

(die Filialen in Russland und Frankreich sind nicht berücksichtigt). Eisverbrauch 25 860 kg täglich, Auslagen an Frachten 2 552 032 M., Auslagen an Steuern 259 131 M.

Neu erworbenes Fabrikterrain in Leverkusen 175 Hektar, vorgesehener Wasserverbrauch in der neuen Fabrik in Leverkusen 60 000 cbm täglich [Wasserverbrauch der Stadt Köln ca. 40 000 cbm täglich].

Zahl der genommenen Patente in 15 Jahren ca. 1000, davon ertragsfähig 10 Proc.

	1896	1899
Arbeiterzahl . . . . .	3155	3900
Beamte . . . . .	504	888 (darunter 2 Juristen.)
Chemiker und Coloristen .	106	151 (darunter 130 promovierte Chemi- ker, 4 Medici- neiner, 1 Pro- fessor der Physiologie)
Ingenieure . . . . .	25	29
Maschinen- u. Bautechniker	20	47

In Deutschland werden ungefähr fünfmal so viel künstliche Farbstoffe hergestellt, als in allen übrigen Ländern zusammengenommen. Die Rentabilität der deutschen Theerfarbenindustrie stellte sich in den Jahren 1888—1898 insgesamt auf durchschnittlich 21,407 Proc. Die Durchschnittsdividenden betrugen 1888 15,44 Proc., 1889 17,50 Proc., 1890 20,75 Proc., 1891 20,93 Proc., 1892 23,19 Proc., 1893 23,86 Proc., 1894 23,13 Proc., 1895 23,59 Proc., 1896 23,59 Proc., 1897 22,09 Proc.

Ich habe versucht, ein Bild zu geben von der Entwicklung der organischen Chemie als technischer Wissenschaft. An der Schwelle des neuen Jahres sehen wir mit dem erhebenden Gefühl der Genugthuung zurück auf das verflossene Jahrhundert, in dem die Naturforschung zu einer Wissenschaft geworden ist. Auf dem fruchtbaren Boden der Naturwissenschaften sind die goldenen Früchte dieses Zeitalters in Industrie und Technik gereift. Industrie und Technik, welche vor 50 Jahren in unserem Vaterlande kaum in ihren ersten Anfängen vorhanden waren, sind auch am politischen Horizonte von einem glücklichen Sterne begleitet gewesen. Seit Begründung des Deutschen Reiches haben sie ebenso wie dieses eine Weltmachtstellung errungen. Besonders unsere deutsche Theerfarbenindustrie, deren Bedeutung ich kurz geschildert habe, steht bis heute unter den Nationen unerreicht da. „An ihren Früchten sollt ihr sie erkennen“ das dürfen wir, wenn auch ohne jede Überhebung, doch mit berechtigtem Stolze von der wissenschaftlichen Arbeit auf dem Gebiete der organischen Chemie sagen.

## Ueber die Isolirung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren.

Von N. Schoorl.

(Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität zu Amsterdam.)

Bekanntlich gehört die Trennung und Erkennung der organischen Säuren in Lösungen ihrer Salze, neben vielleicht noch anderen organischen Substanzen, nicht zu den bequemsten analytischen Arbeiten. Am besten gelingt sie, wenn die organischen Säuren in freiem Zustande vorliegen; indess hat die von Barfoed vorgeschlagene Fällung mittels Bleiacetat und Zerlegung der Bleisalze durch Schwefelwasserstoff den Nachtheil, dass einerseits einige der Bleisalze im Überschuss der Alkalosalze löslich sind, andererseits ein Überschuss von Bleiacetat wieder die Bleisalze lösen kann, und auch Essigsäure und Ammonsalze eine lösende Wirkung haben.

Die für die organischen Säuren allgemein geltende Löslichkeit in Äther gestattet ihre Isolirung in freiem Zustande, während der sehr verschiedene Löslichkeitsgrad schon zu einer partiellen Trennung Anlass gibt. Die Substanz wird zunächst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu grossem Überschuss (Congopapier eben blau färbend) für die Untersuchung vorbereitet. Die organischen Säuren werden hierdurch aus ihren Salzen mehr oder weniger vollständig, doch immer ausreichend in Freiheit gesetzt, während Schwefelsäure aus wässrigen Lösungen nur spurweise durch Äther extrahirt wird<sup>1)</sup>. Die Lösung wird sodann, wenn nötig, auf dem Wasserbade möglichst weit concentrirt und der Ätherextraction unterworfen. Ein für kleine Flüssigkeitsmengen sehr geeigneter Apparat<sup>2)</sup> ist der nach Baas-Bosman (Fig. 1); die zu extrahirende Flüssigkeit wird in den Behälter *a* gegeben, während der Äther aus dem Kühler durch das Trichterrohr *b* zutritt, in kleinen Tropfen die Flüssigkeit passirt und durch das Rohr *c* wieder aussießt. Wenn nötig können andere in Äther lösliche organische Substanzen vorher entfernt werden durch Ätherextraction der alkalischen Flüssigkeit.

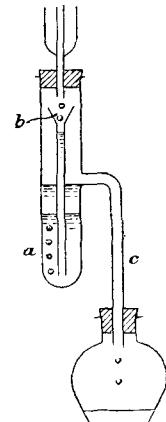


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Phosphorsäure, Salzsäure und Borsäure gehen merkbar in Äther über.

<sup>2)</sup> Pharm. Weekblad 1893—94, No. 9.

Ich beschränke mich im Folgenden auf zehn der wichtigsten organischen Säuren, nämlich Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure. Von diesen sind die vier ersten als mit Wasserdampf flüchtige von den übrigen zu trennen, was am bequemsten schon vor der Ätherextraction mit der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit vorgenommen wird. Die Trennung und Erkennung dieser Säuren bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Wohl werden die Reste dieser Säuren auch später durch Äther extrahirt, jedoch lassen sich dann Ameisensäure und Essigsäure durch Erwärmung auf dem Wasserbade aus dem Ätherrückstand austreiben, während Benzoësäure und Salicylsäure durch ihre geringe Wasserlöslichkeit von den übrigen zu trennen sind. Die Schnelligkeit und Leichtigkeit, womit eine Substanz durch Äther extrahirt wird, ist unter übrigens ganz gleichen Umständen von dem Verhältniss der Ätherlöslichkeit und Wasserlöslichkeit abhängig. Für die betreffenden Säuren ergiebt sich dieser Theilungscoefficient aus folgender Tabelle:

	Lösl. in Äther Proc.	Lösl. in Wasser Proc.	Theilungscoeff.
Salicylsäure	0,225	33	0,0067
Benzoësäure	0,26	25	0,01
Bernsteinsäure	5	1,25	4
Milchsäure	~	~	
Oxalsäure	10	1,25	8
Äpfelsäure	190	8	24
Citronensäure	133	2,26	59
Weinsäure	132	0,4	330

Aus diesen sehr weit auseinandergehenden Zahlen ist ersichtlich, dass man durch eine fractionirte Ätherextraction schon eine theilweise Trennung der organischen Säuren erreichen kann. Indessen wird vorläufig die Anwesenheit aller sechs genannten, nicht mit Wasserdampf flüchtigen organischen Säuren vorausgesetzt. Im normalen Falle wird man, wenn die Äther-tropfen mit mässiger Schnelligkeit durch die Flüssigkeit gehen, die Extraction jedesmal nach ungefähr 6 Stunden unterbrechen und dies nach Umständen zweimal bis fünfmal wiederholen. Der Äther wird abdestillirt und der Rückstand in der nahezu zwanzigfachen Menge Wasser durch Erwärmen bis zum Sieden gelöst, abkühlen gelassen und etwa abgeschiedene Benzoësäure und Salicylsäure abfiltrirt.

Die Trennung der sechs in Wasser gelösten Säuren beruht hauptsächlich auf der verschiedenen Schwerlöslichkeit ihrer Calciumsalze in Wasser, deren Reihenfolge diese ist: Oxalsäure, Weinsäure, Citronen-

säure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure.

Erkennung der Oxalsäure. Calciumacetatlösung fällt schon in der Kälte schwerlösliches, fein krystallinisches Calciumoxalat, dessen Identität noch durch die sehr leichte Oxydierbarkeit durch Kaliumpermanganat, oder durch die Zersetzung bei trockener Erhitzung unter Entwicklung von Kohlenoxyd-gas ohne Kohleabscheidung festgestellt werden kann. Überdies ist Oxalsäure an der Schwerlöslichkeit ihres Kupfersalzes zu erkennen, das unmittelbar in der Kälte durch Kupferacetatlösung gefällt wird und sich selbst in verdünnter Salzsäure nur wenig löst. Daher fällt es auch noch aus Lösungen von Calciumoxalat in wenig Salzsäure durch Kupferacetat.

Erkennung der Weinsäure. Calciumacetatlösung fällt in der Kälte nicht unmittelbar, sondern bei grossen Quantitäten nach kurzem, bei kleinen Quantitäten nach längerem Stehen grobkristallinisches Calciumtartrat, dessen Anwesenheit, auch neben Calciumoxalat und Calciumcitrat, unter dem Mikroskop mit Sicherheit festzustellen ist. Erwärmten im Wasserbade beschleunigt die Fällung wesentlich. Indessen kann die Anwesenheit kleiner Quantitäten Weinsäure durch die Gegenwart der anderen Säuren verdeckt bleiben. In diesem Fall giebt die folgende Reaction Auskunft. Kaliumacetatlösung und 2 Vol. starker Alkohol geben beim Stehen über Nacht eine krystallinische Fällung von Kaliumbitartrat (unter dem Mikroskop nur schwer von Kaliumoxalat, das ebenfalls gefällt wird, zu unterscheiden). Nach Auswaschen in dem Reagensrohr mit verdünntem Alkohol und Anfeuchten mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung tritt beim Erwärmen im Wasserbade Reduction zu einem Silberspiegel ein (Unterschied von Oxalsäure).

Erkennung der Citronensäure. Calciumacetatlösung fällt in der Kälte auch bei längerem Stehen kein Calciumcitrat. Beim Erwärmen im Wasserbade wird das Calciumcitrat in unter dem Mikroskop gut erkennbarem krystallinischen Zustande (Linsen, öfters in Garben gruppirt) abgeschieden. Um auch neben anderen Säuren die Citronensäure zu erkennen, wird ein Theil der wässrigen Lösung nach Hinzufügen eines Tropfens Lackmuslösung mit möglichst feiner aufgeschlemmer Kalkmilch versetzt bis zur genau alkalischen Reaction; gleich darauf wird mit einem (oder mehreren) Tropfen verdünnter Essigsäure die Reaction wieder schwach, aber deutlich sauer gemacht und von dem präcipitirten Calciumoxalat und -tartrat abfiltrirt.

Das Filtrat gibt beim Erwärmen im Wasserbade, am schönsten, wenn es aus ziemlich verdünnter Flüssigkeit entsteht, krystallinische Fällung von Calciumcitrat. Die Anwesenheit von Milchsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure kann die Fällung verzögern. Bei Anwesenheit von Weinsäure neben Citronensäure geht ein Theil davon mit in das Filtrat über und wird durch Erwärmen gleichzeitig mit Citronensäure gefällt. Indess giebt auch die mikroskopische Untersuchung Auskunft oder auch die Reaction von Dénigès<sup>1)</sup>. Diese kann man auch auf das gefällte Kalksalz anwenden, wenn man es im sauren Quecksilbersulfatreagens löst und nach dem Erwärmen bis zum Kochen Permanganatlösung zutröpfelt (Fällung der schwerlöslichen Quecksilberverbindung von Acetondicarbonsäure).

Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure werden von den drei anderen Säuren getrennt, indem man einen grösseren Theil der wässrigen Säurelösung mit einem Überschuss Kalkmilch versetzt und abfiltrirt. Dadurch werden Oxalsäure und Weinsäure unmittelbar gefällt, während Citronensäure erst von einem ziemlich grossen Überschuss Kalkmilch niedergeschlagen wird. In Lösung bleiben die Kalksalze von Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure (Benzoësäure und Salicylsäure). Die Anwesenheit der beiden ersteren kann durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol constatirt werden. Zu diesem Zweck wird eine Probe des Filtrats mit 3 Vol. starken Alkohols vermischt und zum Vergleich daneben in einem zweiten Reagensrohr ein wenig Kalkwasser ebenfalls mit 3 Vol. Alkohol versetzt.

Zur Trennung wird der Rest des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol von 70 Proc. ausgekocht. Dadurch geht Calciumlactat, auch wenn es schon krystallinisch geworden war, in Lösung neben wenig etwa anwesendem Benzoat und Salicylat, während Calciumsuccinat und -malat, nebst wenig abgeschiedenem Carbonat, ungelöst zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird filtrirt, die alkoholische Lösung eingedampft und auf Milchsäure geprüft und der Rückstand auf Bernsteinsäure und Äpfelsäure. Selten wird man diesen beiden Säuren bei einer fractionirten Extraction zusammen begegnen. Indess kann eine Trennung unter Umständen nötig sein.

**Erkennung der Milchsäure.** Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumpermanganatlösung entsteht Acetaldehyd, an seinem Geruch erkennbar. Ausser

<sup>1)</sup> Dénigès, Ann. Ch. Ph. 7. Ser. T. 43 (1899), Bl. 384 und 415. Reagens: 200 Schwefelsäure, 1000 Wasser, 50 Quecksilberoxyd.

Milchsäure gibt von den genannten Säuren nur noch Äpfelsäure bei der Oxydation auch Acetaldehyd. Calciumlactat wird in verdünnter Essigsäure gelöst und Kobalt- oder Zinkacetat hinzugefügt, worauf man an der Luft langsam eintrocknen lässt. Das sich absetzende Kobalt- oder Zinklactat ist an der Krystallform unter dem Mikroskop zu erkennen<sup>1)</sup>.

**Erkennung der Bernsteinsäure.** Beim Erwärmen des festen Calciumsalzes mit neutraler Ferrichloridlösung entsteht flockiges, gelbbraunes Ferrisuccinat, dessen Identität näher festgestellt werden kann, indem man es, nachdem man durch Digestion mit Ammoniak das Eisen entfernt hat, in das krystallinische Baryumsalz<sup>2)</sup> oder in das krystallinische Bleisalz<sup>3)</sup> überführt. Calciummalat wird durch Erwärmen mit Ferrichlorid in Lösung gebracht und kann mit 3 Vol. starkem Alkohol wieder ausgefällt werden. Nur wenn viel Äpfelsäure neben wenig Bernsteinsäure vorhanden ist, wird auch die letztere mit in Lösung gehalten. Man kann dann versuchen, durch Sublimation Bernsteinsäure von der Äpfelsäure zu trennen<sup>4)</sup>. Dazu wird am besten das Kalksalz mit Wasser angefeuchtet, mit ungefähr der doppelten Quantität Kaliumbisulfat versetzt, eingetrocknet und sublimirt. Das erst entstehende Sublimat wird auf Bernsteinsäure untersucht, indem man es in einem Tropfen Wasser durch Erwärmen auflost und die warme Lösung mit einem Körnchen Bleiacetat versetzt, wodurch bei Abkühlung das krystallinische Bleisuccinat aussfällt.

**Erkennung der Äpfelsäure.** Allmähliches Erhitzen der Äpfelsäure<sup>5)</sup> mittels einer ganz kleinen Flamme giebt eine Sublimation von Fumarsäure, welche nach dem Umkristallisiren aus heissem Wasser an ihrem Krystallhabitus unter dem Mikroskop zu erkennen ist. Das Calciumsalz kann ebenso wie die Bernsteinsäure mit Kaliumbisulfat zur Sublimation vorbereitet werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bernsteinsäure sublimirt die Fumarsäure später als diese.

**Abkürzungen.** Häufiger wird man ohne vorherige Trennung die Reactionen auf die einzelnen Säuren anstellen können. Bei Ab-

<sup>1)</sup> Behrens, Org. IV, 46 und 56.

<sup>2)</sup> Barfoed, Org. Analyse, 93.

<sup>3)</sup> Behrens, Org. IV, 44 und 59.

<sup>4)</sup> Behrens, Org. IV, 58—59.

Die Trennung der Bernsteinsäure von Äpfelsäure mittels Bleiacetats ist unstatthaft, da auch das Bleimalat in einem wenn auch sehr grossen Überschuss Bleiacetat löslich ist, ohne aus dieser Lösung beim Stehen oder Erwärmen wieder ausgeschieden zu werden. Es hemmt dann aber auch die krystallinische Fällung des Bleisuccinats.

<sup>5)</sup> Behrens, Org. I, 2 und IV, 48.

wesentlich von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure ist es selbstverständlich nicht nötig, die drei anderen Säuren vorher in die Kalksalze überzuführen. Wenn keine Äpfelsäure anwesend ist, kann auf Milchsäure auch direct durch Oxydation zu Acetaldehyd geprüft werden. Ist Oxalsäure, deren sehr schwerlösliches Kobaltsalz störend wirkt, nicht anwesend, so kann auf Milchsäure direct die Probe mit Kobaltacetat angestellt werden u. s. w.

**Vortheile der fractionirten Extraction.** Bei Anwendung derselben werden häufig Abkürzungen der Analyse eintreten

können, da selten alle nicht flüchtigen organischen Säuren zusammen in einer Lösung sich vorfinden. So wird Oxalsäure immer im ersten Auszuge zu finden und in der Regel schon ganz aufgenommen sein, wenn die Weinsäure auftritt. Ebenso findet man auch Milchsäure immer im ersten Auszuge, weiter auch Bernsteinsäure, während Äpfelsäure später erscheint. Am besten ist die Theilung der verschiedenen Säuren aus folgender Tabelle ersichtlich. Von jeder der sechs Säuren wurde 0,5 g aufgelöst, zusammen in 20 ccm Wasser; es wurden dann in den verschiedenen Auszügen aufgefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Rest
Zeitdauer der Extraction	7 Stunden	8 Stunden	11 Stunden	20 Stunden	nicht extrah.
Gewicht	1,7 g	0,6 g	0,35 g	0,3 g	0,05 g
Bernsteinsäure	—	—	—	—	—
Milchsäure	Milchsäure	—	—	—	—
Oxalsäure	Oxalsäure	—	—	—	—
Äpfelsäure	Äpfelsäure	Äpfelsäure	Äpfelsäure	—	—
—	Citronensäure	Citronensäure	Citronensäure	—	—
—	Weinsäure	Weinsäure	Weinsäure	Weinsäure	Weinsäure

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Chemical Society vom 8. und vom 15. März 1900.

Sitzung vom 8. März 1900. Vorsitzender Prof. Thorpe. — Prof. Warrington spricht über neuere Nitritationsversuche. Die hauptsächlichsten Arbeiten über diesen Gegenstand sind in neuerer Zeit in Winogradsky's Laboratorium in St. Petersburg ausgeführt worden. Es wurde gefunden, dass der Nitritationsprocess in zwei bestimmten Phasen verläuft, welche durch zwei verschiedene Organismen hervorgerufen werden; durch den einen wird Ammoniak in Nitrit übergeführt (Nitritorganismus), durch den andern wird Nitrit zu Nitrat oxydiert (Nitratorganismus). Diese Thatsache wurde zuerst in Rothamsted festgestellt. — Um den Nitritorganismus aus dem Boden zu isolieren, begann Winogradsky eine Reihe von Kulturen in anorganischen Lösungen von  $\text{NH}_3$ -Salzen und Pflanzennährungssäuse; von diesen wurden auf festem Substrat Kulturen gezogen, wozu Kieselsäuregallerte und dann von Omeliansky Magnesiumgypsplatten benutzt wurden, welche mit der oben genannten Lösung getränkt waren. Um den Nitratorganismus zu isolieren, arbeitete man mit Lösungen von Natriumnitrit und Aschebestandtheilen; als festes Substrat wurde gereinigte Agar verwendet; die gährungsfähigen Bestandtheile der Agar wurden nach Beyerinck's Methode entfernt. Winogradsky hat Böden aus allen Welttheilen untersucht. Er fand nur einen Nitrit- und nur einen Nitratorganismus. Der Nitratorganismus zeigt nur eine Species, während der Nitritorganismus wechselt. Die Organismen von Europa, Nordafrika, Asien, Java, Süd-Amerika und Australien werden beschrieben. Die beiden Organismen entnehmen ihren Kohlenstoff aus der  $\text{CO}_2$ . Auf Gelatine und anderen organischen Substraten wachsen

die Organismen nicht und gewisse organische Substanzen verhindern oder verzögern ihr Wachsthum.  $\text{NH}_3$  verhindert das Wachsthum des Nitratorganismus schon in einer Verdünnung von 150 in 1 Mill. Theile. Diese Organismen greifen N-haltige organische Substanzen nicht an. Zur Nitration organischer Substanzen sind andere Organismen nötig. Dieses Verhalten ist von grosser praktischer Bedeutung.

Sitzung vom 15. März 1900. Vorsitzender Prof. Thorpe. — H. B. Baker bestimmte die Dampfdichten von getrocknetem Quecksilber und Mercurochlorid. Er fand für  $\text{Hg}$   $D = 108,1$ , für das Chlorid  $D = 217,4$  bei  $448^\circ$  entspr. der Formel  $\text{Hg Cl}_2$ . War das Chlorid ganz wenig feucht, so sank die Dichte auf 118,4. Die Bestimmungen wurden in einem modifizierten Victor Meyer'schen Apparat in einer N-Atmosphäre ausgeführt. Die Experimente zeigen, dass für die Dissociation dieser Substanz Feuchtigkeit notwendig ist. In der Discussion sprachen Howard, Dewar, McLeod u. A. — A. Scott berichtete über Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure. Fast aller Phosphor enthält Arsen, welcher sich in der damit hergestellten  $\text{Br H-Säure}$  wieder vorfindet. Scott schlägt daher vor,  $\text{SO}_2$  in die  $\text{Br H-Säure}$  einzuleiten. Durch 2–3 malige Destillation kann die gebildete  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $\text{Br H}$  getrennt werden, besonders wenn man vor der letzten Destillation etwas  $\text{Ba Br}_2$  zugiebt. Dargestelltes  $\text{Br K}$  nach Stas mit reinem Ag titriert gibt ein Äquivalent von 190,099. — Derselbe Forscher liest über ein neues Arsensulfid. Wenn Phosphor, welcher (fast immer) As enthält, oxydiert und die Lösung abgedampft wird, so wird letztere nach einem gewissen Zeitpunkt braun von ausgeschiedenem metallischen Arsen, voraus-