

Organische Säuren¹⁾.

Durch Chlorbaryum werden aus neutraler Lösung gefällt:

Oxalsäure, weiss	}	in Chlorwasserstoffsäure löslich.
Weinsäure ²⁾ „		

Durch Bleiacetat werden aus neutraler Lösung gefällt:

Cyanwasserstoffsäure, weiss	}	in heissem Wasser löslich.
Cyansäure, „		
Oxalsäure, „	}	in Salpetersäure löslich.
Aepfelsäure, „		
Weinsäure, „		
Citronensäure, „		
Gerbsäure, gelblich		

Durch Silbernitrat werden aus neutraler Lösung gefällt:

Cyanwasserstoffsäure, weiss	}	in Salpetersäure unlöslich.
Ferrocyanwasserstoffsäure, weiss		
Ferricyanwasserstoffsäure, orange		
Rhodanwasserstoffsäure, weiss		
Nitroprussidwasserstoffsäure, fleischfarben		
Cyansäure, weiss, in Salpetersäure löslich.		
Essigsäure, weisse Schuppen, in heissem Wasser löslich.		
Oxalsäure, weiss, in Salpetersäure löslich.		

¹⁾ Ob überhaupt organische Säuren in der zu prüfenden Substanz vorhanden sind, kann in den meisten Fällen durch die Vorprüfung constatirt werden (siehe S. 82).

²⁾ Diese Säuren werden nur aus concentrirter Lösung durch Chlorbaryum gefällt.

Weinsäure, weiss, beim Kochen sich schwärzend.

Traubensäure, verhält sich wie Weinsäure.

Citronensäure, weiss, durch Einwirkung des Lichts sich schwärzend.

Aepfelsäure, weiss, wird durch Kochen reducirt.

Salicylsäure, weiss.

Gallussäure, Ausscheidung von metallischem Silber.

Pyrogallussäure desgleichen.

Durch Eisenchlorid werden aus neutraler Lösung gefällt:

Bernsteinsäure, bräunlichroth.

Benzoësäure, bräunlichroth.

Zimmtsäure, gelb.

Gerbsäure, blauschwarz (auch in essigsaurer Lösung).

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung wird gefällt:

Ferrocyanwasserstoffsäure, blau.

Durch Eisenchlorid entsteht eine Färbung:

a) In neutraler Lösung:

Essigsäure, braunroth.

Ameisensäure, braunroth.

Meconsäure, blutroth.

Gallussäure, blauschwarz.

Salicylsäure, violett.

b) Bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure:

Ferricyanwasserstoffsäure, bräunlichroth.

Rhodanwasserstoffsäure, blutroth.

Cyanwasserstoffsäure. Blausäure CNH.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet eine leicht flüchtige, farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit.

Die Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die der schweren Metalle fast alle unlöslich. Zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure in unlöslichen Cyanverbindungen erwärmt man auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge, filtrirt vom Niederschlage

ab und prüft das Filtrat, wie unten angegeben. Die wässerigen Lösungen der Cyanmetalle riechen nach Blausäure; dieselben werden auf Zusatz einer verdünnten Säure zerlegt. Dasselbe findet beim Glühen der Cyanmetalle statt, wobei sich entweder Metall und Cyangas (Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure mit den edlen Metallen), oder Stickstoffgas mit Kohlenmetall bildet.

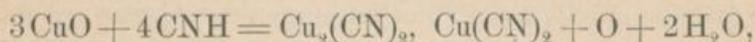
Durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure werden sämtliche Cyanmetalle zersetzt.

Zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure kann ihr Verhalten gegen *Eisenoxyduloxylösung* benutzt werden; oder man führt dieselbe durch Abdampfen mit *Schwefelammonium* in Rhodanwasserstoffsäure über und prüft auf diese mit Eisenchlorid. (Siehe Cyankalium S. 45.)

Empfindlicher als die Rhodanreaction ist die von Vortmann angegebene Nitroprussidreaction. Zur Ausführung versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitrit, fügt ebensoviel Eisenchlorid und alsdann verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die gelbbraune Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb übergegangen ist. Man erhitzt nun zum Kochen und fällt in der abgekühlten Flüssigkeit den Ueberschuss an Eisen mit wenig Ammoniak. Die Gegenwart von Nitroprussidnatrium in der vom Eisenhydroxyd-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit documentirt sich nun durch die schön violette Färbung, welche auf Zusatz weniger Tropfen stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums entsteht. Nach einigen Minuten geht die Färbung in Blau, dann in Grün und schliesslich in Gelb über. Bei sehr minimalen Mengen von Blausäure bildet sich nur eine bläulichgrüne Färbung, welche bald in Grünlichgelb übergeht.

Zur Erkennung geringer Mengen von Blausäure lässt sich auch die Guajakreaction verwenden. Um dieselbe auszuführen, extrahirt man etwa 5 g Guajakharz mit 100 ccm Alkohol und tränkt mit dieser Lösung kleine Streifen Filtrirpapier. Nach dem Verdunsten des Alkohols befeuchtet man die Streifen mit einigen Tropfen einer ganz verdünnten Kupfervitriollösung ($\frac{1}{4}$ Proc. Kupfervitriol enthaltend) und betupft die Streifen

mit der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche vorher mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Ist Blausäure vorhanden, so entsteht, infolge activ ausgeschiedenem Sauerstoff



eine schöne, intensiv blaue Färbung. Wenn aus einer Flüssigkeit Blausäure entweicht, so genügt es, die Papierstreifen über der Flüssigkeit aufzuhängen, um die Reaction hervorzubringen.

Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6 .

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet perglänzende, an der Luft rasch blau werdende Blättchen. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Aether wird die Ferrocyanwasserstoffsäure aus der alkoholischen und wässerigen Lösung wieder ausgeschieden.

Die Ferrocyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, während die übrigen zum grössten Theil unlöslich sind. Die unlöslichen Ferrocyanmetalle werden durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, unter Ausscheidung der betreffenden Hydroxyde und Bildung von Ferrocyankalium oder -natrium, zerlegt. Um demnach die Ferrocyanwasserstoffsäure nachzuweisen, filtrirt man vom entstandenen Niederschlage ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verfäht, wie unten (für die löslichen Ferrocyanverbindungen) angegeben.

Durch Glühen, sowie durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, werden die Salze zerstört.

Die löslichen Ferrocyanverbindungen charakterisiren sich vorzugsweise durch ihr Verhalten gegen *Eisenoxydsalze*, mit welchen sie einen blauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid erzeugen. (S. 12.)

Kupfersulfat fällt braunrothes Kupfer-Ferrocyanid.

Silbernitrat erzeugt weisses Silber-Ferrocyanid, unlöslich in Ammoniak. (Unterschied von der Cyanwasserstoffsäure.)

Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6 .

Die Ferricyanwasserstoffsäure bildet blaugrüne Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich. Die meisten Ferricyanmetalle sind in Wasser löslich, die unlöslichen Verbindungen werden durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge, unter Fällung der Hydroxyde und Bildung von Ferricyankalium, zerlegt. Zur Erkennung der Ferricyanwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen verfährt man, wie bei der Ferrocyanwasserstoffsäure angegeben.

Gegen concentrirte Schwefelsäure oder in der Glühhitze verhalten sich die Ferricyan-, wie die Ferrocyan-Verbindungen. Von den letzteren unterscheiden sich die Ferricyansalze durch ihr indifferentes Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

Eisenoxydsulfat erzeugt blaues Ferro-Ferricyanid. (Siehe S. 12.)

Kupfersulfat: gelbgrünes Kupfer-Ferricyanid.

Silbernitrat: rothbraunes Silber-Ferricyanid, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Rhodanwasserstoffsäure. Sulfocyanwasserstoffsäure CNSH.

Farbloses Oel, welches bei $-12,5^{\circ} C.$ erstarrt, in Wasser leicht löslich.

Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, während diejenigen der schweren Metalle grösserentheils unlöslich sind. Letztere werden durch Kochen mit Alkalien, unter Fällung der Metalloxyde und Bildung von Sulfocyanalkalien, zerlegt. Die Rhodanwasserstoffsäure lässt sich in der filtrirten Flüssigkeit, nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, nachweisen. Durch Glühen zerfallen die meisten Rhodanmetalle in Stickstoff, Cyan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall.

In der wässerigen Auflösung der Sulfocyanverbindungen bringt *Eisenchlorid* eine blutrothe Färbung hervor (siehe S. 12), welche auf Zusatz von Alkalien, unter Abscheidung von Eisen-

hydroxyd, verschwindet, durch Chlorwasserstoffsäure jedoch nicht verändert wird. (Unterschied von der Essigsäure.)

Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure und Oxalsäure entfärben die rothe Lösung; dasselbe findet durch Natriumacetat statt. Fügt man zu letzterer Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, so tritt die Färbung wieder auf. (Unterschied von der Essigsäure.)

Silbernitrat erzeugt weisses, flockiges Sulfocyansilber, in Ammoniak schwer löslich.

Nitroprussidwasserstoffsäure $H_4Fe_2Cy_{10}(NO)_2$.

Die Nitroprussidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanmetalle. Die gewöhnlichste derselben ist das Nitroprussidnatrium, ein in Wasser lösliches Salz von rother Farbe.

Durch Alkalien werden die Nitroprussidverbindungen, unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Stickstoffgas, in Ferrocyanmetall und Nitrite umgewandelt.

Die löslichen Nitroprusside erzeugen in der Auflösung von *Kalium-* oder *Natriumsulfid* eine purpurrothe Färbung, welche bald wieder verschwindet.

Silbernitrat fällt fleischfarbenes Nitroprussidsilber, unlöslich in Salpetersäure.

Cyansäure CNOH.

Die Cyansäure bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem und stechendem Geruch, welche sich durch Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Die Verbindungen der Cyansäure mit den Alkalien sind in Wasser löslich. Durch Glühen werden die Cyanate nicht zersetzt.

Uebergiesst man die trockene Substanz mit *verdünnter Schwefelsäure*, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Folge beigemengter unzersetzter Cyansäure, einen stechenden Geruch besitzt. Der Rückstand enthält Ammoniumsulfat.

Silbernitrat fällt weisses Silbercyanat, welches sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Feuererscheinung zersetzt. (Unterschied von Chlorsilber.) Der Niederschlag ist in Salpetersäure und Ammoniak auflöslich.

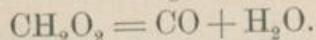
Bleiacetat erzeugt weisses, krystallinisches Bleicyanat, in heissem Wasser auflöslich. (Unterschied von der Cyanwasserstoffsäure etc.)

Ameisensäure HCOOH.

Die Ameisensäure bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallisirt und bei 99° siedet.

Sämmtliche ameisensaure Salze (Formiate) sind in Wasser löslich, einige Verbindungen, z. B. Bleiformiat, zeichnen sich durch Unlöslichkeit in Alkohol aus. Durch Glühen werden dieselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sämmtliche ameisensaure Salze, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas.



Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung der ameisensauren Salze eine tief dunkelrothe Färbung von Eisenformiat. Freie Ameisensäure bringt nur dann die Färbung hervor, wenn die Flüssigkeit annähernd mit Ammoniak neutralisirt wird. Ist ameisensaures Salz im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich beim Kochen sämmtliches Eisen als basisches Salz aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Die rothe Lösung von Eisenformiat wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure); Ammoniak scheidet alles Eisen aus derselben ab (Unterschied von der Citronensäure, Weinsäure etc.).

Silbernitrat fällt, in concentrirter Lösung eines ameisensauren Salzes, weisses Silberformiat (HCOOAg), welches sich allmählich, unter Abscheidung von metallischem Silber, zersetzt. (Unterschied von der Essigsäure.) Beim Erwärmen tritt die Reduction sofort, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein. In verdünnten Auflösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erhitzen der Flüssigkeit wird jedoch metallisches Silber

ausgeschieden. Freie Ameisensäure wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Quecksilberoxydulnitrat erzeugt in concentrirter Lösung eines Formiats weisses Quecksilberoxydulformiat $[(\text{CHOO})_2\text{Hg}_2]$, welches beim Erhitzen in Quecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt. (Unterschied von der Essigsäure.) Verdünnte Lösungen verhalten sich gegen Quecksilberoxydulnitrat wie gegen Silbernitrat. Freie Ameisensäure wird durch das Reagens nicht gefällt.

Quecksilberchlorid wird auf Zusatz von freier Säure oder eines Formiats zuerst zu Quecksilberchlorür und alsdann zu Quecksilber reducirt. (Unterschied von der Essigsäure.) Wird die freie Säure mit etwas *Quecksilberoxyd* erwärmt, so tritt Anfangs Lösung desselben ein, bald beginnt aber die Ausscheidung von grauem, metallischem Quecksilber, unter Entwicklung von Kohlensäure.

Wässrige *Chromsäurelösung* wirkt auf die Ameisensäure oxydirend ein und zerlegt dieselbe in Kohlensäure und Wasser. (Unterschied von der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure.)

Neutralisirt man die freie Ameisensäure mit Natriumcarbonat, dampft die Flüssigkeit ab und fügt den Rückstand zu einer Mischung von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, so tritt, beim Erwärmen, der charakteristische Geruch nach Ameisensäureäther auf.

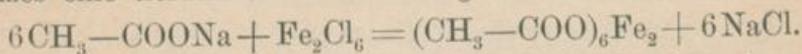
Essigsäure $\text{CH}_3\text{—COOH}$.

Die Essigsäure stellt eine farblose, durchdringend und angenehm sauer riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,056 bei $15,5^\circ \text{C}$. dar. Der Siedepunkt liegt bei 119° . Mit Wasser ist dieselbe in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit Alkohol.

Die meisten essigsauren Salze (Acetate) sind in Wasser löslich, schwer löslich sind nur einige wenige, z. B. Quecksilberoxydul- und Silberacetat.

Durch Glühen werden dieselben zersetzt. (Alkaliacetate können ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzt werden.) Der Rückstand enthält entweder Carbonat, so bei den Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, Oxyd oder Metall, bei den übrigen essigsäuren Salzen, unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle.

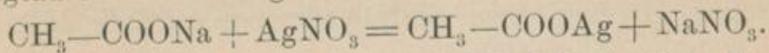
Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung eines essigsäuren Salzes eine tiefdunkelrothe Färbung von Eisenacetat.



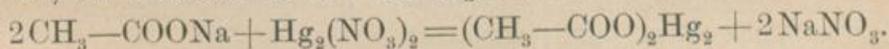
Freie Essigsäure bringt nur dann eine Färbung hervor, wenn die Flüssigkeit annähernd mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak neutralisirt wird. Ist essigsäures Salz im Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich beim Kochen sämtliches Eisen als basisches Eisenacetat aus und die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Die rothe Eisenacetatlösung wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelb (Unterschied von der Rhodanwasserstoffsäure); Ammoniak scheidet aus derselben alles Eisen als Hydroxyd ab. (Unterschied von der Citronensäure, Weinsäure etc.)

Silbernitrat gibt in der Lösung eines neutralen Acetats einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Silberacetat, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in Form glänzender Blättchen ausgeschieden wird. Freie Essigsäure wird nicht gefällt.



Quecksilberoxydulnitrat bringt in der Lösung eines Acetats oder in freier Essigsäure einen weissen, schuppigen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberoxydulacetat hervor, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

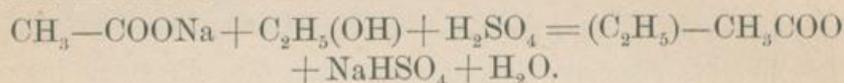


Das Quecksilberoxydulacetat ist in kochendem Wasser unter partieller Zersetzung löslich und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder krystallinisch aus. Der ausgeschiedene Niederschlag ist indess in Folge beigemengten metallischen Quecksilbers grau gefärbt.

Quecksilberchlorid erzeugt keine Fällung.

Auf Zusatz von *verdünnter Schwefelsäure* und Erwärmen der Flüssigkeit wird die Essigsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben und gibt sich leicht durch ihren Geruch zu erkennen.

Erwärmt man die Lösung eines Acetats mit einem Gemisch von *Alkohol* und *concentrirter Schwefelsäure*, so bildet sich Essigäther, welcher sich durch einen sehr angenehmen, charakteristischen Geruch auszeichnet.



Wird ein essigsames Salz mit *arseniger Säure* im Glasröhrchen erhitzt, so entsteht Kakodyloxyd, welches sich durch seinen widrigen Geruch charakterisirt. (Siehe Arsenigsäureanhydrid S. 30.)

Milchsäure $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$.

Farblose, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,215, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Bei der Destillation zerfällt dieselbe in Lactid, Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Aldehyd und Ameisensäure über; mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt dieselbe reines Kohlenoxydgas. Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Milchsäure in Oxalsäure übergeführt.

Sämmtliche milchsauren Salze (Lactate) sind in Wasser löslich und können bis auf 170° ohne Zersetzung erhitzt werden. Die milchsauren Alkalien sind nicht krystallisirbar.

Die einzigen schwerlöslichen milchsauren Salze sind das Calcium-, Zink- und Bleilactat.

Ersteres Salz wird durch Kochen der Milchsäure mit Calciumcarbonat erhalten und scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit in Form weisser, harter Körnchen aus. Calciumlactat ist in heissem Wasser und Alkohol löslich. Unter dem Mikroskop betrachtet, bildet dasselbe Büschel feiner Nadeln, von denen je zwei so an einander gelagert sind,

dass sie mit den kurzen Stielen in einander übergehenden Besen oder Pinseln gleichen. (Funke.)

Zinklactat entsteht durch Kochen der Milchsäure mit Zinkcarbonat. Beim Erkalten scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt war, das Salz in krystallinischen Krusten, sonst in feinen spiessigen Nadeln aus. Da das Zinklactat in Alkohol fast unlöslich ist, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung desselben aus verdünnten Lösungen benutzt werden.

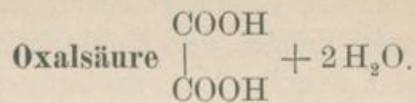
Lässt man einen Tropfen der Zinklactatlösung auf einem Objectivglas langsam verdunsten, so beobachtet man unter dem Mikroskop die Ausscheidung tannen- und keulenförmiger Krystalle, welche Formen für dieses Salz charakteristisch sind.

Zum Nachweis der Milchsäure in thierischen Flüssigkeiten u. s. f. concentrirt man dieselben durch Eindampfen, fügt Barytwasser hinzu und filtrirt vom Niederschlage ab. Das Filtrat wird, zur Verjagung etwa vorhandener flüchtiger Säuren, mit Schwefelsäure destillirt, der Rückstand mit Alkohol übergossen und einige Tage stehen gelassen. Man dampft alsdann auf Zusatz von Kalkmilch zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt ab und leitet, zur Fällung des Kalks, Kohlensäure in das Filtrat. Das Calciumcarbonat wird, nach dem Kochen der Flüssigkeit, abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Lässt man diesen langsam verdunsten, so scheiden sich Krystalle von Calciumlactat aus, welche mikroskopisch untersucht werden können.

Ist nur wenig Milchsäure vorhanden und werden keine Krystalle ausgeschieden, so dampft man die alkoholische Lösung zur Syrupdicke ein, fügt absoluten Alkohol hinzu und lässt stehen, wodurch ein dunkler Niederschlag (Extractivstoff mit Kalk) ausgeschieden wird. Giesst man die Flüssigkeit ab und fügt etwas Aether hinzu, so werden selbst Spuren von Calciumlactat ausgeschieden, welche ebenfalls mikroskopisch zu untersuchen sind. (Scherer.)

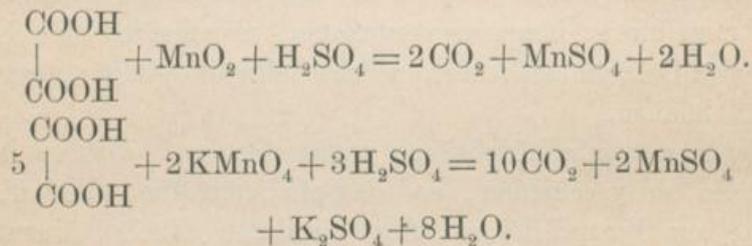
R. Palm benutzt zur Erkennung und Bestimmung der Milchsäure das Verhalten gegen basisches Bleiacetat bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak. Man fügt zu der zu fäl-

lenden Flüssigkeit zuerst basisches Bleiacetat und alsdann so lange alkoholisches Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Bleilactat ist dem Bleichlorid ähnlich, es ist amorph und setzt sich rasch zu Boden. In vielem Wasser, sowie in Essigsäure, Milchsäure und Kalilauge ist der Niederschlag löslich, unlöslich in Alkohol.



Farblose, nadel- oder säulenförmige Krystalle, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und beim Erwärmen ihr Krystallwasser vollständig verlieren. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 150—160° lässt sich die entwässerte Säure sublimiren, bei stärkerem Erhitzen schmilzt dieselbe und zersetzt sich schliesslich in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zerfällt die Oxalsäure, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenoxydgas; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von *Mangansuperoxyd* oder *Kaliumpermanganat* entsteht ausschliesslich Kohlensäure.



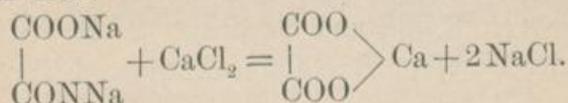
Dieselbe Zersetzung erleiden die oxalsäuren Salze (Oxalate), welche beim Glühen ebenfalls, unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, zerlegt werden. Der Rückstand enthält entweder Carbonat, wie die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Ausnahme der Magnesia, Oxyd oder Metall, je nach der Reducirbarkeit des betreffenden Metall-oxyds.

Von den Oxalaten sind die der Alkalien (auch einige der

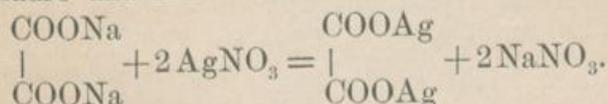
schweren Metalle) in Wasser löslich. Die unlöslichen oxalsauren Salze können sämmtlich durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. Der Rückstand enthält Carbonat, während die Oxalsäure als Natriumoxalat in Lösung geht.

Oxalsäure oder lösliche Oxalate werden durch Kali nicht gefällt. (Unterschied von Weinsäure.)

Kalkwasser oder lösliche Kalksalze (Chlorcalcium, Calciumsulfat) fällen weisses Calciumoxalat, unlöslich in Essigsäure. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

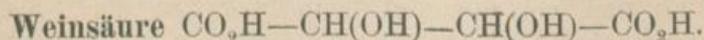


Silbernitrat erzeugt weisses Silberoxalat, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.



Zur Auffindung der Oxalsäure in thierischen Substanzen (Sedimenten etc.), in welchen sie meist als Calciumoxalat vorkommt, wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt, die filtrirte Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt und hierauf mit Essigsäure übersättigt. Um sicher zu sein, dass der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat nicht auch Calciumphosphat enthält, wird derselbe nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wieder mit Ammoniak und hierauf mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt.

Im Harn lässt sich die Oxalsäure am einfachsten dadurch nachweisen, dass man mit etwas Essigsäure ansäuert und hierauf eine Lösung von Calciumacetat zusetzt, wodurch Calciumoxalat ausgeschieden wird. Die Flüssigkeit muss 24 Stunden stehen.



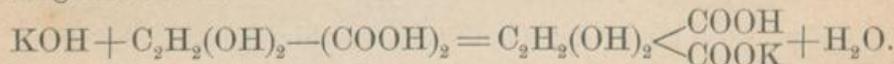
Krystallisirt in klaren, schiefen rhombischen Prismen von scharf saurem Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich.

Beim Erhitzen bis auf 170° schmilzt dieselbe, stärker erhitzt tritt, unter Abscheidung von Kohle, Zersetzung ein, deren Producte den charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker verbreiten.

Die neutralen weinsauren Salze (Tartrate) sind meist in Wasser löslich, die Hydrotartrate sind schwerer löslich; diese gehen indess durch Behandeln mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht in Auflösung. Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nehmen ebenfalls alle in Wasser unlöslichen Tartrate leicht auf.

Beim Erhitzen schwärzen sich die Salze und hinterlassen ein Gemenge von Kohle und Carbonat (z. B. Kaliumtartrat) oder Oxyd oder Metall (z. B. Kalium-Antimonyl-Tartrat, Brechweinstein).

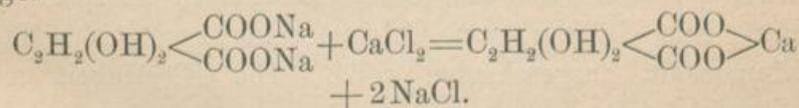
Kalilauge erzeugt in der Lösung der freien Weinsäure zuerst einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Kaliumhydrotartrat (Weinstein), welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht wieder löst.



In verdünnten Lösungen bildet sich derselbe erst bei längerem Stehen. Umrühren der Flüssigkeit, besonders aber Zusatz von Alkohol, befördert die Fällung.

Hat man Tartrate in Lösung, so versetzt man zur Prüfung auf Weinsäure mit *Kaliumacetat* und *Essigsäure*, worauf sich ebenfalls Kaliumhydrotartrat ausscheidet.

Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weisses Calciumtartrat, löslich in Kali- oder Natronlauge.

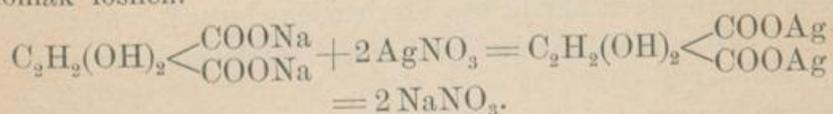


Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat ab und verschwindet beim Erkalten der Flüssigkeit wieder. (Unterschied von Calciumoxalat.) Enthält die Flüssigkeit Ammoniumsalze, so kann die Fällung durch Chlorcalcium verzögert oder vollständig verhindert werden.

Kalkwasser bewirkt in der Lösung neutraler Tartrate einen weissen Niederschlag von Calciumtartrat, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. Frisch gefälltes Calciumtartrat ist sowohl in freier Weinsäure, als auch in Chlorammonium löslich. Die freie Säure wird nur dann gefällt, wenn man Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zufügt.

Calciumsulfat erzeugt in der Lösung der freien Weinsäure keine Fällung; in neutralen Tartraten entsteht erst nach längerer Zeit ein Niederschlag. (Unterschied von der Oxalsäure.)

Silbernitrat fällt aus der Lösung eines neutralen Salzes weisses, flockiges Silbertartrat, in Salpetersäure und Ammoniak löslich.



Beim Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag, in Folge ausgeschiedenen metallischen Silbers, geschwärzt. Löst man denselben in wenig Ammoniak, fügt etwas festes Silbernitrat hinzu und erwärmt gelinde, so scheidet sich das Silber als Spiegel an den Glaswänden ab.

Freie Weinsäure wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Versetzt man die Lösung von freier Weinsäure oder die eines Tartrats mit wenig Eisenvitriollösung, fügt einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd oder ein Körnchen Natriumsperoxyd und alsdann Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so entsteht eine violette Färbung. Hierdurch unterscheidet sich die Weinsäure von der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Tartrate, sowie die freie Weinsäure, unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefeliger Säure zersetzt.

Durch Schmelzen mit *Kaliumhydroxyd* wird die Weinsäure in Essigsäure und Oxalsäure zerlegt.

Zur Trennung der Weinsäure von der Oxalsäure versetzt man die Lösung mit Kalkwasser, wodurch beide Säuren

gefällt werden. Behandelt man den Niederschlag mit Chlorammonium, so geht das Calciumtartrat in Lösung.

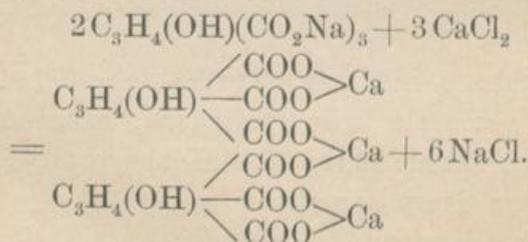
Citronensäure $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3 + H_2O$.

Die Citronensäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen von starkem, angenehm saurem Geschmack, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Dieselbe schmilzt bei 100° in ihrem Krystallwasser, stärker erhitzt, tritt unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton Zersetzung ein. Die auftretenden Dämpfe haben einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher von dem bei der verkohlenden Weinsäure entstehenden sehr verschieden ist.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Citrate, unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, zerlegt; Abscheidung von Kohle erfolgt jedoch erst nach längerem Kochen der Flüssigkeit.

Die citronensauren Salze sind meist in Wasser löslich.

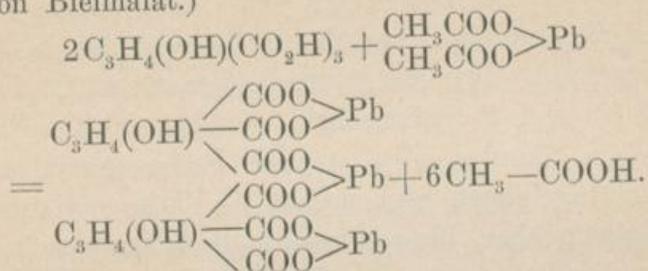
Chlorcalcium erzeugt in der Lösung der freien Säure keine Fällung. Lösliche Citrate werden als weisses Calciumcitrat gefällt, in Kali- oder Natronlauge unlöslich, in Chlorammonium löslich. Wird die Lösung des Calciumcitrats in Chlorammonium bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich das Salz wieder aus und ist alsdann in Salmiak unlöslich. (Unterschied von der Weinsäure.)



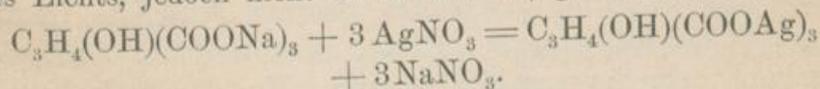
Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Säure, noch in der eines citronensauren Salzes eine Fällung hervor. Erhitzt man die Flüssigkeit längere Zeit zum Kochen, so

scheidet sich Calciumcitrat aus, welches sich beim Erkalten wieder löst.

Bleiacetat, im Ueberschuss zugefügt, fällt weisses Bleicitrat, nach dem Auswaschen in Ammoniak löslich. (Unterschied von Bleimalat.)



Silbernitrat fällt weisses, flockiges Silbercitrat, in kochendem Wasser löslich und sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidend. Der Niederschlag wird durch Einwirkung des Lichts, jedoch nicht durch Kochen, geschwärzt.



Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Citronensäure gegen *Baryumacetat*. Fällt man ein lösliches Citrat, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme, mit Baryumacetat, so entsteht ein amorpher Niederschlag von Baryumcitrat ($\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$). Fügt man nach der Fällung einen Ueberschuss von Baryumacetat hinzu und erhitzt in einem bedeckten Gefäss mehrere Stunden im Wasserbade, so sinkt der ursprünglich voluminöse Niederschlag zu einem kleinen Volumen zusammen und wird körnig ($\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$). Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint derselbe, bei 250facher Vergrößerung, als aus klinorhombischen Prismen bestehend. Ist die zu fällende Flüssigkeit sehr verdünnt, so muss dieselbe auf Zusatz von Baryumacetat durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt werden.

Dieses Verhalten der Citronensäure gestattet den Nachweis derselben neben allen anderen Fruchtsäuren (Weinsäure etc.), welche sich gegen Baryumacetat indifferent verhalten.

Zum Nachweis kleiner Mengen von Citronensäure verfährt man, nach Sarandinaki, wie folgt. In einer kleinen

Probirröhre übergiesst man die zu prüfende Substanz, welche nicht weniger als 0,005 g Citronensäure enthalten darf, mit der sechsfachen Menge Ammoniak, schmilzt das Röhrchen zu und legt es etwa 6 Stunden in einen auf 110—120° erhitzten Trockenkasten. Bei Gegenwart von Citronensäure färbt sich die Flüssigkeit gelblich und häufig schwimmen in derselben kleine Krystalle. Bringt man nach dem Erkalten den Inhalt der Röhre in eine Porzellanschale, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden blau, welche Farbe immer intensiver wird. Nach tagelangem Stehen geht die Farbe in Grün, dann in Schmutziggrün über, bis schliesslich die Lösung sich entfärbt. Diese Reaction ist auch anwendbar bei Gegenwart von Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure.

Zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure schlägt Cailletet das Verhalten der Weinsäure gegen Kaliumbichromat vor. Durch letzteres Reagens wird die Lösung purpurviolett bis schwarz gefärbt. Citronensäure färbt sich hierdurch sehr langsam kaffeebraun. Um die Probe auszuführen, giesst man in einen Reagircylinder etwa 10 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat, fügt etwa 1 g der zu prüfenden Säure hinzu und schüttelt. Ist die Citronensäure frei von Weinsäure, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach etwa 10 Minuten nicht verändert; bei Gegenwart von Weinsäure wird die Flüssigkeit schwarzbraun (wenn der Gehalt an Weinsäure etwa 5 Proc. beträgt) bis kaffeebraun (bei einem Gehalt von etwa 1 Proc.).

Aepfelsäure $\text{COOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Die Aepfelsäure ist schwer krystallisirbar und scheidet sich aus ihren Lösungen gewöhnlich in blumenkohlartigen Krystallen aus. In Wasser und Alkohol ist dieselbe leicht, in Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°, bei 180° zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid. Bewirkt man die Zersetzung im Glasröhrchen, so erhält man ein krystallinisches Sublimat von Maleinsäure.

Die meisten Salze der Aepfelsäure (Malate) sind in Wasser löslich, die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich, das saure äpfelsaure Kalium (Kaliumhydromalat) ist in Wasser leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Weinsäure und Traubensäure.

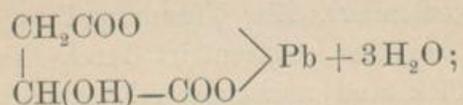
Beim Erhitzen auf 200° verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Chlorcalcium erzeugt weder in der Lösung der freien Säure, noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniak oder Natronlauge eine Fällung. Kocht man indess die Flüssigkeit, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Calciummalat aus. Der Niederschlag mit Chlorcalcium entsteht sogleich, wenn man 1—2 Volume Alkohol zu der Flüssigkeit hinzufügt.

Bernsteinsäure verhält sich ähnlich. Das aus alkoholischer Lösung gefällte Calciummalat hat indess die Eigenschaft, dass es beim vorsichtigen Erwärmen der Flüssigkeit sich harzartig zusammenballt und sich in Form von weichen Klümpchen an die Wandungen des Glases absetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhärten diese Klümpchen und lassen sich alsdann zu einem körnig krystallinischen Pulver zusammendrücken.

Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Aepfelsäure, noch in der eines Malats eine Fällung hervor.

Bleiacetat fällt weisses Bleimalat



der Niederschlag schmilzt in kochendem Wasser zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse, welche nach längerem Stehen krystallinisch wird. (Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.)

Silbernitrat fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer

Alkalien weisses Silbermalat $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOAg} \\ | \\ \text{CH(OH)—COOAg} \end{array}$, welches,

sowohl durch Einwirkung des Lichts, als auch beim Kochen, allmähig grau wird.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Aepfelsäure zersetzt, indess tritt erst nach längerer Zeit Bräunung der Flüssigkeit ein.

Zur Trennung der Aepfelsäure von der Citronensäure versetzt man mit Kalkwasser und kocht. Es scheidet sich Calciumcitrat aus. In dem Filtrat schlägt sich nach Zusatz von Alkohol Calciummalat nieder. Zur weiteren Prüfung des Calciummalats wird dasselbe filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser, welchem man Ammoniumnitrat zugefügt hat, gelöst, Bleiacetat zugesetzt und filtrirt. Das Bleimalat wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Diese Flüssigkeit kann zur näheren Prüfung auf Aepfelsäure benutzt werden. Anstatt das Calciumcitrat durch Kochen zu fällen, versetzt man besser die Lösung beider Säuren mit Chlorcalcium und fügt, nach und nach, unter Umschütteln, Alkohol hinzu, bis eben ein Niederschlag von Calciumcitrat auftritt. Filtrirt man nun ab, so entsteht im Filtrat, nach dem Uebersättigen mit Alkohol, der Niederschlag von Calciummalat. (Barfoed.)

Ist neben der Aepfelsäure gleichzeitig Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure vorhanden, so können die beiden ersteren Säuren nicht gut durch Kalkwasser vorher ausgefällt werden, da die Citronensäure die vollständige Abscheidung dieser Säuren verhindert. Zur Trennung führt man dieselben in Ammoniumsalze über, concentrirt durch Eindampfen, neutralisirt den Rückstand nochmals mit Ammoniak und fügt 7—8 Volume starken Alkohol hinzu. Es werden hierdurch Ammoniumoxalat, -tartrat und -citrat ausgeschieden, während Ammoniummalat in Lösung bleibt. Nach 24 Stunden wird filtrirt und das Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Den Niederschlag von Bleimalat behandelt man, wie oben angegeben (Barfoed.)

Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche sich unzersetzt sublimiren lassen. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat wird die Bernsteinsäure nicht zersetzt.

Die bernsteinsauren Salze (Succinate) sind in Wasser löslich; leicht löslich sind die bernsteinsauren Alkalien, schwer die Verbindungen mit den alkalischen Erden. Beim Glühen werden dieselben unter Abscheidung von Kohle zersetzt; die Verbindungen mit den Alkalien oder alkalischen Erden gehen hierbei in Carbonate über.

Erhitzt man ein bernsteinsaures Salz auf Zusatz von Kaliumhydrosulfat im Glasröhrchen, so sublimirt Bernsteinsäure.

Eisenchlorid fällt aus der neutralen Lösung eines bernsteinsauren Salzes einen bräunlichrothen Niederschlag von basischem Eisensuccinat $[2Fe_2(C_4H_4O_4)_3 + Fe_2O_3]$, welcher in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Ammoniak zersetzt denselben und es geht bernsteinsaures Ammonium in Lösung. Eine Mischung von *Chlorbaryum*, *Ammoniak* und *Alkohol* erzeugt sowohl in der Lösung der freien Säure, als auch in der eines bernsteinsauren Salzes, einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryum. (Unterschied von der Benzoëssäure.)

Bleiacetat fällt aus der Lösung der freien Säure oder der bernsteinsauren Salze einen weissen, amorphen Niederschlag $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{c} COO \\ COO \end{array} \right\rangle Pb$, in überschüssigem Reagens, sowie in Bernsteinsäure und bernsteinsauren Alkalien löslich. Heisse Lösungen bleiben auf Zusatz von Bleiacetat vorerst klar, nach einiger Zeit, besonders aber beim Schütteln, scheidet sich der Niederschlag krystallinisch aus.

Silbernitrat erzeugt weisses, amorphes Silbersuccinat, welches beim Kochen pulverig wird. (Unterschied von der Benzoëssäure.)

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Bernsteinsäure, unter Abscheidung von Kohle, zersetzt.

Zur Trennung der Bernsteinsäure von der Aepfelsäure versetzt man die concentrirte Lösung der Kalium- oder Natriumsalze mit dem sechsfachen Volumen starken Alkohols, wodurch Kalium- oder Natriummalat ausgeschieden wird.

Benzoësäure C_6H_5-COOH .

Die Benzoësäure bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen oder Nadeln von schwach saurem Geschmack, welche bei 120° schmelzen und sich alsdann verflüchtigen. Die hierbei auftretenden Dämpfe reizen stark zum Husten. In kaltem Wasser ist die Benzoësäure schwer löslich, leichter in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Säure in nadelförmigen Krystallen aus.

Die meisten benzoësauren Salze (Benzoate) sind in Wasser und Alkohol löslich (unlöslich ist z. B. das benzoësaure Eisen) und werden auf Zusatz einer stärkeren Säure, unter Abscheidung der Benzoësäure, welche die Flüssigkeit milchig trübt, zersetzt.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eines neutralen benzoësauren Salzes einen fleischfarbenen Niederschlag von basischem Eisenbenzoat $[Fe_2(C_7H_5O_2)_6 + Fe_2O_3 + 15H_2O]$. Gegen Ammoniak verhält sich derselbe wie das entsprechende bernsteinsäure Salz. Von diesem unterscheidet sich das Eisenbenzoat dadurch, dass es auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Benzoësäure, zersetzt wird.

Freie Benzoësäure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt.

Bleiacetat fällt aus der Lösung eines benzoësauren Alkalis weisses, krystallinisches Bleibenzoat $[Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O]$, im Ueberschuss löslich. Freie Benzoësäure wird nicht gefällt.

Silbernitrat fällt weisses Silberbenzoat, welches in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten dieser Lösung sich in Schuppen ausscheidet. (Unterschied von der Bernsteinsäure.)

Durch eine Mischung von *Chlorbaryum*, *Ammoniak* und *Alkohol* wird die Benzoësäure nicht gefällt. (Unterschied von der Bernsteinsäure.)

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Benzoësäure gelöst und aus der bräunlich gefärbten Lösung auf Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Zum Nachweis der Benzoësäure neben der Bernsteinsäure versetzt man die Lösung der neutralen Salze mit Eisenchlorid, wodurch beide Säuren gefällt werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak erwärmt. Einen Theil der ammoniakalischen Lösung prüft man mit Chlorwasserstoffsäure auf Benzoësäure, während man, zum Nachweis der Bernsteinsäure, den anderen Theil der Flüssigkeit mit Chlorbaryum, Alkohol und Ammoniak versetzt.

Meconsäure $C_5HO_2(OH)(CO_2H)_2$.

Die Meconsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Prismen, welche schwach sauren Geschmack besitzen, in kaltem Wasser und Aether schwer, in kochendem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind.

Bis auf 220° erhitzt oder durch längeres Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zerfällt die Meconsäure in Kohlensäure und Comensäure, welch' letztere in harten, schwer löslichen Körnern krystallisirt.

Beim stärkeren Erhitzen bilden sich Kohlensäure und Pyrocomensäure, welche in glänzenden Blättchen sublimirt.

Eisenchlorid oder lösliche Eisenoxydsalze erzeugen selbst in verdünnter Lösung der Meconsäure eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Eine ähnliche Reaction bringen auch die löslichen Sulfo-cyanmetalle hervor, welche sich indess von der durch Meconsäure hervorgebrachten dadurch unterscheidet, dass erstere auf Zusatz von Goldchlorid verschwindet.

Hippursäure $C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$.

Die Hippursäure krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen Prismen von schwach saurem Geschmack. Dieselbe ist in 600 Theilen kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, auch in Alkohol. Die Säure ist ohne Zersetzung schmelzbar; stärker erhitzt, zerfällt sie in Cyanwasserstoffsäure, Benzoösäure, welche sublimirt, und Benzonitril.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt sich die Hippursäure in Benzoösäure und Glycocoll. Kocht man die Lösung auf Zusatz von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so geht die Hippursäure, unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, in Benzoösäure über. Durch salpetrige Säure geht dieselbe, unter Entwicklung von Stickstoffgas, in Benzoylglycolsäure über, welche in farblosen Prismen krystallisirt und in Wasser schwer löslich ist.

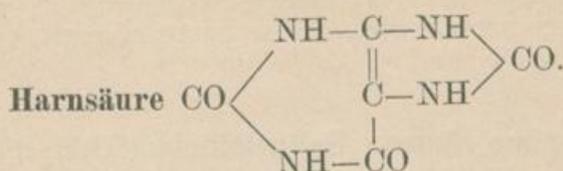
Von concentrirter Schwefelsäure wird die Hippursäure gelöst, beim Erhitzen tritt Schwärzung ein und es sublimirt Benzoösäure.

Die meisten hippursäuren Salze sind in Wasser löslich und leicht krystallisirbar.

Stärkere Säuren scheiden die Hippursäure aus den Lösungen ihrer Salze als krystallinisches Pulver aus, ohne dass die Flüssigkeit hierdurch milchig getrübt wird. (Unterschied von der Benzoösäure.)

Zum Nachweis kleiner Mengen versetzt man die Lösung mit starker *Salpetersäure*, kocht und dampft alsdann zur Trockne ab. Wird der erhaltene Rückstand im Glasröhrchen erhitzt, so entwickelt sich der charakteristische bittermandelartige Geruch von Nitrobenzol.

Benzoösäure verhält sich ähnlich, unterscheidet sich aber von der Hippursäure vorzugsweise dadurch, dass dieselbe im Glasröhrchen erhitzt, sich unter Entwicklung dicker, weisser Dämpfe verflüchtigt, während die Hippursäure zersetzt wird und bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Blausäure erzeugt. Ferner ist die Hippursäure in Aether schwer löslich, wodurch sie sich von der Benzoösäure trennen lässt.



Die Harnsäure bildet ein leichtes, weisses, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. In verdünnten Alkalien löst sich die Säure leicht. Aus der Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure krystallisirt beim Erkalten eine zerfliessliche Verbindung von Harnsäure mit Schwefelsäure. ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.)

Im Glasröhrchen erhitzt, wird die Säure zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind Harnstoff, Cyanursäure, Cyanammonium, welche sich als Sublimat ansetzen, und Cyanwasserstoffsäure, die sich durch den Geruch leicht zu erkennen gibt. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, entwickelt die Harnsäure Ammoniak; der Rückstand enthält Cyankalium und Kaliumcyanat.

Von *Salpetersäure* wird dieselbe leicht unter Zersetzung gelöst; die Lösung enthält hauptsächlich Alloxantin. Verdampft man diese vorsichtig zur Trockne, so geht das Alloxantin zum Theil in Alloxan über. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Anblasen mit *Ammoniak* wird derselbe purpurroth gefärbt (Murexid). Auf Zusatz von *Kalilauge* geht die Farbe des Murexids in Purpurblau über. (Sehr charakteristisch.) Anstatt Salpetersäure kann man auch Bromwasser anwenden. Man übergiesst das auf Harnsäure zu prüfende Sediment mit einigen Tropfen Bromwasser, lässt einige Zeit einwirken und verdunstet im Wasserbade. Bei Gegenwart von Harnsäure resultirt ein ziegelrother Rückstand, welcher mit einigen Tropfen Kalilauge schön blau wird und mit Ammoniak die Murexidreaction gibt.

Aus der Lösung eines harnsauren Salzes scheiden verdünnte Säuren (Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure), Harnsäure krystallinisch aus. Löst man die Krystalle in Kalium- oder

Natriumcarbonat und fügt etwas Silbernitrat hinzu, so wird augenblicklich metallisches Silber ausgeschieden.

Salicylige Säure. Salicylaldehyd $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases}$.

Farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,173, welches bei -20° erstarrt, bei 196° siedet, von angenehmem, bittermandelartigem Geruch.

Die salicylige Säure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löst sie sich unter Bildung krystallisirender Salze.

In der wässerigen Lösung der Säure, sowie in der ihrer Salze, entsteht selbst bei starker Verdünnung, auf Zusatz von *Eisenchlorid*, eine intensiv violette Färbung. Die alkoholische Lösung der salicyligen Säure färbt sich auf Zusatz von *Kupferacetat* smaragdgrün und scheidet alsbald glänzende, grüne Krystalle der betreffenden Kupferverbindung aus.

Versetzt man eine Auflösung von salicyligsaurem Kalium mit *Silbernitrat*, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, welcher bald grau und schwarz wird. Verdünnte Auflösungen werden nicht gefällt, sondern scheiden auf Zusatz von Silbernitrat beim Erwärmen metallisches Silber als Spiegel aus.

Salicylsäure. Ortho-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)-COOH$.

Die Salicylsäure krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen vierseitigen Prismen, aus heisser wässriger Lösung in grossen Nadeln. Dieselbe ist geruchlos und hat einen süsslichsauren Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt 155° .

Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich die Säure unzersetzt sublimiren; erhitzt man rasch, so zerfällt sie etwa bei 230° in Kohlensäure und Phenol.

Chromsäure oxydirt die Verbindung leicht zu Kohlensäure und Wasser.

Gegen *Eisenoxydsalze* verhält sich die Salicylsäure, wie die salicylige Säure.

Silbernitrat erzeugt einen weissen Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von Salicylsäure in Methylalkohol mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so entsteht der aromatisch riechende Salicylsäuremethyläther. Eine alkoholische Lösung von Salicylsäure in gleicher Weise behandelt, liefert den entsprechenden Aethyläther.

Zimmtsäure $C_6H_5-CH=CH-CO_2H$.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in feinen Krystallnadeln; aus der Lösung in Alkohol in grossen rhombischen Säulen. Dieselbe schmilzt bei 133° und ist unzersetzt sublimirbar. In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether.

Schmelzendes Kaliumhydroxyd verwandelt die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure.

Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen der zimmtsäuren Alkalien einen gelben Niederschlag.

Durch Erhitzen der Zimmtsäure mit verdünnter *Salpetersäure* oder auf Zusatz von *Bleisuperoxyd*, oder auch *Kaliumbichromat* und *Schwefelsäure*, entsteht Benzaldehyd (Bittermandelöl), welcher leicht an seinem Geruche erkennbar ist.

Versetzt man die Lösung oder die feste Säure mit *Chlorwasserstoffsäure* und fügt *Kaliumpermanganat* hinzu (circa $\frac{1}{1000}$ g Salz enthaltend), so wird dieses entfärbt, und beim Erhitzen entsteht ebenfalls der Geruch nach Bittermandelöl.

Dieses Verhalten der Zimmtsäure gegen Oxydationsmittel kann auch dazu benutzt werden, um die Benzoësäure auf einen Gehalt an Zimmtsäure zu prüfen.

Pikrinsäure. Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die Pikrinsäure bildet gelbe, glänzende Prismen oder Blättchen von intensiv bitterem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $122,5^\circ$; durch vorsichtiges Erhitzen lässt sie sich sublimiren, während sie beim raschen Erhitzen verpufft.

Die Salze der Pikrinsäure sind gelb, sie explodiren beim Erhitzen, einige auch durch Stoss, äusserst heftig. Das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich.

Fügt man eine *ammoniakalische Kupferlösung* zu Pikrinsäure, so entsteht, selbst wenn letztere Lösung sehr verdünnt ist, ein grüner Niederschlag.

Durch Einwirkung von *Zink* und verdünnter *Schwefelsäure* auf eine Pikrinsäurelösung in der Wärme entsteht, wenn das Filtrat auf Zusatz von Kaliumhydrocarbonat erhitzt wird, eine tief blauviolette Färbung. Die Farbe geht allmähig in Braun über, und schliesslich scheidet sich ein schwarzer, in Alkalien unlöslicher Niederschlag ab.

Versetzt man eine Lösung von *Traubenzucker* mit etwas *Natronlauge* und erwärmt bis auf ungefähr 90° , fügt alsdann Pikrinsäurelösung hinzu, so erhält man eine blutroth gefärbte Flüssigkeit. (Braun; siehe auch Traubenzucker.)

Alkalische *Zinnchlorürlösung* verhält sich ebenso. Eine ähnliche Färbung entsteht auch, wenn man Pikrinsäure mit *Ferrocyankalium* erwärmt, den entstehenden Niederschlag von Kaliumpikrat in Ammoniak löst und alsdann kocht.

Cyankalium ruft eine rothe Färbung hervor; die Flüssigkeit enthält alsdann isopurpursaures Kalium. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Seide und Wolle intensiv gelb.

Gerbsäure. Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$.

Farbloses, amorphes Pulver von zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht bei Luftzutritt unter Bräunung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Gerbsäure in Gallussäure und Zucker. Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung, nur mit dem Unterschiede, dass bei längerer Einwirkung das Kali auch zersetzend auf den Zucker einwirkt.

Durch Erhitzen geht die Gerbsäure in Pyrogallussäure über, welche sublimirt.

Die Alkalisalze der Gerbsäure sind in Wasser löslich; die Lösungen werden ebenfalls durch Einwirkung der Luft zersetzt und färben sich rasch roth und braun.

In *Leimlösung* bewirkt Gerbsäure eine weisse Fällung. Der Niederschlag ist in überschüssiger Leimlösung beim Erwärmen löslich.

Alkaloide, *Stärke* und *Eiweiss* werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt.

Eisenoxydsalze (Eisenchlorid) erzeugen in der Lösung der Gerbsäure einen blauschwarzen Niederschlag.

Eisenoxydsalze verhalten sich indifferent; erst durch Einwirkung der Luft wird ein Niederschlag ausgeschieden.

Fügt man zu einem Tropfen Gerbsäurelösung einen Cubikcentimeter *Jodlösung*, wozu man etwa $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung oder noch verdünntere anwenden kann, und schüttelt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit. Wird diese mit einem Tropfen stark verdünnten *Ammoniak* versetzt, so entsteht sofort oder beim leisen Schütteln eine brillantrothe, im auffallenden Licht carmoisinroth gefärbte Flüssigkeit. (Griessmayer.)

Gallussäure $C_7H_6O_5 + H_2O$.

Krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen, seideglänzenden Prismen, von schwach saurem, adstringirenden Geschmack. In kaltem Wasser und Aether schwer, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Säure schmilzt bei 200° und spaltet sich bei 210 bis 220° in Kohlensäure und Pyrogallussäure.

Die Salze der Gallussäure verändern sich weder im trockenen Zustande, noch in saurer Lösung durch Einwirkung der Luft,

während sie in alkalischer Lösung Sauerstoff aufnehmen und sich bräunen.

Gegen *Eisenoxydsalz* verhält sich die Gallussäure, wie die Gerbsäure.

Goldchlorid und *Silbernitrat* werden durch Gallussäure, unter Abscheidung der Metalle, reducirt.

Von der Gerbsäure unterscheidet sich die Gallussäure noch vorzugsweise dadurch, dass letztere die Lösungen der *Alkaloide*, sowie *Leimlösung* nicht fällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag von Rufigallussäure.

Pyrogallussäure. Pyrogallol $C_6H_6O_3$.

Die Pyrogallussäure bildet glänzende, farblose Blätter oder Nadeln von bitterem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Die Säure schmilzt bei 115° und kann unzersetzt sublimirt werden. In saurer Lösung verändert sie sich nicht, bei Gegenwart von Alkalien nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf und wird rasch braun und schwarz.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Pyrogallussäure eine rothe Färbung. (Unterschied von der Gerbsäure und der Gallussäure.)

Eisenoxydulsulfat bringt eine blaue Färbung hervor. (Unterschied von der Gerbsäure und Gallussäure.)

Kalkmilch färbt die Lösung der Pyrogallussäure zuerst schön roth, nachher braun.

Gegen *Goldchlorid* und *Silbernitrat* verhält sich die Pyrogallussäure wie die Gallussäure.