie bei positivem Ausfall der Reaktionen durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat. Die Flüssigkeit* kocht man, um die Pflanzensäuren zu untersuchen, mit Natriumkarbonat aus und verfährt weiter nach S. 80.

* Waren in der Substanz noch Stärke oder andere in Salzsäure lösliche, in Wasser schwerlösliche Kohlenhydrate vorhanden, so werden in der konzentrierten Flüssigkeit Dextrin oder reduzierende Zucker vorhanden sein.

8. Durch Erwärmen mit 5 % iger Natronlauge zieht man außer Eiweißstoffen Hemizellulosen, Pentosane und andere Membranstoffe aus. Näheres über diese Körper s. S. 113. Auch Phlobaphene (s. S. 80) können in Lösung gehen.

9. Erwärmen mit verdünnten Säuren bringt Oxyzellulosen (s. S. 114) in Lösung. Zellulose und ein Teil des Lignins bleiben zurück. Man prüft den Rückstand zunächst auf Lignin, bei dessen Anwesenheit er mit Anilinsulfat und Schwefelsäure gelb, mit Phenol oder Thymol und Salzsäure grün oder blau und mit Phlorogluzin und Salzsäure kirschrot wird.

10. Lignin kann auf verschiedene Weise von Zellulose getrennt werden; es wird sowohl durch eine Mischung von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure als von Sulfitlauge* gelöst, während Zellulose zurückbleibt. Umgekehrt geht nur Zellulose in Lösung (s. S. 114), wenn man den Rückstand mit Kupferoxydammoniak behandelt. Aus der Lösung fällt man die Zellulose durch Salzsäure aus, entfernt das Kupfer (s. S. 114) und verbrennt die wieder getrocknete Zellulose zur Prüfung auf die übrig bleibenden anorganischen Bestandteile.

* Sulfitlauge erhält man, wenn man in ein Gemenge von 50 g Kaliumkarbonat und 1500 g Wasser Schwefeldioxyd einleitet, bis alles Kaliumkarbonat gelöst ist. Sie löst die Ligninsubstanzen nicht immer vollständig.

Spezieller Teil.

Alkaloide.

Hat man bei der Vorprüfung erkannt, daß das isolierte Alkaloid flüchtig ist, so kann man die zweckentsprechend zerkleinerte Droge nach Zusatz eines Alkali direkt der Destillation unterwerfen; oder man verwendet zur Destillation einen der (alkalisch gemachten) Auszüge, wie man sie bei den unten zu beschreibenden allgemeinen Darstellungsmethoden erhält, nach denen man auch die flüchtigen Alkaloide ohne Destillation herstellen kann, da diese meistens bei 100° (ohne Wasserdämpfe) nicht flüchtig sind.

Die Darstellung der Alkaloide zerfällt in drei Abschnitte: 1. Extraktion, 2. Darstellung des Rohalkaloides, 3. Reinigung des Rohalkaloides und eventuell Trennung mehrerer Alkaloide voneinander. Meist können die Operationen 2 und 3 nicht streng voneinander getrennt werden.

Für die Extraktion kommen drei Methoden in Betracht:

- a) Extraktion mit neutralen Flüssigkeiten. In einigen Fällen lassen sich die Alkaloide oder deren Salze schon durch Wasser oder Alkohol ausziehen.
- b) Extraktion mit saueren Flüssigkeiten. Die Säuren können zu 1 oder 2% in Wasser oder Alkohol gelöst sein. Man verwendet meistens Mineralsäuren und zwar Salz- oder Schwefelsäure, seltener

organische Säuren, letztere dann, wenn zu befürchten ist, daß das Alkaloid durch die Mineralsäuren zersetzt wird.

- c) Extraktion bei alkalischer Reaktion. Man mischt entweder die auszuziehende gepulverte Droge mit dem Alkali, wobei man, um Zersetzungen zu vermeiden, sich der schwachen Alkalien, Calcium- oder Baryumhydroxyd bedient, indem man das Gemenge von Droge und Alkali befeuchtet, die Masse trocknet und dann mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Solche Lösungsmittel sind: Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (Petroläther, Benzin, Ligroin, Paraffinöl) und der Benzolreihe (Benzol, Toluol, Xylol u. dgl.) Alkohol, Chloroform*, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton u. dgl.

Oder man wendet alkalisch gemachte Lösungsmittel an. Als Alkali dient in diesem Fall am besten Ammoniak. Gute Erfolge wurden schon mit ammoniakalisch gemachtem Weingeist und Chloroform erzielt. Zur Darstellung der ammoniakalischen Flüssigkeiten kann man sich des käuflichen Salmiakgeists bedienen. Man treibt aus ihm durch Erhitzen das Ammoniak aus, leitet es zur Entwässerung über gebrannten Kalk und dann in das Extraktionsmittel.

Mit Hilfe der letzten Methode ist es wohl in günstigen Fällen möglich, lediglich durch Verdunsten des Extraktionsmittels zu einem nicht allzusehr verunreinigten Roh-Alkaloid zu gelangen. Ebenso ist es nicht ausgeschlossen, daß man in einzelnen Fällen durch Ausschütteln der mit den Extraktionsmethoden

* Bei Anwendung von Chloroform ist zu beachten, daß manche Alkaloide imstande sind, mit Chloroform Verbindungen einzugehen.

a und b hergestellten wässrigen Flüssigkeiten* durch eine geeignete Flüssigkeit das in den ersteren gelöste Alkaloid in letztere überführen und aus dieser Lösung durch Abdampfen gewinnen kann. Man dampft jedoch nie bis zur Trockne ein, sondern läßt die durch Abdampfen konzentrierte Flüssigkeit im Vakuum langsam verdunsten, um die Bildung von Kristallen zu ermöglichen.

Meistens muß man jedoch bei Anwendung der Methoden a und b die Alkaloide durch ein Alkali zur Abscheidung bringen. Hiezu können in manchen Fällen auch die Karbonate der Alkalien verwendet werden und außer den Hydroxyden der Alkalien die der Erdalkalien und Ammoniak. Es ist bereits früher (S. 15) darauf aufmerksam gemacht worden, daß durch aufeinanderfolgende Anwendung dieser Fällungsmittel eine Trennung mehrerer gleichzeitig anwesender Alkaloide erzielt werden kann, ebenso darauf, daß einige Alkaloide in Ätzalkalien löslich sind. Die abgeschiedenen Alkaloide werden auf Filtern oder Nutschen gesammelt und in gewohnter Weise von den Mutterlaugen befreit.

Oft zieht man es vor, die alkaloidhaltigen Flüssigkeiten einer Reinigung zu unterziehen, ehe man die Alkaloide abscheidet.

α) Man nimmt wie in der Stas-Ottoschen Methode wiederholt mit Wasser und Weingeist auf.

β) Man entfärbt mit Kohle, am besten Tierkohle, die man frisch ausgeglüht hat. Dies Verfahren empfiehlt sich nicht immer, da manche Alkaloide durch Tierkohle in nicht unbedeutendem Maße absorbiert werden. Auf alle Fälle muß die Kohle mit angesäuertem Wasser extrahiert und dieses mit Alkaloid-

* Hatte man nicht Wasser zur Extraktion benützt, so verdunstet man das Lösungsmittel und nimmt mit Wasser auf.

reagentien auf die Anwesenheit von Alkaloiden geprüft werden.

γ) Man behandelt die wässrige oder weingeistige Flüssigkeit mit Bleiacetat oder Bleiessig. Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff u. dgl. s. S. 22 und 23. Rochleder hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß man beim Fällen wässriger Flüssigkeiten mit Bleiessig solche Alkaloide, die in Wasser schwerlöslich sind, in den Niederschlag hinein bekommen kann.

δ) Durch Ausschüttelung. Aus den neutralen oder sauren Flüssigkeiten lassen sich oft Verunreinigungen durch Ausschütteln mit geeigneten Flüssigkeiten (s. oben) entfernen, ohne daß ein wesentlicher Alkaloidverlust eintritt. Nach dem Alkalischemachen schüttelt man die Flüssigkeit wieder aus, das Alkaloid geht in das Lösungsmittel 2 über, ein großer Teil der Verunreinigungen bleibt in der wässrigen Flüssigkeit zurück. Aus Lösungsmittel 2 kann man das Alkaloid durch Ausschütteln mit angesäuertem Wasser in dieses überführen, dieses wieder alkalisch machen, wieder mit Lösungsmittel 2 ausschütteln und diese Operationen so lange wiederholen, bis eine genügende Reinigung erzielt ist. Diese wird bei farblosen Alkaloiden an der allmählich eintretenden Entfärbung der Flüssigkeiten zu kontrollieren sein. Die Ausschüttelungen wiederholt man bei jeder Einzeloperation so lange, bis die auszuschüttelnde Flüssigkeit kein Alkaloid mehr enthält, was man durch Fällungsversuche mit Alkaloidfällungsmitteln feststellt. Mit den wässrigen Flüssigkeiten kann man sie direkt anstellen, bei anderen Flüssigkeiten dunstet man einen kleinen Teil derselben auf dem Wasserbad ab und nimmt mit angesäuertem Wasser auf (s. S. 19).

ε) Eine sehr rasche und gründliche Reinigung erzielt man häufig dadurch, daß man das Alkaloid aus der es enthaltenden Flüssigkeit durch Alkaloidfällungs-

mittel niederschlägt und durch deren Zersetzung das Alkaloid zurückgewinnt. Das freigemachte Alkaloid kann man dann durch Ausschütteln u. dgl. in reinem Zustand erhalten. Das Ausschütteln bietet in diesem Fall noch den Vorteil, daß nicht alkaloidische Stoffe, wie Eiweiß, die gleichfalls durch manche Alkaloidfällungsmittel niedergefällt werden, von den freigemachten Alkaloiden ferngehalten werden, ein Ziel, das man übrigens durch einfaches Aufnehmen der betreffenden Rückstände durch nichtwässrige Lösungsmittel auch erreichen kann.

Unter den Fällungsmitteln seien erwähnt:

a) Gerbsäure. Die mit Wasser oder Weingeist fein angeriebenen Niederschläge zersetzt man durch Erwärmen mit frischgefälltem Bleihydroxyd oder ebenfalls frischgefälltem Bleikarbonat. Auch Magnesiumoxyd oder Zinkoxyd lassen sich dazu verwenden. Das freigemachte Alkaloid schüttelt man entweder aus der wässrigen Lösung aus oder gewinnt es nach der Filtration durch Abdampfen u. s. w.

b) Krauts Kaliumwismutjodidlösung*. Man fällt in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung. Der noch feuchte Niederschlag wird mit soviel Silberkarbonat zusammengerieben, daß die rote Färbung der Mischung verschwindet und das Filtrat keine Jodreaktion mehr gibt. Etwa in der Lösung vorhandenes Silber entfernt man durch Schwefelwasserstoff. Oder man zersetzt den mit Wasser angeriebenen Niederschlag durch Kochen mit Baryumkarbonat, fällt aus dem Filtrat den Baryt durch Schwefelsäure, dann den

* Man stellt dies Reagens dar 5), indem man 80 gr basisch salpetersaures Wismut in 200 gr Salpetersäures 1,18 spez. Gew. löst und diese Flüssigkeit in eine konzentrierte wässrige Auflösung von 272 gr Jodkalium gießt. Nach dem Auskristallisieren des Salpeters verdünnt man die Flüssigkeit auf ein Liter.

Jodwasserstoff durch Silberkarbonat und das Silber mit Schwefelwasserstoff.

c) Phosphormolybdän- oder Phosphorwolframsäure. Die Zersetzung der Niederschläge erfolgt durch die Hydroxyde oder Karbonate des Calciums oder Baryums.

d) Jodkaliumquecksilberjodid. Die Niederschläge lassen sich ebenfalls durch Hydroxyde oder Karbonate von Alkalien und Erdalkalien zersetzen.

e) Platinchlorid oder Goldchlorid. Aus den in Wasser fein verteilten Niederschlägen können die Edelmetalle durch Schwefelwasserstoff oder durch Alkalikarbonat entfernt werden.

Falls das auf diese Weise gewonnene Alkaloid noch nicht genügend rein ist (es wird dann noch etwas gefärbt sein oder keine Neigung zur Kristallisation zeigen) so muß es weiter gereinigt werden. Zu diesem Zweck behandelt man es entweder mit Kohle oder wiederholt eines der oben geschilderten Darstellungsverfahren, die Ausschüttelungen oder Fällungen und Zersetzung der Niederschläge. Auch das Aufnehmen mit verschiedenen Lösungsmitteln mag versucht werden, ebenso Fällungen wie Ausfällen der absolut-alkoholischen Lösung mit Petroläther oder Wasser u. dgl.

Ein oft eingeschlagener Weg zur Reinigung besteht darin, Salze (oder Doppelsalze) herzustellen, da diese nicht selten besser kristallisieren als die freien Basen, und durch deren Zersetzung die Basen zurückzugewinnen.

Zur Herstellung der Salze neutralisiert man die Base bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol mit der Säure und kristallisiert aus einem geeigneten Lösungsmittel um. Aus der wässrigen Lösung kann man hie und da das Salz durch Alkohol, aus der alkoholischen durch Zusatz von Äther fällen. Die doppelte Umsetzung kann man verwerten, um aus

einem Salze ein anderes darzustellen, so Chloride durch Umsetzung des Alkaloidsulfats durch Baryumchlorid.

Gold- und Platindoppelsalze (s. oben) kristallisieren oft gut.

Zu den schwierigsten und interessantesten Arbeiten der Pflanzenchemie gehört die Feststellung der Tatsache, ob die aus einer Pflanze gewonnenen alkaloidischen Bestandteile aus mehr als einem Alkaloid bestehen und die Aufgabe, diese Alkaloide voneinander zu trennen. Die Trennung kann sich schon im Verlauf der Darstellung ergeben z. B. wenn bei dem Ausschüttelverfahren ein Alkaloid schon aus neutraler oder mit fixen Alkalien alkalisch gemachter Flüssigkeit ausgeschüttelt werden kann, während vielleicht der zweite Bestandteil erst aus ammoniakalischer Flüssigkeit in das Ausschüttelungsmittel übergeht. Auch ein verschiedenes Verhalten der Alkaloide gegen Lösungsmittel kann man zur Trennung verwerten, sei es, daß man schon bei der Darstellung zu den Ausschüttelungen mehrere Flüssigkeiten nacheinander anwendet z. B. zuerst Petroläther, dann Äther und zuletzt Chloroform oder daß man das Verhalten der abgeschiedenen Alkaloide gegen Lösungsmittel untersucht. Bei der Reinigung wird sich gleichfalls oft die Möglichkeit zu Trennungen ergeben. Es können die Bestandteile des Alkaloidgemenges sich bei den Fällungen durch physikalisch oder chemisch wirkende Agentien verschieden verhalten. Möglicherweise ist der eine Bestandteil, wenn man mit Äther aus alkoholischer Lösung fällt, in Ätheralkohol löslich, oder er scheidet sich bei der Fällung mit Platinchlorid schon in wässriger Lösung aus, während ein Begleitkörper erst durch einen Zusatz von Weingeist niedergeschlagen wird u. dgl. m. Um festzustellen, ob ein Alkaloidrückstand einheitlich ist oder nicht, betrachte man ihn zunächst mit der Lupe oder dem Mikroskop. Man wird vielleicht zwei verschieden kristallisierende

Körper erkennen, oder was weniger beweisend ist, einen kristallinen in einer amorphen Masse. Bei genügender Größe der Kristalle läßt sich schon dadurch eine Trennung erzielen, daß man sie mit einer Pinzette aussucht. Wenn nicht, suche man die Substanz fraktioniert zu lösen oder zu fällen (s. S. 10). Zu letzterer Operation zieht man gelegentlich die Darstellung der Platin- oder Golddoppelsalze heran.

Die auf der verschiedenen Basizität der Alkaloide beruhende fraktionierte Sättigung mit Säuren ist ebenfalls oft ein sehr geeignetes Trennungsv erfahren. Man stellt durch Versuche fest, wie viel Säure das Alkaloidgemenge zur Neutralisation braucht, löst es dann in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel und schüttelt dann zehnmal mit dem zehnten Teil der zur Neutralisation genügenden Säuremenge aus. Aus jeder Fraktion wird das Alkaloid wieder frei gemacht und seine Eigenschaften festgestellt.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide erfolgt auf gewichtsanalytische oder maßanalytische Weise. Die im ersten Fall einzuschlagende Methode muß sich aus der Darstellung und den Eigenschaften des Alkaloides ergeben.

Für die maßanalytische Bestimmung, wie sie das deutsche Arzneibuch anwenden läßt, muß das Molekulargewicht des Alkaloides bekannt sein. Man löst das mit einem geeigneten Alkali freigemachte Alkaloid in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, schüttelt es mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ (ev. $\frac{1}{100}$) Normsalsäure aus und titriert unter Anwendung von Jodeosin als Indikator mit $\frac{1}{10}$ (ev. $\frac{1}{100}$) Normkalilauge zurück. Das Jodeosin wird in Äther gelöst, die Flüssigkeit während der Titration in einer gut verstöpselten Flasche kräftig geschüttelt und soviel Kalilauge hinzugefügt, bis die untere wässrige Flüssigkeit sich rosarot färbt.

Über eine andere Bestimmungsmethode s. Ber. d. D. chem. Ges. XXXII. (1899) 3. S. 2871.

Glykoside.

Allgemeine Darstellungsmethoden lassen sich für die Glykoside, ausgenommen die Gruppe der Saponine nicht angeben. Es bleibt nichts übrig, als das Verhalten der glykosidischen Körper, die man nach dem Bleiverfahren oder dem Verfahren von Stas-Otto erhalten hat, gegen Lösungsmittel genau festzustellen und danach unter Berücksichtigung der anderen Bestandteile der Droge selbst eine Methode auszuarbeiten. Im einzelnen sei folgendes bemerkt:

Die Einwirkung glykosidspaltender Enzyme, die häufig neben den Glykosiden in den Pflanzen vorkommen, kann entweder dadurch verhindert werden, daß man die Glykoside aus den Pflanzenteilen mit Alkohol auszieht, oder wenn dies nicht zugänglich ist, nachstehendes Verfahren 6) einschlägt: Man erwärmt die gepulverten Pflanzenteile auf dem Wasserbade, bis die ganze Masse ungefähr die Temperatur von $70-80^{\circ}$ angenommen hat, übergießt alsdann mit Wasser von $80-90^{\circ}$ und hält das Ganze einige Zeit auf $70-80^{\circ}$.

Die Darstellung der Glykoside geht meist von wässrigen oder weingeistigen Auszügen der Pflanzenteile aus. Im ersten Fall kommt besonders die Bleimethode zur Reinigung in Betracht. Auch mit Kupferkarbonat und Kupferhydroxyd kann man die Gerbstoffe und andere Verunreinigungen entfernen. Daß man die Methode des Ausschüttelns zur Darstellung benutzen kann, geht aus der Stas-Ottoschen Methode hervor. Hat man mit Weingeist ausgezogen, so wird man versuchen, mit Wasser oder mit Äther zu fällen.

Bei solchen Glykosiden, die durch Alkaloidreagentien gefällt werden, kommen zur Zerlegung der Niederschläge die bei der Darstellung der Alkaloide (s. S. 37) angegebenen Methoden in Betracht. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß ein Überschuß

des Fällungsmittels in einigen Fällen auflösend auf die entstandenen Niederschläge wirken kann.

Die Glykoside mit Gerbstoff-Eigenschaften werden nach den bei Gerbstoffen (s. S. 75) angegebenen Methoden dargestellt.

Ist das gefundene Glykosid kristallinisch, so bedient man sich dieser Eigenschaft, um dasselbe zu reinigen.

Oft enthalten die Pflanzen mehrere Glykoside, deren Trennung mit großen Schwierigkeiten verbunden sein kann, wie es unter anderem die Geschichte der Digitalisglykoside zeigt. Als Beispiel für die Trennung mehrerer Glykoside voneinander sei die Methode mitgeteilt, welche Tschirch u. Heuberger bei der Untersuchung der Rhabarberwurzel⁷⁾ anwandten. Die Droge wurde zuerst mit 70 % igem, darauf mit 95 % igem Alkohol im Perkolator erschöpft, das Perkolat im Vakuum eingedampft und zuletzt in einem mit Dampf heizbaren Exsikkator über Ätzkalk getrocknet. Dieses sogenannte Perkolatextrakt wurde im Soxhletschen Extraktionsapparat der Reihe nach mit Äther, wasserfreiem Aceton und einem Gemisch aus Benzol und 96 % igem Alkohol ausgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der darin unlösliche Teil mit verdünntem Weingeist ausgezogen.

Die durch Aceton gelösten Glykoside wurden durch ihr Verhalten gegen Wasser getrennt, aus dem in Wasser gelösten Teil der Glykoside die glykosidische Frangulasäure durch Weingeist abgeschieden.

In der Gruppe der Glykoside nimmt die große Abteilung der Saponine durch manche ihnen gemeinsame Eigentümlichkeiten eine Stellung ein, die eine besondere Beschreibung ihrer Gewinnungsmethoden nötig macht. Hat man bei Vorprüfung 5 einen charakteristischen Saponinschaum erhalten, so zieht man eine kleine Menge (20—50 g) der Substanz durch Kochen mit siedendem Weingeist aus, filtriert heiß und

versetzt die erkaltete Flüssigkeit mit Äther, ohne die vielleicht schon beim Erkalten ausfallenden Flocken abzufiltrieren. Der Niederschlag, der mit Gerbstoffen, Salzen, Zuckerarten verunreinigt sein kann, wird, wenn man nicht absoluten Alkohol und Äther angewendet hat, fest am Boden des Gefäßes haften, in dem man die Fällung vornahm. In diesem Fall braucht man nur die ätherische Flüssigkeit abzugießen und das Gefäß einigemal mit Äther auszuspülen. Wenn der Niederschlag flockig ausfiel, bringt man ihn auf ein Filter und wäscht ihn dort mit Äther aus. Dann löst man ihn in heißem Wasser. Wenn die Lösung Saponin enthält, muß sie folgende Eigenschaften zeigen: Beim Schütteln gibt sie (nach dem Erkalten) den charakteristischen (s. S. 13) Saponinschaum; sie emulgiert Terpentinöl, tötet Quecksilber und löst die roten Blutkörperchen auf. Beim Kochen mit Salzsäure muß sich ein unlöslicher Körper (Sapogenin) und ein reduzierender Zucker bilden. Nach der vollständigen Spaltung schäumt die Flüssigkeit nicht mehr.

Beim Abdampfen der Lösung bleibt ein Rückstand, der kratzend schmeckt, beim Pulvern zum Niesen reizt und mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen meist eine rotviolette Färbung annimmt. Ferner prüfe man das Verhalten der konzentrierten Lösung zu Barytwasser einerseits, zu Bleiacetat und Bleiessig andererseits und schlage je nachdem mit dem einen oder anderen dieser Agentien Niederschläge entstehen, eines der nachfolgend beschriebenen Darstellungs- und Reinigungsverfahren ein.

Zur Extraktion der Saponine benützt man entweder Wasser oder 80—90 $\frac{0}{10}$ igen Weingeist, in dem die Saponine beim Erwärmen sich lösen und zumeist beim Erkalten ausfallen. Man erleichtert sich die Reindarstellung der Saponine wesentlich, wenn man sich durch Ausziehen mit Weingeist und Fällern mit Äther erst ein Roh-Saponin darstellt und dieses dann weiter

reinigt. Gibt die Droge etwas an Äther ab z. B. Fett, so erschöpft man sie mit Äther, ehe man mit Weingeist extrahiert.

Reinigungsverfahren für Saponine.

1. Die Bleimethode. Man verfährt wie S. 21 angegeben ist. Durch Bleiacetat werden die Saponinsäuren, durch Bleiessig die „neutralen“ Saponine gefällt*. Da die Saponine sich besonders fest mit Bleisulfid verbinden, so zersetzt man die Bleiniederschläge** zum größten Teile durch verdünnte Schwefelsäure und entfernt das wenige ins Filtrat übergegangene Blei durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Extraktkonsistenz eingedampft und der Rückstand mit Alkohol oder wenn er stark gefärbt ist mit einer Mischung von einem Teil absolutem Alkohol und vier Teilen Chloroform ausgekocht. Aus dieser Lösung wird das Saponin durch Äther gefällt und über Schwefelsäure getrocknet.

2. Die Magnesiamethode wird angewendet, wenn die Vorprüfungen mit den Bleisalzen das Vorhandensein nur eines Saponins erwiesen haben, auch zur weiteren Reinigung eines durch eine andere Methode gewonnenen Saponins. Die Methode beruht darauf, daß Gerbstoffe, Saponine, Farbstoffe u. dgl. mit Magnesia Verbindungen bilden können, daß aber nur die Verbindung des Saponins mit Magnesia durch siedenden Alkohol zerlegt wird, wobei das Saponin vom Alkohol aufgenommen wird. Man

* Es gibt neutrale Saponine wie das Verbascum-Saponin⁸), die nicht durch Bleiessig gefällt werden.

** Da die Bleiniederschläge leicht Saponin an Wasser abgeben oder sich teilweise darin lösen, so wäscht man sie nur ein- oder zweimal mit Wasser, dann mit verdünntem und zuletzt mit 95 grädigem Weingeist aus.

kocht die Drogen mit Wasser aus (oder benützt die wässrige Lösung des Rohsaponins), konzentriert die filtrierten Auszüge auf dem Wasserbade und dampft sie unter Zusatz von gebrannter Magnesia zur Trockne ein. Die Masse wird so fein als möglich gepulvert und mit Weingeist am Rückflußkühler ausgekocht. Aus der weingeistigen Flüssigkeit wird durch fraktionierte Fällung mit Äther derjenige Teil des Saponin gefällt, der in der erkalteten Flüssigkeit gelöst blieb. Man fälle fraktioniert, um ein möglichst aschenarmes Präparat zu erhalten, da die erste Ausfällung meist mehr anorganische Bestandteile enthält als die folgende*.

3. Die Barytmethode. Auch mit ihrer Hilfe kann man aus einer Pflanze eventuell zwei Saponine isolieren, wenn nur das eine durch Barytwasser fällbar ist. Die konzentrierte wässrige Lösung des aus dem Material durch Auskochen mit Weingeist und Fällen mit Äther gewonnenen Saponins wird mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Das dadurch ausgefällte Barytsaponin wird mit Barytwasser, in dem es unlöslich ist, ausgewaschen, in Wasser suspendiert und durch Kohlensäure in Baryumkarbonat und Saponin zerlegt. Die Saponinlösung wird abgedampft, das Saponin mit Weingeist aufgenommen und aus der weingeistigen Lösung entweder durch Abdampfen oder besser durch fraktionierte Fällung mit Äther (s. oben) gewonnen.

4. Die Bleihydroxydmethode. Das in weingeistige Lösung übergeführte Saponin wird am Rückflußkühler einige Stunden lang mit Bleihydroxyd gekocht, das

* Zur vollständigen Entfernung von anorganischen Bestandteilen, welche nicht chemisch an das Saponin gebunden sind, kann man dessen mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung dialysieren, bis die äußere Flüssigkeit nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. Man verliert so allerdings immer etwas Saponin, da dieses gleichfalls in geringem Maße nach außen übertritt.

im Filtrat gebliebene Blei durch Kohlensäure, der letzte Rest durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat wie bei 3. mit Äther behandelt.

5. Die Bleisulfidmethode. Sie kann bei denjenigen Saponinen angewendet werden, welche mit Bleisulfid eine Verbindung bilden, aus der das Saponin nicht durch Kochen mit Wasser oder Weingeist entfernt werden kann. Man behandelt die wässrigen Auszüge der Droge zunächst nach der Bleimethode. Die saponinhaltigen Niederschläge und das Filtrat werden mit Schwefelwasserstoff entbleit. Hat das im Filtrat vorhandene überschüssige Blei nicht genügt, um alles Saponin mit dem Schwefelblei niederzureißen, so setzt man soviel Bleiacetat hinzu, bis dies erreicht ist. Das Schwefelblei wäscht man sorgfältig aus, zuletzt durch Auskochen mit Wasser, filtriert ab, preßt es annähernd trocken und kocht mit Weingeist aus, bis dieser sich nicht mehr färbt, dann verteilt man den Niederschlag fein mit Wasser und gibt soviel Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis er völlig weiß d. h. bis alles Bleisulfid zu Bleisulfat oxydiert ist. Durch Zusatz von Weingeist und Filtration event. unter Benützung des Pukallschen Filtrierverfahrens erhält man eine klare Saponinlösung, die man wie gewöhnlich weiter behandelt.

6. Die Kupfermethode. Man zersetzt den wässrigen Auszug mit Kupferkarbonat, das Gerbstoffe (s. S. 77) und andere Verunreinigungen ausfällt und kocht entweder das mit Natronlauge alkalisch gemachte Filtrat mit Kupferhydroxyd oder fügt der heißen Flüssigkeit unter Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion eine Lösung von Kupfersulfat hinzu. Das Saponin wird nach dieser Methode vollständig gefällt. Man zersetzt die entstandene Kupferverbindung nach dem Auswaschen entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch eine zur völligen Zersetzung nicht genügende Menge von Salz- oder Schwefelsäure und trennt das Saponin vom Kupfersalz durch Dialyse.

7. Durch Aussalzen mit Ammonsulfat kann man nach Kobert (Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen 1904 S. 20) aus einer sauren und neutralen Saponine enthaltenden Lösung erstere ausfällen, wenn man sie mit Ammonsulfat sättigt und dann einige Minuten kocht. Doch werden auch einige gewöhnlich als neutral bezeichnete Saponine wie Cyklamin und Chamälinin dadurch gefällt.

8. Ein nach diesen Methoden gewonnenes Saponin kann man weiter dadurch reinigen, daß man es in die Acetylverbindung überführt und aus dieser das Saponin zurückgewinnt 9). Zur Bildung der Acetylverbindung erhitzt man einen Teil trockenes Saponin mit vier Teilen Essigsäureanhydrid (am besten unter Zusatz von einem Teil entwässertem Natriumacetat) 3—4 Stunden am Rückflußkühler im Glycerinbad bei 110° — 120° . Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, die Acetylverbindung bleibt ungelöst zurück. Man zieht sie mit Äther aus, schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung der Essigsäure mit einer 1 %igen Natriumkarbonatlösung im Scheidetrichter aus, wäscht nach Entfernung der Natriumkarbonatlösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und verdunstet den Äther. Den Rückstand nimmt man mit Weingeist auf, entfärbt ihn mit Tierkohle und verdunstet entweder das Filtrat unmittelbar oder mischt es mit Wasser, wodurch die Acetylverbindung ausgeschieden wird. Stütz läßt die Acetylverbindung durch Kochen mit Barytwasser zersetzen und den Baryt durch Kohlensäure abscheiden. Rascher erfolgt die Zersetzung beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge. Ist das Saponin (wie meist) in Weingeist schwerlöslich, so fällt es aus. Durch Einleiten von Kohlensäure in die vom Saponin abfiltrierte Flüssigkeit läßt sich das überschüssige Kali als in Weingeist unlösliches Karbonat zum größten Teil entfernen und der gelöst gebliebene Teil des Saponins durch

Abdampfen oder Fällern mit Äther gewinnen. Durch Überführung in wässrige Lösung und Dialyse kann dann das Saponin in reinem Zustand gewonnen werden. Nach Kobert ist sowohl das durch Regeneration des Acetylsaponins nach Stütz als das nach der Barytmethode gewonnene Saponin physiologisch unwirksam.

Die quantitative Bestimmung der eine Barytverbindung gebenden Saponine kann nach der Barytmethode 10) vorgenommen werden. Die Droge wird dreimal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge werden auf ein kleines Volum eingedampft, mit Weingeist versetzt und filtriert. Der Niederschlag wird wiederholt mit verdünntem Weingeist ausgekocht; die alkoholischen Dekokte werden heiß filtriert und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Man destilliert den Weingeist ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, dampft auf ein kleines Volum ein, versetzt mit gesättigtem Barytwasser und sammelt den Saponinbaryt auf einem getrockneten tarierten Filter. Den Niederschlag wäscht man so lange mit gesättigtem Barytwasser aus, bis dieses farblos abläuft, trocknet ihn zuerst im Trockenofen, hernach im Luftbad bei 110° bis zur Gewichtskonstanz. Die Wägung ergibt nach Abzug des Filtergewichts die Menge des Saponinbaryts. Der Saponinbaryt wird nebst dem Filter verkohlt, der Rückstand (Baryumkarbonat) in Baryumoxyd umgerechnet und dieses von dem Barytsaponin in Abzug gebracht. Auch die Magnesiamedode 11) läßt sich zur quantitativen Bestimmung verwenden. Man verfährt wie oben (S. 44) angegeben. Die mit Alkohol erschöpfte Magnesiamaße kocht man mit Wasser aus und wiederholt damit das Magnesiaverfahren. Man vereinigt die so gewonnenen alkoholischen Auszüge mit den anderen, dampft in tariierter Schale zur Trockne ein und wiegt den bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rück-

stand. Die Asche kann gleichfalls ermittelt und in Abzug gebracht werden. Beide Verfahren können auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Ein drittes Verfahren beruht auf der Wägung des bei der Spaltung entstehenden wasserunlöslichen und entsprechend gereinigten Sapogenins. Es liefert nur dann ein gutes Resultat, wenn die Spaltung quantitativ verläuft und kann auch bei anderen Glykosiden angewendet werden, die wasserunlösliche Spaltungsprodukte in quantitativer Weise liefern. Die quantitative Bestimmung der Glykoside mit Hilfe ihrer Spaltungsprodukte kann überhaupt angewendet werden, wenn eine Bestimmung auf anderem Wege nicht zu ermöglichen ist und die Vorgänge bei der Spaltung genau bekannt sind. Die Blausäure abspaltenden Glykoside kann man so durch Ermittlung der von ihnen abgespaltenen Blausäure bestimmen, die Rhodanalkyle liefernden durch Destillation des Rhodanalkyls und dessen Bestimmung. Auch eine Bestimmung des bei der Hydrolyse entstandenen Zuckers läßt sich in geeigneten Fällen dazu verwerten.

Im Allgemeinen wird man diejenigen Glykoside, welche unlösliche Verbindungen bilden mit deren Hilfe zu bestimmen suchen, bei solchen, auf welche keine der angegebenen Methoden anwendbar ist, wird man versuchen die Darstellungsmethode möglichst quantitativ auszuführen.

Die Spaltung der Glykoside kann man durch Wasser, Säuren, Alkalien und Enzyme vornehmen. Will man mit Wasser allein spalten, so ist hierzu meist eine Temperatur von über 100° notwendig. Man nimmt die Spaltung dann in einer Druckflasche oder zugeschmolzenen Röhre vor. Bei schwer spaltbaren Glykosiden fügt man besser Salz- oder Schwefelsäure zu. Viele Glykoside werden durch Kochen, oft auch schon beim Erwärmen auf dem Dampfbad mit 1—10% iger Säure gespalten. Vielfach spaltet Salz-

säure besser als Schwefelsäure. In einigen Fällen gelangt man zu schönen Spaltungsprodukten, wenn man in die erwärmte alkoholische Lösung des Glykosids trockenes Salzsäuregas einleitet. Doch muß man hierbei mit der Möglichkeit rechnen, daß die Spaltungsprodukte Äthylgruppen addieren.

Zur Gewinnung der in wässriger Flüssigkeit erzeugten Spaltungsprodukte schüttelt man zunächst mit Äther u. dgl. aus; ist eines derselben in Wasser und Äther u. dgl. unlöslich, so wird man es durch Abfiltrieren gewinnen; das Auftreten flüchtiger Spaltungsprodukte wird man an ihrem Geruch und durch Destillation erkennen. Zur Isolierung der auf diese Weisen nicht isolierbaren Spaltungsprodukte, besonders der Zuckerarten entfernt man die Säuren und zwar überschüssige Schwefelsäure durch Baryumkarbonat, Salzsäure durch feuchtes Silberoxyd. Über Erkennung und Isolierung von Zuckern s. S. 99 ff. Doch sei hier bemerkt, daß unter den Spaltungsprodukten nicht selten Gemenge von Zuckern wie Glykose und Galaktose, oder Glykose und Rhamnose vorkommen, ja daß die Glykose, von der doch die Glykoside ihren Namen haben, unter den Spaltungsprodukten vollständig fehlen und durch andere Zuckerarten (Rhamnose, Chinovose) oder durch nicht zuckerartige Körper wie Phloroglucin ersetzt sein kann.

Kommt in der glykosidhaltigen Pflanze ein das Glykosid spaltendes Enzym vor wie das Myrosin im schwarzen Senf, so sucht man die Spaltung mit diesem vorzunehmen. Viel, wenn auch nicht allgemein verwendbar sind Hefe, deren wässrigen Auszug man benützt und Emulsin. Beide verhalten sich nicht immer gleich. Es sei nur darauf hingewiesen, daß Amygdalin durch Emulsin in Zucker, Benzaldehyd und Blausäure gespalten wird, während Hefeauszug es in Mandelnitrilglykosid und Traubenzucker spaltet. Weiterhin ist durch die Untersuchungen E. Fischers festgestellt

worden, daß Emulsin, welches das β -Methyglykosid spaltet, die α -Verbindung intakt läßt, während Invertin sich umgekehrt verhält.

Für die Darstellung der Bitterstoffe, einer nicht einheitlichen Gruppe bitter schmeckender Körper, welche weder Alkaloide noch Glykoside sind, gilt das über die Darstellung der Glykoside Gesagte.

Fette und fette Öle.

Die Darstellung der Fette und fetten Öle erfolgt entweder durch Extraktion mit Petroläther oder Äther* oder durch Auspressen des Materials in der Kälte. Nötigenfalls erwärmt man die Presse, um größere Ausbeute zu erzielen.

Für die Untersuchung der Fette besitzen wir in der „Analyse der Fette und Wachsarten von Benedikt-Ulzer (4. Aufl. Berlin 1903) ein dieses Gebiet so eingehend behandelndes Buch, daß für die Einzelheiten besonders der quantitativen Untersuchung und die Feststellung der physikalischen Eigenschaften der Fette auf dasselbe verwiesen sei.

Die wichtigsten zu ermittelnden physikalischen Eigenschaften sind: Schmelz- und Erstarrungspunkt, spezifisches Gewicht, Löslichkeit, Konsistenz und Viskosität.

* Ist in dem extrahierten Fett Phosphor (s. S. 11) nachzuweisen, so enthält es Lecithin (s. S. 62).

Man stelle mit dem Fett zunächst einige einfache Vorproben an: 1. Reaktion des auf dem Wasserbad geschmolzenen Fettes 2. Reaktion der beim Schmelzen etwa entweichenden Dämpfe (freie flüchtige Fettsäuren) 3. Die Gegenwart von Olein (und den Glyceriden homologer Säure) wird in Abwesenheit größerer Mengen der Glyceride der Leinölsäure und verwandter Säuren durch das Eintreten der Elaïdinreaktion angezeigt. Man führt sie gewöhnlich so aus, daß man das Öl in einem Reagensglas mit gleichviel Salpetersäure und einigen Stückchen Kupferdraht zusammenbringt. Bei positivem Ausfall erstarrt das Öl zu einer festen Masse, da das flüssige Glycerid der Ölsäure hierbei in das feste Elaïdinsäure-Glycerid übergeht.

Auch die in der Fettanalyse übliche und systematisch ausgebildete Ermittlung chemischer Konstanten erlaubt, abgesehen von deren quantitativer Bedeutung, Rückschlüsse auf die qualitative Zusammensetzung. Die Säurezahl zeigt die Gegenwart freier Fettsäuren an. Eine Jodzahl geben nur ungesättigte Säuren und deren Ester. Läßt sich in den freien Säuren eine Acetylzahl bestimmen, so kann diese nur von Oxysäuren herrühren, (wenn die Gegenwart von höheren Alkoholen ausgeschlossen ist).

Die Fette bestehen in der Hauptsache aus den Glyceriden der Fettsäuren, in denen die Säurereste einer (einfache Glyceride) oder mehrerer (bis drei) Säuren vertreten sein können (gemischte Glyceride). Die Darstellung und Trennung der das Fett zusammensetzenden Glyceride beruht auf der durch Abkühlung anzustellenden fraktionierten Kristallisation, welche meist mit einer Lösung des Fettes oder Öles vorgenommen wird. So erzielten D. Holde und M. Stange 12) eine Abscheidung der gemischten Glyceride durch starke Abkühlung der ätherischen Lösung auf -40 bis -45° in einem Bad von Alkohol und

fester Kohlensäure. Die weitere Reinigung d. h. Trennung von den flüssigen Glyceriden erfolgte durch wiederholtes Auflösen und Fällen bei -40° sowie weiterhin durch Fällen in kleinen Äthermengen bei -20° und zuletzt durch mehrfach wiederholtes Umkristallisieren aus Alkoholäther bei Zimmerwärme. Um eine vollständige Abtrennung der flüssigen Glyceride zu erreichen, kann man nach Kreis und Hafner 13) die Glyceride mit Hüblscher Lösung wie zur Bestimmung der Jodzahl behandeln und die entstandenen Chlorjodprodukte durch Umkristallisieren aus Benzol und Alkohol und dann aus Äther entfernen.

Die Zusammensetzung der Glyceride geht aus der Elementaranalyse und der Trennung und quantitativen Bestimmung der in ihnen vorkommenden Fettsäuren hervor. Die Untersuchung erfolgt in der Hauptsache nach den für die Untersuchung der Fette ausgearbeiteten Methoden. Diese haben zum Ziel den Nachweis 1. der in den Fetten frei oder gebunden vorkommenden Säuren 2. der Fettalkohole 3. sonstiger nicht unter 1. und 2. fallender Substanzen.

Die Fette werden zunächst verseift, indem man sie mit einem Überschuß weingeisthaltiger Natronlauge am Rückflußkühler erhitzt. Die Zersetzung ist vollendet, wenn das Reaktionsprodukt sich mit Wasser klar mischt. Dies ist trotz vollständiger Verseifung nicht der Fall, wenn unverseifbare, wasserunlösliche Körper wie Phytosterin und höhere Fettalkohole zugegen sind.

Beim Verdünnen mit Wasser fallen diese unverseifbaren Bestandteile aus und können mit Äther ausgeschüttelt werden*. Über die Ausführung dieser Methode s. A. Bömers Beiträge zur Analyse der Fette in Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1898 S. 21 ff.

* Eine andere Art, das Phytosterin abzuscheiden, beruht darauf, daß man die Seifen mit Äther extrahiert 15).

Die nähere Untersuchung 14) der unverseifbaren Bestandteile nimmt man vor, indem man sie 1—2 Stunden mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhitzt. Bei Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen erfolgt dabei vollständige Esterifizierung und Lösung; beim Erkalten können sich die Ester zum Teil ausscheiden; die Ausscheidung ist eine vollständige, wenn man sie mit Wasser versetzt. Die Ester der höheren Fettalkohole und des Phytosterins werden durch ihr Verhalten gegen Weingeist getrennt. Die Ester der Fettalkohole, deren Gegenwart auf wachsartige Bestandteile des unverseiften Fettes hinweist, lösen sich leicht in siedendem Alkohol und bleiben darin beim Erkalten gelöst, während Phytosterinacetat schwerlöslich in Alkohol ist und aus der heiß bereiteten Lösung beim Erkalten ausfällt. Die Ester der Fettalkohole kann man durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung zur Abscheidung bringen oder durch Kochen mit Ätzkali verseifen. Beim Verdünnen der verseiften Lösung mit Wasser fallen dann die Fettalkohole wieder aus.

Weitere Unterschiede zeigen die aliphatischen Alkohole gegen die Phytosterine beim Erhitzen mit Natronkalk. Die Phytosterine bleiben dabei unverändert, während aus den Fettalkoholen Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt entstehen.

Die Phytosterine werden durch ihren Schmelzpunkt und den ihrer (Acetyl- und Benzoyl-) Ester charakterisiert. Außerdem geben sie verschiedene Farbreaktionen, die denen des in tierischen Fetten vorkommenden Cholesterins ähnlich sind.

Solche Farbreaktionen* treten ein

1. wenn man Phytosterin in Chloroform löst und konzentrierte Schwefelsäure zusetzt. Schwefelsäure

* Phytosterine verschiedener Herkunft können sich dabei in verschiedener Weise färben.

und Chloroform zeigen Farbreaktionen; letzteres färbt sich häufig blutrot. (Hesses Reaktion.)

2. wenn man es mit einer Mischung von einem Teil Wasser und fünf Teilen Schwefelsäure übergießt (Moleschotts Reaktion). Es können rote bis violette Färbungen auftreten. Gibt man noch etwas Jodlösung hinzu, so treten andere Färbungen ein.
3. wenn man es in heißem Essigsäureanhydrid löst und zu der erkalteten Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelsäure gibt; es kann Blaufärbung eintreten. (Liebermanns Reaktion).
4. wenn man es mit einer Mischung von 9 Teilen Trichloressigsäure und einem Teil Wasser übergießt oder mit flüssiger Trichloressigsäure bis zum Aufkochen erhitzt. Färbung rot bis violett. (Hirschsohns Reaktion.)
5. Wenn man es mit konzentrierter Salzsäure und Eisenchlorid eindampft. Der Rückstand zeigt rote oder blaue Färbung nach dem Auswaschen mit Wasser. (Machsche Reaktion).

Nach Entfernung der unverseifbaren Bestandteile entfernt man den Äther und Weingeist durch Abdampfen und salzt mit Kochsalz aus. Der Niederschlag besteht aus Seife, d. i. den Natronverbindungen der Fettsäuren; die Flüssigkeit enthält Glycerin und event. die Natronsalze niederer Fettsäuren.

Zum Nachweis der etwa in der Flüssigkeit enthaltenen Fettsäuren säuert man mit Schwefelsäure an und unterwirft die Flüssigkeit der fraktionierten Destillation. Die Säuren mit höherem Molekulargewicht gehen vor denen mit niedrigerem über.¹⁶⁾ Zur Identifizierung sättigt man die Fraktionen mit Silbercarbonat und prüft die entstandenen Silbersalze durch Elementaranalyse und Silberbestimmung.

Neutralisiert man die bei der Destillation verbliebene Flüssigkeit (oder benützt einen nicht zur Destillation verwendeten Teil derselben) und dampft zur Sirupskonsistenz ab, so kann man dem Rückstand durch ein Gemenge von drei Teilen 95% igem Weingeist und einem Teil Äther das Glycerin entziehen, das dann beim Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung als Sirup zurückbleibt und durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften identifiziert werden kann. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmeckt süß: Erhitzt man es für sich allein oder besser mit saurem schwefelsauren Kali, so tritt Akroleinbildung ein. Erhitzt man Glycerin mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure auf über 120°, so erhält man eine rotbraune Masse, die, nach dem Erkalten mit Ammoniak übergossen, letzterem eine rotviolette Farbe erteilt.

Die Seife wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die höheren Fettsäuren von der Kaprylsäure aufwärts sind in Wasser unlöslich und fallen aus, während die niedrigeren Fettsäuren bis zur Kapronsäure bei genügender Verdünnung gelöst bleiben und durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können. Aus dem Gemenge der ausgefallenen Fettsäuren lassen sich Kapryl- und Kaprinsäure noch bei gewöhnlichem Druck unverändert destillieren. Die Trennung der anderen Fettsäuren beruht teils auf dem verschiedenen Verhalten ihrer Salze gegen Lösungsmittel, teils auf den Prinzipien der fraktionierten Fällung, Kristallisation und Destillation im Vakuum und berücksichtigt hauptsächlich folgende Tatsachen: Die Bleisalze der unlöslichen flüssigen Fettsäuren sind in Äther löslich, die der festen nicht. Fällt man die alkoholischen Lösungen der festen Fettsäuren, (die man sich durch Zersetzung der Bleisalze mit Salz- oder Schwefelsäure herstellt) durch fraktionierte Fällung mit Baryum- oder

Magnesiumacetat* 17), so besitzen die zuerst ausfallenden Teile einen höheren Kohlenstoffgehalt als die späteren. Dies Verfahren ist von Heintz ausgebildet worden. Man fällt jedesmal mit dem dreißigsten bis vierzigsten Teil der zur vollständigen Fällung nötigen Menge des Magnesiumacetats, das in alkoholischer Lösung angewendet wird. Die nach jeder Fällung freigewordene Essigsäure ist mit Ammoniak zu neutralisieren. Die ausgefallenen Magnesiumsalze werden mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die freigemachten Säuren durch Umkristallisieren oder erneute fraktionierte Fällung soweit gereinigt, daß Säuren übrig bleiben, die weder durch weitere fraktionierte Fällungen noch durch weiteres Umkristallisieren sich in Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt teilen lassen.

Die Elaïdinsäuren liefernden ungesättigten Säuren können mit (durch Kupfer) teilweise reduzierter Salpetersäure in Elaïdinsäure übergeführt werden, deren Bleisalz durch Äther, in dem es unlöslich ist, von den Bleisalzen der andern ungesättigten Fettsäuren getrennt werden kann 18).

Die Trennung der Ölsäure von den Säuren der Leinölsäurereihe kann mit Hilfe der Baryumsalze ausgeführt werden (s. unten).

Zum Nachweis der Linolsäure 19) benützt man die Eigenschaft ihres Tetrabromids (Schmp. 113—114° unkor.) aus der heiß bereiteten Petrolätherlösung in der Kälte zu kristallisieren.

Ein anderer Weg zum Nachweis mehrerer ungesättigter Säuren nebeneinander beruht auf ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 20) und Trennung der entstandenen Oxysäuren durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel.

* Über eine Modifikation dieser Methode vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 36 (1903) S. 2767.

Einen Gang zur Trennung einiger häufig vorkommenden Fettsäuren hat Ferié 21) angegeben: 1 g des Fettes wird mit $\frac{1}{2}$ Normal-alkoholischer Kalilauge verseift. Die Seife wird in 100 ccm 50 % igem Weingeist gelöst, mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und die Lösung mit einer 10 % igen weingeistigen Lösung von essigsaurem Lithium versetzt. Der entstandene Niederschlag wird mit 50 ccm 50 % igem Alkohol nachgewaschen. Der Niederschlag besteht aus stearinsaurem und palmitinsaurem Lithium und dem größten Teil des myristinsauren Lithiums. Die Salze werden getrocknet und in 100 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst. Das stearinsäure und das palmitinsäure Lithium fallen in der Kälte vollständig wieder aus, das myristinsäure Lithium bleibt gelöst. Das stearinsäure und das palmitinsäure Lithium werden abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen, ebenso wird das aus der Lösung durch Abdampfen gewonnene myristinsäure Lithium behandelt. Aus beiden Rückständen werden durch verdünnte Salzsäure die freien Fettsäuren gewonnen und die Myristinsäure durch Schmelzpunkt und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Aus dem Molekulargewicht des Gemisches der Stearin- und Palmitinsäure wird der Gehalt an beiden Fettsäuren berechnet.

In der vom ersten Niederschlag abfiltrierten Lösung befinden sich ein kleiner Teil des myristinsauren Lithiums und die Lithiumsalze der Laurinsäure und der ungesättigten Fettsäuren. Man führt sie mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat nach Farnsteiner in die Bleisalze über und trennt diese mit Benzol, in welchem die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren löslich, die der festen unlöslich sind. Die ungelöst gebliebenen Salze der festen Fettsäuren werden nach dem Trocknen und Wägen mit Salzsäure zersetzt und aus dem Molekulargewicht der Gehalt an Laurinsäure und Myristinsäure berechnet. Die die Bleisalze

der ungesättigten Fettsäuren enthaltende Benzollösung wird im Wasserstoffstrome abgedämpft und die Bleisalze mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Fettsäuren werden in Alkohol gelöst, mit Kalilauge neutralisiert und mit 10% iger alkoholischer Lösung von Baryumacetat in die entsprechenden Barytsalze übergeführt. Aus diesen werden mit wasserhaltigem Äther die Baryumsalze der Säuren der Leinölsäurereihe extrahiert, das Gewicht derselben sowie des in wasserhaltigem Äther ungelöst gebliebenen Baryumoleat werden festgestellt und daraus der Gehalt an freien Säuren berechnet.

Die Identifizierung der aus den Baryumsalzen durch Salzsäure befreiten ungesättigten Säuren erfolgt durch die Jodzahl*.

Die Bestimmung des Fettgehaltes einer Substanz 22) erfolgt durch Extraktion derselben mit einer Fett gut lösenden Flüssigkeit, gewöhnlich mit Äther oder Petroläther**. Die Ausführung erfolgt meist mit Hilfe von Extraktionsapparaten, unter denen besonders der Soxhletsche und einige seiner Modifikationen sich als praktisch erwiesen haben.

Zur quantitativen Feststellung der Einzelbestandteile des Fettes kommen teils die sogenannten quantitativen Reaktionen teils die Operationen in Betracht, deren man sich zur qualitativen Trennung bedient, wobei man aber nicht außer Acht lassen darf, daß letztere nicht immer die Genauigkeit besitzen, die man von quantitativen Trennungen zu beanspruchen gewöhnt ist.

Aus Säure- 23) und Verseifungszahl 24) läßt sich, wenn man das mittlere Molekulargewicht der Fett-

*) Der Ferié'sche Gang ist, soweit er auf dem Ferié eigentümlichen Lithiumverfahren beruht, neuerdings (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrsg.- u. Genußmittel 1904, Bd. 8, S. 129) durch K. Farnsteiner ungünstig beurteilt worden.

**) Etwa vorhandenes Lecithin ist in Abzug zu bringen.

säuren ermittelt hat, der Gehalt des Fettes an freier und gebundener Fettsäure berechnen 25). Hat man mit der Hehnerschen Methode 26) den Gehalt des Fettes an unlöslichen Fettsäuren bestimmt, so ergibt sich aus der Differenz der gesamten Fettsäuren und der unlöslichen Fettsäuren der Gehalt des Fettes an löslichen Fettsäuren. Bestehen die unlöslichen Fettsäuren eines Fettes aus zwei gesättigten Säuren z. B. aus Palmitin- und Stearinsäure, so kann man den Gehalt des Gemisches an jeder derselben mit Hilfe des mittleren Molekulargewichtes 27) berechnen*. In ähnlicher Weise bedient man sich der Jodzahl 28) bei ungesättigten Säuren und der Kombination von Jodzahl und mittlerem Molekulargewicht bei einem Gemenge von gesättigten und ungesättigten Säuren 29).

Die Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten erfolgt wie bei der qualitativen Analyse (s. S. 56) durch die Bleisalze. Bedient man sich hierbei der Methode von Röse 30), der die Fettsäuren mit Bleiglätte und Äther digerieren läßt, wobei nur normale Salze entstehen sollen, so kann man aus dem Bleigehalt der Salze das mittlere Molekulargewicht der flüssigen Fettsäuren berechnen. Kennt man noch die Jodzahl der Gesamtsäuren, so kann man bei Gegenwart von drei verschiedenen ungesättigten Säuren den Gehalt an jeder einzelnen ermitteln.

Der Gehalt eines Fettes an Glycerin respektive die äquivalente Menge Glycerin läßt sich annähernd aus der Esterzahl 31) (Ätherzahl) berechnen. Die direkte Bestimmung des Glycerins erfolgt am besten nach einer der Oxydationsmethoden oder durch Ace-

* Über Bestimmungen der Stearinsäure vgl. Ztsch. f. anal. Chemie (1900), 39, S. 176 und Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, S. 22.

tylbestimmung 32). Bei den Oxydationsmethoden wird entweder der Verbrauch an Kaliumbichromat 33) oder das Gewicht der gebildeten Oxydationsprodukte (Kohlensäure 34) oder Oxalsäure 35) bestimmt.

Die Bestimmung der unverseifbaren Anteile eines Fettes deckt sich mit ihrer Darstellung.

Wachse.

Die Untersuchung eines Wachses erfolgt in ähnlicher Weise wie die eines Fettes. Für die quantitativen Reaktionen und die Untersuchung der Fettsäuren gilt das oben (s. S. 52 und 56) Gesagte. Die Abscheidung von etwa anwesenden Phytosterinen wurde ebenfalls bereits früher (s. S. 53) besprochen.

Einzelne Bestandteile der Wachsorten sind in siedendem Alkohol löslich und kristallisieren daraus beim Erkalten aus.

Die isolierten Alkohole sucht man durch fraktionierte Kristallisation zu trennen. Oft ist es vorteilhaft, die Trennung mit den (Acetyl- oder Benzoyl-) Estern der Alkohole vorzunehmen.

Die Identifizierung der Alkohole erfolgt durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt des Alkohols und seiner Ester, Acetylzahl und ihr Verhalten gegen Natronkalk (s. S. 54). Da ein Molekül der Fettalkohole beim Erhitzen mit Natronkalk außer der Fettsäure zwei Moleküle Wasserstoff liefert, so läßt sich auf die Messung des Wasserstoffs eine quantitative Bestimmung der Fettalkohole 36) aufbauen.

Lecithin.

Im Anschluß an die Fette und Wachs sei noch das Lecithin besprochen, das in den Pflanzen zumal in den Samen häufig zu finden ist. In Wasser nur aufquellend findet es sich in den Auszügen, die man mit Petroläther, Äther und Weingeist herstellt, in letzterem auch dann, wenn man mit einem der beiden anderen Lösungsmittel vorher erschöpfend ausgezogen hatte, da in den Pflanzen anscheinend lecithinhaltige Bestandteile vorkommen, aus denen das Lecithin durch Kochen mit Weingeist abgespalten wird. Zur Darstellung des Lecithins 37) extrahiert man zunächst mit Äther, dann mit Weingeist bei ca. 60°, dunstet die weingeistigen Auszüge bei 40—50° ein und behandelt den Rückstand mit kaltem Äther. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Wasser aus; etwa eintretende Emulsionsbildung beseitigt man mit Kochsalz. Den Äther dunstet man ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Weingeist auf und bringt das Lecithin daraus durch Abkühlung zur Abscheidung. Es wird über Schwefelsäure getrocknet. Die ätherisch-alkoholische Lösung des Lecithins gibt mit alkoholischem Platinchlorid einen gelblich weißen Niederschlag, der in Äther löslich ist. Bei der Verseifung mit Barytwasser zerfällt es in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren. Die quantitative Bestimmung des Lecithins 38) erfolgt durch Ermittlung der aus ihm durch Oxydation gebildeten Phosphorsäure.

Ätherische Öle.

Die Darstellung der ätherischen Öle erfolgt meistens durch Destillation des zerkleinerten Materials

mit Wasser oder Wasserdämpfen. Das Öl wird von dem destillierten Wasser mit Hilfe von Florentiner Flaschen getrennt. Ein Teil des im Wasser gelösten Öles kann durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden und ebenfalls in Florentiner Flaschen abgetrennt oder mit Äther ausgeschüttelt werden. Oft empfiehlt es sich, diese Operationen nicht selbst vorzunehmen, sondern von einer bewährten Fabrik vornehmen zu lassen, die mit Hilfe vollkommener Einrichtungen ein besseres Produkt und bessere Ausbeute erzielen kann. Man stellt zunächst die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Rohöles fest: Spezifisches Gewicht, optisches Verhalten und Löslichkeit. Aus dem spezifischen Gewicht lassen sich einige Schlüsse auf die Bestandteile des Öles ziehen (39). Ein spezifisches Gewicht unter 0,9 weist auf reichliches Vorhandensein von Terpenen oder aliphatischen Verbindungen hin, ein solches über 0,9 wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthaltenden Verbindungen veranlaßt, ebenso durch Benzolderivate. Bei Gegenwart größerer Mengen von genannten Körper besonders von Nitrilen, Sulfiden und Rhodaniden kann das spezifische Gewicht über 1 steigen.

Zur Voruntersuchung können folgende Maßnahmen vorgenommen werden:

1. Feststellung der Reaktion. Saure Reaktion deutet auf freie Säuren oder phenolartige Körper.
2. Untersuchung auf Stickstoff (s. S. 11). Man verwendet eine längere Röhre.
3. Untersuchung auf Schwefel. Die Substanz wird mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr im Bombenofen erhitzt und mit Chlorbaryum auf etwa entstandene Schwefelsäure geprüft.
4. Auf Aldehyde kann mit ammoniakalischer Silbernitratlösung geprüft werden, welche durch sie (oft mit Bildung eines Silberspiegels) reduziert wird.

5. Aldehyde und Ketone geben sich außerdem durch ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin zu erkennen, mit denen sie sich häufig zu kristallinischen Körpern vereinigen.
6. Abkühlung durch Kältemischung. Manche Öle geben in der Kälte eine kristallinische Ausscheidung.
7. Die Elementaranalyse. Sie wird darüber Aufschluß geben, ob sauerstoffhaltige Körper vorhanden sind.
8. Wie bei den Fetten, so geben auch hier einige gewöhnlich zur quantitativen Bestimmung ausgeführte Reaktionen Anhaltspunkte für die qualitative Zusammensetzung.

a) Esterzahl. Erwärmt man das Öl mit alkoholischer Kalilauge (am besten $\frac{1}{2}$ Normal-Lauge) etwa eine Stunde auf dem Dampfbad und titriert mit Schwefelsäure zurück, so zeigt ein Verbrauch von Kali das Vorhandensein eines Esters an, wenn Laktone, freie Säuren und Aldehyde fehlten oder entfernt wurden.

b) Sind freie Säuren vorhanden, so bestimmt man die Säurezahl durch Titrieren mit kalter alkoholischer Kalilauge und die Verseifungszahl (wie die Esterzahl). Die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl entspricht der Esterzahl.

c) der positive Ausfall einer Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigt das Vorhandensein ätherartiger Verbindungen an. Man erwärmt das Öl mit Jodwasserstoffsäure und leitet das etwa entstandene Jodalkyl nach passender Reinigung in eine weingeistige Silbernitratlösung, die dann Jodsilber abscheidet.

d) Die Karbonylbestimmung ist bei Gegenwart von Aldehyden und Ketonen auszuführen. Das Öl wird mit Phenylhydrazin erwärmt, das etwa entstandene Hydrason abfiltriert und das überschüssige Phenylhydrazin durch Kochen mit alkalischer Kupferlösung

oxydiert. Der hierdurch entwickelte Stickstoff wird aufgefangen und gemessen.

e) Acetylbestimmung. Man kocht das Öl mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat, scheidet es dann durch Wasserzusatz ab, entfernt mit Sodalösung die überschüssige Säure und mit Wasser das überschüssige Soda und bestimmt die Verseifungszahl des mit wasserfreiem schwefelsauren Natron getrockneten Öles. Ist die Verseifungszahl größer als die des nicht auf diese Weise behandelten Öles, so enthält das Öl Alkohole (event. auch Oxysäuren).

Bei positivem Ausfall der Reaktionen 1, 4, 5 und 6 verfährt man dementsprechend. Durch Abkühlung scheidet man die in der Kälte ausfallenden Bestandteile ab. Säuren extrahiert man durch Ausschütteln mit schwachen Lösungen von Alkalikarbonat, Phenole durch Ätzalkalien, Aldehyde und Ketone durch eine Lösung von saurem schwefligsauren Natron. Aus den so entstandenen Verbindungen lassen sich durch Säuren die betreffenden Körper zurückgewinnen. Die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit saurem schwefligsauren Natron werden auch durch Alkalien zersetzt. Auch aus den Semikarbazonen, welche entstehen, wenn man eine konzentrierte wässrige Lösung des salzsauren Semikarbazids mit einer weingeistigen Kaliumacetatlösung und dem Keton versetzt, kann man durch Säuren die Ketone wieder gewinnen.

Nach der Abscheidung dieser Bestandteile versucht man die übrigen Anteile des ätherischen Öles durch fraktionierte Destillation* bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck nach Möglichkeit voneinander zu scheiden. Auch das Fraktionieren im Dampfstrom wird häufig ausgeführt.

* Beim Fraktionieren ist es vorteilhaft sich der Fraktionier-
aufsätze zu bedienen, wie sie von Linnemann, Wurtz, Hempel
und anderen konstruiert worden sind.

Der Siedepunkt der Fraktionen gewährt oft Rückschlüsse auf ihre Zusammensetzung. So sieden die Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ zwischen 150° und 190° , die Sesquiterpene etwa 100° höher.

Die Vergleichung der elementaren Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen mit der des Rohöles gewährt manche Anhaltspunkte z. B. über die in den Fraktionen vorhandenen Mengen der Sauerstoff enthaltenden Bestandteile.

Die Fraktionen untersucht man dann in ähnlicher Weise, wie für das Rohöl angegeben, auf ihre Bestandteile und verfährt dementsprechend.

Alkohole charakterisiert man durch Überführung in Ester, besonders in die der Benzoesäure, Phtalsäure und Bernsteinsäure. Primäre Alkohole kann man an wasserfreies Chlorkalcium binden und die Alkoholate mit Wasser wieder zersetzen. Weitere zur Abscheidung der Alkohole geeignete Verbindungen sind die Phenylurethane, welche durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Alkohole entstehen.

Etwa vorhandene Ester werden verseift und ihre Verseifungsprodukte nachgewiesen.

Enthalten die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Fraktionen kleine Anteile sauerstoffhaltiger Körper, so werden letztere durch Zusatz von metallischem Kalium oder Natrium oder Phosphorperoxyd zersetzt.

Die wichtigsten der in den ätherischen Ölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind die Terpene, deren Trennung und Charakterisierung größtenteils auf den von Wallach gefundenen und ausgearbeiteten Methoden beruht. Diese bestehen in der Herstellung kristallinischer Produkte aus den terpenhaltigen Fraktionen. Die wichtigsten dieser Terpenderivate sind:

1. Halogenwasserstoffadditionsprodukte 40). Man stellt sie dar, indem man zu der Lösung des Halogenwasserstoffs in Eisessig die mit demselben

Mittel bewirkte Lösung des Kohlenwasserstoffs gibt und durch Eingießen in Eiswasser die Additionsprodukte ausfällt. Behandelt man dieselben in Eisessig-Lösung mit wasserfreiem Natriumacetat 41), so werden die Kohlenwasserstoffe zurückgebildet.

2. Die Bromide. Sie bilden sich, wenn man Brom von der gut gekühlten Lösung der Terpene in Äther-Alkohol oder Eisessig absorbieren läßt 42). Sie werden mit Essigäther umkristallisiert.
3. Die Nitrosite entstehen beim Durchschütteln der terpenhaltigen Fraktionen mit einer Lösung von Natriumnitrit und Essigsäure.
4. Die Nitrosochloride 43). Man erhält sie, wenn man ein kalt gehaltenes Gemisch von Terpen und Amylnitrit mit konzentrierter Salzsäure durchschüttelt und dann etwas Weingeist oder Eisessig hinzufügt.
5. Aus den Nitrosochloriden entstehen die Nitrolamine 44), wenn man sie mit der weingeistigen Lösung einer geeigneten organischen Base auf dem Wasserbad erwärmt.

In einzelnen Fällen können die Terpene durch Farbreaktionen identifiziert werden. Man erhält z. B. eine intensiv blaue Flüssigkeit, wenn man zu einer Lösung von wenig Sylvestren in Essigsäureanhydrid einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gibt.

Für die Bestimmung ätherischer Öle in Drogen hat neuerdings C. Mann 45) eine Methode ausgearbeitet. Seine Vorschrift lautet: „20 g des zerkleinerten Gewürzes mischt man mit der Hälfte des Gewichtes Bimssteinstückchen und destilliert (Über den dazu erforderlichen Apparat cf. Arch. der Pharm. 1902 S. 152). Das Destillat salzt man aus, versetzt dasselbe mit 50 ccm Rhigolen, ergänzt dieses nach der Durchschüttelung wieder auf das ursprüngliche Maß, pipettiert 25 ccm entsprechend 10 g Gewürz hiervon

ab, verdunstet dieselben im Wäageglas, multipliziert das erhaltene Gewicht ätherischen Öles mit 10 und erhält so den Prozentgehalt des Gewürzes an ätherischem Öl“.

Die Darstellung flüchtiger Körper, wie sie z. B. in der Familie der Ranunculaceen vorkommen, schließt sich der Gewinnungsweise der ätherischen Öle an. Sie werden gleichfalls mit Wasserdämpfen überdestilliert (46) und durch Ausschütteln des Destillats zu isolieren gesucht.

Harze.

Eine Methode oder ein Gang, mit dessen Hilfe man alle Harze untersuchen und ihre Bestandteile trennen könnte, existiert nicht. Tschirch, auf dessen Buch „Die Harze und die Harzbehälter“ (Leipzig 1900) für weitere Einzelheiten verwiesen sei, läßt verschiedene Untersuchungswege einschlagen, die von der Natur der das Reinharz bildenden Bestandteile und der dasselbe begleitenden Körper bedingt sind. Die Begleitkörper werden zunächst entfernt: Ätherische Öle durch Destillation mit Wasserdampf oder wenn dadurch eine Zersetzung von Harzbestandteilen eintreten kann, durch Behandeln des Harzes oder seiner weingeistigen Lösung mit Petroläther. Bleibt in diesem auch ein Harzbestandteil gelöst, so muß mit dem Rückstand die Destillation mit Wasserdampf vorgenommen werden. Bitterstoffe können aus dem Harz durch Wasser ausgezogen werden. Die Abtrennung freier Säuren erfolgt durch Ausschütteln

der ätherischen Lösung des Harzes mit schwachen wässrigen Lösungen kohlenaurer Alkalien, die der Aldehyde durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron. Die Bestandteile des nach solcher Behandlung übrig bleibenden Reinharzes können in einigen Fällen durch indifferente Lösungsmittel voneinander geschieden werden, außerdem durch ihr Verhalten gegen Kalilauge, in der die Harzester (Resine) löslich, die Resene unlöslich sind. Die Reinigung der Resene erfolgt durch Fällen ihrer weingeistigen Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure. Die Verseifung der Harzester erfolgt meist durch Kochen mit Ätzkali unter Einleitung von Wasserdampf und nimmt oft sehr lange Zeit in Anspruch. So dauert die Verseifung des Ammoniakumharzes sechs Monate. Werden die Säuren des Harzesters durch die Kalilauge verändert, so kann die Verseifung durch Alkalikarbonat erfolgen. Die Verseifungslaugen werden im Allgemeinen öfters durch Salzsäure zerlegt, das sich Abscheidende mit heißem Wasser gewaschen und der Rückstand weiter verseift, bis die Verseifung beendet ist, was man daran erkennt, daß das durch Salzsäure ausfallende Harz (Harzalkohole) pulverig ausfällt. Die Harzalkohole können Gemenge von Resinol und Resinotannol sein. Die Resinotannole geben mit Eisenchlorid, Bleiacetat und saurem chromsaurem Kali Reaktionen, welche denen der Gerbstoffe s. S. 12 ähnlich sind. Die Trennung der Resinole und Resinotannole erfolgt durch ihr Verhalten gegen Ätzkali oder Ätzkalk (s. Untersuchung des Benzharzes). Ihre Reinigung kann außerdem durch Fällen ihrer weingeistigen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser vorgenommen werden.

In der von den Harzalkoholen abgetrennten wässrigen Flüssigkeit befinden sich die mit ihnen im Ester verbundenen Säuren, die durch Ausschütteln mit Äther etc. gewonnen werden.

Als Typen der Tschirchschen Untersuchungsmethoden seien folgende mitgeteilt:

1. Untersuchung eines Koniferenharzes, das neben Resen mehrere freie Harzsäuren enthält. (Harz von *Dammara orientalis*) 47).

Das Harz wird erst durch Extraktion mit heißem Wasser vom Bitterstoff befreit, dann in Äther gelöst und bis zur völligen Erschöpfung mit 1 % iger wässriger Ammoniumkarbonatlösung im vor Licht geschützten Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die durch Erwärmen vom Äther befreiten Ausschüttelungen werden nach dem völligen Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser unter Umrühren eingetragen, worauf sich die Harzsäuren ausscheiden. Sie werden ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und ohne Anwendung von Wärme bei Lichtabschluß getrocknet. Zur Reinigung werden sie wieder in Äther gelöst, wieder mit der gleich starken Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt usw. Das Harz von *Dammara orientalis* gibt so zwei Säuren, die aus ihrer Lösung in einer Mischung von Äthyl- und Methylalkohol auskristallisierende Mancopalinsäure und die amorphe Mancopalensäure. Die letztere Säure enthaltende alkoholische Lösung wird zur Reinigung mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, das harzsaure Blei zunächst mit Alkohol wiederholt gewaschen, dann zwischen Fließpapier abgepreßt und portionsweise in verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Weingeist eingetragen. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei wird in salzsäurehaltiges Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich die Harzsäure ausscheidet. Sie wird wieder in Äther gelöst, mit 1 % iger Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt, daraus mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, abermals gewaschen und getrocknet.

Die ätherische Lösung des Harzes wird nach der Behandlung mit Ammoniumkarbonatlösung mit 1 % iger

Sodalösung ausgeschüttelt; daraus werden die Harzsäuren durch Säuren ausgeschieden, wieder in Äther gelöst und zur Reinigung wieder wie oben abgeschieden. Auch diese Säureabscheidung besteht bei dem Harze von *Dammara orientalis* aus zwei Säuren, der α - und β -Mancopalolsäure, die durch die Darstellung ihrer Bleisalze, (durch Fällung mit Bleiacetat) von denen das eine in Weingeist löslich, das andere unlöslich ist, getrennt werden.

Das dritte von Tschirch benutzte Ausschüttelungsmittel, 1%ige Kaliumhydroxydlösung, nimmt nichts aus der Lösung auf, ebensowenig stärkere Kalilauge.

Die nach dem Ausschütteln verbleibende ätherische Lösung des Harzes wird mit destilliertem Wasser gewaschen und der Äther auf dem Dampfbad vorsichtig abgezogen. Hierbei bleibt Harz und ätherisches Öl zurück. Letzteres wird mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Rückstand ist bei *Dammara* gegen Ätzkali auch in der Hitze indifferent also ein Resen, das durch Eingießen seiner alkoholischen Lösung in angesäuertes Wasser gefällt wird.

2. Untersuchung eines Benzharzes (Benzoë) 48), das zum größten Teil aus Harzestern besteht und wenig freie Säure neben einigen anderen Bestandteilen (Aldehyden usw.) enthält.

Das Harz wird in Äther gelöst und mit 4%iger Natronlauge rasch wiederholt ausgeschüttelt, bis der Äther nicht mehr sauer reagiert. Durch Auswaschen mit Wasser wird das Alkali aus dem Äther entfernt. Der Äther wird darauf mit einer gesättigten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron (Sulfitlauge) durchgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt (150 ccm einer aus 3 Teilen konz. Schwefelsäure und 5 Teilen Wasser bestehenden Mischung auf 100 ccm Sulfitlauge). Die

schweflige Säure wird auf dem Wasserbade möglichst ausgetrieben.

Die wässrige Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt und dieser abgedampft: Benzaldehyd. Der vom Benzaldehyd befreite Äther hinterläßt beim Abdunsten einen öligen Rückstand, aus dem sich in der Kälte Styracin abscheidet. Im Rest des Öles wird durch die Verseifung die Gegenwart von Zimtsäurephenylpropylester festgestellt.

Zum Nachweis von Vanillin wird die vom Äther abgetrennte alkalische Lösung benützt. Aus der erwärmten Flüssigkeit wird mit Salzsäure das Harz ausgeschieden und heiß abfiltriert. Die von den abgetrennten Kristallen von Benzoësäure und Zimtsäure abgetrennte Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt und mit Sulfitlauge wie oben behandelt.

Zum Nachweis der freien Säuren wird die ätherische Lösung der Benzoë mit 1 % iger Sodalösung rasch durchgeschüttelt und die Lauge mit Salzsäure zerlegt. „Das von freien Säuren, Estern, Kohlenwasserstoffen und Aldehyden befreite Harz wird mit Kali und Wasserdampf verseift, die Verseifungsflüssigkeit mit starkem Kali versetzt und nach Zusatz von Kalistücken auf freiem Feuer eingedampft. Es scheiden sich besonders nach Zusatz einiger Tropfen Äther reichlich Nadeln einer farblosen Verbindung ab, die als Kalisalz eines Harzalkohols des Benzoresinols erkannt wurde. Aus der braunen Lauge wird zunächst mittelst Salzsäure das rohe Benzoresinotannol gefällt und da dies noch Benzoresinol enthält von diesem mittelst konz. alkoholischer Kalilauge getrennt: es fällt Benzoresinotannolkalium aus, das mit Salzsäure zerlegt freies Benzoresinotannol, das ebenfalls ein Harzalkohol ist, liefert. Auch mittelst Kalk kann man eine Roh-trennung der beiden Harzalkohole bewirken, da der Benzoresinotannolkalk in Alkohol unlöslich ist.“

Um festzustellen, welche Säuren mit den Harzalkoholen verbunden waren, wird zunächst ein Reinharz dargestellt, indem das Harz wiederholt in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt und zuletzt in ätherischer Lösung mit 1% iger Sodalösung ausgeschüttelt wird. Einige Gramm des Reinharzes werden mit Kalilauge verseift und die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert. Außer den Harzalkoholen scheiden sich die Säuren (kristallinisch) ab und können durch Auswaschen mit heißem Wasser von den Alkoholen getrennt werden.

3. Untersuchung eines Umbelliferenharzes (Ammoniakum) 49), dessen Harz neben freier Säure aus Resin und Resen besteht.

Das Harz wird mit Äther ausgezogen, der Rückstand der Ätherextraktion mit Wasser behandelt. Das Gummi geht in Lösung.

Das durch Verdunsten der ätherischen Lösung resultierende Harz gibt an Wasser eine Säure (Salicylsäure) ab, die auch durch Ausziehen der Droge mit Wasser gewonnen werden kann. Mit Sulfitlauge kann kein Aldehyd aus der ätherischen Lösung gewonnen werden. Mit 5% iger Kalilauge ausgeschüttelt gibt sie an letztere die Harzester ab, während im Äther ein Resen zurückbleibt, das von dem gleichfalls in Äther gelöst gebliebenen ätherischen Öl nach der Abdunstung des Äthers durch Destillation mit Wasserdampf befreit wird. Das in der Kalilauge gelöste Harz wird mit Salzsäure ausgefällt und mit Kalilauge wie gewöhnlich verseift. Nach der Zersetzung der Verseifungslauge durch Salzsäure resultieren einerseits Buttersäure, Baldriansäure und Salicylsäure, andererseits Resinotannol, das durch Fällung seiner alkoholischen Lösung durch Salzsäure von Aschenbestandteilen befreit wird.

4. Untersuchung eines zwei verschiedene Resene und Resinotannol enthaltenden Harzes (Bursaceen-Opopanax) 50).

Das Rohharz wird mit Petroläther, Äther und Alkohol nacheinander erschöpft. Im Petroläther lösen sich Harzbestandteile neben ätherischem Öl, das wie gewöhnlich durch Abdestillieren mit Wasserdampf von dem Harz getrennt wird. Letzteres wird in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Petroläther gefällt. Der Niederschlag ist β -Panaxresen; gelöst bleibt α -Panaxresen. Die Reinigung der Resene erfolgt durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser. β -Panaxresen findet sich auch in dem ätherischen Auszug, der neben etwas ätherischem Öl noch einen anderen Harzbestandteil enthält. Dieser kann durch Ammoniak extrahiert und aus der ammoniakalischen Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser niedergeschlagen werden. Er ist ein Resinotannol, der auch noch aus dem Rohharz gewonnen wird, wenn die mit Petroläther und Äther ausgezogene Droge mit Alkohol behandelt und dieser mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt wird.

5. Zuletzt sei noch die Untersuchung des Palmendrachensbluts⁵¹⁾, eines weder freie Säuren noch Aldehyde enthaltenden Harzes, skizziert, die dadurch interessant ist, daß die Isolierung seiner Bestandteile lediglich mit indifferenten Lösungsmitteln vorgenommen wird.

Das Harz wird in Äther gelöst. Als Rückstand bleibt ein brauner in Weingeist löslicher Körper. Die ätherische Lösung wird durch Weingeist gefällt: Fällung Dracoalban. Das Filtrat wird abgedunstet und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Das Dracoresen geht in Lösung, während das Dracoresin ungelöst zurückbleibt.

Gerbstoffe.

Die Reindarstellung von Gerbstoffen ist aus verschiedenen Gründen mit großen Schwierigkeiten verknüpft: Sie sind meistens amorph und geben keine kristallinen Verbindungen; sie zersetzen sich unter dem Einfluß von Reagentien, besonders Alkalien leicht. Außerdem findet sich in manchen Pflanzen mehr als ein Gerbstoff. Zur Trennung zweier Gerbstoffe voneinander fehlt es an allgemein anwendbaren Methoden.

Die gewöhnlich zur Extraktion der Gerbstoffe aus den Rohmaterialien benützten Lösungsmittel sind: Ätherweingeist, starker oder verdünnter Weingeist, Wasser, Essigäther und Methylalkohol.

Bei Anwendung von Ätherweingeist benützt man ein Gemenge von vier Teilen Äther und einem Teile Weingeist. Den Auszug schüttelt man (am besten in einem Scheidetrichter) mit dem dritten Teil (des Volumens) Wasser aus. Das Wasser nimmt den größten Teil des Gerbstoffes auf. Man schüttelt die wässrige Lösung zur Reinigung einigemal mit Äther aus und dampft nun entweder zur Trockne ein oder reinigt die Flüssigkeit weiter. Das Eindampfen darf nur im Vakuum geschehen. Den gereinigten Gerbstoff dampft man auch im Vakuum nicht zur Trockne ein, sondern nur zur Extraktkonsistenz. Das Extrakt streicht man in dünner Schicht auf Platten auf und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure zu Ende.

Hatte man zur Trockne gedampft, so löst man den Rückstand in wenig Alkohol und fällt fraktioniert mit Äther. Durch Wiederholung dieser Operation gelangt man hie und da zu reinem Gerbstoff. Eine weitere Reinigung des auf diese Weise dargestellten Gerbstoffs kann nach den unten beschriebenen Methoden erfolgen. Erwähnt sei, daß man Gerbstoff auch aus methylalkoholischer Lösung durch Äther

fällen kann. Dieselben Methoden, die man hier zur Weiterverarbeitung der aus dem Ätherweingeist gewonnenen wässrigen Lösung benützt, kann man auch bei der wässrigen Gerbstofflösung anwenden, die man durch Ausziehen des Rohmaterials mit Wasser erhält.

Weitere Reinigungsmethoden sind:

1. Die Fällung mit Kochsalz und nachfolgend Ausschüttelung mit Essigäther.
2. Die Fällung durch Verbindungen der Schwermetalle und Wiedergewinnung des Gerbstoffs durch Zersetzung derselben.

Die Fällung mit Kochsalz usw. hat Löwe 52) empfohlen. Er löst den Gerbstoff in einer nicht völlig gesättigten Kochsalzlösung, filtriert von den abgetrennten Verunreinigungen ab und bringt dann durch Zusatz von Kochsalz die Gerbsäure zur Abscheidung. Die Operation wird wiederholt, die Gerbsäure zuletzt in einer Mischung von einem Volumen gesättigter Kochsalzlösung und zwei Volumina Wasser aufgelöst und daraus mit Essigäther ausgeschüttelt. Es ist übrigens nicht nötig, den Gerbstoff aus der wässrigen Lösung erst durch Abdampfen zu gewinnen, sondern man kann die fraktionierte Fällung mit Kochsalz unmittelbar in der wässrigen Lösung vornehmen. Es dürfte sich dabei folgende Modifikation des Verfahrens anwenden lassen. Man bringt aus der wässrigen Lösung einen kleinen Teil der Gerbsäure und etwaige Verunreinigungen durch unvollständigen Zusatz von Kochsalz zum Ausfällen, filtriert davon ab und schüttelt den Auszug mehrmals mit Äther aus. Die ätherische Flüssigkeit ist besonders auf Gallussäure und ähnliche Spaltungsprodukte von Gerbstoffen zu untersuchen, welche häufig neben den Gerbstoffen sich in den Auszügen vorfinden. Zur wässrigen Flüssigkeit gibt man Kochsalz bis zur Sättigung hinzu und schüttelt dann mit Essigäther aus. Das Eindampfen der Essig-

ätherlösungen erfolgt unter den oben für die wässrige Lösung angegebenen Vorsichtsmaßregeln.

Die zur Fällung der Gerbstoffe seither meist verwendeten Schwermetallverbindungen waren neutrales oder basisch essigsäures Blei und Kupferacetat. Die Verwendung von Acetaten ist jedoch mit einigen Unannehmlichkeiten verknüpft. Die bei der Fällung frei werdende Essigsäure kann einen (wenn auch kleinen) Teil der Gerbstoff-Schwermetall-Verbindung in Lösung halten und auf den noch nicht zur Fällung gelangten Teil der Gerbsäure verändernd einwirken. Außerdem ist sie bei der weiteren Untersuchung meist hinderlich. Man kann deshalb an Stelle der Bleiacetate Bleihydroxyd oder frischgefälltes Bleikarbonat verwenden; doch greift ersteres die Gerbstoffe wegen seiner basischen Eigenschaften etwas an. Die besten Erfahrungen habe ich mit der Verwendung des Kupferkarbonats gemacht. Auch Kupferhydroxyd ist zur Fällung verwendbar; doch ist das Karbonat vorzuziehen, weil Kupferhydroxyd unlösliche Verbindungen mit einigen Substanzen bildet, welche durch das Karbonat nicht gefällt werden. Man kann sich zur Fällung des trockenen (käuflichen) Kupferkarbonats bedienen. Rascher und vollständiger wirkt das amorphe Karbonat, das man durch Fällung der kalten Lösung eines Kupfersalzes mit Alkalikarbonat erhält. Die Fällung mit Kupferkarbonat nimmt man ebenfalls fraktioniert vor, mindestens in drei Fraktionen und vergleicht die Eigenschaften der aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Gerbstoffe miteinander.

Die Niederschläge, die man durch Blei- oder Kupferverbindungen mit den Gerbstoffen erhalten hat, verteilt man nach dem Auswaschen fein in Wasser und zersetzt sie entweder mit Schwefelwasserstoff oder mit einer zur völligen Zersetzung nicht genügenden Menge verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und schütelt mit Essigäther aus.

Die Trennung zweier Gerbstoffe voneinander gelingt wohl selten durch fraktionierte Fällung, eher durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel, wie wenn z. B. der eine Gerbstoff aus weingeistiger Lösung durch Äther gefällt wird, der andere in der Mischung von Weingeist und Äther gelöst bleibt.

Der Nachweis zweier Gerbstoffe nebeneinander kann auch geliefert werden, selbst wenn eine Trennung derselben nicht gelingt, indem man den einen derselben zersetzt. Auf diese Weise hat Zölffel 53) den Nachweis geliefert, daß in den Früchten von *Caesalpinia brevifolia* und den Myrobalanen zwei Gerbstoffe enthalten sind, deren einen er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte. Die als Spaltungsprodukt gebildete Gallussäure wurde aus der filtrierten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die Schwefelsäure mit Baryt gefällt und der übrig gebliebene Gerbstoff nach der Bleiacetatmethode isoliert.

Die zur quantitativen Bestimmung von Gerbstoff ausgebildeten Verfahren beziehen sich meist nur auf Gallusgerbsäure und sind deshalb nicht allgemein verwendbar. Das gewichtsanalytische Verfahren von Schröder 54) kann bei allen Gerbstoffen angewendet werden.

Man zieht ca. 25 g des pulverisierten Pflanzenteils erst durch halbstündiges Kochen mit 500 g Wasser aus und erschöpft den Rückstand vollends in einem Perkolationsapparat, so daß ein Liter Flüssigkeit resultiert.

„100 ccm der Gerbstofflösung dampft man in einem Platinschälchen im Wasserbad zur Trockne ein, trocknet den Rückstand bei 100° C bis zum konstanten Gewicht und wägt: Gesamtmenge der löslichen Stoffe (G). — Hierauf äschert man diesen Verdampfungsrückstand ein und ermittelt die Aschenmenge (A). G-A ergibt dann die Menge der gelösten organischen

Stoffe in 100 ccm Gerbstofflösung (O). Hierauf digeriert man 200 ccm der Gerbstofflösung eine Stunde lang mit 10 g Hautpulver unter häufigem Umschwenken, preßt die Masse alsdann durch ein Leinenfilter ab und behandelt das Filtrat noch 24 Stunden lang mit 4 g Hautpulver*. Von der filtrierten Flüssigkeit werden hierauf 100 ccm im Wasserbad verdampft, der Rückstand bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Alsdann äschert man denselben ein und zieht das Gewicht der Asche davon ab. Auf diese Weise ergibt sich die Menge der in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen Nichtgerbstoffe (N). Hier- von ist jedoch noch die geringe Menge der aus dem Hauptpulver gelösten organischen Stoffe, die durch einen direkten, unter den gleichen Bedingungen auszuführenden Versuch zu ermitteln ist, in Abzug zu bringen. Die Menge des in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen wirklichen Gerbstoffs ergibt sich schließlich als O-N.“

Man kann zur Gerbstoffbestimmung auch das Verfahren nach Löwenthal- von Schröder 55) benützen, wenn man vorher das Verhalten des reinen Gerbstoffs gegen Kaliumpermanganat unter den Bedingungen dieses Verfahrens ermittelt hat.

Hat sich der Gerbstoff als Gallusgerbsäure erwiesen, so kommen noch die Verfahren von Hammer 56) und das neuere von Ruoff 57) in Betracht.

Über die Trennung der Gerbstoffe von den Pflanzensäuren s. S. 85.

* Man überzeuge sich durch Prüfung der filtrierten Flüssigkeit mit einem Gerbstoffreagens (s. S. 12), daß aller Gerbstoff ausgefällt ist; wenn nicht gebe man noch Hautpulver hinzu.

Phlobaphene.

In naher Beziehung zu den Gerbstoffen stehen die Phlobaphene, ihre Zersetzungsprodukte. Für sich allein sind sie in Wasser unlöslich, können aber bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Körper besonders von Gerbstoffen in wässrige Lösung übergehen. Dampft man die wässrige Lösung zur Trockene (im Vakuum!) und nimmt mit absolutem Weingeist auf, so bleiben die Phlobaphene ungelöst. Durch Auflösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren können sie gereinigt werden. Man untersuche auch sie auf glykosidische Beschaffenheit.

Organische Säuren.

Die im Laufe der Voruntersuchung gefundenen Tatsachen müssen die Grundlagen auch zur Darstellung der organischen Säuren abgeben. Man wird in der Lage gewesen sein festzustellen, ob die Säuren frei oder gebunden vorhanden sind und ob sie im letzteren Falle als Alkalisalze oder als Salze von Erdalkalien vorkommen, weiterhin, ob sie in irgend einem Stadium der Untersuchung leicht abzuscheiden sind, oder ob man sie besonders ausziehen muß. Letzteres wird hauptsächlich dann eintreten müssen, wenn die Säuren einen vorwiegenden und charakteristischen Bestandteil der Droge darstellen.

Die meisten Säuren gehen in Lösung, wenn man die Droge mit salzsäurehaltigem Wasser oder ebenso angesäuertem Weingeist auskocht. Für die weitere Untersuchung (besonders auf bereits bekannte Säuren) führt man durch Neutralisation mit Natriumkarbonat die Säuren in ihre Natronsalze über,

nachdem man event. den Weingeist durch Abdampfen vertrieben hat). Tritt auf Zusatz von Natriumkarbonat zu der wässrigen Lösung ein Niederschlag ein (z. B. von Calciumkarbonat), so kocht man eine Viertelstunde (bei größeren Mengen länger) mit der überschüssigen Soda-lösung und neutralisiert dann mit Salzsäure. Aus dieser Lösung werden durch Bleiacetat viele organische Säuren niedergeschlagen und können durch Zersetzung der Bleiverbindungen mit Schwefelwasserstoff gewonnen werden. Für die Trennung der häufiger vorkommenden organischen Säuren sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, die meist auf dem Verhalten der Säuren gegen Blei-, Kalk- oder Barytsalze beruhen. Hat man nach obigem Verfahren eine wässrige Lösung der neutralen Alkalisalze, so fällt man* nach E. Fleischer 58) zur Abscheidung von Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure und Oxalsäure zunächst mit Bleiacetat. Der Niederschlag, der außer den Bleisalzen der genannten organischen Säuren Bleisalze der Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure enthalten kann, wird mit 50 % igem Weingeist ausgewaschen und dann mit Ammoniak übergossen. Das Filtrat enthält von den genannten organischen Säuren die Weinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure. Man setzt Schwefelammonium hinzu und säuert mit Essigsäure an. In der vom Schwefelblei abgetrennten Flüssigkeit finden sich die freien Säuren. Man konzentriert die Flüssigkeit wenn nötig, setzt eine genügende Menge essigsäuren Kaliums (in wässriger Lösung) hinzu und bringt durch Zusatz von 95 % igem Weingeist (die doppelte Menge der wässrigen Lösung) die Weinsäure als Weinstein zur Abscheidung, was durch starkes Umrühren beschleunigt wird. Nach einer Stunde gießt

* Hat man mit Wasser ausgezogen, so schlägt man bei Anwesenheit schleimiger Substanzen diese erst durch Zufügung eines der Flüssigkeit gleichen Volumens Weingeist nieder.

man die Flüssigkeit ab und wäscht den zurückbleibenden Weinstein mit einer Mischung von zwei Teilen Weingeist und einem Teil Wasser. Fügt man zu der vom Weinstein abfiltrierten Flüssigkeit Chlorkalcium, Ammoniak und etwas Weingeist, so fallen die Kalksalze der Äpfelsäure und Zitronensäure aus. Durch Auswaschen mit heißem Kalkwasser trennt man das äpfelsaure Calcium von dem zitronensauren, das ungelöst zurückbleibt.

Den in Ammoniak nicht löslichen Teil des Bleiniederschlags zersetzt man mit Schwefelwasserstoff. Zu den freien Säuren gibt man eine genügende Menge essigsäuren Natrons oder man neutralisiert mit kohlen-saurem Natron und säuert mit Essigsäure an. Dann fällt man die Oxalsäure mit gesättigter Calciumsulfatlösung als oxalsaures Calcium. Aus allen erhaltenen Niederschlägen stellt man sich die freien Säuren her und untersucht diese auf das genaueste nicht nur durch die Identitätsreaktionen, sondern möglichst auch durch Elementaranalyse oder Molekulargewichtsbestimmungen, da es nur auf diese Weise möglich ist event. vorhandene neue, die gleichen Fällungsreaktionen wie die bekannten Säuren gebende organische Säuren in Gegenwart der anderen nachzuweisen. Zur Isolierung der organischen Säuren aus ihren Salzen behandelt man die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff, die übrigen mit Schwefelsäure oder man führt sie ebenfalls erst in Bleisalze über. So kann man den Weinstein in heißem Wasser lösen, die Weinsäure wieder mit Bleiacetat ausfällen usw.

Unter den Identitätsreaktionen, welche man mit den isolierten Säuren oder ihren durch Neutralisation mit Alkalikarbonat herzustellenden neutralen Alkalisalzen anstellen kann, seien folgende hervorgehoben:

1. Auf Zitronensäure:

- a) Mit Kalkwasser gibt sie erst beim Erhitzen eine Fällung, die sich beim Erkalten wieder löst.

- b) Man löst eine kleine Menge der Säure in wenig Wasser, gibt einige Tropfen $\frac{1}{10}$ Normal-Permanganatlösung hinzu und erwärmt vorsichtig (auf etwa 30°). Hat sich die Flüssigkeit braun gefärbt oder hat sich ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat gebildet, so fügt man einige Tropfen Ammoniumoxalatlösung und dann ca. 10 ccm 10%ige Schwefelsäure hinzu. Gibt man zu der jetzt entfärbten klaren Flüssigkeit einige Tropfen Bromwasser, so tritt bei Gegenwart von Zitronensäure eine Trübung von Pentabromaceton auf. (Stahre's Reaktion.) 59)
- c) Versetzt man die Lösung der Säure mit ca. $\frac{1}{20}$ Volumen einer Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd*, erhitzt zum Sieden und fügt dann einige Tropfen $\frac{1}{10}$ Normal-Permanganatlösung zu, so tritt ebenfalls bei Gegenwart von Zitronensäure (aber auch von Ketonensäuren) eine weiße Fällung ein. (Reaktion von Denigès.) 60)

2. Auf Weinsäure.

- a) Der in der Lösung des neutralen Salzes mit Silbernitrat entstehende Niederschlag schwärzt sich beim Erhitzen.
- b) Setzt man Weinsäure zu einem vorher (auf 125 bis 130°) erhitzten Gemisch von Resorzin und konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine rötliche Färbung ein. (Reaktion von Mohler.) 61)
- c) Erhitzt man die Lösung eines neutralen Tartrats und läßt Eisenchloridlösung zutropfeln, so tritt ein gelber Niederschlag auf 62).

3. Auf Äpfelsäure.

- a) Gibt man zu ihrer Lösung den zehnten Teil einer 5%igen Quecksilberacetatlösung und 1 ccm Essig-

* Man löst 5 g Quecksilberoxyd in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und verdünnt mit 100 ccm Wasser.

säure, filtriert, erhitzt zum Sieden und läßt dann tropfenweise eine 2%ige Kaliumpermanganatlösung zufließen, so entsteht ein weißer Niederschlag, die Quecksilberverbindung der Oxalessäure. (Reaktion von Denigès.) 63)

- b) Palladiumchlorid wird reduziert 64), wenn man es mit der neutralen oder schwachalkalischen Lösung eines äpfelsauren Salzes zum Sieden erhitzt.
- c) Beim Erhitzen der Äpfelsäure auf 150 bis 200° geht sie in Fumar- und Maleinsäure über. Die Krystalle der Fumarsäure sind durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

4. Auf Oxalsäure.

- a) Sie und ihre neutralen Salze geben mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul.
- b) Eisenchlorid gibt mit überschüssiger Oxalsäure eine grüne Färbung 65).
- c) Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt zerfällt Oxalsäure ohne Verkohlung (Schwärzung) in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser.
- d) Oxalate geben mit Chlorkalium einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Kalciumoxalat.

Von den nicht in diesen Gang aufgenommenen Säuren sei noch die Bernsteinsäure erwähnt. Sie ist charakterisiert durch den braunroten Niederschlag, den sie bei gewöhnlicher Temperatur in neutraler Lösung mit Eisenchlorid gibt. Sie wird durch Bleiacetat, aber in genügend verdünnter Lösung nicht durch Chlorkalium gefällt, ein Verhalten, das man benutzen kann, um sie von den übrigen Säuren zu trennen. Ihre Erkennung wird außerdem dadurch ermöglicht, daß sie ohne Zersetzung sublimierbar ist.

Über eine andere Trennung der genannten organischen Säuren s. E. Schmidt, Pharm. Chemie, 3. Aufl. 1896 S. 542.

Schlägt man das Fleischersche Verfahren ein, so sind Gerbstoffe, die ja gleichfalls Niederschläge mit Bleiacetat geben vor der Bleiacetat-Fällung zu entfernen. Dies kann durch Ausschütteln der Lösung mit Essigäther und durch Behandlung mit Hautpulver oder Leimlösung erfolgen. Ebenso kann sie durch Fällen mit Alkaloiden oder Antipyrin entfernt werden. Durch Ausschütteln mit Essigäther läßt sich auch Gallussäure, die als Spaltungsprodukt von Gerbstoffen vorkommen kann (besonders nach der Behandlung mit Säuren) entfernen.

Die quantitative Bestimmung der organischen Säuren kann ebenfalls nach dem Fleischerschen Verfahren erfolgen. Die Menge des abgeschiedenen Weinstein kann durch Titration mit Normalalkali bestimmt werden. Das zitronensaure Calcium wird durch Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Bleiacetat in das Bleisalz übergeführt, dieses mit 50 % igem Weingeist ausgewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freigemachte Zitronensäure wird nach der Vertreibung des Schwefelwasserstoffs ebenfalls titriert.

Zur Bestimmung der Oxalsäure läßt Fleischer den in Ammoniak unlöslichen Teil des Bleiniederschlags mit Ätzkali übergießen, dann Schwefelammonium hinzufügen und nach Ansäuerung mit Essigsäure oder Salzsäure aufkochen und filtrieren. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titriert. Auf die schon oben erwähnte Reduktion des Palladiumchlorids durch Äpfelsäure hat A. Hilger (64) eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet. 1 g Äpfelsäure reduziert aus Palladiumchlorid 0,294 g Pd.

Eiweißkörper.

Der Reindarstellung der Eiweißkörper kann in manchen Fällen eine mechanische Trennung derselben von den sie begleitenden Stoffen vorausgehen. So kann die Stärke des Weizenmehles durch Auswaschen entfernt und dadurch von den Eiweißkörpern (dem Kleber) getrennt werden. Die Kristalloide einiger Samen werden gewonnen, indem man sie aus den zerschnittenen Samenkernen mit Äther herauspült, den Äther mitsamt den darin suspendierten Kristalloiden abgießt, die Kristalloide sich absetzen läßt, dann den Äther abzieht, noch mehrmals mit Äther wäscht und die letzten bei den Kristallen verbliebenen Anteile des Äthers durch vorsichtiges Verdunsten entfernt. In ähnlicher Weise kann auch Öl oder ein Gemenge von Öl und Petroläther angewendet werden, wobei das Öl mit Äther oder Petroläther wieder ausgewaschen wird.

Die Untersuchung der pflanzlichen Eiweißkörper, sowohl der auf obige Weise gewonnenen, als der noch nicht aus den Pflanzenteilen isolierten, beruht auf der Anwendung derselben Extraktions- und Fällungsmittel, die auch bei der Darstellung der entsprechenden aus tierischen Organen gewonnenen Eiweißstoffe benützt werden unter Vermeidung starkwirkender Agentien, welche den ursprünglichen Zustand der ohnehin leicht zu Veränderungen neigenden Eiweißkörper angreifen könnten.

Zur Extraktion dienen: Wasser, Kochsalzlösungen verschiedener Stärke (5—10%ig), verdünnte Sodalösung (ca. 1%ig) verdünnte Ätzalkalien (0,1—1%ig) und Weingeist (40—80%ig).

Die gebräuchlichsten Fällungsmethoden sind folgende: Die Eiweißkörper können aus ihren wässrigen und salzigen Lösungen durch Kochen, Versetzen mit Weingeist, Aussalzen mit Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat

und anderen Salze oder Gemengen dieser Salze, manchmal auch durch schwache Säuren wie Essigsäure abgeschieden werden. Die globulinartigen Eiweißkörper werden außerdem aus ihren Kochsalz-Lösungen durch Verdünnen mit Wasser oder Dialyse gefällt. Aus schwach weingeistigen Lösungen kann man das Eiweiß durch starken Weingeist, aus Lösungen in diesem durch Äther fällen.

Die ausgefällten Eiweißstoffe wäscht man meistens mit Weingeist und Äther, die in Weingeist löslichen mit Äther aus und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Verhalten der Eiweißstoffe gegen Extraktions- und Fällungsmittel ist neben ihren chemischen Eigenschaften für ihre Zuteilung zu den bis jetzt aufgestellten Gruppen von Eiweißkörpern entscheidend. Sie haben jedoch die Eigentümlichkeit, ihre physikalischen Eigenschaften zu ändern, ohne daß damit eine Veränderung ihrer elementaren Zusammensetzung verbunden sein muß. Solche Veränderungen können schon eintreten, wenn Eiweiß längere Zeit der Einwirkung von Wasser oder Weingeist ausgesetzt ist, noch mehr, wenn es mit (sei es auch schwachen) Säuren oder Alkalien behandelt wird.

Diese Veränderungen bestehen insbesondere darin, daß sie ihre Löslichkeit in Wasser oder Salzlösung einbüßen. Außerdem sind die Eiweißstoffe leicht der Fäulnis ausgesetzt. Einer derartigen Zersetzung kann man dadurch vorbeugen, daß man die Arbeiten bei niedriger Temperatur vornimmt oder den Lösungen konservierende Mittel wie Thymol oder Chloroform zusetzt.

Wären die Pflanzen frei von löslichen Salzen, so würden bei der Extraktion mit Wasser (abgesehen von den Nukleoproteiden) Albumine und Albumosen in Lösung gehen. Da aber die Pflanzen immer wasserlösliche Salze enthalten, so extrahiert man auch bei

Anwendung reinen Wassers mit einer wenn auch sehr verdünnten Salzlösung. In einer solchen ist aber auch ein Teil der Globuline löslich. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Pflanzenauszüge vielfach sauer reagieren, was aus den oben erörterten Gründen für die Eiweißstoffe nachteilig sein kann. Eine Neutralisation der Auszüge ist deshalb notwendig. Sie kann durch sehr verdünntes Alkali oder kohlen-saures Alkali, besser durch kohlen-saure Magnesia 66) erfolgen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen kann die Untersuchung folgendermaßen vorgenommen werden:

Man ziehe den zu untersuchenden Pflanzenteil nach Zusatz einer zur Neutralisation genügenden Menge von kohlen-saurer Magnesia mit 5—10%iger Kochsalzlösung aus. Einen Teil des damit erschöpften Materials behandle man mit einer auf 60° erwärmten Kochsalzlösung und beobachte ob beim Erkalten Ausscheidungen von Eiweiß eintreten. Die kalt bereitete Kochsalzlösung läßt bei der Sättigung mit Kochsalz die myosinartigen Stoffe ausfallen, während Vitellin gelöst bleibt. Indessen ist das Myosin nach den Untersuchungen Palla dins lediglich eine Kalkverbindung des Vitellins. Eine andere Trennung der in der Salzlösung vorhandenen Globuline kann durch fraktionierte Dialyse erfolgen und eine dritte durch die fraktionierte Gerinnung beim Erwärmen. So koaguliert das Myosin in 10%iger Kochsalzlösung bei 55—60°, das Vitellin bei 75°.

In der Regel wird man zunächst fraktioniert dialysieren.* Man trennt die Globuline, welche sich aus der durch die Dialyse allmählich salzarmer werden Lösung zuerst abscheiden, von der Flüssigkeit ab, dialysiert diese aufs Neue usw., bis kein Globulin

* Die äußere Flüssigkeit ist auf Albumosen zu untersuchen, da diese in geringem Maße diffundieren.

sich mehr ausscheidet oder die dialysierende Flüssigkeit völlig salzfrei ist.

Die Fraktionen der abgeschiedenen Globuline löst man jede für sich in 10%iger Kochsalzlösung und erwärmt vorsichtig, indem man die Eiweißlösung in ein Gefäß mit Wasser stellt, welches seinerseits in dem ebenfalls Wasser enthaltenden zu erwärmenden Gefäße sich befindet. Die bei einer Temperatur ausfallenden Eiweißstoffe filtriert man ab, erhitzt weiter, filtriert abermals ausfallendes Eiweiß wieder ab und so fort bis zum Siedepunkt des Wassers. Außerdem kann man versuchen, ob man nicht aus der Globulinlösung durch fraktionierte Anwendung von Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat oder Gemenge dieser und ähnlicher Salze verschiedene Eiweißstoffe isolieren kann. Jede so gewonnene Fällung wird durch die Dialyse von den Salzen befreit und dann weiter mit Weingeist, wie oben angegeben, behandelt.

Ob in der von den Globulinen befreiten Flüssigkeit sich noch Eiweiß befindet, wird man zunächst durch die allgemeinen Eiweißreaktionen (s. S. 30) feststellen. Wird die Flüssigkeit durch die Biuretreaktion rot, so kann dies auf einen Gehalt von Albumosen hindeuten, welche neben Albuminen sich noch in der Flüssigkeit vorfinden können. Letztere werden außer durch Kochen durch ein Gemenge von Magnesiumsulfat und Natriumsulfat bei neutraler Reaktion, durch Kochsalz oder Magnesiumsulfat bei saurer Reaktion aus der Flüssigkeit abgeschieden. Die dann noch in Lösung befindlichen Albumosen können aus der sauer reagierenden Flüssigkeit durch Zinksulfat oder Ammoniumsulfat ausgefällt werden.

Nach der Extraktion mit Salzlösung kann man versuchen, mit Weingeist auszuziehen, da es gerade unter den pflanzlichen Eiweißstoffen mehrere in Weingeist lösliche gibt. Man wende zunächst Weingeist von 35–40% und dann 75–80%igen an. Der

mit schwachem Weingeist bereitete Auszug kann sowohl bei der Konzentration durch Eindampfen, als bei der Behandlung mit starkem Weingeist Niederschläge von Eiweiß geben. Auch der in starkem Weingeist gelöste Eiweißkörper kann ev. durch Konzentration zum Ausfallen gebracht werden, ebenso durch Fällung mit Äther. Sind weingeistlösliche Eiweißstoffe aufgefunden worden, so wird man versuchen, das Material zuerst mit Weingeist auszuziehen, da durch die Behandlung mit Kochsalzlösung das Eiweiß teilweise seine Löslichkeit in Weingeist verlieren kann.

Als nächstes Extraktionsmittel kann 1%ige Soda-lösung verwendet werden. Sie löst manche unlöslich gewordene Eiweißkörper, besonders Globuline, auf und lässt sie nach der Neutralisation mit schwachen Säuren, auch schon durch Einleiten von Kohlensäure ausfallen.

Zuletzt kann man noch mit schwacher (0,1 bis 0,2%iger) Kalilauge ausziehen und das gelöste Eiweiß ebenfalls durch Neutralisation mit Säuren zum Ausfallen bringen.

Einige pflanzliche Eiweisskörper können in kristallisiertem Zustande erhalten werden. Manche Globuline kristallisieren, wenn ihre Kochsalzlösung dialysiert wird. Andere kristallisieren beim Abkühlen ihrer warm bereiteten Lösung aus. Schmiedeberg 67) lässt das abgeschiedene Eiweiß in feuchtem Zustand mit einem Überschuß von gebrannter Magnesia und mit Wasser von 30—35° behandeln. Die abfiltrierte Flüssigkeit scheidet Kristalle ab, wenn sie bei einer konstanten Temperatur von 30—35° eingedampft wird. Noch besser entstehen die Kristalle, wenn man nach Drechsel 68) das die Magnesiaverbindung enthaltende Filtrat in einen Dialysator gibt und diesen in absoluten Alkohol setzt, wodurch der Lösung das Wasser langsam entzogen wird.

Die quantitative Bestimmung der Eiweißkörper führt man am besten durch, indem man ihre Darstellung in quantitativer Weise ausführt. Die in der Nahrungsmittelchemie viel benützte Methode, den Stickstoff nach Kjeldahl zu bestimmen und aus dem Gehalt an Stickstoff durch Multiplikation mit einem Faktor (gewöhnlich 6,25) die Menge des vorhandenen Eiweißes zu berechnen, führt selten zu einem genauen Resultat, auch dann nicht, wenn man nach dem Stutzer'schen Verfahren die Eiweißstoffe durch Kupferhydroxyd von den übrigen stickstoffhaltigen Körpern trennte.

Spaltungsprodukte der Eiweißkörper.

Als Spaltungsprodukte der Eiweißkörper kommen einige Stickstoff enthaltende Körper in den Pflanzen vor, vor allem in keimenden Samen. Erwähnt seien zunächst Leucin, Tyrosin, Arginin, Glutaminsäure und Asparaginsäure* resp. Glutamin und Asparagin.

Zur Darstellung dieser Substanzen (69) zieht man die zerkleinerten Pflanzenteile mit schwach erwärmtem Wasser aus, reinigt den Auszug (unter Vermeidung eines Überschusses) mit Bleiessig und fällt aus dem Filtrat durch eine Lösung von Mercurinitrat Asparagin, Glutamin, Arginin und Tyrosin** aus. Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das

* Über die Isolierung dieser durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren, Fehling'sche Lösung reduzierenden Amidosäuren vgl. Journal f. prakt. Chemie 107, 222 und Annalen der Chemie und Pharmacie 169 (1873) S. 150.

** Außer diesen Körpern können sich noch Allantoin und Vernin in dem Niederschlage vorfinden.

Filtrat nach der Neutralisation mit Ammoniak bei einer Temperatur von 50—60° eingedunstet. Die Flüssigkeit wird durch Zusatz einiger Tropfen Ammonkarbonatlösung neutral gehalten. Die eingedunstete Lösung scheidet beim Stehen im Vakuum die Kristalle ab (die des Arginin als Nitrat.) Durch Aufnehmen in wenig kaltem Wasser trennt man das in Wasser schwerlösliche Tyrosin von den anderen Körpern, aus deren Lösung man das Arginin durch Phosphorwolframsäure fällt. Glutamin und Asparagin trennt man dadurch, daß man sie mit wenig kaltem Wasser, in dem Asparagin schwerer löslich ist als Glutamin, aufnimmt, die Lösung zur Kristallation eindunstet, und mit der Mutterlauge die feinen Nadeln des Glutamins von den körnigen Kristallen des Asparagins abschlämmt.

Leucin wird in genügend verdünnter Lösung durch Mercurinitrat nicht gefällt und kann durch Abdunsten des Filtrats, das man vorher mit Schwefelwasserstoff behandelt hatte, erhalten werden. Durch Auflösen in Alkohol trennt man das Leucin vom Tyrosin, wenn letzteres nicht vollständig durch das Mercurinitrat gefällt wurde.

Leucin und Tyrosin lassen sich ferner durch ein Gemisch von Eisessig und 95% igem Alkohol trennen, mit dem die Körper bis zum beginnenden Sieden erhitzt werden; Leucin geht in Lösung (Zeitschr. f. physiol. Chemie 37, S. 18).

Tyrosin gibt mit Salpetersäure eingedampft einen gelben Rückstand, der durch Natronlauge tief rotgelb wird (Scherer's Reaktion), mit Millon's Reagens eine rote Färbung oder roten Niederschlag (Hofmann's Reaktion). Erwärmt man Tyrosin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 50°, so erhält man nach der Neutralisation mit Baryumcarbonat ein Filtrat, welches durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. (Piria's Reaktion). Es färbt sich, mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und einigen Tropfen Formaldehyd er-

wärmt, braunrot und nach Zufügen von Eisessig grün. (Reaktion von Denigès.)

Leucin, erkennbar an seinen knolligen oder kugeligen Kristallen, gibt mit Salpetersäure abgedampft einen Rückstand, dessen Lösung in Natronlauge auf Platinblech erhitzt ölige Tropfen liefert, die, ohne das Platinblech zu benetzen auf demselben rotieren. (Scherer's Reaktion.)

Asparagin und Glutamin lösen Kupferhydroxyd in der Wärme; beim Erkalten scheiden sich schwerlösliche Kupferverbindungen ab.

Neben diesen Substanzen kommen noch Lysin, Histidin und Phenylalanin in Betracht. Lysin und Histidin finden sich neben Arginin in dem durch Phosphorwolframsäure erzeugbaren Niederschlag. Man zersetzt ihn durch Baryhydrat und gibt zu dem durch Kohlensäure vom Baryum befreiten Filtrat eine konzentrierte Lösung von Sublimat (Zeitschr. für physiol. Chemie XXV [1898] S. 176) bis saure Reaktion eintritt. Durch Zerlegung des so entstandenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff wird das Histidin als Hydrochlorid gewonnen. Das Filtrat vom Quecksilberniederschlag wird ebenfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Quecksilber befreite Flüssigkeit nach der durch Abdampfen erfolgten Beseitigung des Schwefelwasserstoffs mit so viel Silbersulfat versetzt, daß eine Probe derselben in Natronlauge eine gelbe Färbung hervorruft. Dann fällt man die vom Chlorsilber abfiltrierte Flüssigkeit durch Atzbaryt und gewinnt aus dem Niederschlag das Arginin durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat der Arginin-Fällung wird mit Schwefelsäure angesäuert und durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Die vom Baryumsulfat und Schwefelsilber abfiltrierte Flüssigkeit wird durch Baryt genau ausgefällt und das Filtrat zur Kristallisation des durch ein schwerlösliches Pikrat ausgedzeichneten Lysins eingedampft.

Das Phenylalanin findet sich wie die anderen Amidosäuren in dem Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung und kann daraus erhalten werden, wenn man die Phosphorwolframsäure durch Baryt und diesen durch Schwefelsäure entfernt hat, indem man (Ber. der deutsch. chem. Ges. 16 (1883) S. 1711) sie aus der Flüssigkeit mit Kupferhydroxyd fällt, die Kupferverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die so erhaltene Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Kupferacetat fraktioniert fällt*.

In kaltem Wasser und Weingeist schwer löslich liefert Phenylalanin beim Erhitzen ein öliges, beim Erkalten festwerdendes Destillat und einen kristallinisch erstarrender Rückstand.

Enzyme.

Trotz vieler darauf gerichteter Bemühungen ist noch keine Methode gefunden worden, die es gestattet, Enzyme in chemisch reinem Zustande herzustellen. Die Extraktion der Enzyme erfolgt durch Wasser, 20%igen Weingeist oder Glycerin meist bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur, da die Enzyme in gelöstem Zustand gegen höhere Temperaturen empfindlich sind und bei etwa 70° ihre Wirksamkeit völlig einbüßen.

Aus der Lösung in Wasser oder Glycerin oder 20%igem Weingeist werden die Enzyme durch starken Weingeist niedergeschlagen. Doch ist zu beachten, daß einige Enzyme in verdünntem Weingeist löslich sind und daß einzelne bei längerer Berührung mit Weingeist ihre Wirksamkeit einbüßen. Die durch Weingeist ausgefällten Enzyme werden zur Reinigung wieder in Wasser oder Glycerin oder 20%igem

* Über Phenylalanin vergl. ferner Zeitschr. f. physiol. Chemie 23; S. 151 u. 412; 35, S. 210.

Weingeist gelöst, wieder mit starkem Weingeist gefällt und diese Behandlung so oft wiederholt, als das Präparat dadurch noch verbessert wird, was man an der Änderung seines Aussehens (z. B. Verschwinden von Färbung) oder seiner vermehrten Wirksamkeit erkennen wird. Weiter kann noch die Dialyse zur Verbesserung des Präparates herangezogen werden, da die Enzyme nur sehr langsam diffundieren. Die der Dialyse unterworfen gewesene Lösung des Enzyms fällt man dann zuletzt noch einmal durch Weingeist und trocknet es im Vakuum über Schwefelsäure. Andere Darstellungsmethoden beruhen darauf, daß die Enzyme aus ihren Lösungen durch gewisse Niederschläge mitgerissen werden und daß sie mit letzteren oft so fest verbunden sind, daß sie beim Auswaschen der Niederschläge nicht in Lösung gehen. Als solche unlösliche Körper werden Cholesterine, Fettsäuren, Nitrocellulose und insbesondere phosphorsaurer Kalk erwähnt. So kann man zur Extraktion der Enzyme phosphorsäurehaltiges Wasser verwenden und das Enzym durch Zusatz von Kalkwasser mit dem entstehenden phosphorsauren Kalk ausfällen. Durch Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in verdünnter Salzsäure wird das Enzym frei und kann durch Dialyse und Fällung mit Weingeist gereinigt werden.

Erwähnenswert ist noch das Wroblewskische Verfahren 70) zur Darstellung von Diastase. Es beruht darauf, daß Diastase in 50%igem Weingeist löslich, in 65%igem dagegen unlöslich ist.

3 kg Malz werden einen Tag mit 6 ko 68%igem Weingeist ausgezogen. Der gut ausgepresste Rückstand wird einen Tag mit 6 Litern 45%igem Weingeist maceriert, die Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand ausgepreßt und nochmals in derselben Weise extrahiert. Die beiden letzten Macerationen vereinigt man und versetzt sie mit soviel 96%igem Weingeist, daß der Weingeistgehalt der Flüssigkeit

70% beträgt. Man läßt den durch den Weingeist entstehenden Niederschlag absetzen und wäscht ihn mit 70%igem Weingeist aus. Dann löst man ihn wieder durch Verreiben mit 6 Liter 45%igem Weingeist, fällt das Enzym aus der Lösung wie oben und löst es in möglichst wenig Wasser. Durch Sättigung mit schwefelsaurer Magnesia fällt man es wieder aus, wäscht mit konzentrierter Magnesiumsulfatlösung, löst es wieder in der kleinsten zur Lösung genügenden Wassermenge und dialysiert, bis die dialysierte Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr mit Chlorbaryum gibt. Zuletzt fällt man das Enzym durch ein Gemenge von Weingeist und Äther und trocknet im Vakuum. Die Trennung des Enzyms von einem dasselbe begleitenden Kohlenhydrat wurde erzielt 71), indem die Lösung des verunreinigten Enzyms fraktioniert mit Ammoniumsulfat gefällt wurde.

Da die Enzyme selbst zu den Eiweißkörpern zu gehören scheinen oder wenigstens mit solchen fest verbunden sind, so lassen sich genaue Angaben darüber, wie sie von nicht zugehörigen Eiweißstoffen zu trennen sind, nicht geben. Man ist darauf angewiesen, solche Eiweiß enthaltende Lösungen von Enzymen mit Fällungsmitteln zu behandeln und durch Versuche festzustellen, ob Niederschlag oder Filtrat den wirksamen Körper enthalten. Bei der Darstellung von Enzymen empfiehlt es sich, die Lösungen durch Zusatz fäulniswidriger aber die Enzyme nicht verändernder Mittel wie Thymol vor Zersetzung zu schützen.

Toxalbumine.

Die pflanzlichen Toxalbumine werden teils wie die Eiweißstoffe, teils wie die Enzyme gewonnen. Das Ricin 72) z. B. wird dargestellt, indem man die ausgepressten Ricinussamen mit 10%iger Chlornatrium-

lösung im Perkolator erschöpft, mit schwefelsaurem Magnesium und Natrium bei Zimmertemperatur sättigt und die Lösung dann kalt stellt. Außer den Kristallen der beiden Sulfate entsteht der mechanisch von ihnen zu trennende weiße Niederschlag des Toxalbumins, der in der Kälte abfiltriert, unausgewaschen in den Dialysatorschlauch gebracht und dialysiert wird.

Kohlenhydrate und verwandte Körper*.

Die große Gruppe der in diesem Kapitel zu behandelnden Körper läßt sich hinsichtlich ihres Verhaltens zu Lösungsmitteln in mehrere Abteilungen gliedern. Es sollen jedoch hier nur solche Körper erwähnt werden, deren Verbreitung im Pflanzenreich nicht auf wenige Pflanzen beschränkt ist.

- I. In kaltem Wasser leichtlöslich, löslich in heißem Weingeist: Dextrose (Glykose), Lävulose (Fruktose), Rohrzucker, Maltose, Mannit, Inosit [Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose].
- II. In kaltem Wasser leichtlöslich, in Weingeist unlöslich: Gummi und ähnliche Substanzen.
- III. In kaltem Wasser schwerlöslich, in heißem leichter löslich, in Weingeist unlöslich: Pflanzenschleime, Pektinkörper, Bassorin, Glykogen, Inulin, Stärke, Xylan, Amyloid.
- IV. In kaltem und heißem Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Alkalien: Schwerlösliche Modifikationen des Gummi, Mannan, Pentosane, Hemizellulosen.
- V. Unlöslich in Wasser und Weingeist, in Natronlauge nur teilweise löslich, unter Hydrolyse in verdünnten Säuren löslich: Oxyzellulosen.
- VI. In den erwähnten Lösungsmitteln unlöslich: Zellulose, Lignin**.

* Allgemeine Reaktionen der Kohlenhydrate s. S. 17.

** Ein kleiner Teil der sog. Ligninsubstanz kann in Natronlauge löslich sein.

I. Von den eigentlichen Zuckerarten Dextrose, Lävulose, Rohrzucker und Maltose unterscheiden sich Inosit und Mannit schon dadurch, daß sie in Wasser schwerer löslich sind, als jene. Der im Pflanzenreich weniger häufig vorkommende Inosit kann durch Bleiessig, mit dem er einen Niederschlag gibt, von den andern getrennt werden. Mannit läßt sich aus einer Mischung mit den genannten Zuckerarten durch Kristallisieren aus heißem Wasser oder Weingeist isolieren.

Diese Kohlenhydrate können aus den vorher mit Äther oder Petroläther behandelten Pflanzenteilen durch kaltes Wasser oder heißen verdünnten (ca. 50%igen) Weingeist ausgezogen werden, wobei man, um Spaltungen zu vermeiden, für neutrale Reaktion der Flüssigkeit zu sorgen hat. Die konzentrierten (vom Weingeist durch Abdampfen befreiten) Flüssigkeiten reinigt man durch Fällen mit Bleiacetat, dampft nach der Entbleiung durch Schwefelwasserstoff und der bei Anwesenheit von Disacchariden nötigen Neutralisation der freigewordenen Essigsäure zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit siedendem Äthyl- oder Methylalkohol. Aus den erkaltenden Alkoholen fallen die Zucker aus. Weitere Mengen derselben können durch Eindunsten der Lösungen, auch durch Fällung der Lösungen mit Äther gewonnen werden. Dabei ist zu bemerken, daß die Lävulose in Weingeist und Ätherweingeist beträchtlich leichter löslich ist, als die übrigen hier in Betracht kommenden Zuckerarten, so daß sie in stärkerem Maßstab als die anderen in den Mutterlaugen zu finden ist. Der so gewonnene Zucker wird durch Wiederholung dieser Operationen und Entfärbung mit Tierkohle weiter gereinigt. Einen Teil der erhaltenen wohl immer amorphen Ausscheidungen und Sirupe stellt man zur Kristallisation ins Vakuum über Schwefelsäure. Die Kristallisation der Zuckerarten erfolgt meistens nur sehr langsam. Rohrzucker,

Dextrose und Maltose kristallisieren leichter als Lävulose.

Eine Orientierung über die etwa in den Sirupen vorhandenen Zuckerarten gestattet das Verfahren von Widtsoe und Tollens⁷³): Man bringt in den auf einem Objektglas befindlichen Sirup einige Kriställchen der aufzusuchenden Zuckerarten und beobachtet (am besten unter dem Mikroskop) ob die hineingebrachten Kristalle sich vermehren oder gar verschwinden. Im ersteren Falle war derselbe Zucker wie der hinzugefügte in dem Sirup vorhanden. Weitere Einblicke in die Zusammensetzung des Sirups gewährt sein Verhalten gegen Reagentien.

Wie man nichtreduzierenden Zucker neben reduzierenden nachweist, ist bereits (s. S. 13 u. 18) angegeben worden. Durch Fehlingsche Lösung (und analog zusammengesetzte alkalische Kupferlösungen) werden Dextrose, Lävulose und Maltose reduziert, Rohrzucker wenigstens bei einmaligem Aufkochen nicht. Maltose wird durch Kochen mit Fehling'scher Lösung zum Teil in Körper übergeführt, die nach dem Kochen mit Säuren wiederum imstande sind, alkalische Kupferlösungen zu reduzieren. Die Anwesenheit von Maltose neben den anderen Zuckerarten läßt sich durch ihr Verhalten gegen Kupferacetatlösung (Barfoedsches Reagens) und eine neutrale Lösung von basisch kohlen-saurem Kupfer in Seignettesalz ermitteln. Durch Dextrose und Lävulose wird das Barfoedsche Reagens beim Kochen reduziert. Die hiebei intakt gebliebene Maltose läßt man in neutraler Lösung auf das andere Reagens einwirken. Die Maltose bewirkt beim Kochen eine Reduktion desselben, während es durch Rohrzucker nicht verändert wird.

Gibt der zu untersuchende Zucker beim Erwärmen mit Resorzin und Salzsäure eine rote Färbung, so enthält er Lävulose oder einen mit Lävulose verbundenen Körper.

Wird bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure Zuckersäure gebildet, so ist die Gegenwart von Dextrose oder einem mit Dextrose verbundenen Körper bewiesen.

Man nimmt die Oxydation auf dem Wasserbade vor (74), indem man den Zucker mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 eindampft. Die wässrige Lösung des Rückstands neutralisiert man genau in der Wärme mit kohlensaurem Kali und bringt durch Eindampfen und Zusatz von Essigsäure das aus der Dextrose entstandene saure zuckersaure Kalium zur Abscheidung. Durch Umkristallisieren wird es gereinigt. Zur weiteren Identifizierung der Zuckersäure stellt man ihr Silbersalz dar, indem man die mit Ammoniak neutralisierte Lösung des sauren zuckersauren Kaliums mit einer Lösung von salpetersaurem Silber fällt.

Die Farbenreaktionen, welche die Zuckerarten mit Schwefelsäure und α -Naphthol, Thymol, Kampfer u. dgl. geben, sind, wenn Gemenge mehrerer Zuckerarten vorliegen, zur Identifizierung einzelner Zuckerarten nicht geeignet. Man muß in diesem Falle versuchen, entweder die Zucker von einander zu trennen oder charakteristische Derivate von ihnen darzustellen. Da aus einigen Zuckerderivaten die Zucker, aus denen sie entstanden sind, regeneriert werden können, so kann in einigen Fällen mit ihrer Hilfe eine Trennung der Zucker erzielt werden.

Eine Trennung des Rohrzuckers von anderen Zuckern lässt sich mit einer Lösung von Strontianhydrat (75) bewerkstelligen. Die weingeistige Lösung des Zuckergemenges wird eine halbe Stunde mit einer heiß gesättigten wässrigen Strontianhydratlösung gekocht, der Niederschlag mit Weingeist abgewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Dann wird er mit heißer Strontianlösung eine halbe Stunde gekocht und die Flüssigkeit heiß auf einem Wasserbad-

trichter abfiltriert. Der zur Entfernung der Mutterlauge zwischen Fließpapier abgepreßte Rückstand wird in Wasser suspendiert durch Kohlensäure zersetzt. Die Flüssigkeit wird abgedampft, mit heißem Weingeist aufgenommen und zur Kristallisation der Verdunstung überlassen.

Aus einem Gemenge von Dextrose, Lävulose und Rohrzucker läßt sich der Rohrzucker isolieren 76), wenn man durch Kochen mit überschüssigem Kalkhydrat die beiden anderen Zucker zersetzt, die vollständig erkaltete Flüssigkeit abfiltriert, sie mit Kohlensäure zersetzt, mit Tierkohle reinigt, abdampft usw.

Dextrose und Lävulose kann man durch ihr Verhalten gegen Ätzkalk 77) trennen, mit dem Lävulose eine in Wasser schwer lösliche, Dextrose eine lösliche Verbindung bildet. Zu der etwa 10%igen kalten Zuckerlösung gibt man soviel Kalkhydrat, daß etwa 6 Teile des letzteren auf 10 Teile Zucker kommen. Man schüttelt die Mischung so lange, bis die Kalk-Lävulose-Verbindung sich abscheidet. Sowohl die Flüssigkeit als den von ihr abgetrennten Niederschlag zerlegt man mit Kohlensäure oder Oxalsäure, wodurch man aus jener durch Abdampfen usw. die Dextrose, aus diesem die Lävulose erhält.

Derivate, welche für die Aldehyd- oder Ketongruppen enthaltenden Zuckerarten (Dextrose, Lävulose, Maltose) besonders charakteristisch sind, entstehen aus ihnen durch Einwirkung von Phenylhydrazin und ähnlich zusammengesetzten Körpern. Mit Phenylhydrazin selbst geben die Zuckerarten die Phenylhydrazone und Phenyllosazone, die in Wasser mehr oder minder schwerlösliche gelbgefärbte Kristalle darstellen.

Die Osazone entstehen, wenn man die Lösung des Zuckers mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron auf dem Wasserbad erwärmt. So entsteht das Phenyldehtrosazon 78), wenn man einen

Teil Dextrose, 2 Teile salzsaures Phenylhydrazin, 3 Teile essigsaures Natron und 20 Teile Wasser in der angegebenen Weise behandelt. Durch Umkristallisieren aus starkem oder verdünntem Weingeist lassen sie sich reinigen. Während das Osazon der Dextrose und Lävulose schon aus der heißen Flüssigkeit ausfällt, kann Maltosazon (bei nicht zu großer Konzentration) in der Wärme gelöst bleiben und scheidet sich erst beim Erkalten ab. Durch dieses Verhalten kann Maltosazon von den Osazonen der beiden anderen Zuckerarten getrennt werden. Der Schmelzpunkt des Maltosazons liegt bei 206° ; aus Dextrose und Lävulose entsteht das gleiche bei $204\text{--}205^{\circ}$ schmelzende Osazon.

Zur Trennung von Dextrose und Lävulose eignet sich das β -Naphtylhydrazin (79). Vier Gramm des Zuckergemisches in gleichviel Wasser werden mit einer Lösung von 4 gr β -Naphtylhydrazin in 50 ccm 96%igem Weingeist versetzt. Nach einigen Tagen, während welcher Zeit öfters umgeschüttelt werden soll, scheidet sich das Dextrose- β -Naphtylhydrazon ab. Es wird abgesaugt und umkristallisiert. Sein Schmelzpunkt ist 117° . Das Filtrat wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und der Rückstand mit heißem Chloroform aufgenommen, worauf das bei 161° schmelzende Lävulose- β -Naphtylhydrazon auskristallisiert.

Zum Nachweis der Dextrose neben Lävulose wird auch das durch Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Dextrose entstehende Hydrazon (80) (Schm p. 162°) benützt, ebenso das bei $171\text{--}172^{\circ}$ schmelzende Dextrosebenzhydrazid (81), welches sich bildet, wenn beide Komponenten in Gegenwart von Weingeist 5—6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt werden. Mit Wasser kann man die Verbindung wieder in Dextrose und Benzhydrazid spalten. Letzteres wird durch Zusatz von Benzaldehyd, mit dem es eine unlösliche Verbindung bildet, entfernt. Zur Charakterisierung der Lävulose

können die Osazone dienen, welche sie mit asymmetrischen sekundären Hydrazinen 82) gibt, da mit diesen Körpern nur die Ketosen, nicht aber die Aldosen Osazone bilden.

Von den Hydrazonen seien noch die Benzylphenylhydrazone 83) erwähnt, gut kristallisierende Verbindungen, welche sich bilden, wenn man zu der konzentrierten Lösung eines zur Hydrazonbildung befähigten Zuckers eine absolutalkoholische Lösung von Benzylphenylhydrazin gibt. Aus den Hydrazonen lassen sich die ursprünglichen Zucker durch Formaldehyd oder Benzaldehyd wiedergewinnen. Bei der Anwendung von Formaldehyd löst man ein Gramm des Hydrazons in 2—3 ccm 30—40 % iger heißer Formaldehydlösung und erwärmt auf dem Wasserbad. Die Lösung trübt sich und scheidet das Formaldehydhydrazon als schweres Öl ab, das durch Ausäthern entfernt wird. Überschüssiges Formaldehyd wird durch Abdampfen, etwa vorhandenes Metaformaldehyd durch Lösen des Sirups in absolutem Alkohol beseitigt.

In ähnlicher Weise erfolgt die Spaltung der Hydrazone durch Benzaldehyd 84).

Hat man die Zuckerarten in genügend reinem Zustand isoliert, so stellt man ihre wichtigsten Eigenschaften fest und vergleicht sie mit denen der bekannten Zuckerarten. Von besonderer Wichtigkeit sind: Kristallform, Verhalten gegen Kupferacetat und alkalische Kupferlösung, Gärungsvermögen, Einfluß auf das polarisierte Licht, Verhalten beim Behandeln mit Salzsäure, Salpetersäure und Hydrazinen bes. Phenylhydrazin und der Schmelzpunkt der entstandenen Derivate. Die Phenylhydrazin-Reaktion kann auch quantitativ verwertet werden, da die mit Phenylhydrazin reagierenden Zuckerarten unter bestimmten Verhältnissen bestimmte Mengen von Osazonen liefern 85).

Von spezifischen Reaktionen der einzelnen Zuckerarten seien folgende erwähnt:

Rohrzucker: a) Benetzt man mit der Zuckerlösung eine Porzellanplatte, legt diese auf ein siedendes Wasserbad und läßt einige Tropfen einprozentige Arsensäurelösung auffließen, so tritt eine anfangs rote, später prachtvoll purpurne Färbung ein (Maumené's Reaktion)* 86). b) Gibt als lävulosehaltiger Körper rote Färbung, wenn man ihn mit Salzsäure und Resorzin, gelbrote, wenn man ihn mit Salzsäure und Phlorogluzin erwärmt. c) Auf dem Vorhandensein der Lävulosegruppe beruht auch das Eintreten der Rosa-Färbung, wenn man 0,1 g Rohrzucker in 10 ccm rauchender Salzsäure löst und mit 20 ccm Sesamöl schüttelt. d) Wird durch Invertin in Dextrose und Lävulose gespalten. e) Ist rechtsdrehend.

Dextrose (Traubenzucker): a) Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure. b) Ist rechtsdrehend. c) Die Kalkverbindung ist wasserlöslich. d) Gibt keine rote Färbung mit Resorzin oder Phlorogluzin und Salzsäure. e) Reduziert alkalische Kupfer-, Quecksilber- und Wismutlösung.

Lävulose. a) Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Zuckersäure. b) Ist linksdrehend. c) Die Kalkverbindung ist im Wasser schwerlöslich. d) Gibt eine rosenrote Färbung mit Resorzin und Salzsäure, eine gelblichbraune mit Phlorogluzin und Salzsäure. e) Gibt dieselben Reduktionsreaktionen wie Dextrose. f) Gibt die bei Rohrzucker unter a und c erwähnten Reaktionen.

Die Reaktionen der Maltose gleichen denen der Dextrose. Wird weder durch Invertin noch durch Barfoeds Reagens angegriffen.

Mannit. a) Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure. b) Ist rechtsdrehend. c) Gibt

* Tritt, wie der Versuch ergab, auch mit Lävulose ein.

keine Reduktionsreaktionen. d) Beim Schütteln mit Benzaldehyd in salz- oder schwefelsaurer Lösung liefert Mannit ein Benzacetal 87), welches in Wasser, kaltem Weingeist, Säuren und Alkalien vollkommen unlöslich ist.

Inosit. a) Optisch inaktiv, reduziert alkalische Kupferlösung nicht und ist gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähiger als die anderen Körper dieser Gruppe. b) Gibt man zu einer konzentrierten Inositolösung einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein beim Erwärmen dunkelrötlich werdender, beim Erkalten sich wieder entfärbender Niederschlag (Reaktion von Gallois) 88). c) Wird ein wenig Inosit mit Salzsäure eingedampft und dann Ammoniak oder essigsäures Natron und darauf Chlorbaryum zugesetzt, so nimmt die Masse beim Stehen eine rötliche Färbung ein (Reaktion von Scherer-Seidel) 88).

Die quantitative Bestimmung der Zuckerarten baut sich auf ihrem Verhalten gegen das polarisierte Licht, gegen alkalische Kupferlösung und (weniger genau) gegen Hefe auf. Nichtreduzierende Zuckerarten wie Rohrzucker werden invertiert, ehe sie mit alkalischer Zuckerlösung bestimmt werden. Durch geeignete Kombination der Methoden können zwei (eventuell mehr) Zuckerarten nebeneinander bestimmt werden. Ausführliche Angaben darüber finden sich in »Die Chemie der Zuckerarten von E. O. v. Lippmann«, ferner bei Landolt »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«. Einzelnes in E. Schmidt's »Pharmazeutische Chemie«.*

II. Gummi und ähnliche Substanzen. Diese Körper sind meist Verbindungen einer Säure (Arabinensäure) mit Calcium oder Magnesium. Wird die Ara-

* Über eine neue titrimetrische Zuckerbestimmung vgl. Zeitschrift für analytische Chemie 1904, Heft 5 S. 282.

binsäure aus der wässrigen Lösung des Gummi durch Salzsäure und Weingeist gefällt, so verwandelt sie sich beim Trocknen in eine unlösliche Modifikation, die frei oder in Salzform ebenfalls in der Pflanzenwelt oft zugleich mit der löslichen Modifikation vorkommt. Durch schwache Alkalien (Kalk- oder Barytwasser) lassen sich diese unlöslichen Modifikationen wieder in lösliche überführen.

Man sucht den Gummi in kaltem Wasser zu lösen, fällt, wenn nötig, fremde Bestandteile mit Bleiacetat und den Gummi mit Bleiessig. Den Bleiessig-Niederschlag zersetzt man in gewohnter Weise durch Schwefelwasserstoff. Das Schwefelblei ist jedoch oft schwer von der Gummilösung zu trennen. Man vermeidet deshalb nach Möglichkeit die Bleimethode und sucht den Gummi durch Weingeist zu fällen, da er schon in verdünntem Weingeist nur sehr schwer löslich ist. Um den organischen Anteil des Gummi rein darzustellen, löst man den Niederschlag wieder in wenig Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, fällt wieder durch Weingeist und wiederholt diese Operationen, bis die Fällungen frei von anorganischen Bestandteilen sind. Zur Erreichung dieses Zweckes kann man auch die Dialyse zu Hilfe nehmen.

Da die Gummiarten sich in ihren physikalischen Eigenschaften wenig voneinander unterscheiden, amorph sind und keine kristallinen Derivate geben, auch sich im großen Ganzen gegen Fällungsmittel gleich verhalten, so geht die Untersuchung hauptsächlich darauf aus festzustellen, welche Körper aus ihnen bei dem Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure (Hydrolyse) und bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen. Die gleiche Untersuchungsweise wird auch bei den später zu behandelnden Pflanzenschleimen, Pektinkörpern und den eigentlichen Membranstoffen in Anwendung gebracht.

Gibt ein derartiger Körper bei der Oxydation nach dem S. 100 angegebenen Verfahren Zuckersäure, so war Dextrose an dem Aufbau des Körpers beteiligt, entsteht dagegen die in Wasser schwerlösliche Schleimsäure, so war ein Galaktoserest in dem Molekül des Körpers vorhanden. Zur Herstellung und Bestimmung der etwa entstehenden Schleimsäure 89) hat Tollens folgende Vorschrift gegeben: 5 Gramm Zucker werden mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,15 in einem Bechergläse von ca. 5,7 cm Durchmesser, in welchem die Flüssigkeit ursprünglich eine Höhe von etwa 2,5 cm einnimmt auf dem Dampfbade erwärmt, bis die Flüssigkeit auf die Höhe von 8—9 mm heruntergedampft ist. Die abgedampfte Masse zerrührt man am folgenden Morgen mit 10 ccm Wasser, filtriert 24 Stunden darauf durch ein bei 100° getrocknetes Filter ab, wäscht mit 25 ccm Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt. Schmelzpunkt der Schleimsäure 211—212°. Da Galaktose bei der Oxydation ca. 75% Schleimsäure liefert, so kann man aus der gewonnenen Menge der Schleimsäure berechnen, ein wie großer Teil des untersuchten Körpers aus dem Galaktoserest bestand.

Die obengenannten Körper gehen beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure zunächst in Zuckerarten über. Die Zuckerarten verhalten sich bei der weiteren Einwirkung der Säuren verschieden: Aus den Hexosen (und den anderen wahren Kohlenhydraten) entsteht u. a. Lävulinsäure, aus den Pentosen Furfurol*, aus den Methylpentosen Methylfurfurol.

Unter den Zuckerarten, welche (außer Dextrose und Lävulose) bei der Hydrolyse von Gummi, Pflanzenschleim, Membranstoffen u. dgl. entstehen können,

* Die Oxyzellulosen, die in manchen Membranen vorkommen, bilden gleichfalls Furfurol 91). Spuren dieses Körpers entstehen unter diesen Bedingungen aus den meisten Kohlenhydraten.

seien noch die Mannose, Galaktose, Arabinose und Xylose erwähnt.

Mannose hat keine charakteristischen Reaktionen. Die Identifizierung erfolgt außer den üblichen Feststellungen durch das bei raschem Erhitzen zwischen 195° und 200° schmelzende Hydrazon (90), welches sich schon in der Kälte bildet, wenn man eine Mannose-lösung mit Phenylhydrazin versetzt. Mannose ist rechtsdrehend.

Auch die Galaktose entbehrt charakteristischer Reaktionen. Sie ist linksdrehend. Ihre Oxydierbarkeit zu Schleimsäure wurde schon besprochen.

Eine aus Xylose* zu erhaltende charakteristische Verbindung ist das in Weingeist unlösliche Kadmiumbromxylonat (92), das entsteht, wenn man 5 g des zu untersuchenden Sirups mit 15 g Wasser, 6 g Kadmiumkarbonat und 3 g Brom mischt, nach 20 Stunden erwärmt und siedend filtriert. Aus dem konzentrierten Filtrat wird durch Weingeist die Verbindung als bootförmige Kristalle ausgeschieden.

Die Farbenreaktionen, die auf der Abspaltung von Furfurol beruhen, sind dieselben für Arabinose und Xylose (u. a. Pentosen). Hierher gehört die Reaktion mit Orzin und Salzsäure. Die Flüssigkeit wird in der Kälte blauviolett, beim Erwärmen rötlich, dann violettblau. Zuletzt scheiden sich blaugrüne Flocken ab. Mit Phlorogluzin oder α -Naphthol und Salzsäure entstehen rote Färbungen. (Über den Nachweis des Furfurols s. unten).

Die optischen Eigenschaften (93) der Phenylosazone der Arabinose und Xylose sind verschieden. Während eine 4%ige weingeistige Lösung des Xylose-Phenylosazons die Ebene des polarisierten Lichts im 1 Dezimeter-Rohr $1,3^{\circ}$ nach links dreht, verhält sich die

* Den Nachweis von Pentosen neben Hexosen kann man sich oft dadurch erleichtern, daß man letztere mit Hefe vergärt.

entsprechende Verbindung der Arabinose in dieser Beziehung negativ.

Mit p-Bromphenylhydrazin 94) liefert nur die Arabinose* ein unlösliches Hydrazon, wenn man zu der 1%igen Lösung der Pentose soviel einer aus 1 Teil des Hydrazins, 3,5 Teilen 50%iger Essigsäure und 12 Teilen Wasser bestehenden Flüssigkeit gibt, daß auf 1 Teil Arabinose 2 Teile des Hydrazins kommen.

Eine Trennung der Xylose und Arabinose läßt sich mit β -Naphtylhydrazin 95) bewerkstelligen. Verföhrt man wie oben (s. S. 102) so kristallisiert das Arabinose- β -Naphtylhydrazon (Schmp. 176—177° korr.) aus, während die analoge Verbindung der Xylose (Schmp. 124°) aus der Mutterlauge gewonnen wird.

Zum Nachweis der Lävulinsäure 96) erhitzt man die zu untersuchende Substanz im Wasserbad 20 Stunden lang mit ca. 20%iger Salzsäure in einem Kolben, in dessen Kautschukstöpsel eine lange Glasröhre eingesetzt ist. Nach Beendigung der Einwirkung filtriert man ab und schüttelt das Filtrat viermal mit dem gleichen Volumen Äther aus. Den nach dem Abdampfen des Äthers bleibenden Rückstand erwärmt man auf dem Dampftrockenschrank $\frac{1}{2}$ —1 Stunde und versucht, ob ein kleiner Teil desselben mit Jod- und Natronlauge Jodoform bildet. Tritt die Jodoform-Reaktion ein (bei negativem Ausfall ist Lävulinsäure nicht vorhanden), so löst man den Rückstand in Wasser, digeriert mit Zinkoxyd und führt das nach der Entfärbung mit Kohle und dem Abdampfen erhaltene kristallisierte Zinklävulat durch Fällen seiner konzentrierten Lösung mit Silbernitrat in das charakteristische Kristallform besitzende Silbersalz der Lävulinsäure über.

* Über eine Trennung von Galaktose, Arabinose und Dextrose s. Ber. XXXV (1902) II. S. 1843.

Auf Furfurol und Methylfurfurol prüft man 97) in den Destillaten, welche man erhält, wenn man die Substanzen mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 erhitzt. Das Destillat wird mit Anilinacetat rein gelb, wenn nur Methylfurfurol vorhanden ist, rot bei Gegenwart von Furfurol. Mit Phlorogluzin und Salzsäure gibt Furfurol einen grünschwarzen, Methylfurfurol einen roten Niederschlag. Methylfurfurol läßt sich auch neben Furfurol durch die von Widtsoe und Tollens modifizierte Maquenne'sche Reaktion* erkennen 97). Man mischt drei Volumteile 95%igen Alkohol mit einem Volumenteil konzentrierter Schwefelsäure und setzt zu 5 ccm dieser Mischung einen Tropfen des Destillats. Es entsteht eine dunkelgrüne Färbung, die im Spektrum einen dunklen Streifen zwischen Grün und Blau gibt.

Mit Phenylhydrazin geben die Furfurole sehr schwerlösliche Niederschläge. Mit Xylidinacetat liefern sie ähnliche Färbungen wie mit Anilinacetat.

Methoden zur quantitativen Bestimmung von Furfurol** und damit von Pentosen und Pentosanen auf der Grundlage des Phenylhydrazin-Niederschlags sind von Tollens und seinen Mitarbeitern 98), sowie von Stone 99) ausgearbeitet worden.

Über die Phlorogluzidmethode vgl. Journ. f. Landwirtschaft 48, 357 u. Ztg. f. angew. Chemie 1902, 15, 477—482.

III. Dem Gummi schließen sich einige Körper gummöser und schleimiger Natur an. Hierher gehören die in Wasser mehr oder minder löslichen Pflanzenschleime, von denen einige in Wasser nur aufquellen, Bassorin und Pektinkörper. Die Darstellung dieser zum Teil durch Bleiacetat fällbaren Körper erfolgt

* Über eine Verschärfung dieser Reaktion durch Zusatz von Phlorogluzin s. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXXIV (1901) II. S. 1425.

** Über eine neuere Furfurolbestimmung vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1904, S. 256.

meistens durch Ausziehen mit heißem Wasser und Fällen mit Weingeist. Einige Schleime können aus ihrer wässrigen Lösung ausgesalzen werden. Von Aschenbestandteilen werden sie nach den bei Gummi angegebenen Methoden befreit.

Zur Darstellung des Amyloids, welches aus den Samen von Leguminosen und *Tropaeolum majus* erhalten worden ist, zieht man die Samen erst mit Äther, heißem Weingeist, verdünntem Ammoniak und kalter 1%iger Natronlauge aus, wäscht dann den Rückstand mit Wasser und bringt das Amyloid durch kochendes Wasser in Lösung, aus der man es durch Weingeist niederschlägt. Amyloid färbt sich mit Jod blau.

Das in vielen Pilzen vorkommende Glykogen wird aus seinen opalisierenden Lösungen, die durch Essigsäure oder Kalilauge klar werden, ebenfalls durch Weingeist niedergeschlagen. Es färbt sich mit Jod rot bis braun und liefert bei der Hydrolyse Dextrose.

Um das in den unterirdischen Organen vieler Kompositen vorkommende Inulin zu gewinnen, zieht man die Pflanzenteile unter Zusatz von Kalciumkarbonat mit heißem Wasser aus. Die Auszüge läßt man zur Klärung stehen, filtriert und dampft das Filtrat ein, bis das Inulin sich auszuschcheiden beginnt. Man kann auch erst mit Bleiessig Schleim u. dgl. fällen, das Blei durch Schwefelwasserstoff, diesen durch Einleiten von Kohlensäure entfernen, und nach Neutralisation mit kohlensaurem Kalk das Inulin durch Eindampfen wieder zur Abscheidung bringen. Durch wiederholtes Aufnehmen in heißem Wasser und Ausscheidung durch Abkühlung, dann durch Waschen mit Weingeist und Äther wird es weiter gereinigt. Zur Reinigung des Inulins kann man auch seine Fällbarkeit durch Barytwasser benützen. Bei der Hydrolyse geht es in Lävulose über.

Über eine Inulinbestimmung s. Zeitschrift für Nahrungs- und Genußmittel 1902 S. 81.

Von der Gegenwart der Stärke kann man sich am besten durch das Mikroskop überzeugen, wo ihre verschiedenen Formen leicht in die Augen fallen und durch die Blaufärbung mit Jod gut charakterisiert sind. In kaltem Wasser unlöslich, verkleistert die Stärke mit heißem Wasser und ist in diesem Zustand in den heiß bereiteten wässrigen Lösungen vorhanden. Leichter, wenn auch nicht unverändert geht die Stärke in Lösung, wenn das Rohmaterial mit Säuren oder Alkalien behandelt wird. Soll die Stärke dargestellt werden, was nur bei stärkereichem Material leicht möglich sein wird, so bedient man sich der bekannten mechanischen Methoden: Man schlämmt aus dem zerkleinerten Material die Stärke mit Wasser aus, läßt sie absetzen, wäscht sie mehrmals mit Wasser aus und trocknet sie bei niedriger Temperatur. Zur Bestimmung der Stärke führt man sie meist durch Hydrolyse in Traubenzucker über und bestimmt dessen Menge durch Polarisation oder alkalische Kupferlösung. Doch sind diese Verfahren 100) alle nicht sehr genau, hauptsächlich weil es sich nicht vermeiden läßt, daß auch andere Körper gleichzeitig hydrolysiert werden und reduzierende Zucker liefern.

Betreffs anderer Bestimmungsmethoden verweise ich auf das kolorimetrische Verfahren von Dennstedt und Voigtländer 101) und die gewichtsanalytische Bestimmung von Baumert u. Bode 102).

Nicht so allgemein verbreitet wie die Stärke kommt das Xylan, der Holzgummi, in vielen Pflanzen vor. Es ist in kaltem Wasser opalisierend, in heißem klar löslich. Man stellt es dar, indem man das Rohmaterial erst mit 1—2%igem Ammoniak auszieht, dann das Xylan mit Natronlauge in Lösung bringt und es darauf durch Weingeist niederschlägt. Durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Weingeist, Weingeist

und Äther wird es gereinigt. Mit Bleiessig gibt es eine Fällung; bei der Hydrolyse entsteht Xylose.

IV. Hierher gehören die unlöslichen Modifikationen des Gummi, die durch Behandeln mit Alkalien gelöst werden und sich dann im übrigen wie die löslichen Modifikationen verhalten.

Weiter müssen an dieser Stelle einige Membranstoffe, wie Mannan, Pentosane und Hemizellulosen besprochen werden. Doch sei gleich hier erwähnt, daß die Unterscheidung dieser Gruppe und der beiden nächsten durch ihre Löslichkeit in schwachen Alkalien keine absolute Bedeutung hat, da auch die Glieder der nächsten Gruppen ein wenig in schwachen Alkalien löslich sind. Kompliziert wird das Verhalten dieser Körper zu Alkalien noch dadurch, daß sie inkrustierende Substanzen enthalten können, welche sie der Einwirkung des Lösungsmittels entziehen.

Mannan findet sich in vielen Samen und liefert bei der Hydrolyse neben anderen Zuckerarten Mannose, die durch ihr in der Kälte schwer lösliches Hydrazon charakterisiert ist. Die unter dem Namen Mannan in der Literatur verzeichneten Körper scheinen nicht alle identisch zu sein.

Die Hemizellulosen sind in 5%iger Natronlauge löslich und werden wie die anderen Glieder dieser und der benachbarten Gruppen aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure und Weingeist ausgefällt. Sie sind durch verdünnte Säuren leicht hydrolysierbar und gehen dadurch in Zuckerarten über, unter denen neben Glykose, Galaktose, Xylose u. a. sich finden können.

Den Hemizellulosen schließen sich die Pentosane in ihrem allgemeinen Verhalten an. Bei der Hydrolyse liefern sie zunächst Pentosen und dann größere Mengen von Furfurol und Methylfurfurol, was zu ihrer Identifizierung und quantitativen Bestimmung benützt wird (s. S. 110).

V. Die V. Gruppe wird von den Oxyzellulosen 103) gebildet, die sowohl bei der Oxydation der Zellulose entstehen, als auch in den Pflanzen vorkommen. Sie reagieren mit Phenylhydrazinsalzen in kalter Lösung unter Bildung einer gelben Färbung, welche beim Erwärmen auf 70° intensiver wird, werden durch fuchsin-schweflige Säure rot gefärbt, reduzieren siedende alkalische Kupferlösung und liefern mit Salzsäure Furfurol. Die Oxyzellulosen lösen sich in einer mit Salzsäuregas gesättigten Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,5, die man durch Mischen von 52 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 23 ccm Salzsäure und 25 ccm Wasser herstellt.

VI. Die Substanzen, welche nach dem Behandeln der Membranstoffe mit 5%iger Natronlauge zurückbleiben, sind Zellulose und ein Teil des sogen. Lignin (außerdem ein Teil der Pentosane).

Die Trennung des Lignins von der Zellulose erfolgt nach Hoffmeister 104) durch Kupferoxyd-Ammoniak, das Schweizersche Reagens, welches die Zellulose löst. Durch Abdampfen der Lösung zur Trockne, Entfernung des Kupfers durch Salz- und Salpetersäure haltiges Wasser, Waschen des Rückstandes mit Ammoniak, Alkohol und Natronlauge wird die Zellulose, jedoch in unreinem pentosanhaltigem Zustand, gewonnen.

Eine pentosanfreie Zellulose (Rohfaser) gewinnt man nach dem Königschen 105) Verfahren: 3 g Substanz werden mit 200 ccm Glyzerin vom spez. Gew. 1,23, dem 2% konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wurde, versetzt und entweder am Rückflusskühler bei $133\text{--}135^{\circ}$ gekocht oder in einem Autoklaven bei 137° eine Stunde lang gedämpft. Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, nochmals aufgekocht, heiß filtriert und mit heißem Wasser, warmem Weingeist und einem erwärmten Gemenge von Äther und Weingeist ausgewaschen,

bis das Filtrat farblos abläuft. Durch Behandeln der so erhaltenen Zellulose mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak wird das Lignin oxydiert und entfernt.

Reine Zellulose gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure Glykose. Sie löst sich in Kupferoxyd-Ammoniaklösung und wird daraus durch Säuren abgeschieden. Die Methoden von Hoffmeister und König können zur quantitativen Bestimmung Anwendung finden.

Anorganische Bestandteile.

Die anorganischen Bestandteile einer Pflanze sucht man meist durch Veraschung zu ermitteln. Diese Methode gibt jedoch weder darüber eine ganz genaue Auskunft, in welchen Verbindungen jene in der Pflanze enthalten sind, noch ist sie imstande, alle anorganischen Bestandteile der Pflanze zur Ermittlung zu bringen. Ammoniak und Salpetersäure verflüchtigen sich in der Hitze, Salzsäure kann ausgetrieben werden, wenn heiße Kieselsäure auf Chloride wirkt. Durch Einwirkung glühender Kohle auf saure phosphorsaure Salze bildet sich Phosphor, der ebenfalls entweicht. Außerdem können sich bei der gewöhnlichen Art und Weise der Veraschung ein Teil der Salze, so die Chloride der Alkalien der Bestimmung durch Verdampfung entziehen. Die an organische Stoffe gebundenen Alkalien und Erdalkalien bleiben als Carbonate zurück. Schwefelsaure und phosphorsaure Salze können mit Hilfe des in organischer Form vorhandenen gewesenen Schwefels und Phosphors erst bei der Veraschung entstehen. Ebenso können sich in der Asche Sulfide und Cyanide vorfinden, die in der Pflanze selbst nicht vorhanden waren.

Will man sich ein möglichst genaues Bild von dem Vorkommen und der Bindungsweise der anorganischen Bestandteile machen, so muß man vor allem die mit Wasser und verdünnter Salzsäure bereiteten Auszüge nach den Regeln der analytischen Chemie* untersuchen und die Rückstände nach sorgfältigem Trocknen der Veraschung unterwerfen unter Berücksichtigung der oben erwähnten Veränderungen, welche bei der Veraschung eintreten können.

Die Veraschungen werden gewöhnlich in Platin- oder Porzellanschalen oder in Tiegeln aus gleichem Material ausgeführt, die über direkter Flamme oder in Muffeln erhitzt werden. Neuerdings haben Shuttleworth und Tucker Veraschungsapparate 106) konstruiert, welche außer einigen anderen Erleichterungen den Vorteil bieten sollen, die Verflüchtigung der anorganischen Bestandteile hintanzuhalten. Zur Beförderung der Veraschung hat man verschiedene Zusätze empfohlen, unter denen Platinschwamm, Kalciumpulvat, Baryumhydroxyd und Kalciumacetat erwähnt sein mögen.

An Stelle der Veraschung kann die Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure 107) vorgenommen werden, durch welches Verfahren allerdings ein Teil der Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) dem Nachweis entgeht.

Die in den Pflanzen am häufigsten vorkommenden metallischen Bestandteile sind: Kalium, Natrium, Kalcium, Magnesium und Eisen (Ammonium). Von den anorganischen Säuren finden sich: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Kieselsäure. Von weniger häufig vorkommenden Metallen seien Mangan, Aluminium und Kupfer genannt.

*) Man behalte im Auge, daß einige Fällungen durch die Gegenwart organischer Stoffe verhindert werden können.

Für den Nachweis und die Bestimmung aller dieser Stoffe sei auf die Lehrbücher der analytischen Chemie 108) verwiesen. Nur zwei Reaktionen seien aufgeführt, welche in diesen Büchern gewöhnlich nicht erwähnt werden.

1. Auf Magnesium. In Kalilauge, die man bis zur Gelbfärbung mit Jod versetzt hat, bringen Magnesiumsalze braue oder braunrote Niederschläge hervor. (Schlagdenhauffen's Reaktion.)

2. Zur Prüfung auf Kupfer zieht man die Pflanzenasche mit Salzsäure und chlorsaurem Kali aus, entfernt überschüssiges Chlor und Salzsäure durch Abdampfen und gibt einige Tropfen der neutralen Flüssigkeit zu blausäurehaltiger Guajaktinktur (besser weingeistige Auflösung von Guajakonsäure) oder Aloënlösung. Tritt im ersten Falle keine Blaufärbung, im letzteren keine Rotfärbung ein, so ist die Gegenwart von Kupfer ausgeschlossen. Weniger empfindlich sind die Reaktionen mit Ferrocyankalium oder Ammoniak.

Literatur.

1. Archiv der Pharmazie 1903 S. 589.
2. Journal de Pharmacie et de Chimie 6. sér. 14 (1901) S. 481.
3. Zeitschrift für analytische Chemie 39 (1900) S. 1.
4. Archiv der Pharmazie 1902 S. 59.
5. " " " 1897 S. 152.
6. van Rijn, Die Glykoside. Berlin 1900 S. 7.
7. Archiv der Pharmazie 1902 S. 596.
8. " " " 1902 S. 61.
9. Annalen der Chemie 218 (1883) S. 231.
10. G. Dragendorff. Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen. Göttingen 1882 S. 65.
11. Arbeiten aus dem pharmakologischen Institut der Universität Dorpat VI. S. 43.
12. Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft 34 (1901) II S. 2402.
13. " " " 36 (1903) S. 1126.
14. Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin 1903 S. 269.
15. Archiv der Pharmazie 1898 S. 367.
Zeitschrift für angew. Chemie 1898 S. 555.
16. Berichte der Deutsch. chemischen Gesellschaft 11 (1878) I S. 46.
Annalen der Chemie 209 (1881) S. 319.
17. Journal f. praktische Chemie 66 S. 1.
18. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 1899 S. 1.
19. Ebenda.
20. Benedikt-Ulzer S. 165.
21. Ferié, Zur Kenntnis der Fette. Dissertation. Bonn 1903 S. 43.
22. Benedikt-Ulzer S. 81.
23. " " S. 170.
24. " " S. 172.
25. " " S. 211.
26. " " S. 186.
27. " " S. 228.
28. " " S. 231.

29. Benedikt-Ulzer S. 230.
30. " " S. 221.
31. " " S. 240.
32. " " S. 475.
33. " " S. 244.
34. " " S. 245 u. 246.
35. " " S. 241.
36. " " S. 248.
37. Berichte der Deutsch. chem. Ges. XXIV. (1891) I. S. 71.
38. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chem. Analyse 6. Aufl. S. 86.
39. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Berlin 1899 S. 154.
40. Annalen der Chemie 239 (1887) S. 3.
41. " " " " " S. 4.
42. " " " " " S. 3.
43. " " " 245 (1888) S. 245.
44. " " " " " S. 253.
45. Archiv der Pharmazie 1902 S. 149.
46. " " " 1892 S. 187.
47. " " " 1902 S. 202.
48. " " " 1893 S. 43.
49. " " " 1895 S. 540.
50. " " " " S. 209.
51. " " " 1896 S. 401.
52. Zeitschrift für analytische Chemie 11 S. 365.
- Jahresbericht der Pharmazie 1873 S. 318.
53. Archiv der Pharmazie 1891 S. 123.
54. E. Schmidt, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie 1896 II. S. 1210.
55. Zeitschrift für analytische Chemie 25 S. 121.
56. Real-Enzyklopädie der ges. Pharmazie 1888 4. Bd. S. 582.
57. Zeitschrift für analytische Chemie 42 S. 734.
58. Archiv der Pharmazie 1874 (205) S. 97.
59. Zeitschrift für analytische Chemie 41 S. 77.
60. " " " " 41 S. 94.
61. " " " " 30 S. 620.
62. Archiv der Pharmazie 1903 S. 479.
63. Jahresbericht der Pharmazie 1900 S. 237.
64. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1901 S. 49.
65. Archiv der Pharmazie 1903 S. 479.
66. K. Weiß, Über die Eiweißstoffe der Leguminosensamen. Diss. München 1899 S. 15.
67. Zeitschrift für physiologische Chemie 1 S. 206.
68. Journal f. prakt. Chemie 19 (1879) S. 332.
69. Landwirtschaftliche Versuchsstationen 48 (1897) S. 33.

70. Zeitschrift f. physiol. Chemie 24 (1898) S. 178.
71. Berichte der Deutsch. chem. Ges. 31 (1898) I. S. 1130.
72. Arbeiten des pharmakologischen Instituts zu Dorpat III. S. 79.
73. Berichte der Deutsch. chem. Ges. 33 (1900) I. S. 135.
74. Annalen der Chemie 249 (1888) S. 219.
75. Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen 24 (1887) S. 405.
76. Chr. Th. Barfoed, Lehrbuch der organischen qualitativen Analyse. Kopenhagen 1881 S. 211.
77. E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten 1895 S. 431.
78. Berichte der Deutsch. chem. Ges. 17 (1884) I. S. 579.
79. " " " " " 35 (1902) IV. S. 4445.
80. Annalen der Chemie 258 (1890) S. 244, 258 (1890) S. 244.
81. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28 (1895) I. S. 160.
82. " " " " " 35 (1902) I. S. 959, III. S. 2626.
83. " " " " " 32 (1899) III. S. 3236.
84. Annalen der Chemie 288 (1895) S. 145.
85. Comptes rendus 112 S. 799.
86. E. O. v. Lippmann l. c. (77) S. 780
87. Comptes rendus 107 S. 910.
88. B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate 1838 S. 256.
89. Annalen der Chemie 232 (1886) S. 186.
90. Ber. d. D. chem. Ges. 20 (1887) I. S. 832 u. 21 (1888) S. 1806.
91. " " " " " 27 (1894) I. S. 1062.
92. " " " " " 35 (1902) II. S. 1460.
93. " " " " " 23 (1890) I. S. 385.
94. " " " " " 27 (1894) II. S. 2491.
95. " " " " " 35 (1902) I. S. 445.
96. Annalen der Chemie 243 (1888) S. 314.
97. Berichte der Deutsch. chem. Ges. 33 (1900) I. S. 143.
98. " " " " " 24 (1891) III. S. 3581.
99. " " " " " 24 (1891) " S. 3019.
100. Zeitschrift für analytische Chemie 24 S. 617, 29 S. 473.
Berichte der Deutsch. pharm. Ges. 1902 S. 162.
101. Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895 S. 173.
102. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904 (2)
S. 65.
103. Berichte der Deutsch. chem. Ges. 26 (1893) III. S. 2520 und
27 (1894) I. S. 1062.
104. Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1898 S. 347.
105. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903 (17)
S. 769.
106. Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1899 (32) III. S. 2583.
107. Zeitschr. für anal. Chemie 43 S. 14.
108. U. a. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen
Analyse, 6. Aufl. 2. Bd. S. 632.

Sach-Register.

- A**bdampfen 8.
Acetylbestimmung 60, 65.
Acetylierung 47.
Acetylzahl 52.
Äpfelsäure 81, 82, **83**, 84, 85.
Äther absoluter 17, 28.
Ätherisches Öl 27, 28, 62.
 „ „ quant. Bestimmung 67.
 „ „ Trennung von Harz 68, 73.
Albumin 87.
Albumosen 30, 87, 88, 89.
Aldehyde 63, 64, 65, 69.
 „ Trennung von Harz 69, 71.
Alkalische Kupferlösung mit Zitronensäure 13.
Alkaloide 14, 15, 16, 19, 20, 27, 28, 29, 30, 31, **33**
Alkaloide, quant. Bestimmung 40.
 „ Reinigung 35
 „ Trennung mehrerer voneinander 39.
Alkaloidfällungsmittel 19, 37.
Alkaloidsalze 29, 38.
Alkohole 66.
Aluminiumhydroxyd 25.
Ammoniakalisches Chloroform 34.
Ammoniakalischer Weingeist 34.
Amyloid 97, **111**.
Anorganische Bestandteile **11, 115**.
Arabinose 97, 108, 109.
 „ p-Bromphenylhydrazon 109.
 „ β -Naphthylhydrazon 109.
 „ Phenylosazon 108.
Arginin 91, 92, 93.
Aschenbestimmung 115.
Asparagin 91, 92, 93.
Asparaginsäure 91.
Ausschütteln 15, 39.
Barfoeds Reagens 99, 104.
Barytmethode 45.
Bassorin 97, 110.
Benzylphenylhydrazon 103.
Bernsteinsäure 84.
Betain 20.
Bitterstoffe 14, 16, 30, 51, 68.
Biuretreaktion 30, 89.
Blausäure abspaltende Glykoside 14.
Bleihydroxyd 25.
Bleihydroxydmethode 45.
Bleikarbonat 25.
Bleimethode **21**, 30, 44.
Bleisulfidmethode 45.
Chloroform ammoniakalisches 34.
Chlorophyll 8, 27.
Cholin 20.
Denigès'sche Reaktion auf Äpfelsäure 83.
Denigès'sche Reaktion auf Tyrosin 92.
Denigès'sche Reaktion auf Zitronensäure 83.
Dextrose 13, 50, 97, 98, 99, 100, 101, 102, **104**, 107, 109, 110, 111, 113, 115.

- Dextrose, Nachweis neben Lävulose 102.
 Dextrose, Trennung von Lävulose 101, 102.
 Dextrosebenzhydrazid 102.
 Dextrose β -Naphthylhydrazon 102.
 Dextrosephenylosazon 102.
 Dialyse 31, 46, 87, 97, 106.
 Diphenylhydrazone 102.
- Eiweiss** 13, 30, 31, 32, 86.
 „ Kristallisation 90.
 „ quant. Bestimmung 91.
 „ Reaktionen 30.
 Elaidinprobe 52.
 Entfärbung 9, 35.
 Enzyme 14, 41, 49, 50, 94.
 Ester 64.
 Esterzahl 60, 64.
 Extraktion 7, 26.
- Farbstoffe** 28.
 Fehling'sche Lösung 13, 16, 17, 18, 99.
 Fettkohole höhere 53, 54, 61.
 Fette 27, 28, 51.
 „ quant. Bestimmung 59,
 Fette Öle s. Fette.
 Fettsäuren, Nachweis und Trennung 55.
 Fettsäuren, quant. Bestimmung 59.
 Filtrierverfahren von Pukall 8.
 Florence'sche Reaktion 20.
 Flüchtige Körper 68.
 Fraktionierte Destillation 65.
 „ Dialyse 88.
 „ Fällung 10, 45, 57.
 „ Gerinnung 88, 89.
 „ Kristallisation 52, 56.
 „ Lösung 10.
 „ Sättigung 40.
 Fruktose s. Lävulose.
 Furfurol 107, 108, 110, 113.
 „ quant. Bestimmung 110.
- Galaktose** 97, 107, 108, 109, 113.
 Gallois'sche Reaktion 105.
 Gallussäure 28, 76, 78.
 Gang 26.
 Gerbstoffe 12, 13, 26, 29, 30, 75.
 „ quant. Bestimmung 78, 79.
 „ Reaktionen 11.
 „ Trennung mehrerer voneinander 78.
 „ Trennung von organischen Säuren 85.
 Globuline 88, 89.
 Glutamin 91, 92, 93.
 Glutaminsäure 91.
 Glykogen 31, 97, 111.
 Glykose s. Dextrose.
 Glykoside 13, 14, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 41.
 „ Nachweis neben Zucker 18.
 „ quant. Bestimmung 49.
 „ Spaltung 49.
 „ Trennung mehrerer 42.
 Glyceride, Isolierung 52.
 Glycerin, Nachweis 56.
 „ quant. Bestimmung 60.
 Guajakkupferpapier 14.
 Gummi 13, 30, 97, 105, 106, 107.
 „ Hydrolyse 106, 107.
 „ Oxydation 107.
 „ Schwerlösliche Modifikation 97, 106.
- Harz** 27, 28, 68.
 Hemizellulose 32, 97, 113.
 Hesse'sche Reaktion 55.
 Hirschsohn'sche Reaktion 55.
 Histidin 93.
 Hofmann'sche Reaktion 92.
 Hydrazin, asymmetrisch sekundäres 103.
 Hydrazone 101, 102.
- Inosit** 97, 98, 105.
 Inulin 31, 97, 111.
 „ quant. Bestimmung 112.

- K**admiumbromxyloxyolat 108.
 Kalciumoxalat 31.
 Kalciumtartrat 31.
 Kaliumoleat 13.
 Karbonylbestimmung 64.
 Kautschuk 29.
 Ketone 64, 65.
 Klärungsmittel 8.
 Kohlenhydrate 97, 107.
 Kohlenhydratreaktionen 17, 100.
 Kraut'sches Reagens 37.
 Kristallisation 8, 9, 99.
 „ der Eiweisskörper 90.
 „ fraktionierte 52, 56.
 Kupfer, Nachweis 117.
 Kupfermethode 26, 46.
- L**ävulinsäure 107, 109.
 Lävulose 97, 98, 99, 101, 102,
 104, 107, 111.
 „ Nachweis neben Dextrose
 102.
 „ Trennung von Dextrose
 101, 102.
 Lävulose β -Naphthylhydrazon 102.
 Lecithin 27, 51, 59, 62.
 Leucin 91, 92.
 Liebermann'sche Reaktion 55.
 Lignin 32, 97, 114.
 „ Trennung von Zellulose 32,
 114.
 Linolsäure 57.
 Lithiummethode 58.
 Lysin 93.
- M**ach'sche Reaktion 55.
 Magnesiummethode 44.
 Magnesium, Nachweis 117.
 Magnesiumoxyd 25.
 Maltosazon 102.
 Maltose 97, 98, 99, 101, 104.
 Mannan 97, 113.
 Mannit 97, 98, 104.
 Mannose 97, 108.
 Maquenne'sche Reaktion 110.
 Maumené'sche Reaktion 104.
- Membranstoffe 32, 107, 113.
 Methoxybestimmung 64.
 Methylfurfuroxyolat 107, 110, 113.
 Methylpentosane 107.
 Mohler'sche Reaktion 83.
 Moleschott'sche Reaktion 55.
 Myosin 88.
- β -N**aphthylhydrazin 102.
- O**rganische Säuren s. Säuren.
 Osazon 18, 101, 103.
 Oxalsäure 81, 82, 84, 85.
 Oxysäuren 52, 57, 65.
 Oxyzellulosen 52, 97, 107, 114.
 Öl, ätherisches s. ätherisches Öl.
 Öl, fettes s. Fette.
 Ölsäure 57.
- P**ektinkörper 31, 97, 110.
 Pentosane 32, 97, 110, 113.
 „ quant. Bestimmung 110.
 Pentosen 107, 108, 110, 113, 114.
 „ quant. Bestimmung 110.
 Perforation 20.
 Pflanzensäuren s. Säuren.
 Pflanzenschleim s. Schleim.
 Phenole 63, 65.
 Phenylalanin 93, 94.
 Phenyl-dextrosazon 101.
 Phenylhydrazin 18, 64, 101, 102,
 103, 110, 114.
 Phenylisocyanat 66.
 Phenylurethan 66.
 Phlobaphene 29, 32, 80.
 Phlorogluzidmethode 111.
 Phosphor, Nachweis 11.
 Phytosterin 27, 53, 54, 55.
 „ quant. Bestimmung 61.
 Piria'sche Reaktion 92.
 Pukall'sches Filtrierverfahren 8.
- R**esene 69.
 Resine 69.
 Resinole 69.
 Resinotannole 69.

- Ricin 96.
 Rohrzucker 18, 97, 98, 99, 100, 101, **104**.
 Rohrzucker, Trennung von anderen Zuckern 100, 101.
 Säuren 12, 28, 31, 63, 64, 68, 69, **80**.
 „ quant. Bestimmung 85.
 „ Trennung von ätherischen Ölen 65.
 „ Trennung v. Gerbstoffen 85.
 „ Trennung von Harzen 68.
 Säurezahl 52, 59, 64.
 Saponin 13, 29, **42**.
 „ quant. Bestimmung 48.
 Scherer'sche Reaktion auf Leucin 92.
 Scherer'sche Reaktion auf Tyrosin 92.
 Scherer-Seidel'sche Reaktion 105.
 Schlagdenhauffen'sche Reakt. 117.
 Schleim 13, 26, 30, 31, 97, 110.
 Schleimsäure 107.
 Schwefel, Nachweis 11, 63.
 Schweizer'sches Reagens 114.
 Semicarbazid 64.
 Stärke 31, 97, **112**.
 „ quant. Bestimmung 112.
 Stahre'sche Reaktion 83.
 Stas-Otto'sches Verfahren 14, 23.
 Stickstoff, Nachweis 11, 63.
 Sulfitlauge 32.
 Terpene 66.
 Toxalbumine 96.
 Traubenzucker s. Dextrose.
 Tyrosin 91, 92.
 Unverseifbare Fettbestandteile 53.
 Veraschung 116.
 Verseifung der Fette 53.
 „ der Harzester 69.
 Verseifungszahl 59, 64.
 Vitellin 88.
 Vorprüfung 12.
 Wachse 27, 28, **61**.
 Weingeist, ammoniakalischer 34.
 Weinsteinsäure 81, 82, **83**, 85.
 Xylan 31, 97, **112**, 113.
 Xylose 97, **108**, 109, 112, 113.
 Xylosephenylosazon 108.
 Zellulose 32, 97, **114**.
 „ quant. Bestimmung 115.
 „ Trennung von Lignin 32, 114.
 Zitronensäure 81, **82**, 83, 85.
 Zuckersäure 100, 107.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

weil. Professor an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.

Vierte, erweiterte Auflage

bearbeitet von

Ferdinand Ulzer,

K. K. Professor und Leiter der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe
am K. K. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Mit 65 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 18,—.

Die Jodzahl der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Moritz Kitt,

Professor an der Handelsakademie in Olmütz,
ständig beedeter Sachverständiger für Chemie beim K. K. Kreisgerichte Olmütz.

Preis M. 2,40.

Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie.

Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Unter-
suchungslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und
neuesten Literatur.

Von

Dr. Karl Dieterich,

Direktor der chem. Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dieterich.

In Leinwand geb. Preis M. 7,—.

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Hans Meyer,**

Privatdozent an der deutschen Universität in Prag.

Mit 164 Textfiguren. — Preis M. 16,—; in Leinw. geb. M. 18,—.

Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

Zwei Bände.

Mit Textfiguren. — Preis M. 24,—; in Leinwand gebunden M. 26,40.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Medizinalflora.

Eine Einführung in die allgemeine und angewandte Morphologie und Systematik der Pflanzen mit besonderer Rücksicht auf das Selbststudium für Pharmazeuten, Mediziner und Studierende

bearbeitet von

Dr. Carl Müller.

Mit 380 in den Text gedruckten Figuren.

Preis M. 8,—; in Leinwand gebunden M. 9,—.

Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution.

Von

Dr. A. Pictet,

Professor an der Universität Genf.

In deutscher Bearbeitung von

Dr. R. Wolffenstein,

Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule Berlin.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

In Leinwand geb. Preis M. 9,—.

Die neuen Arzneidrogeu aus dem Pflanzenreiche.

Von

Dr. Carl Hartwich,

Professor der Pharmakognosie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Preis M. 12,—; in Leinwand gebunden M. 13,20.

Pharmakognostischer Atlas.

Mikroskopische Darstellung und Beschreibung der in Pulverform gebräuchlichen Drogeu.

Von

Dr. J. Moeller,

ord. Professor der Pharmakologie und Pharmakognosie an der Universität Innsbruck.

. 110 Tafeln in Lichtdruck nach Zeichnungen des Verfassers.

Preis M. 25,—; in Halbleder gebunden M. 28,—.

Auch in 5 Lieferungen zu je M. 5,— zu beziehen.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Das Mikroskop und seine Anwendung.

Handbuch der praktischen Mikroskopie
und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen

von

Dr. Hermann Hager.

Nach dessen Tode vollständig umgearbeitet und in Gemeinschaft mit
Reg.-Rat Dr. O. Appel, Privatdoz. Dr. G. Brandes,
Professor Dr. P. Stolper,
neu herausgegeben von

Dr. Carl Mez,

Professor der Botanik an der Universität Halle.

Neunte, stark vermehrte Auflage. — Mit 401 in den Text gedruckten Figuren.
In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Mikroskopische Untersuchungen

vorgeschrieben vom

Deutschen Arzneibuch.

Leitfaden für das mikroskopisch-pharmakognostische Praktikum
an Hochschulen und für den Selbstunterricht.

Von

Dr. Carl Mez,

a. o. Professor der Botanik an der Universität Halle.

Mit 113 vom Verfasser gezeichneten, in den Text gedruckten Figuren.
Preis M. 5,—; in Leinwand gebunden M. 6,—.

Lehrbuch der theoretischen Chemie.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

Zwei Bände.

Mit Textfiguren u. 2 lithogr. Tafeln. — *Preis M. 32,—; in Leinw. geb. M. 35,—.*

Chemiker-Kalender.

Ein Hilfsbuch

für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten
und Hüttenmänner.

Von

Dr. Rudolf Biedermann.

In zwei Teilen.

I. Teil in Leinwandband. — II. Teil (Beilage) geheftet.
Preis zus. M. 4,—.

I. Teil in Lederband. — II. Teil (Beilage) geheftet.
Preis zus. M. 4,50.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Herausgegeben

von

Dr. H. Thoms,

Professor und Leiter des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin.

ERSTER BAND

umfassend die Arbeiten des Jahres 1903.

Preis M. 4,—.

Aus dem Inhalt:

Organisch-chemische Arbeiten. — Prüfung und Wertbestimmung von Arzneimitteln. — Arbeiten aus dem Gebiete der Nahrungs- und Genußmittel. — Kolonial-chemische Arbeiten. — Apparate. — Anhang.

Pharmazeutische Übungspräparate.

Anleitung zur Darstellung, Erkennung, Prüfung und stöchiometrischen Berechnung

von

offiziellen chemisch-pharmazeutischen Präparaten.

Von **Dr. Max Biechele.**

Zweite, verbesserte Auflage. — In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Schule der Pharmazie.

Herausgegeben von

**Dr. J. Holfert, Prof. Dr. H. Thoms, Dr. E. Mylius, Prof.
Dr. E. Gilg, Dr. K. F. Jordan.**

In 5 Bänden.

- Band I: Praktischer Teil.** Bearbeitet von Dr. E. Mylius.
3. Auflage. Mit 122 in den Text gedruckten Abbildungen.
In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.
- Band II: Chemischer Teil.** Bearbeitet von Prof. Dr. H. Thoms.
3. Auflage. Mit 83 in den Text gedruckten Abbildungen.
In Leinwand gebunden Preis M. 7,—.
- Band III: Physikalischer Teil.** Bearbeitet von Dr. K. F. Jordan.
3. Auflage. Unter der Presse.
- Band IV: Botanischer Teil.** Bearbeitet von Prof. Dr. E. Gilg.
3. Auflage. Mit 556 in den Text gedruckten Abbildungen.
In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.
- Band V: Warenkunde.** Bearbeitet von Prof. Dr. H. Thoms und Dr. J. Holfert.
2. Auflage. Mit 194 in den Text gedruckten Abbildungen.
In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

— Jeder Band ist einzeln käuflich. —

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.