III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber das Verhalten von Weinsteinsäure und deren Alkali-Salzen bei der Einwirkung gewisser Agentien macht Magnier de la Source¹⁾ Mittheilungen.

1. Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat eine geringe Menge Weinsteinsäure, so entsteht sofort keine Fällung, eine solche bildet sich erst nach ziemlich langer Zeit. Durch Zugabe eines Gemisches von Alkohol und Aether wird die Fällung beschleunigt; ein Niederschlag bildet sich sofort, wenn Essigsäure im Ueberschuss vorhanden ist.

2. Bei Anwendung desselben Volums einer verdünnten Lösung von Kaliumacetat wie unter 1 und derselben Menge Weinsteinsäure, scheidet sich sofort das saure weinsteinsaure Kali aus.

3. Eine concentrirte Auflösung von Kaliumacetat löst grosse Mengen Weinstein. Eine solche Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit einem beträchtlichen Volum Alkohol klar. Der Weinstein scheidet sich aber sofort aus, sobald überschüssige Essigsäure hinzugefügt wird.

4. Lässt man eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines neutralen weinsteinsäuren Alkalis in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so findet eine partielle Zersetzung des Salzes durch die Essigsäure statt. Das Gleiche geschieht, wenn man Lösungen von Weinstein und essigsäurem Alkali in molecularen Verhältnissen allmählich verdampfen lässt.

In dem Verdampfungsrückstand beträgt die in Reaction getretene Essigsäure ca. 30—40 % der überhaupt angewandten. Dies ist auch der Fall, wenn man den Abdampfrückstand mit Wasser aufnimmt und ein zweites und drittes Mal zur Trockne verdampft.

Der Abdampfrückstand enthält demnach stets neutrales weinstein-saures Salz, unangegriffenes oder regenerirtes Acetat und neu gebildeten Weinstein.

¹⁾ Comptes rendus 121, 774.

5. Ein Gemenge von 1 Molecül Essigsäure, 1 Molecül neutralen weinsteinsäuren Alkali und $\frac{1}{2}$ Molecül freier Weinsteinsäure verliert beim raschen Verdampfen in der Kälte bei trockener Luft 95 % seiner freien Essigsäure.

Die in Reaction getretene Essigsäure beträgt 97—97,5 % der vorhandenen, wenn der Zusatz an freier Weinsteinsäure doppelt oder drei mal so gross ist.

6. Gypslösung im Ueberschuss zugefügt, setzt sich mit Lösungen von neutralen weinsteinsäuren Alkalisalzen im Sinne folgender Gleichung um:

7. Gypslösung, im Ueberschuss zugefügt, reagirt auch theilweise auf Lösungen von Weinstein in Wasser oder verdünntem Alkohol. Die Umsetzung wird beschränkt durch den umgekehrt verlaufenden Process. Ein Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn der Gehalt an freier Säure doppelt so hoch wie derjenige einer bei gleicher Temperatur und unter Anwendung desselben Lösungsmittels gesättigten Lösung von Weinstein ist.

8. Bei Gegenwart einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat wirkt Gypslösung auf vorhandene freie Weinsteinsäure nach 6. ein, das heisst entsprechend der Weinsteinsäure bildet sich der weinsteinsäure Kalk und das Kalisulfat.

Die Acidität der Lösung ändert sich nicht; es tritt nur an Stelle der freien Weinsteinsäure die äquivalente Menge Essigsäure.

9. Das Gleiche findet statt, wenn an Stelle freier Weinsteinsäure das saure Kaliumsalz (Weinstein) zugegen ist. Die unter 7. angegebene Begrenzung der Bildung von Kaliumsulfat ist demnach eliminirt.

10. Verdampft man eine Lösung von Kaliumsulfat unter Zusatz von Weinsteinsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis auf Dunkel-Rothgluth, so zeigt derselbe alkalische Reaction und enthält nicht mehr dieselbe Menge an Schwefelsäure. Der Verlust an letzterer beträgt bei bestimmten Mengenverhältnissen bis 10 %.

Verdampft man obige Lösung in der Kälte bei trockner Luft und nimmt mit Aether-Alkohol auf, so enthält das Lösungsmittel freie Schwefelsäure. Der unlösliche Theil gibt beim Erhitzen bis zur Rothgluth eine stark alkalische Asche.

11. Ebenso verhält sich das Chlorkalium. Eine Lösung desselben mit Weinsteinsäure in der Kälte verdampft verliert einen Theil seiner

Salzsäure. Bei Anwendung von Chlornatrium dagegen ist der Verlust an Salzsäure unbedeutend.

Die zum Nachweis der Weinsteinsäure mittelst Resorcins von Mohler¹⁾ empfohlene Reaction ist von G. Denigès²⁾ neuerdings studirt worden. Mohler selbst hat schon darauf hingewiesen, dass auch Nitrite und Nitrate eine Blaufärbung der schwefelsauren Resorcinlösung bewirken. Denigès findet, dass auch andere Oxydationsmittel, insbesondere Chlorate sehr deutlich färben.

Die Mohler'sche, mit concentrirter Schwefelsäure bereitete Resorcinlösung ist wenig haltbar und das von Mohler vorgeschriebene Erhitzen ist lästig. Denigès vermeidet diese Uebelstände, indem er eine Lösung von 2 g weissem Resorcin in 100 cc Wasser bereitet und mit $\frac{1}{2}$ cc concentrirter Schwefelsäure versetzt. Diese Lösung ist unbegrenzt lange haltbar. Die Reaction nimmt der Verfasser direct mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vor; enthält diese oxydirende Agentien, so reducirt man zuerst mit Zink und Schwefelsäure.

Als Reagens auf Zucker empfiehlt A. Conrady³⁾ das Resorcin. Rohrzucker, sowie Traubenzucker und Lävulose geben schon in 0,1 % iger Lösung (10 cc), mit 0,1 g Resorcin und 1 cc Salzsäure 3 Minuten lang gekocht, eine Rosa- bis Carminfärbung. Die Lösung trübt sich beim Erkalten, wird aber nach dem Neutralisiren mit Kalilauge wieder klar.

Um Milchzucker auf einen eventuellen Gehalt an Rohrzucker zu prüfen, löst man 1 g Milchzucker in 10 cc Wasser, versetzt mit 0,1 g Resorcin und 1 cc Salzsäure und kocht 5 Minuten.

Bei Abwesenheit von Rohrzucker darf sich die Lösung nicht roth färben. Auf diese Weise lässt sich auch Harnzucker nachweisen.

Einige Reactionen für Traubenzucker, Aldehyde und Ketone führt A. Jaworowsky⁴⁾ an.

Analog der Pikrinsäure gibt auch Orthonitrophenol beim Erwärmen mit alkalischer Traubenzuckerlösung Braunfärbung. Nitrobenzol des Handels färbt unter gleichen Bedingungen die Glukoselösung roth, dann schmutzig braun.

1) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 620.

2) Bull. Soc. Pharm., Bordeaux **35**, 161; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **49**, 626.

3) Apotheker-Zeitung 1894, S. 984; durch Zeitschrift d. allgem. österreich. Apotheker-Vereins **49**, 62.

4) Pharm. Post 1893, S. 549; durch Pharm. Centralhalle **35**, 50