

schmilzt, alkal. Kupferlösung langsam reducirt, mit dem Mannit isomer sein und gleiches gilt endlich von dem Sorbit, welcher (wasserfrei) bei ca.  $110^{\circ}$  schmilzt<sup>1)</sup> und alkal. Kupferlösung nicht reducirt.

§ 213. Isomer mit Mannitan und Dulcitan sind weiter einige süßschmeckende Substanzen, welchen man den Namen Quercit und Pinit gegeben hat.

Ersterer krystallisirt monoklinoëdrisch, löst sich in 8–10 Th. kalten Wassers, polarisirt rechts ( $+33,5^{\circ}$ ) und schmilzt bei  $235^{\circ}$ .

Letzterer bildet nur undeutliche Krystalle, welche leicht löslich in Wasser, etwas löslich auch in verdünntem Weingeist sind, bei  $150^{\circ}$  schmelzen und eine Ablenkung nach rechts um  $58,6^{\circ}$  zeigen.

Durch Fehlen eines weiteren Wassermoleculs unterscheidet sich endlich von diesen Körpern der Abietit, über welchen s. Z. Rochleder Mittheilungen gemacht hat<sup>2)</sup>.

### Säuren.

§ 214. Ausser der in § 81 erwähnten Reaction der Aepfelsäure erwähnt Barfoed<sup>3)</sup> noch die Umwandlung derselben in Malein- und Fumarsäure, welche bei  $160$ – $170^{\circ}$  vor sich geht und bei welcher ein krystallinisches Sublimat entstehen muss. Er bespricht ferner die Kalkreaction — das Kalksalz darf erst nach Zusatz von 1–2 Raumth. Weingeist zur Lösung gefällt werden, der anfänglich entstehende Niederschlag muss beim Erwärmen erweichen und eine Masse bilden, welche beim Erkalten körnig krystallinisch wird. Als eine neue Reaction erwähnt B. diejenige der Magnesia. Auch das Magnesiumsalz, dargestellt durch Sättigung mit dem Oxyd oder Carbonat oder durch Mischung conc. Lösung äpfelsauren Alkalis mit Chlormagnesium, ist auf Zusatz von Weingeist fällbar als in der Wärme zähe gummiartige Masse, die in der Kälte hart wird. (Magnesiumcitrat verhält sich ebenso.)

Zur Trennung von Oxalsäure (§ 219), Weinsäure (§ 217) und Aepfelsäure benutzt B. die Fällbarkeit der beiden ersteren aus der Lösung neutraler Salze mittelst wässriger Chlorcalciumlösung und die Fällbarkeit der Aepfelsäure aus dem Filtrate nach Zusatz von Weingeist. Ist Weinsäure vorhanden, so muss berücksichtigt werden, dass das Calciumsalz desselben nur langsam fällt. (Siehe auch § 218.)

Zur Trennung von Citronensäure (§ 215) und Aepfelsäure benutzt er den Umstand, dass durch wenig Alkohol das Calciumcitrat vor dem Calciummalate niedergeschlagen wird.

<sup>1)</sup> Vergl. Boussingault im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 16 p. 36 (1872).

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. B. 105 p. 63 und Apoth.-Ver. Jg. 8 p. 363 (1868).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 p. 403 (1868).



Wo Aepfelsäure neben Oxal-, Wein- und Citronensäure in Lösung ist, räth B. die letzteren drei als neutrale Ammoniumsalze durch Weingeist von 98° (7—8 Vol.) auszufällen, nach 12—24 stündigem Stehen zu filtriren und aus dem Filtrate die Aepfelsäure durch Bleiacetat niederzuschlagen.

Zur Trennung von Bernsteinsäure (§ 220) und Aepfelsäure kann man nach B. beide in neutrale Alkalisalze umwandeln, mit Bleiacetat fällen, den Niederschlag mit Ammoniumacetat wieder lösen und aus der Solution durch Zusatz von 2 Raumtheilen Alkohol das Bleimalat wieder niederschlagen. Oder man kann die conc. wässrigen Lösungen der neutralen Kali- oder Natronsalze mit ca. 6 Raumth. Alkohol versetzen, wobei das Succinat un gefällt bleibt.

Ueber die Trennung der Aepfelsäure von Gallusgerbsäure (§§ 49 ff. und 165), Gallus- (§ 151), Benzoë- (§ 26), Essig-, Ameisensäure (§ 139) ist das Original einzusehen.

Zur Beseitigung von Schwefel- und Phosphorsäure aus Lösungen, in denen Aepfelsäure ermittelt werden soll, räth B. erstere aus heisser Lösung durch Chlorbarium zu fällen und aus dem Filtrate das Baryummalat durch Alkohol zu präcipitiren.

§ 215. Die Unlöslichkeit des citronensauren Baryums in Alkohol benutzt Creuse, um die Citronensäure zu bestimmen. Das Citrat muss aus neutraler Lösung durch Baryumacetat und folgendes Mischen der Flüssigkeit mit 2 Vol. Alkohol von 96% gefällt werden.

Der abfiltrirte Niederschlag soll durch Glühen nach Anfeuchten mit Schwefelsäure in Baryumsulfat verwandelt und gewogen werden. Das Citrat soll  $Ba^3C^{12}H^{10}O^{14}$  zusammengesetzt sein, conf. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 446. 1871<sup>1)</sup>.

Schon früher hatte Kämmerer das Baryumsalz zur Erkennung der Citronensäure empfohlen<sup>2)</sup>. Bei Fällung mit überschüssigem essigsaurem Baryum erhält man aus den löslichen Citraten einen anfangs voluminösen Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade allmählig krystallinisch wird (klinorhombische Prismen), Gegenwart anderer Fruchtsäuren ist nicht störend. Ist die Lösung sehr verdünnt, so muss nach Zusatz des Baryumacetates stark eingedampft werden, weil sonst nur nadelförmige Krystalle entstehen. Siehe weiter §§ 218, 219, 220.

§ 216. Es hat ferner Sarandinaki darauf aufmerksam gemacht, dass der Triäthyläther der Citronensäure sich beim Erhitzen auf 110° in zugeschmolzenen Röhren unter Abscheidung eines blauen

<sup>1)</sup> Ueber quantitative Bestimmung der Weinsäure siehe ferner Inette in den Compt. rend. T. 66 (1868) p. 417.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 148 p. 294 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 p. 298 — 1869.



Pulvers zersetzt<sup>1)</sup> und dass ferner Ammoniumcitrat, in Wasserlösung 6 Stunden lang ähnlich behandelt, gleichfalls ein blaues Zersetzungsproduct liefert, wenn die Wasserlösung später in einer flachen Schale der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird. Sabanin und Laskowsky haben<sup>2)</sup> gezeigt, dass Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure die Reaction nicht stören, und dass diese noch mit 1 cg Citronensäure gelingt. Aconitsäure verhält sich der Citronensäure ähnlich. Hat man Fruchtsäfte oder Pflanzenauszüge zu untersuchen, so fällt man aus diesen zunächst Bleicitrat, wandelt letzteres (siehe oben) in Baryumcitrat um und zersetzt dieses mit Ammoniak um mit der so erhaltenen Ammoniumverbindung den Versuch anzustellen.

Für die Citronensäure ist hier noch zu bemerken, dass sie in Wasserlösung optisch inactiv ist. Wenn man sie früher für schwerlöslich in Aether erklärt hatte, so zeigte Roennefahrt, dass 100 Th. Aether 10 Th. kryst. und 13 Th. entwässerte Citronensäure aufnehmen können und dass beim Schütteln von wässrigen Solutionen der Säure mit Aether dieser 3,6% seines Gewichtes an Säure aufnehmen kann.

§ 217. Zur Fällung der Weinsäure (§ 82) verwandelten schon 1864 Berthelot und de Fleurieu dieselbe in saures Tartrat, welches sie durch Zusatz von 5 Raumth. Aether-Alkohol niederschlugen<sup>3)</sup>. Dass bei dieser Gelegenheit auch saures Calciumtartrat mitgefällt werden kann, haben Jokisch und Bolley gezeigt<sup>4)</sup>.

Ueber Bestimmung der im Traubenmost enthaltenen Säuremenge siehe Pasteur<sup>5)</sup>.

Martenson<sup>6)</sup> fällt die Weinsäure aus dem neutralen Kalisalz (in ca. 100 Th. Wasser gelöst) mit Hilfe von Chlorcalcium und etwas Kalkwasser in einer Porcellanschale, deren Wände beim Umrühren mit dem Glasstabe nicht berührt werden dürfen. Nach mehrstündigem Stehen, wenn das Calciumsalz krystallinisch geworden, wird auf getrocknetem und gewogenem Filter abfiltrirt und mit Weingeist von 80—85% ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° hat die Verbindung die Zusammensetzung =  $C^4 H^4 Ca O^6 + 4 H^2 O$ .

§ 218. Ueber quantitative Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure arbeitete Fleischer. Auch er fällt erstere als saures Kaliumtartrat, dessen völlige Abscheidung er durch

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1872 p. 1100, vergl. auch Kämmerer. ib. Jg. 1875 p. 736.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. B. 17 p. 73 — 1878.

<sup>3)</sup> Compt. rend. T. 77 p. 394.

<sup>4)</sup> Dingler's polyt. Journ. B. 183 p. 47 — 1867. Siehe ferner Kissel in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 (1869) p. 409.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. B. 8 (1869) p. 86.

<sup>6)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russl. B. 8 p. 23 — 1868.



Zusatz von 2 Vol. Alkohol von 95 % zur wässrigen Flüssigkeit erreicht. Die Menge des sauren Tartrates findet man nach dem Abfiltriren und Wiederlösen desselben durch Titiren mit Normalalkali (§ 82).

Aus dem Filtrate vom Weinstein wird die Citronensäure durch neutrales Bleiacetat gefällt, der abfiltrirte Niederschlag mit einer Mischung aus gl. Raumth. Alkohol und Wasser ausgewaschen, dann das Citrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freigemachte Citronensäure mit Normalalkali titirt.

Diese Methode ist direct verwendbar, wenn die Säuren frei oder an Alkali gebunden vorliegen<sup>1)</sup>.

Wäre neben den beiden Säuren auch Oxal- und Schwefelsäure vorhanden, so müsste man alle durch Bleiacetat ausfällen (durch welches auch ein Theil etwa vorhandenen Chlors präcipitirt wird) und mit verdünntem Alkohol den Niederschlag auswaschen. Kohlensäurefreies Ammoniak löst aus dem Niederschlage das Bleitartrat, Citrat und einen Theil des Chlorides. Diese Lösung wird mit Schwefelammon und Essigsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoffüberschuss entfernt, Schwefelblei abfiltrirt und nun Weinsäure durch Kaliacetat wie oben gefällt. Ist Chlor anwesend, so muss später das Bleicitrat heiss gefällt und mit überschüssiger Bleiacetatlösung, dann mit verdünntem Alkohol ausgewaschen werden, oder es wird zuerst in der Hitze Kalkcitrat (bei Gegenwart von Alkohol) gefällt, dieses wieder in Essigsäure gelöst und dann die Bleifällung vorgenommen.

Sind auch Kalk und Phosphorsäure anwesend (salzsaure Lösung), so lassen sich Calciumoxalat, desgl. Eisenphosphat durch essigsäures Ammon abscheiden (Auswaschen mit Salmiaklösung damit kein saures Calciumtartrat mitfällt). Später fällt man wieder mit essigsäurem Blei. Das Bleiphosphat wird gleichfalls von Ammon nicht gelöst. Zersetzt man den Theil des Bleiniederschlages, welchen Ammon nicht löst, durch Schwefelammonium, so kann man

<sup>1)</sup> Ueber Trennung von Wein- und Citronensäure mit Hülfe des sauren Tartrates siehe auch Schnitzer in Dinger's polyt. Journ. B. 164 p. 132 (1862).

Will man nach Fällung der Weinsäure als saures Kaliumsalz auch die Citronensäure direct ermitteln, so kann man das Filtrat mit etwas Chlorcalcium versetzen, stark einkochen und endlich durch Zumischen von Kalkwasser alkalisch machen. Das sich dann ausscheidende Calciumcitrat wird heiss abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, später getrocknet und gewogen. (258 Th. des Niederschlages entsprechen 192 Th. Citronensäure.) Siehe auch Allen in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 251 (1877).

Unterscheidung von Wein- und Citronensäure siehe ferner im Arch. f. Pharm. B. 158 p. 206 (1861), desgl. Chapmann und Smith im Laboratory April 1868 und Wimmel in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 411.

Unterscheidung von Weinsäure, neben Aepfel-, Ameisen-, Benzoë-, Bernstein-, Citronen-, Essig- und Oxalsäure siehe Braum in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 7 (1868) p. 349, desgl. Kämmerer ib. B. 8 (1869) p. 300. Siehe auch Cailletet ib. B. 17 p. 499 (1878).



nach Beseitigung des Schwefelbleies die Phosphor-, Schwefel- und Oxalsäure in bekannter Weise ermitteln.

Wäre auch Aepfelsäure zugegen, so würde bei der Fällung von Calciumcitrat auch Malat mit niedergeschlagen werden; letzteres löst sich aber in kochendem Kalkwasser.

Traubensäure würde mit dem Tartrate gefällt, aber von der Weinsäure getrennt, indem man den Weinstein in Salzsäure löst, mit Ammon übersättigt und mit Chlorcalcium versetzt. Letzteres fällt unter diesen Umständen nur traubensauren Kalk<sup>1)</sup>.

Traubensäure ist bekanntlich optisch inactiv, während die Weinsäure in Wasserlösung rechtsdrehend für p. 5  $[a]_D = +14,18^\circ$ , für p 15  $[a]_D = +12,80^\circ$  gefunden wurde. Dass durch Umkrystallisiren des aus der Traubensäure erhaltenen Seignettesalzes und durch Sortiren der verschiedenen Krystalle neben solchen, welche der Weinsäure entsprechen, auch Krystalle gewonnen werden können, welche linksdrehende Lävoracemsäure enthalten, ist bekannt.

Beide, Trauben- und Weinsäure, sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Siehe auch §§ 219 und 220.

§ 219. Von den besprochenen Säuren wird die Oxalsäure (§§ 81, 214, 216 und 218) bekanntlich beim trocknen Erhitzen ohne Abscheidung von Kohle zersetzt, indem Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd dabei entstehen. Eine ähnliche Zersetzung erfährt sie durch conc. Schwefelsäure beim Erwärmen, wobei gleichfalls keine Schwärzung eintreten darf. Abgesehen von ihrem schon besprochenen Verhalten gegen Bleiacetat und Kalksalze ist hier noch besonders darauf aufmerksam zu machen, dass sie in Lösungen, welche frei von Mineralsäuren und Alkali, also möglichst neutral sind, mit Eisenoxydulsalzen beim Erwärmen oder Stehen einen hellgelben krystallinischen Niederschlag liefert. Letzterer löst sich nach Barfoed<sup>2)</sup> in ungefähr 4000 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht aber in oxalsaurem, weinsaurem und citronensaurem Alkalisalz auf. Man muss demnach das Reagens in der Menge anwenden, dass die Pflanzensäuren durch Eisen gebunden werden können.

Wäre Weinsäure zugegen, so könnte diese mit dem Eisenoxydulsalz gleichfalls einen kryst. Niederschlag liefern, welcher aber schmutzigweiss, unter dem Mikroskop vom Oxalat unterschieden und durch sehr verdünnte kalte Salzsäure, in der das Oxalat fast unlöslich ist, entfernt werden kann. Citronensäure erschwert den Nachweis mit Eisenvitriol, weil die Abscheidung des Niederschlages langsamer erfolgt und die Krystalle oft nicht recht deutlich ausgebildet sind. Man kann sie nach dem Abwaschen mit Wasser wieder in wenig warmer Salzsäure lösen und später durch genaues

<sup>1)</sup> Vergl. Fleischer im Arch. f. Pharm. 3 R. B. 5 p. 97 (1874).

<sup>2)</sup> „Lehrb. der org. qualit. Analyse“. Kopenhagen 1880.



Neutralisiren durch Ammon in den ihnen zukommenden Formen abscheiden.

Will man Oxalsäure aus dem Calciumoxalate (§ 110) isoliren, um sie weiter zu constatiren, so möge man dieses in Salzsäure lösen, zu der kochenden Solution soviel verdünnte Schwefelsäure (nicht mehr) setzen, dass diese den Kalk in Sulfat umwandeln kann. Letzteres wird dann durch ein gleiches Vol. Alkohol aus der Flüssigkeit gefällt. Man kann auch in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure das Calciumoxalat lösen mit Bleinitrat die Oxalsäure niederschlagen, abfiltriren und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff die Oxalsäure vom Blei wieder trennen. (Vergl. auch §§ 81, 218 und 220), wo über die quantitative Bestimmung der Oxalsäure die Rede ist. Oxalsäure löst sich in ca. 10 Th. kalten Wassers, aber schon in 2 Th. Alkohol.

§ 220. Auch die Bernsteinsäure (§ 214) gehört zu denjenigen organischen Verbindungen, welche durch conc. Schwefelsäure nicht geschwärzt werden und beim Erhitzen auf dem Platinblech und im Reagensglase keinen kohligen Rückstand geben. In letzterem Falle verflüchtigt sich die Säure grösstentheils unzersetzt. Die Bernsteinsäure unterscheidet sich von der Oxalsäure durch grössere Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser (ca. 15 Th. bei 20°), Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol, grosse Schwerlöslichkeit in Aether. In älteren Pflanzenanalysen wird das Vorkommen von Bernsteinsäure häufiger erwähnt. Es ist aber für manche Fälle wohl noch näher zu prüfen, ob die beobachtete Säure wirklich Bernsteinsäure war. Auch daran ist zu denken, ob, vorausgesetzt letzteres wäre der Fall, nicht die Säure durch Gährungsprocesse während der Bearbeitung entstand.

Zur Erkennung der Bernsteinsäure kann man ihr krystallinisches<sup>1)</sup>, in ca. 250 Th. Wasser lösliches, in Alkohol fast unlösliches Baryunsalz verwenden, welches man bei Anwesenheit von Alkohol durch Fällung mit Chlorbaryum aus Solutionen der Alkalisuccinate erhält. In Salzsäure ist dieser Niederschlag löslich, von Essigsäure wird er nur schwer bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

Auch Chlorcalcium fällt Bernsteinsäure krystallinisch, indessen erst aus recht concentrirten Lösungen ihrer Alkalisalze. Der Niederschlag ist nach Barfoed in ca. 50 Th. Wasser löslich, in Alkohol sehr schwerlöslich. Er wird aber bei Gegenwart des letzteren zunächst amorph abgeschieden, erst durch spätere Umlagerung krystallinisch. In verdünnter warmer Essigsäure, desgl. in einer siedenden Lösung von Chlorammonium löst er sich (Unterschied von Oxalsäure).

Auch der Bleiniederschlag der Bernsteinsäure ist krystallinisch,

<sup>1)</sup> Siehe Barfoed a. a. O. p. 93.



scheidet sich aber nur langsam vollständig aus der Flüssigkeit ab. Bas. Bleiacetat fällt amorpher Niederschlag. Eisenchlorid fällt in den Lösungen neutraler Alkalisuccinate braunrothen amorpher Niederschlag. Oxalsäure wird durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Zur Trennung der Oxalsäure und Bernsteinsäure lässt sich weiter die Löslichkeit des Ammoniumsuccinates in Alkohol verwerthen. Die Trennung von Wein- und Bernsteinsäure führt Barfoed mit Hülfe des bei Gegenwart von Salzsäure und Alkohol gefällten sauren Kaliumtartrates, oder durch Fällung der Weinsäure aus Chlorammonium enthaltender Lösung durch Chlorcalcium aus (heiss zusammenzumischen, dann abzukühlen). Aehnlich kann bei der Trennung von Citronen- und Bernsteinsäure verfahren werden, man muss hier aber anhaltend kochen, bis alles Calciumcitrat abgeschieden wurde. Auch durch Kochen mit Chlorbaryum lässt sich die Citronensäure als Baryumsalz abscheiden, während nach dem Filtriren und Abkühlen das Baryumsuccinat durch Alkohol präcipitirt werden muss (§ 215).

Ueber Trennung von der Aepfelsäure siehe § 214.

§ 221. Die Fumarsäure gehört gleichfalls zu den sublimirbaren Pflanzensäuren, welche durch Bleiacetat fällbar sind und dabei ein allmählig krystallinisch werdendes Präcipitat bilden (§§ 81 und 214). Sie unterscheidet sich von der Bernstein- und Aepfelsäure durch Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, von dem sie nach Lassaigne bei 17° 260 Th. gebraucht. In heissem Wasser ist sie bedeutend leichter löslich, auch in Aether und kaltem Weingeist löst sie sich. Aeusserst schwerlöslich ist ihr Silbersalz, auch das Manganoxydulsalz ist in Wasser schwerlöslich, während es sich in Alkohol leicht löst. Das saure Kaliumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich und wird, ebenso wie das saure Ammoniumsalz, von 80 procentigem Weingeist in der Kälte fast gar nicht aufgenommen. Durch Kalkwasser wird Fumarsäure nicht gefällt. Fumarsäure ist nach Pasteur optisch inactiv.

Die gleichfalls inactive, der vorigen isomere Maleinsäure giebt wie sie ein krystallinisches Bleisalz. Sie ist leichtlöslich in Wasser, nicht unzersetzt sublimirbar.

Hier möge weiter auch noch die Chinasäure Erwähnung finden, welche allerdings durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt wird (durch Bleiessig und Ammoniak wird sie präcipitirt) und welche auch beim Sättigen mit Kalkmilch anfangs ein in Wasser lösliches Kalksalz liefert. Soll sie isolirt werden, so kann man durch neutrales Bleiacetat andere Pflanzensäuren zunächst beseitigen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen, dann nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch kochen und nach dem Eindampfen die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen. Es scheidet sich allmählig krystallinischer chinasaurer Kalk aus, was durch Zusatz von Weingeist beschleunigt wird. Dass man



hier in der That das Kalksalz vor sich hat, erkennt man, wenn man mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, an dem Freiwerden des in gelben Nadeln krystallisirenden flüchtigen Chinons, dessen jodartiger Geruch noch Spuren zum Nachweis gelangen lässt (§ 167 beim Arbutin).

Chinasäure ist in Wasser leichtlöslich, auch ihr Silbersalz löst sich leicht in Wasser<sup>1)</sup>.

§ 222. Wenn es auch noch nicht über allen Zweifel erhaben ist, dass die Milchsäure in lebenden Pflanzen anzutreffen sei, so müssen wir über sie hier doch einige Worte sagen, weil sie mitunter beim Stehen von Pflanzenauszügen aus Kohlehydraten etc. hervorgeht und daher häufiger bei Analysen von Pflanzen beobachtet wurde. Soll sie aufgesucht werden, so macht man in der Regel von ihrer Fähigkeit, aus wässriger Lösung in Aether überzugehen und nach Verdunsten der Aetherausschüttelung als stark saure, syrupöse, in Wasser und Alkohol leichtlösliche Masse zurückzubleiben, Gebrauch. Ihr Kalksalz ist leicht löslich (in ca. 10 Th. kalten Wassers), ebenso ihr Bleisalz; man kann dadurch die Milchsäure von manchen der vorher erwähnten Säuren trennen, dass man diese entweder als Blei- oder Kalksalze ausfällt oder — falls freie Säuren vorliegen — durch Digestion mit Calcium- oder Bleicarbonat bindet. Milchsaurer Kalk ist ferner auch in kochendem 85 procentigen Weingeist löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner heissgesättigten spirituösen Lösungen, ebenso aus den heissbereiteten wässrigen nach einiger Zeit aus. Aus Alkohollösung wird das Calciumlactat endlich auch durch Aether (anfangs amorph, dann krystallinisch werdend) ausgeschieden<sup>2)</sup>. Auch das Magnesiumsalz, welches am besten bei Gegenwart von Alkohol aus conc. Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiumchlorid gefällt wird, ist krystallinisch, ebenso das Zinksalz, welches man so häufig zum Nachweis der Milchsäure verwendet. Ersteres bedarf in der Kälte ca. 30 Th., letzteres 60 Th. Wasser, während sie in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind. Glaubt man freie Milchsäure vor sich zu haben, so wird die eventuel stark eingedampfte wässrige Lösung erhitzt, mit Zinkoxyd digerirt, abgekühlt und die ausgeschiedene Masse unter dem Mikroskop geprüft. Es müssen büschelförmig angeordnete Nadeln, sphärokrystallinische Massen neben vierseitigen Prismen und keulenförmigen Gebilden erkannt werden. Das Zinksalz der Fleisch- oder Paramilchsäure ist viel leichter löslich (in ca. 6 Th. kalten Wassers). Nimmt man anstatt Zinkoxyd Silbercarbonat, so entstehen auch

<sup>1)</sup> Ueber die Rubichlorsäure, welche mitunter die Chinasäure in Pflanzen begleitet und welche gleichfalls nur durch alkalische Bleiacetatlösung gefällt wird, siehe Schwarz in den Sitz.-Ber. der Akad. d. W. in Wien Math. nat. Cl. Jg. 1852 p. 26. Die Rubichlorsäure wird durch Kochen ihrer Wasserlösung mit verd. Salzsäure zerlegt, indem sich grünes, in Wasser unlösliches Chlorrubin absetzt.

<sup>2)</sup> Vergl. Barfoed a. a. O. p. 144.



hier beim Erkalten nadelförmige Krystalle, welche in Alkohol löslich sind.

Das lufttrockene Kalksalz der Milchsäure enthält 29,2 % Wasser, und 18,2 % Kalk, das Zinkoxydsalz 18,2 % Wasser und 27,3 % Zinkoxyd.

§ 223. In den meisten Eigenschaften gleicht der Milch- die ihr homologe Glycolsäure, welche man u. A. im Saft unreifer Trauben aufgefunden hat. Dieselbe kann aus Aetherlösungen krystallinisch erhalten werden, schmilzt bei 78—79°, destillirt mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt. Ihr Baryumsalz ist in 7,9 Th. kalten Wassers löslich, ihr Calciumsalz, welches in seidenglänzenden Nadeln erhalten werden kann, erst in 80,8 Th., ihr krystallinisches Zinksalz in 31,6 Th., ihr gleichfalls krystallinisches neutrales Bleisalz in 31,17 Th. Sehr schwerlöslich ist der mit bas. Bleiacetat entstehende Niederschlag (ca. 10000 Th.), der sich mit Erfolg bei der Abscheidung der Glycolsäure verwenden lässt und der durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure in das vorerwähnte neutrale Bleisalz umgewandelt werden kann. Auch diese Säure lässt sich leicht durch Aether ausschütteln. Ihr Kalksalz enthält 23,09 % Kalk, ihr neutrales Bleisalz 62,48 % Bleioxyd.

#### Eiweisssubstanzen etc.

§ 224. In § 95 ist empfohlen worden, zur Berechnung der Menge der Eiweisssubstanzen das Resultat der Stickstoffanalysen mit 6,25 zu multipliciren. Letztere Zahl hat zur Voraussetzung, dass die Eiweisssubstanzen 16 % Stickstoff enthalten<sup>1)</sup>. Von verschiedenen Seiten ist nun aber schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass der Stickstoffgehalt der meisten Eiweisssubstanzen höher als 16 % ist und namentlich bei den Analysen von Getreidearten, Hülsenfrüchten, Oelsamen etc. durchschnittlich zu mindestens 16,60 % angenommen werden kann, dass es deshalb besser sei den

<sup>1)</sup> Früher hat man wohl unter Annahme eines Gehaltes von 15,6 % Stickstoff mit 6,33 multiplicirt. In Bezug auf die Stickstoffanalyse hat schon v. d. Burg (Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 322 — 1865), desgl. Nowak *ibid.* B. 11 p. 324 (1871), Seegen u. Nowak *ibid.* B. 12 p. 316 (1873), *ibid.* B. 13 p. 460 (1874) darauf hingewiesen, dass die Methode von Varentrapp u. Will bei Alkaloiden, Eiweisssubstanzen etc. den Gehalt an Stickstoff zu niedrig finden lässt. Andererseits hat Meusel (*ibid.* B. 5 p. 197 — 1866) sich veranlasst gesehen, hiergegen sich auszusprechen. Auch Märcker hat in den *Annal. d. Landwirthsch.* Jg. 12 p. 619 nachgewiesen, dass der Fehler nicht so gross ist, falls man nur mit magnesiafreiem Natronkalk arbeitet. Siehe ferner Kreuzler in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* B. 12 p. 354 (1873), Märcker *ib.* p. 221, Märcker u. Abesser *ib.* p. 447, Johnson *ib.* 446, Ritthausen *ib.* B. 13 p. 240 (1874), Settegast *ib.* B. 17 p. 501 (1878). Ueber Stickstoffbestimmung siehe ferner Nowak in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* B. 12 p. 102 (1873), desgl. Makris *ib.* B. 16 p. 249 (1877), Habermann *ib.* B. 17 p. 376 (1878), Pflüger in *Arch. f. ges. Phys.* B. 18 p. 117 (1879), Hanko in den *Ber. d. d. chem. Ges.* B. 12 p. 451 (1879), Schiff in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* B. 195 p. 293, Ritthausen in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 18 p. 601 (1879).