

CHROM. 6819

## Note

---

### Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Tartrat und Oxalat

WOLFGANG WERNER

*Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster|Westfalen, Hiltorfstrasse 58-62 (B.R.D.)*

(Eingegangen am 6. März 1973)

Der Nachweis von Tartrat und Oxalat in der qualitativ-anorganischen Analyse<sup>1a</sup> bereitet oft Schwierigkeiten, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Anionen. Die zur Verfügung stehenden Reaktionen sind nicht sehr spezifisch; ausserdem sind eine Reihe möglicher Störungen zu beachten und auszuschliessen.

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Isolierung von Tartrat und Oxalat aus dem Sodauszug als freie Säuren in äthanolischer Lösung und zur nachfolgenden Trennung auf Cellulose-Dünnschicht-Platten.

#### MATERIAL UND METHODEN

Der Sodauszug aus dem Gemisch einer qualitativ-anorganischen Analyse wird mit HCl konz. angesäuert und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand, der noch Spuren HCl enthalten kann, digeriert man mit 1-2 ml Äthanol (99%) in der Wärme und zentrifugiert ab.

Die äthanolische Lösung wird auf Cellulose-Dünnschicht-Platten (Cellulosepulver MN 400, mikrokristalline Cellulose; Macherey, Nagel & Co., Düren) neben Vergleichslösungen aufgetragen und mit dem Gemisch Essigsäureäthylester-Wasser-Ameisensäure (50:15:10) in 40 bis 60 min aufgetrennt. Man lässt die Platte unter dem Abzug trocknen und fönt nach, um die Ameisensäure möglichst vollständig zu vertreiben. Zum Nachweis wird mit einer äthanolischen Bromkresolgrünlösung (0.04 g auf 100 ml)<sup>2</sup> besprüht. Wein- und Oxalsäure erscheinen als gelbe Flecken auf blauem Grund. Wenn die Celluloseschicht noch Ameisensäure enthält und sauer reagiert, wird sie durch das Sprühreagenz gleichmässig gelb gefärbt. In diesem Falle bläst man vorsichtig etwas Ammoniak darüber, bis sich der Grund blau und die Flecken der Wein- und Oxalsäure gelb färben.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Auftrennung von Tartrat und Oxalat in Form der freien Säuren ist gut (s. Tabelle I; die  $R_F$ -Werte) und schliesst Verwechslungen aus.

Bei der Isolierung der beiden Säuren werden durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen die Anionen zersetzlicher und flüchtiger Säuren entfernt. Von den zurückbleibenden schwer flüchtigen Säuren bzw. deren Alkalisalzen sind nur die Hexacyanoeisensäuren und die Phosphorsäure in Äthanol löslich und wegen ähn-

TABELLE I

 **$R_F$ -WERTE VON WEIN- UND OXALSÄUREN UND STÖRENDE SÄUREN/ESTERN**

<i>Säure Ester</i>	<i><math>R_F</math>-Werte</i>
Weinsäure	0.47
Oxalsäure	0.70
Hexacyano Eisen(II)säure	0.59
Hexacyano Eisen(III)säure	0.53
Phosphorsäure	0.47
Weinsäuremonoäthylester	0.81
Oxalsäuremonoäthylester	Front

licher  $R_F$ -Werte (s. Tabelle I) störend. Sie müssen quantitativ entfernt werden. Die Hexacyanoferrate lassen sich aus dem mit Essigsäure angesäuerten Sodaauszug mit  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ <sup>1b</sup>, die Phosphate aus dem mit konz. HCl versetzten Sodaauszug<sup>1c</sup> mit  $\text{ZrOCl}_2$  fällen. Ausser der Störung durch den  $R_F$ -Wert oxidieren Hexacyanoferrate(III) die Oxalsäure in salzsaurer Lösung.

Nach dem Digerieren mit Äthanol muss abzentrifugiert werden um zu vermeiden, dass grössere Mengen Salze als Suspension auf die Dünnschichtplatte gelangen, da Salze die  $R_F$ -Werte beeinflussen. Aus diesem Grund sind auch Jodide, die über die gute Löslichkeit des NaJ in Äthanol auf die Platten gelangen, unerwünscht; das NaJ führt ausserdem zu einem gelben Fleck bei einem  $R_F$ -Wert von 0.46 und beeinträchtigt die Erkennung der Weinsäure. Zur Entfernung verwendet man  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  im mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Sodaauszug; die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muss allerdings vor dem Zusatz der HCl erst mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert werden, um eine Zersetzung von Wein- und Oxalsäure beim Eindampfen zu vermeiden. Man kann auch den Sodaauszug mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ansäuern und das Jodid mit der gerade benötigten Menge Cu(II)-Salzsäure als  $\text{CuJ}$ <sup>1d</sup> ausfällen.

Verwendet man die äthanolischen Lösungen von Wein- und Oxalsäure nicht sofort, dann treten, insbesondere bei der Oxalsäure, die Flecken der sich bildenden Halbestere auf (s. Tabelle I; die  $R_F$ -Werte). Der Gehalt des Weinsäuremonoäthylesters in der äthanolischen Weinsäurelösung ist auch nach mehrtägigem Aufbewahren so gering, dass es trotz des von der Oxalsäure nicht sehr verschiedenen  $R_F$ -Wertes kaum zu Verwechslungen kommen kann.

## LITERATUR

- 1 G. Jander und E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Verlag S. Hirzel, Stuttgart, 9. Aufl., 1970; (a) S. 197ff.; (b) S. 201; (c) S. 190; (d) S. 302.
- 2 K. G. Kreles, D. Heusser und H. Wimmer, in E. Stahl (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2. Aufl., 1967, S. 819.