Zur Abscheidung der in Pflanzen vorkommenden Säuren, wie Weinstein-, Citronen-, Aepfelsäure etc., bedient sich L. Lindet¹⁾ der Schwerlöslichkeit der sauren Chinin- und Cinchonin-Salze dieser Säuren in Methylalkohol.

Das saure citronensaure Chinin ist in Methylalkohol fast unlöslich. 100 Theile lösen 0,3 Theile des Salzes. Fügt man zu einer 2—2 $\frac{1}{2}$ procentigen Lösung der Citronensäure in Methylalkohol Chinin, so löst sich dasselbe auf, bald entsteht aber das unlösliche saure Chininsalz.²⁾ Fügt man mehr Chinin hinzu, als zur Bildung des sauren Salzes genügt, so löst sich der Niederschlag zum Theil unter Bildung des neutralen Salzes, dessen Löslichkeit in Methylalkohol grösser ist (3,3 g in 100 g Methylalkohol).

Das saure äpfelsaure Chinin ist bei weitem löslicher in Methylalkohol (8,2 g in 100 g), von dem neutralen äpfelsauren Salze werden 8,0 g gelöst. Die Anwesenheit von Aepfelsäure beeinträchtigt die Fällung der Citronensäure. Beträgt die Menge der Aepfelsäure 25, 50, 100, respective 200 % der vorhandenen Citronensäure, so werden nur 99, 97, 94, respective 83 % der oben angeführten Menge an saurem citronensaurem Chinin gefunden.

Die oxalsaurigen Salze des Chinins bleiben unter den genannten Verhältnissen auch in Lösung. Bei der Ausfällung der Citronensäure üben sie eine noch stärkere Wirkung aus als die Aepfelsäure, 100 g Methylalkohol lösen 9,2 g des sauren und 8,2 g des neutralen Oxalats.

Der Niederschlag von saurem citronensaurem Chinin kann verwechselt werden mit den sauren Salzen der Weinstein- und Bernsteinsäure, die in Methylalkohol auch schwer löslich sind. 100 g Methylalkohol lösen 2,4 g des sauren Chininsalzes der Weinsteinsäure und 1,2 g des sauren bernsteinsauren Chinins.

Von den Salzen des Cinchonins ist das saure Salz der Aepfelsäure am schwerlöslichsten (2,5 g in 100 g Methylalkohol). Von dem entsprechenden citronensauren Salze werden schon 20,6 g von 100 g Methylalkohol gelöst. Die Salze der übrigen Säuren sind noch weit löslicher; sie krystallisiren erst aus sehr stark concentrirten Lösungen.

Die Anwesenheit der andern Säuren beeinträchtigt die Fällbarkeit des äpfelsauren Cinchonins stark. So z. B. verhindert die Anwesenheit

1) Comptes rendus 122, 1135.

2) Man findet 93% der theoretischen Menge.

von Citronensäure in Mengen von 20, 50, respective 100 % der vorhandenen Aepfelsäure die Fällbarkeit von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{2}$ und sogar der Gesamtmenge des äpfelsauren Cinchoninsalzes.

Zur Abscheidung der organischen Säuren mittelst der Alkaloidsalze aus Pflanzensäften werden dieselben zunächst im Vacuum zur Syrupconsistenz eingedampft. Zur Entfernung etwa vorhandenen Weinsteins behandelt man mit Aether-Alkohol und fällt aus dieser ätheralkoholischen Lösung etwa vorhandene freie Weinsteinsäure durch Zusatz von geringen Mengen Pottasche. Man fällt alsdann die übrigen Säuren mittelst Bleiessigs als Bleisalze, filtrirt dieselben und zersetzt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Die concentrirten Säuren werden in Methylalkohol gelöst. Einen aliquoten Theil der Lösung verdünnt man mit Methylalkohol, so dass die Lösung circa 2,5 % an Säuren enthält. Man fügt vorsichtig und allmählich gepulvertes Chinin hinzu, bis nach einigem Rühren die Masse von Krystallen ganz durchsetzt ist. Die Menge des Chinins soll höchstens 160–170 % der vorhandenen Citronensäure betragen.

Ein Ueberschuss an Chinin ist wegen der Löslichkeit des neutralen Salzes zu vermeiden. Hat man so die nöthige Menge Chinin gefunden, so fällt man den Rest der alkoholischen Lösung der Säuren mit der entsprechenden Chininmenge. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man und prüft die Filtrate nach derselben Weise auf noch vorhandene Citronensäure.

Findet mit Chinin keine Fällung mehr statt, ist also Citronensäure nicht mehr vorhanden, so versucht man in einem andern aliquoten Theile der alkoholischen Lösung, möglichst concentrirt, die Fällung der Aepfelsäure mit Cinchonin. Die Menge desselben soll im Maximum 140 bis 150 % der vorhandenen Aepfelsäure betragen.

Sind beide Säuren zugegen und gibt Chinin keine weitere Fällung mehr, so kann man sofort Cinchonin zufügen. Die neutralen Chininsalze üben nur geringen Einfluss auf die Fällung des äpfelsauren Cinchonins aus.

Um aus den sauren Alkaloid-Salzen die freien Säuren zu erhalten, versetzt man deren wässrige Lösungen mit Ammoniak. Nach Filtration der Alkaloide fällt man die Säuren als Bleisalze mittelst Bleiessigs und zersetzt die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff.

Man kann auch die Salze mit Barytwasser behandeln. Die ausgefallenen Salze und Basen werden trocken mit Alkohol ausgezogen und die Baryumsalze der Säuren mit Schwefelsäure zersetzt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Anwendung des Ebullioskops zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten, wie Wein, Bier etc., macht Fr. Freyer¹⁾ Mittheilungen. Der Verfasser weist darauf hin, dass die Bestimmung des Alkohols in Flüssigkeiten durch Feststellung ihres Siedepunktes zu unrichtigen Resultaten führt, sobald die alkoholischen Lösungen noch andere Stoffe, Extract, Salze etc., gelöst enthalten. Freyer konnte die Angabe von Thudichum und Dupré²⁾ bestätigen, dass der Siedepunkt einer alkoholischen Flüssigkeit nicht eine Function des Alkoholgehaltes, sondern eine Function des Verhältnisses von Alkohol und Wasser ist, unter Berücksichtigung der geringen Erhöhung des Siedepunktes durch die gelösten festen Verbindungen.

Durch Anwendung des verbesserten Amagat'schen Instrumentes und unter Benutzung einer Correctionstabelle glaubt Freyer auch mittelst des Ebullioskops richtige Zahlen für den Alkoholgehalt zu erhalten. Durch Versuche mit Flüssigkeiten von verschiedenem Gehalt an Alkohol und Extract ist eine derartige Correctionstabelle zu ermitteln. Für das gebräuchlichste Malligand'sche Ebullioskop, das aber keine sehr genauen Ablesungen gestattet, hat der Verfasser eine entsprechende Correctionstabelle ausgearbeitet. Da Freyer auch eine solche für das Amagat'sche Instrument in Aussicht gestellt hat, so verzichte ich auf die Wiedergabe der Correctionstabelle, indem ich mich mit dem Hinweis auf die oben erwähnten Versuche begnüge.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs. Auf eine Fehlerquelle bei der gewichtsanalytischen Methode der Gerbstoffbestimmung macht L. Maschke³⁾ aufmerksam. Nach dieser Methode bestimmt man bekanntlich die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile eines Gerbmateri als vor und nach dem Behandeln mit Hautpulver. Mit dem angewandten Hautpulver wird unter gleichen Bedingungen ein blinder Versuch ausgeführt und

1) Zeitschrift für angewandte Chemie 1896, S. 654.

2) Origin, Nature and Varieties of Wine, S. 146.

3) Dingler's polytechn. Journal 302, 46.