

HANDBUCH DER PFLANZENANALYSE

HERAUSGEGEBEN VON

G. KLEIN

WIEN UND HEIDELBERG

ERSTER BAND

ALLGEMEINE METHODEN
DER PFLANZENANALYSE



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1931

ALLGEMEINE METHODEN DER PFLANZENANALYSE

BEARBEITET VON

R. BRIEGER · F. FEIGL · P. HIRSCH · E. KEYSSNER
G. KLEIN · H. KLEINMANN · G. KÖGEL · H. LIEB
H. LINSER · J. MATULA · L. MICHAELIS · C. WEYGAND

MIT 323 ABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1931

ISBN 978-3-7091-2330-0 ISBN 978-3-7091-2337-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-7091-2337-9

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1931 BY SPRINGER-VERLAG WIEN

URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN VIENNA 1931.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1931

Vorwort.

HUSEMANN (Pflanzenstoffe, Berlin: Julius Springer 1871) versuchte zum erstenmal eine einheitlich durchgearbeitete, umfassende Darstellung der Pflanzeninhaltsstoffe (der damals herrschenden Tendenz nach Auffindung von Heilmitteln entsprechend mit pharmakologischer Einstellung).

Wenn ich nach 60 Jahren neuerlich einen derartigen Versuch wage, so entspringt dies dem von mir beim Arbeiten immer wieder schmerzlich empfundenen Fehlen eines Werkes, in dem die Analyse der Pflanzenstoffe zusammengetragen ist.

Die Zahl der an Pflanzenstoffen interessierten Forschungsgebiete und noch mehr der einzelnen Forscher, die nach pflanzenchemischen Kenntnissen verlangen, steigt immer mehr. Andererseits ist in den letzten Jahrzehnten so viel gesichertes Material über Pflanzenstoffe zusammengetragen worden, haben die besten Chemiker die Konstitutionsaufklärung auch der kompliziertesten Pflanzenstoffe so weit gebracht, ihre Analyse und Handhabung so vereinfacht, daß man aus einer schier unübersichtlichen Fülle von Material schöpfen kann.

Um etwas Einheitliches zu schaffen, mußte vielseitige Beschränkung aufgelegt werden.

Geboten wird vorwiegend nur das statische Material der Pflanzenstoffe, soweit sie regelmäßig und nach gebräuchlichen, analytischen Methoden in greifbarer Menge vorliegen. Das Dynamische, die labilen Produkte des intermediären Stoffwechsels, ebenso wie die für das physiologische Verständnis nötigen energetischen Umsetzungen, werden nur in einem Musterbeispiel am Zuckerstoffwechsel, dem einzigen, der schon genügend weit geklärt ist, von dem Hauptbearbeiter NEUBERG vorgeführt. Auf die biochemischen Zusammenhänge wurde bei den einzelnen Stoffen kurz hingewiesen. Auf die pharmakologische Wirkung und Bedeutung der Stoffe einzugehen, hätte den Rahmen des Werkes wohl gesprengt. Dagegen wurde auf genaue Angaben über die Verbreitung der Stoffe im Pflanzenreich, soweit sie nur in vereinzeltten Spezies oder auf systematische Gruppen beschränkt gefunden wurden, großer Wert gelegt. Diese Bearbeitung ist größtenteils von C. WEHMER, dem Bearbeiter von „*Die Pflanzenstoffe*“, in Umkehrung der Anordnung seines bekannten Werkes, in dankenswerter, mühevoller Arbeit durchgeführt. Die vom Herausgeber selbst gemachten Einschaltungen sind im Text durchlaufend in Klammern () gesetzt.

Die *Anordnung* der Stoffe folgt nur insoweit der üblichen Gruppierung in den chemischen Lehrbüchern, als nicht methodisch-analytische oder biochemisch-physiologische Gesichtspunkte anders bestimmten.

Der Hauptwert wurde auf die *Analyse* der Stoffe gelegt. Es sind also einheitlich bei jedem Stoff bzw. jeder Stoffgruppe die genaue chemische und physikalische Charakteristik, die eindeutigen und bewährten Methoden zum *qualitativen* und *quantitativen* makro- und womöglich mikrochemischen Nachweis und zur histochemischen Auffindung gegeben. Besonderes Gewicht ist auf Dar-

stellung und Isolierung der Körperklasse bzw. des Stoffes *aus der Pflanze* und seine Trennung von nahestehenden oder gleichartig reagierenden und störenden Stoffen gelegt. Das ist natürlich in den wenigsten Fällen heute schon vollständig möglich. Gerade die Isolierung, Trennung und quantitative Erfassung aller in einem physiologischen Prozeß zusammenspielenden Stoffe, nebeneinander für den Physiologen und Biochemiker das Endziel chemischer Arbeit, ist in den wenigsten Fällen erreicht. An einem Musterbeispiel der Analyse der Stickstoffverbindungen aus unserem Laboratorium (KEYSSNER) ist dies versucht. Erst die durchgreifende Bearbeitung der einzelnen Stoffwechselfvorgänge zwingt zur analytischen Erfassung aller dabei beteiligten Stoffe. Vorläufig muß man schon zufrieden sein, für jeden einzelnen Körper eine brauchbare Methode vorzufinden. Für spezielle Fragen wird man sich immer wieder die Methoden zusammenbauen, zum Teil erst schaffen müssen.

Eine vollständige Aufführung aller irgendwie beschriebener Stoffe wurde nicht erstrebt. Es schien wichtiger, das *gesicherte* Material herauszuheben, dafür aber dieses chemisch und analytisch so genau zu charakterisieren, daß man danach arbeiten kann. Je nach Stoff und Autor sind manche Kapitel mehr chemisch, andere mehr pflanzenanalytisch.

Unbekanntere Stoffe wurden in eigenen Kapiteln zusammengedrängt, wie Glykoside mit wenig bekannter Konstitution, weniger erforschte Pflanzenstoffe, chemisch nicht näher erforschte Stoffe.

In dem letzten Teil „Besondere Methoden“ wurde für besondere Bedürfnisse auf wichtigen geschlossenen Arbeitsgebieten dem Physiologen, Hygieniker, Agrikulturchemiker und Pharmakologen Rechnung getragen. Es sind nur ausgewählte Kapitel.

Über Notwendigkeit und Umfang des *ersten* Bandes kann man verschiedener Meinung sein. Der analytische Chemiker mag vielleicht finden, daß das meiste bekannt und auch an vielen Stellen schon dargestellt ist. Ob jedem alles geläufig ist? Für mich war bestimmend, daß das Werk allen, die mit Pflanzenanalyse und Pflanzenmaterial zu tun haben, auch wenn sie nicht von Haus aus Chemiker sind, in gedrängter und doch möglichst vollständiger Darstellung die Handhabung aller wichtigen und erprobten Instrumente und Methoden bieten und dadurch das Einarbeiten erleichtern soll. Großer Wert wurde darauf gelegt, dem Leser neben den gravimetrischen alle physikalischen und besonders optischen Methoden, die bei fast gleicher Genauigkeit für Serienbestimmungen so material- und zeitsparend sind, nahezubringen. Wie dem Nichtchemiker die chemischen Methoden, wurden besonders für den Chemiker alle nötigen Winke zur Vorbehandlung und allgemeinen Aufarbeitung des Pflanzenmaterials zusammengetragen. Die Kapitel Bestimmung der Leitfähigkeit, Wasserstoffionenkonzentration und Calorimetrie sind wieder mehr für physiologische Bedürfnisse breiter gehalten.

Einer Schwäche, die schon in der Materie liegt, sind wir uns wohl bewußt. Bei der Vielzahl derer, die Pflanzenstoffe bearbeiten, ändern sich täglich unsere Erkenntnisse, die Bearbeitung gewisser Körperklassen ist im vollen Fluß. Hier wie an vielen anderen Stellen macht sich die Unmöglichkeit, etwas Fertiges, Abgeschlossenes zu bieten, besonders fühlbar.

Da eine Gesamtübersicht über die vielfätige, zum Teil sehr verstreute und schwer zugängliche Literatur dem einzelnen heute schon unmöglich ist, wäre ich allen Kollegen für Hinweise auf Fehlendes und Neuhinzugekommenes besonders dankbar.

Allen Herren Mitarbeitern bin ich für die verständnisvolle Einstellung in die besondere Zielrichtung, dem Verlag für seine Großzügigkeit und weitestes Entgegenkommen zu besonderem Danke verpflichtet.

Möge das Werk allen, die pflanzenchemisch zu arbeiten haben, dem organischen Chemiker, dem Analytiker, dem Biochemiker, dem Nahrungsmittelchemiker, dem Pharmakognosten und Pharmakologen, dem chemisch arbeitenden Mediziner, dem Agrikulturchemiker, vielleicht auch dem Systematiker und Genetiker ein erster, unentbehrlicher Führer in die allgemeinen und speziellen Methoden der Pflanzenanalyse und das große, vielseitige Gebiet der Pflanzenstoffe werden, oder doch nach irgendeiner Richtung hin Wertvolles bieten.

Wien und Heidelberg, im Juni 1931.

G. KLEIN.

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeine chemische und physikalische Methoden.

1. Vorschriften zur Prüfung der wichtigsten Reagenzien auf Reinheit. Von Professor Dr. PAUL HIRSCH, Oberursel i. T.	Seite 1
2. Allgemeine Arbeitsmethoden (Wägen, Erhitzen, Glühen, Kochen, Kühlen, Abdampfen, Einengen, Trocknen, Umkrystallisieren, Auswaschen usw.). Von Professor Dr. C. WEYGAND, Leipzig. (Mit 62 Abbildungen)	24
A. Wägen	24
a) Handwaagen und Tarierwaagen	26
b) Analytische Waagen	27
c) Mikrochemische Waagen	30
d) Ultra waagen	35
e) Neigungswaagen	35
f) Torsions- (Feder-) Waagen	36
B. Erhitzen, Glühen und Kochen	39
a) Gasheizung	39
b) Elektrische Heizung	40
c) Dampfheizung	41
d) Behelfsmäßige Heizung	41
e) Bäder	41
f) Kochen am Rückflußkühler	44
g) Erhitzen unter Druck	48
C. Kühlen	50
a) Kühlmittel	50
b) Kühlgefäße und Kühlmethoden	52
D. Abdampfen und Einengen	53
a) Verdampfen bei erhöhter Temperatur	53
b) Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur	54
c) Verdampfung unter Rückgewinnung des Lösungsmittels	54
d) Besondere Maßnahmen	60
E. Trocknen	61
a) Das Trocknen von Geräten und festen Substanzen	61
b) Das Trocknen von Flüssigkeiten und Lösungen	67
c) Das Trocknen von Gasen	70
F. Umkrystallisieren	72
G. Auswaschen	78
H. Rühren und Schütteln	79
J. Klären trüber Flüssigkeiten, Entfärben	81
Literatur	82
3. Allgemeine Trennungsmethoden beim chemischen Arbeiten. Von Privatdozent Dr. HANS KLEINMANN, Berlin. (Mit 64 Abbildungen)	83
A. Trennung auf Grund verschiedenen Aggregatzustandes	83
a) Filtrieren	83
b) Zentrifugieren	94
c) Ultrafiltrieren	99
d) Dialysieren	111
e) Elektrodialysieren	118

	Seite
B. Trennung auf Grund verschiedener Löslichkeit	120
a) Die wichtigsten Lösungsmittel	120
b) Ausschütteln	121
c) Selbsttätige Extraktion von Flüssigkeiten	123
d) Extraktion fester Körper	126
C. Trennung auf Grund verschiedenen Dampfdruckes	130
a) Destillieren	130
b) Sublimieren	141
Literatur	143
4. Qualitative Ermittlung der Elementarbestandteile in organischen Substanzen. Von Professor Dr. C. WEYGAND, Leipzig	146
Literatur	149
5. Die quantitative mikrochemische Elementaranalyse (Bestimmung von C, H, N [DUMAS und KJELDAHL], Cl, Br, J, S, P, Asche nach PREGL; feuchte C-Bestimmung). Von Professor Dr. HANS LIEB, Graz. (Mit 23 Abbildungen)	149
Quantitative Mikroelementaranalyse nach PREGL	149
a) Die mikrochemische Waage von KUHLMANN	149
b) Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes	149
c) Die Bestimmung des Stickstoffes	162
d) Die Bestimmung der Halogene	170
e) Die Bestimmung des Schwefels	177
f) Die Bestimmung des Phosphors	180
g) Rückstandbestimmungen	182
h) Die Mikrobestimmung des Kohlenstoffes durch nasse Verbrennung	183
Literatur	190
6. Bestimmung genereller Gruppen- und Radikaleigenschaften. Mikromolekulargewichtsbestimmung. Ableitung chemischer Formeln. Von Professor Dr. HANS LIEB, Graz. (Mit 16 Abbildungen)	191
A. Die Hydroxylgruppe	191
a) Allgemeiner qualitativer Nachweis	191
b) Reaktionen des alkoholischen Hydroxyls	195
c) Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole	195
d) Reaktion des phenolischen Hydroxyls	197
e) Unterscheidung der ein- und mehrwertigen Phenole	197
f) Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe	198
g) Reaktionen der enolischen Hydroxylgruppe	204
h) Quantitative Bestimmung des Enolgehaltes von Ketoenolgemischen	205
B. Die Carboxylgruppe	205
a) Zur Erkennung der Carboxylgruppe	206
b) Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe	208
c) Oxysäuren	210
d) Lactone	211
C. Carbonylgruppe	212
a) Erkennung der Carbonylgruppe überhaupt	212
b) Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe	218
c) Diketone	219
d) Ketonsäuren	221
D. Die Alkoxygruppe (Methylenedioxy- und Methylmercaptogruppe)	221
a) Die quantitative Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxygruppen nach ZEISEL	222
b) Unterscheidung von Methoxyl- und Äthoxygruppen	225
c) Maßanalytische Methoxylbestimmung nach WOHACK-RIPPER	226
d) Methylenedioxygruppe (Methylenacetale)	226
e) Bestimmung der Methylmercaptogruppe ($-\text{SCH}_3$) nach POLLAK-SPITZER	227
E. Die Aminogruppe	228
I. Qualitativer Nachweis	228
a) Die primäre Aminogruppe	228
b) Imidogruppe $\left(\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}_1 > \text{HN} \end{smallmatrix} \right)$	231

	Seite
c) Tertiäre Amine	232
d) Nachweis und Trennung primärer, sekundärer, tertiärer und quartärer Basen	232
II. Quantitative Bestimmung der primären Aminogruppe	233
a) Bestimmung der aliphatischen Aminogruppe	234
b) Bestimmung der aromatischen Aminogruppe	239
c) Die Aminosäuren	239
F. Alkyl am Stickstoff	247
Mikrobestimmung der Methylimidgruppen	247
G. Der Nachweis und die Bestimmung der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung	250
a) Doppelte Bindung	250
b) Die dreifache Kohlenstoffbindung	259
H. Mikromolekulargewichtsbestimmung	260
a) Bestimmung aus der Siedepunkterhöhung	260
b) Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktapparat nach K. RAST	263
c) Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nach FROMM und FRIEDRICH	265
d) Molekulargewichtsbestimmung nach G. BARGER	266
J. Ableitung chemischer Formeln	271
a) Berechnung der Analyse	272
b) Ermittlung der Verhältnisformel	272
c) Ermittlung der Summenformel (Molekulargewicht)	273
d) Aufstellung der Struktur- oder Konstitutionsformel	274
Literatur	276
7. Gewichts- und Maßanalyse. Von Privatdozent Dr. FRITZ FEIGL, Wien. (Mit 15 Abbildungen)	278
A. Die Gewichtsanalyse	278
B. Die Maßanalyse	289
Literatur	302
8. Histochemische Methoden. Von Professor Dr. G. KLEIN, Wien und Heidelberg. (Mit 9 Abbildungen)	303
9. Allgemeine physikalische Methoden. Von Professor Dr. JOHANN MATULA, Wien. (Mit 11 Abbildungen)	324
a) Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes	324
b) Bestimmung des Schmelzpunktes	327
c) Bestimmung des Siedepunktes	327
d) Löslichkeit	328
e) Bestimmung der Viscosität	329
f) Molekulargewichtsbestimmung	332
Literatur	341
10. Optische Methoden. Von Privatdozent Dr. HANS KLEINMANN, Berlin. (Mit 32 Abbildungen)	341
A. Polarisation	341
a) Definition	341
b) Theoretisches zur Polarisation	342
c) Die polarimetrischen Instrumente	343
d) Die Meßapparaturen	346
e) Ausführung der Messung	349
f) Die Berechnung der Ergebnisse	350
B. Refraktometrie	350
a) Definition	351
b) Anwendung der Refraktometrie	351
c) Theoretisches zur Refraktometrie	351
d) Praxis der Messung	352
C. Interferometrie	360
a) Definition	360
b) Theoretisches zur Interferometrie	360

	Seite
c) Beschreibung der Apparatur	361
d) Ausführung der Messung	362
D. Spektroskopie	364
a) Definition	364
b) Theoretisches zum Absorptionsspektrum	365
c) Beschreibung der Apparate	366
d) Handhabung der spektroskopischen Apparate	369
E. Spektralphotometrie	372
a) Definition	372
b) Theoretisches zur Absorptionsspektralphotometrie	372
c) Subjektive Spektralphotometrie	374
F. Colorimetrie	378
a) Definition	378
b) Anwendungsgebiet der Methode	379
c) Theoretisches zur Colorimetrie	379
d) Praxis der colorimetrischen Messung	380
G. Nephelometrie	388
a) Definition	388
b) Anwendung der Nephelometrie	388
c) Theorie der Nephelometrie	389
d) Praxis der Messung	390
Literatur	396
11. Fluorometrie. Von Dr. HANS LINSER, Ludwigshafen a. Rh. (Mit 6 Abbildungen)	397
a) Die Apparatur	397
b) Herstellung der Standardlösungen	399
c) Bestimmung der Konzentration einer fluoreszierenden Lösung	399
Literatur	401
12. Die Fluoreszenzanalyse. Von Professor Dr. G. KÖGEL, Baden-Baden. (Mit 6 Abbildungen).	401
a) Die qualitativ-quantitative Fluoreszenzanalyse (nach G. KÖGEL).	403
b) Das RAMAN-Bild	404
Literatur	405
13. Die ultramikroskopischen Verfahren und Hilfsmittel. Von Professor Dr. G. KÖGEL, Baden-Baden. (Mit 11 Abbildungen).	406
14. Die photochemische Analyse. Von Professor Dr. G. KÖGEL, Baden-Baden. (Mit 7 Abbildungen)	410
Literatur	421
15. Elektrische Leitfähigkeitsbestimmung. Von Professor Dr. JOHANN MATULA, Wien. (Mit 5 Abbildungen)	421
a) Theoretisches und Begriffe	421
b) Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit	423
c) Praktische Anwendungen	431
Literatur	433
16. Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Anwendungen	434
I. Potentiometrische Methoden. Von Professor Dr. L. MICHAELIS, New York. (Mit 12 Abbildungen)	434
A. Prinzip der Potentiometrie	434
B. Messung der Wasserstoffionen	438
C. Oxydationsreduktionspotentiale	448
Literatur	455
II. p_{H} -Messungen in kleinen Flüssigkeitsmengen. Von Dr. ERNST KEYSSNER, Ludwigshafen a. Rh. (Mit 11 Abbildungen)	455
Literatur	463

	Seite
17. Die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Von Dr. ERNST KEYSNER, Ludwigshafen a. Rh. (Mit 8 Abbildungen)	463
A. Allgemeines über die Arbeitsweise	465
a) Indicatoren	465
b) Colorimetrische Messung	470
c) Messung in gefärbten oder trüben Lösungen	472
d) Fehlerquellen	472
B. p_H -Messungen in Nährböden	473
a) In Nährlösungen	473
1. Vorproben	477
2. Die Messung mit Puffern	479
3. Die Messung ohne Puffer	490
4. Die Verwendung zweifarbiger Indicatoren	491
5. Die p_H -Messung in ungepufferten Lösungen	494
6. Fehlerquellen	494
b) p_H im Boden	499
Literatur	500
Neuere Literatur über Oxydationsreduktionspotentiale	500
C. p_H -Messungen in Pflanzen	501
Literatur	505
18. Calorimetrie. Von Professor Dr. PAUL HIRSCH, Oberursel i. T. (Mit 4 Abbildungen)	505
a) Reaktionswärme	505
b) Verbrennungswärme	508
Literatur	515

II. Behandlung und Gesamtanalyse des Pflanzenmaterials.

Von Dr. RICHARD BRIEGER, Berlin. (Mit 21 Abbildungen.)

1. Materialbehandlung	516
a) Vorbemerkungen	516
b) Das Sammeln der Pflanzen	518
c) Das Konservieren, Stabilisieren und Trocknen von Pflanzenmaterial	519
d) Das Zerkleinern von Pflanzen	523
e) Das Auspressen von Pflanzenmaterial	525
f) Die Wasserdampfdestillation	528
g) Die Herstellung von Pflanzenauszügen	532
1. Die Maceration	533
2. Die Digestion	533
3. Die Perkolation	533
4. Die Extraktion	543
5. Das Ausschütteln	550
6. Einiges über Lösungsmittel	552
2. Gesamtanalyse der Pflanzen	555
A. Die Voruntersuchung	556
a) Die Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassers	558
b) Die Bestimmung des Gehaltes einer Pflanze an ätherischem Öl	561
c) Die Bestimmung des Aschengehaltes	563
d) Die Bestimmung des Extraktgehaltes	566
B. Die Hauptuntersuchung	567
a) Vorproben	567
1. Die Mikrosublimation	567
2. Die Herstellung und Prüfung eines Petrolätherauszuges	572
3. Herstellung und Prüfung eines wäßrigen Auszuges	572
b) Eigentliche Untersuchung	573
1. Die Untersuchung des Wasserdampfdestillates	573
2. Die Untersuchung von Pflanzenauszügen	580
3. Die Untersuchung des Preßsaftes	597
4. Die Untersuchung auf anorganische Bestandteile	597
Literatur	597
Sachverzeichnis	599