Zusammenfassung.

1. Es werden die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Äther für Essigsäure bei 15° , für Bernsteinsäure bei 15° , 20° und $25,5^{\circ}$, für Zitronensäure Weinsäure, Milchsäure und Oxalsäure bei 15° und bei $25,5$ — $27,5^{\circ}$ im letzten Falle auch bei Gegenwart von Schwefelsäure bestimmt.

2. Es wird die Extraktionsgeschwindigkeit der genannten Säuren aus wässriger Lösung unter Wechsel des Volumens durch Äther, eventuell auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Partheil-Rose'schen Apparat ermittelt.

3. Die Extraktion folgt im Wesentlichen der Formel für monomolekulare Reaktionen, ist innerhalb gewisser Grenzen dem extrahierten Volumen umgekehrt proportional und in erster Annäherung umgekehrt proportional auch dem Verteilungskoeffizienten für 27° .

4. Dividiert man den Verteilungskoeffizienten der genannten Säuren für 27° durch 0,04, so erhält man die Zeit in Minuten, die für praktisch-vollständige Extraktion (nämlich zu 99%) aus 30 ccm Lösung im Partheil-Rose'schen Apparat genügt; Oxalsäurelösungen sind mit Schwefelsäure bis $\frac{1}{6}$ molar zu versetzen; ein geringer Schwefelsäurezusatz empfiehlt sich auch für die anderen Säuren. Bei der Extraktion der Essigsäure ist für möglichste Verdünnung des extrahierenden Äthers zu sorgen und seine Überhitzung zu vermeiden.

Eine neue Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd.

Von

K. Spiro.

(Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Strassburg i. Els.)

Versetzt man eine verdünnte Phenollösung mit einigen Tropfen einer verdünnten ($\frac{n}{10}$) Wasserstoffsuperoxydlösung und gibt dazu etwas frisch bereitete ($\frac{n}{100}$) Eisenvitriollösung, so tritt eine intensive grüne Färbung ein. Versetzt man dann weiter diese Lösung mit verdünntem Alkali (Ammoniak, Ammoniumkarbonat oder Natriumkarbonat), so schlägt die grüne Farbe sofort in rotviolett um. Beim Ansäuern erhält man wieder die grüne Färbung, beim Alkalischemachen die violette und so fort. Anstelle der Phenollösung kann man auch beliebige andere Monohydroxylderivate des Benzols anwenden, zum Beispiel: Kresol, p-Oxybenzoesäure, Tyrosin,

Pikrinsäure u. s. w. Salizylsäure ist wegen der Färbung, die sie selbst mit Ferrisalzen gibt, nicht geeignet, dagegen kann man beim Salizylaldehyd eine Grünfärbung erzielen. Die Reaktion ist sehr empfindlich, man erhält die Grünfärbung noch mit einem Kubikzentimeter einer n_{1000} -Wasserstoffsuperoxydlösung, das heisst mit 0,000017 g.

Die einfachste Deutung der Reaktion ist folgende: Natürlich wird das Ferrosalz durch Wasserstoffsuperoxyd zu Ferrisalz oxydiert, was man daran erkennt, dass zunächst vorübergehend mit dem Phenol eine blauviolette Färbung entsteht, dann aber wird gleichzeitig das Phenol in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe oxydiert, und das entstandene Brenzkatechin gibt dann mit dem entstandenen Ferrichlorid die bekannte smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkali in violett umschlägt.

Abgesehen von dem analytischen Interesse ist die Reaktion auch physiologisch-chemisch interessant. Einmal wegen der Beziehungen, die sich auf diesem Wege zwischen Tyrosin und Adrenalin herstellen lassen, dann aber auch, weil auch in diesem Falle die Oxydation mit Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd im Reagensglas genau ebenso verläuft wie die Oxydation im Tierkörper. Die Oxydation der Buttersäure zu β -Oxybuttersäure und Azetessigsäure einerseits (sogenannte β -Oxydation) und die Oxydation des Tyrosins und Phenols zu Brenzkatechinderivaten andererseits sind chemisch nicht ohne weiteres in Analogie zu setzen, werden aber beide sowohl im Organismus als auch durch das obige Reagens in vitro herbeigeführt.

Zum Nachweis der tierischen und pflanzlichen Peroxydasen, speziell der Phenolasen, verwendet man vielfach aromatische Alkohole, die bei der Oxydation gefärbte Verbindungen geben. Es ist bekannt, dass man dieselbe oder eine ganz ähnliche Reaktion erhält, wenn man statt der Peroxydase Eisensalze verwendet. Umgekehrt kann man natürlich dieselben Alkohole mit Eisensalzen zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxydes verwenden und kommt so zu Reagenzien von grosser Empfindlichkeit. Zum Beispiel liegt nach meinen Versuchen die Grenze der Empfindlichkeit, wenn man eine Mischung von Guajakollösung und Ferrosulfatlösung verwendet, bei 0,000017 g Wasserstoffsuperoxyd.

Eine ähnliche Reaktion wie die oben von mir beschriebene ist auch für den Inosit angegeben worden (vergleiche Hofmeister's Leitfaden, 5. Auflage, Seite 88). Bei der Oxydation mit Eisensulfat und Wasserstoffsuperoxyd gibt er ebenfalls eine gelbgrüne Färbung,

die auf Zusatz von Ammoniak in violett umschlägt. Wenn auch diese Probe dadurch komplizierter ist, dass die Oxydation auch in neutraler Lösung schnell weiter geht und zu blau gefärbten Verbindungen führt, so ist sie doch deswegen interessant, weil sie zeigt, dass auch bei der Oxydation eines hydroaromatischen Körpers zunächst ein Oxydationsprodukt mit der Reaktionsweise des Brenzkatechins entsteht. Wir nehmen dabei an, dass die Gruppe $\text{-C-CH(OH)-CH(OH)-C-}$ durch Wasserstoffsuperoxyd plus Eisensulfat zu $\text{-C-C(OH) = C(OH)-C-}$ oxydiert wird. Damit steht in guter Übereinstimmung, dass auch Weinsäure und Tartrate, die ja auch die Gruppe $\text{-C-CH(OH)-CH(OH)-C-}$ enthalten mit demselben Reagens eine gelbgrüne Färbung geben, die auf Zusatz von Natronlauge oder Soda (nicht Ammoniak) in Violett umschlägt¹⁾. Vielleicht ist überhaupt hierher zu rechnen, dass viele Polyhydroxydverbindungen, zum Beispiel auch Glycerin und Glukose, mit dem Peroxyd-Ferro-Reagens gelblich-grüne Färbung geben, die sich aber bei diesen nicht sauren Körpern auf Zusatz von Alkali nicht ändert.

Die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd wird natürlich durch die Anwesenheit aller solcher Stoffe verhindert, welche die Eisen-Ionen zum Verschwinden bringen, das heisst mit dem Ferrosulfat komplexe Salze bilden, zum Beispiel Seignettesalz oder Cyanide. Das Gemenge $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ist oft als das Analogon der «Oxydationsfermente» der Pflanzen und der Tiere, oder als damit identisch, angesprochen worden, beide verhalten sich, wie man sieht, auch gleich gegenüber dem Cyankalium, das ebenso die Wirkung des Ferments wie die des Eisensalzes aufhebt, für beide ein «Gift» ist.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Über mikroskopische Stahluntersuchung hielt B. Strauss²⁾ auf der letzten Jahresversammlung des Vereins Deutscher Chemiker einen

¹⁾ Vergl. Fenton, diese Zeitschrift 21, 123 (1882).

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie, 27, I, 633 (1914); Stahl und Eisen 34, 1814 (1914).