Ihnen geschildert habe und was Herr Kollege Beythien vorgetragen hat, nur eine Folge dieser schlechten Lage auf dem Lebensmittelmarkte, die augenblicklich herrscht. Unter diesem Gesichtspunkt muß das alles betrachtet werden, und was jetzt augenblicklich geschieht, das kann nicht maßgebend sein für das, was uns später beschäftigen wird. So war auch mein Schlußwort gemeint, in dem ich sagte, ich hoffe, daß alles das was wir nun als Zusammenbruch vor uns sehen, gerade für uns Nahrungsmittelchemiker zu einem Erblühen neuen Lebens führen möge.

Prof. Beythien: Ich bin von Herrn Kollegen Behre mißverstanden worden. Meine „elegische“ Stimmung, die ich zum Ausdruck brachte, entspringt nicht diesem allgemeinen volkswirtschaftlichen Mißlingen, sondern der Tatsache, daß der Nahrungsmittelchemiker während dieses Krieges zu wenig an den Maßnahmen beteiligt war, die erlassen worden sind und die einen außerordentlichen Mangel an Sachkenntnis aufweisen. Ich habe diesen Punkt nicht näher hervorgehoben, weil darüber bei der Besprechung der Ersatzlebensmittelverordnungen näher geredet werden muß. Das waren meine eigentlichen Beweggründe.

Dr. Leonhard: Ich hatte bei uns in Baden in letzter Zeit auch die Brotkontrolle zu übernehmen. Kollege Behre hat schon hervorgehoben, daß die Brotkontrolle in ganz falsche Bahnen gelenkt worden ist. Man prüft das Brot vielfach nach dem Aussehen und Gewicht. Dabei kommt man zu ganz falschen Ergebnissen. Ein Brot, das zuviel Wasser enthält, wird nicht beanstandet, während ein Brot, das den Vorschriften weitaus mehr entgegenkommt, aber die 1500 g nicht aufweist, beanstandet wird. Wir haben in Heidelberg die Sache so durchgeführt und zum Teil sehr schöne Urteile der Strafkammer erzielt. Sie hat regelmäßig freigesprochen, wenn das Brotgewicht auch nicht erreicht war, wenn nur die Menge Mehl, die dem Bäcker zur Herstellung von 1500 g Brot zugewiesen war, im Brot enthalten war. Es kommt dem Nahrungsmittelchemiker darauf an, festzustellen, ob das Brot den berechtigten Anforderungen entspricht, und da bin ich der Ansicht, daß wir Nahrungsmittelchemiker uns wehren müssen, daß die Kontrolle über das wichtigste Nahrungsmittel uns entzogen wird. Die Herren machen es gewöhnlich so, daß sie ein Brot durchschneiden, und wenn es naß aussieht, lassen sie es untersuchen. Nun hat aber die äußere Beschaffenheit mit dem wirklichen Wassergehalt gar nichts zu tun. Ein gutes Brot kann 40–50 % Wasser enthalten und schlecht aussehen. Das ist ein Gebiet, auf dem für die Nahrungsmittelchemiker noch recht viel herauszuholen ist.

Vorsitzender: Das Wort wird nicht mehr gewünscht. Wir können dann diesen Gegenstand verlassen und ich möchte Herrn Dr. Grünhut bitten, uns seinen Vortrag über „Nachweis und quantitative Bestimmung der Lävulinsäure in Lebensmitteln“ zu halten.

[Der im Nachfolgenden abgedruckte Vortrag konnte leider wegen der Erkrankung und des inzwischen erfolgten Hinscheidens des Vortragenden von diesem selbst nicht mehr druckfertig abgeschlossen werden. Bei der großen Bedeutung des Gegenstandes erscheint jedoch auch der Abdruck des nicht vollendeten Manuskriptes, das von den Hinterbliebenen zur Verfügung gestellt wurde, an dieser Stelle wünschenswert.]

Nachweis und quantitative Bestimmung der Lävulinsäure in Lebensmitteln.

Von
L. Grünhut.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

1. Vorkommen der Ameisensäure und Lävulinsäure in Lebensmitteln.

Vor einiger Zeit fand Fr. Adam¹⁾, daß Suppenwürzen, Brühwürfel-Ersatz und sog. Pflanzenfleischextrakte Ameisensäure enthalten. Er bestimmte ihre Menge quantitativ, indem er die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des zu untersuchenden

¹⁾ Archiv f. Chemie u. Mikroskopie 1916, 9, 77.

Erzeugnisses einer ausgiebigen Destillation im Wasserdampfströme unterzog, das Destillat in der seit A. Scala¹⁾ bekannten Weise mit Mercurichlorid in Reaktion brachte und schließlich das ausgeschiedene Mercurichlorid wog. So fand er Ameisensäuregehalte zwischen 0,21 % und 2,43 %; bezieht man die gefundenen Mengen auf Prozente der fettfreien und kochsalzfreien Trockenmasse, dann entsprechen sie Werten, die zwischen 0,78 % und 6,24 % liegen.

An diese Ergebnisse knüpfte Adam zwei Folgerungen. Einmal wies er darauf hin, daß Ameisensäure als giftig gilt, und daß demnach die Menge begrenzt werden müsse, bis zu der man sie in Suppenwürzen, Brühwürfel-Ersatz und ähnlichen Erzeugnissen dulden könne. Wohl infolgedessen wurde in die zweite Ausgabe der deutsch-österreichischen Richtlinien zur Begutachtung der Ersatz-Lebensmittel vom 2. Dezember 1918²⁾ die Bestimmung aufgenommen, daß der Gehalt an Ameisensäure in den fraglichen Erzeugnissen „die amtlich festgesetzte Grenzzahl (derzeit 2 % in der fett- und kochsalzfreien Trockenmasse³⁾) nicht überschreiten“ dürfe. In Deutschland hat man von dem Erlaß einer derartigen Bestimmung abgesehen, vermutlich weil in den letzten Jahren die Anschauungen über die Giftigkeit der Ameisensäure merkliche Einschränkungen erfahren haben⁴⁾.

Die zweite Folgerung, die Adam aus seinen Ergebnissen ableitet, betrifft die Herausarbeitung eines Beurteilungsgrundsatzes. Die Würzen und Extrakte, um die es sich hier handelt, werden bekanntlich aus eiweißhaltigen Rohstoffen, vor allem aus technischem Casein und aus Hefe, durch Salzsäurehydrolyse gewonnen. Die eigentlichen Eiweißstoffe liefern aber bei solcher Behandlung keine Ameisensäure; sie entsteht dagegen, wie man schon lange weiß⁵⁾, aus den Kohlenhydraten beim Erhitzen mit Mineralsäuren. Das Vorkommen von Ameisensäure in Suppenwürzen usw. gestattet somit Rückschlüsse auf das verwendete Ausgangsmaterial und insbesondere auf seinen Kohlenhydratgehalt. Dieser Gesichtspunkt scheint von mancher Stelle einseitig so gedeutet worden zu sein, daß man das Auftreten der Ameisensäure als ein Kennzeichen für die Herstellung des Erzeugnisses aus Milch angesehen hat, denn Fr. Adam⁶⁾ hielt es nachträglich für nötig, darauf hinzuweisen, daß auch andere Ausgangsstoffe kohlenhydratreich sind. Er nennt in diesem Sinne die Leguminosen. In der Tat enthält z. B. die Sojabohne neben 34 % Stickstoffverbindungen 28 % Kohlenhydrate, die Lupine neben 28 % Stickstoffverbindungen 36 % Kohlenhydrate.

Der Ansicht, daß die Ameisensäure in den Erzeugnissen, von denen bisher hier die Rede war, von der Zerstörung der Kohlenhydrate herrühre, trat auch E. Waser⁷⁾

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1890, II, 566.

²⁾ Gedruckt als Flugblatt des Fachkomitees des Deutschösterreichischen Staatsamtes für Volksernährung.

³⁾ Österreichischer Ministerialerlaß vom 12. Dezember 1917, Z. 8701.

⁴⁾ Vergl. das Gutachten der Preussischen wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen vom 22. März 1911 (Gesetze u. Verordnungen, betr. Nahrungs- u. Genußmittel, 1911, 3, 293),

⁵⁾ J. W. Döbereiner, *Annal. d. Pharmazie* 1832, 3, 144. — C. G. Gmelin, *Poggendorff's Annalen* 1829, 16, 55. — Malaguti, *Annal. d. Pharmazie* 1836, 17, 59. — G. J. Mulder, *Journ. f. praktische Chemie* 1840, 21, 206, 208, 219.

⁶⁾ Taschenbuch f. prakt. Untersuchung der wichtigsten Nahrungs- u. Genußm. 3. Aufl. 1919, S. 115.

⁷⁾ *Zeitschr. f. physiologische Chemie* 1917, 99, 67.

bei. Im übrigen wies er jedoch nach, daß Ameisensäure auch im Fleischextrakt vorkommt; die üblichen Handelssorten enthielten 0,06 bis 0,13 %; aus frischem Fleisch hergestellte Laboratoriumspräparate hingegen etwa 0,5 %. Die Ameisensäure ist nach Waser hier ein Produkt der Autolyse des Muskeleiweißes, d. h. seiner enzymatischen Auflösung beim Aufbewahren unter Wasser. Durch einen Zusatz von Salzsäure zum Wasser, wie er nach Lebbin bei der fabrikmäßigen Herstellung des Fleischextraktes vorgenommen werden soll, wird die Autolyse unterdrückt, deshalb sind die Fabrikserzeugnisse ameisensäureärmer als die im Laboratorium, d. h. ohne Salzsäurezusatz hergestellten.

Stammt die Ameisensäure in den Würzen und den ihnen verwandten Erzeugnissen tatsächlich aus den Kohlenhydraten der Rohstoffe, dann müßte sich notwendigerweise auch die zweite Säure nachweisen lassen, die neben ihr in erheblicher Menge aus Kohlenhydraten bei der Einwirkung von höher konzentrierten Mineralsäuren entsteht, nämlich die Lävulinsäure (β -Acetylpropionsäure, $C_5H_8O_3$). Sie wurde von A. von Grote und B. Tollens¹⁾ durch Kochen von Saccharose und von Inulin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; später stellten sie M. Conrad²⁾ sowie auch A. von Grote, E. Kehrner und B. Tollens³⁾ aus Saccharose mittels Salzsäure dar. Weitere Untersuchungen ergaben, daß sie auch aus Glykose⁴⁾, aus Fructose⁵⁾, aus Galaktose⁶⁾, aus Lactose⁷⁾, aus Raffinose⁸⁾, und aus Stärke⁹⁾ mittels Mineralsäuren entsteht; Fr. Bente¹⁰⁾ hatte sie überdies aus Filtrierpapier, geschliffenem Tannenholz, Carrageenmoos und linksdrehendem arabischem Gummi erhalten. Nach C. Wehmer und B. Tollens¹¹⁾ entsteht sie schließlich noch — wie vorauszusehen — aus Glykosiden, z. B. aus Salicin, nach Hedwig Hamburger¹²⁾ auch aus Glykosamin, Chitin und Chitose. Wehmer und Tollens haben aus ihren und den sonstigen aufgezählten Ergebnissen den auch heute noch unbestritten gültigen Schluß gezogen, daß die Bildung von Lävulinsäure eine Reaktion aller wahren Hexosegruppen ist.

Die so gewonnenen Kenntnisse wurden von M. Conrad und M. Guthzeit¹³⁾ nach der quantitativen Seite weiter ausgebaut. Sie ermittelten die Menge sowohl der bei der Säurespaltung der Kohlenhydrate gebildeten flüchtigen Säure, d. h. der Ameisensäure, als auch der nichtflüchtigen Säure, d. h. der Lävulinsäure, auf acidimetrischem Wege. Beide Säuren entstehen in erheblicher Menge; aus 100 Teilen Saccharose z. B. wurden durch 17-stündiges Erhitzen mit 9—10 % iger Salzsäure 13,8 Teile Ameisensäure und 33,2 Teile Lävulinsäure erhalten. Fast bei allen Kohlenhydraten verhielten sich, wie auch im eben angeführten Versuch, die Gewichtsmengen der

¹⁾ Liebig's Annalen 1875, 175, 181.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1878, 11, 2178.

³⁾ Liebig's Annalen 1881, 206, 214.

⁴⁾ A. v. Grote und B. Tollens, Liebig's Annalen 1881, 206, 226.

⁵⁾ A. v. Grote, E. Kehrner und B. Tollens, Liebig's Annalen 1881, 206, 228.

⁶⁾ W. H. Kent und B. Tollens, Liebig's Annalen 1885, 227, 227.

⁷⁾ H. Rodewald und B. Tollens, Liebig's Annalen 1881, 206, 231.

⁸⁾ P. Rischbieth und B. Tollens, Liebig's Annalen 1886, 232, 193.

⁹⁾ P. Rischbieth, Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1887, 20, 1773.

¹⁰⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1875, 8, 416; 1876, 9, 1157.

¹¹⁾ Liebig's Annalen 1888, 243, 321.

¹²⁾ Biochem. Zeitschrift 1911, 36, 1.

¹³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1885, 18, 439, 2905; 1886, 19, 2569, 2575.

beiden Säuren annähernd wie 1:2,5, d. h. sie standen im Molekelverhältnis 1:1 (46,02:116,06 = 1:2,52). Man darf hieraus schließen, daß die Säurespaltung der Kohlenhydrate — soweit nicht andere zur Abscheidung von Huminstoffen führende Nebenreaktionen dazwischen treten — nach dem letztthin für Hexosen gültigen Schema

erfolgt.

Der hier skizzierte Bestand unseres Wissens rechtfertigt die vorhin ausgesprochene Erwartung, daß in den Würzen und den mit ihnen verwandten anderen, durch Säureaufspaltung eiweiß- und kohlenhydrathaltiger Rohstoffe gewonnenen Erzeugnissen neben der Ameisensäure noch viel größere Mengen an Lävulinsäure vorkommen müssen. In der Tat hat auch schon Adam aus Ohsenä-Extrakt und Ohsenä-Suppenwürfeln, nach Abdestillieren der Ameisensäure, aus dem Destillationsrückstand mittels Ätherperforation eine zweite Säure gewonnen, die mit Phenylhydrazin ein leicht krystallisierendes Hydrazon gab, und deren Zinksalz in seinem Zinkgehalt demjenigen der Lävulinsäure entsprach. Weitere Versuche hat er nicht mehr angestellt, sodaß wir über die Verbreitung unserer Säure nur andeutungsweise, über die quantitativen Mengen, in denen sie auftritt, noch gar nicht unterrichtet sind. Ich habe mir deshalb, als ich im Gefolge anderer Arbeiten an dieses Thema gelangte, die Aufgabe gestellt, zunächst Verfahren zum einfachen qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Lävulinsäure in den fraglichen Erzeugnissen auszuarbeiten und sodann mittels ihrer eine Anzahl typischer Produkte zu untersuchen. Über die erzielten Ergebnisse berichte ich nunmehr.

2. Grundlagen des qualitativen Nachweises und der quantitativen Bestimmung der Lävulinsäure neben Ameisensäure.

Für die qualitative Prüfung bedurfte es nicht erst der Aufsuchung einer neuen Methode; hier lag vielmehr in einer von A. Kossel und A. Neumann¹⁾ beschriebenen Reaktion eine solche von ausreichender Empfindlichkeit vor, nach der sich, meinen Erfahrungen zufolge, noch 1 mg Lävulinsäure in 0,10/o-iger Lösung nachweisen läßt. Die Reaktion, deren Ausführung im vorliegenden Sonderfalle weiter unten zu beschreiben sein wird, beruht auf der auf Zusatz von Natriumnitroprussid eintretenden Rotfärbung, die sowohl in alkalischer als auch in essigsaurer Lösung beständig ist. Es handelt sich also um eine Übertragung bzw. Ausdehnung von E. Legal's²⁾ bekannter Acetonprobe auf die als Ketonsäure ja verwandte Lävulinsäure. Eine Verwechslung mit Aceton, die sonach nahe läge, ist jedoch bei der von mir gewählten Ausführungsform ausgeschlossen, denn ich stelle die Prüfung, wie ich weiter unten näher angeben werde, an einem bei alkalischer Reaktion hergestellten Eindampfungsrückstande an, einem Rückstande also, aus dem etwa vorhandenes Aceton oder andere, die Gruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ enthaltende Ketone — die sämtlich gleichfalls die Legal'sche Reaktion geben — durch Abdampfen ausgetrieben sind. Sonach könnte ein positiver Ausfall der Reaktion in meinem Falle außer durch Lävulinsäure höchstens noch durch andere Ketonsäuren mit der Gruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ bedingt sein; ein Vorkommen von solchen ist aber durchaus unwahrscheinlich.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1894, 27, 2220.

²⁾ Jahresbericht über d. Fortschritte d. Tierchemie 1883, 13, 71.

Eine andere, von L. v. Udránszky¹⁾ angegebene Farbenreaktion der Lävulinsäure mit Furolwasser erwies sich für den vorliegenden Zweck als nicht empfindlich genug.

Bei der Suche nach einer geeigneten Methode zur quantitativen Bestimmung der Lävulinsäure erwies sich das Schrifttum als minderergiebig. Ich wenigstens kenne nur eine Arbeit, die sich mit diesem Thema beschäftigt. Sie rührt von B. Savaré²⁾ her, während Conrad und Guthzeit bei ihrer zuvor erwähnten Untersuchung nur acidimetrische Titrierungen ausgeführt haben. Da Lävulinsäure mit Jodlösung und Kalilauge Jodoform gibt, was übrigens bereits B. Tollens³⁾ gefunden hatte, so soll sich nach Savaré ihre Menge durch ein maßanalytisches Verfahren ermitteln lassen, welches dem von J. Messinger⁴⁾ zur Bestimmung des Acetons angegebenen gleicht, d. h. durch Einwirken titrierter Jodlösung bei alkalischer Reaktion und Zurücktitrieren des Jodüberschusses nach dem Ansäuern. Zur Kritik dieses Vorschlages braucht nur daran erinnert zu werden, wie außerordentlich zahlreich das Heer der Stoffe ist, die unter den gewählten Versuchsbedingungen Jodoform bilden⁵⁾. Man erkennt dann, daß Gefahr besteht, andere Stoffe außer Lävulinsäure mitzubestimmen, sobald es sich um die Analyse von Lösungen handelt, deren Zusammensetzung, wie in unserem Falle, von einiger Mannigfaltigkeit ist. Um nur ein Beispiel zu nennen: Die Milchsäure, von deren Vorkommen in Würzen usw. noch zu sprechen sein wird, reagiert mit Jod und Alkali gleichfalls, wenn auch sehr schwach, unter Bildung von Jodoform. Im übrigen haben mich einige orientierende Versuche nicht von einer besonderen Schärfe von Savaré's Verfahren überzeugen können, und so war es aus mehr als einem Grunde für die vorliegende Aufgabe nicht zu verwenden.

Bemüht, ein Verfahren ausfindig zu machen, das eindeutiger Ergebnisse liefert, versuchte ich, ob sich Lävulinsäure nicht durch Oxydation quantitativ in einen anderen analytisch leichter faßbaren Stoff umwandeln lasse. Aus einer Arbeit von B. Tollens⁶⁾, der das Verhalten unserer Säure gegen verschiedene Oxydationsmittel untersuchte, ging hervor, daß bei der Einwirkung von Chromsäure in schwefelsaurer Lösung praktisch als einzige Oxydationsprodukte Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser entstehen. Bei Tollens blieb jedoch die Oxydation in quantitativer Beziehung recht unvollständig, sodaß am Ende noch unveränderte Lävulinsäure in der Reaktionsmischung vorhanden war, und ich hatte zu versuchen, ob dem durch Abänderung der Konzentrationsverhältnisse abgeholfen werden könne.

Das gelang in der Tat; es wurden Bedingungen aufgefunden, unter denen die Reaktion praktisch vollständig ist. 50—75 ccm Lösung, in welchen etwa 100 bis 180 mg Lävulinsäure enthalten waren, wurden mit 4 g Chromtrioxyd (CrO_3) und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,15 2 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Destillierte man hierauf aus der Reaktionsmischung unter ständigem Zufließenlassen von Wasser, sodaß die Raummenge im Kolben möglichst

¹⁾ Zeitschr. physiolog. Chemie 1888, 12, 360.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 1628.

³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1881, 14, 1950.

⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1888, 21, 3366.

⁵⁾ Vergl. die grundlegende Arbeit von A. Lieben in Liebig's Annalen 1870, Supplementband 7, 218 u. 377.

⁶⁾ Liebig's Annalen 1881, 206, 257.

konstant bei 50 ccm erhalten wurde, die entstandene flüchtige Säure ab, so brauchte das Destillat zum Titrieren genau die gleiche Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge, die auch zur Neutralisation der angewandten Lävulinsäure erforderlich sind. Auf je 1 Äquivalent Lävulinsäure war also 1 Äquivalent der flüchtigen Säure entstanden. Letztere war unschwer als Essigsäure zu erkennen; einmal durch Ermittlung des Äquivalentgewichtes in der Weise, die A. Juckenack und R. Pasternack¹⁾ gelegentlich der Prüfung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes beschrieben haben, zum anderen durch den Essigestergeruch, den der Eindampfungsrückstand des neutralisierten Destillates beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol zeigte. Die Reaktion war also sichtlich so, wie es der — freilich nicht ausnahmslos gültigen — Popow'schen Regel entspricht, d. h. unter Aufspaltung der Lävulinsäuremolekel zwischen CO-gruppe und Propionsäurerest:

gemäß der Gleichung

vor sich gegangen. Jeder ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge, der zur Titrierung des Destillates verbraucht wird, entspricht demnach 0,1 Millimol = 11,606 mg Lävulinsäure. Auf diese Weise wurden an acidimetrisch eingestellten Lösungen reiner Lävulinsäure folgende Ergebnisse erhalten:

Lävulinsäure	Versuch I	Versuch II
Angewendet	110,8 mg	166,2 mg
Gefunden	116,5 „	175,3 „

Wenn die gefundenen Werte in beiden Fällen etwas zu hoch ausgefallen sind, so liegt das daran, daß bei diesen ersten Versuchen ein Mitübergehen von Kohlendioxyd mit der Essigsäure noch nicht mit der Sorgfalt ausgeschlossen wurde, die sich auf Grund der bei der Fortsetzung der Arbeiten gemachten Erfahrungen als nötig erwies.

Die geschilderten Versuche hatten zwar einen Weg zur quantitativen Bestimmung der Lävulinsäure gezeigt, befriedigten aber meine Ansprüche doch noch nicht nach allen Richtungen. Ich war vielmehr bestrebt, das Verfahren so auszugestalten, daß nicht nur die bei der Oxydation gebildete Essigsäure, sondern überdies noch das verbrauchte Chromation ermittelt wird. Gelingt das, so ist es möglich, die Lävulinsäure in einer Operation aus zwei voneinander unabhängigen Messungswerten, also gewissermaßen doppelt, zu bestimmen. Es gäbe das nicht nur eine wünschenswerte Kontrolle, sondern darüber hinaus, sobald beide Werte zu übereinstimmenden Ergebnissen führen, eine sehr willkommene Bestätigung dafür, daß nur Lävulinsäure, und nicht etwa neben ihr noch ein anderer, gleichfalls Essigsäure liefernder Stoff vorlag.

Wollte man diese Absicht verwirklichen, dann war es nötig, statt, wie bei den bisherigen Versuchen, eine nur annähernd abgewogene Menge Chromtrioxyd hinzuzusetzen, der Reaktionsmischung eine genau abgemessene Menge N.-Kaliumdichromatlösung zuzugeben. Man braucht dann bloß nach beendigter Oxydation auf eine bestimmte Raummenge aufzufüllen und kann in einem Teile den Chromatüberschuß

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 203.

jodometrisch zurückmessen, aus einem anderen Teile aber die gebildete Essigsäure abdestillieren, um schließlich auch deren Menge acidimetrisch zu ermitteln. Da nach der aufgestellten Reaktionsgleichung 1 Millimol Lävulinsäure 7 Atome Sauerstoff bei der Oxydation gebraucht und da andererseits 1 ccm N.-Kaliumdichromatlösung (enthaltend 49,03 mg $K_2Cr_2O_7$) $\frac{1}{2}$ Atom wirksamem Sauerstoff entspricht, so muß 1 Millimol Lävulinsäure 14 ccm der Chromatlösung verbrauchen.

Bei solchen Versuchen kann nicht mit so großem Chromationüberschuß gearbeitet werden, wie bei den bisher beschriebenen, weil man sonst eine unbequem große Menge zurückzutitrieren hätte. Als ich aber die Chromatmenge verringerte, ergab sich die Notwendigkeit, die Schwefelsäurekonzentration der Reaktionsflüssigkeit sehr stark zu erhöhen, da sonst die Oxydation unvollständig bleibt. Das lehren die folgenden Versuche; bei ihnen wurden je 30 ccm Lävulinsäurelösung mit je 25 ccm N.-Kaliumdichromatlösung (bei Nr. 3 mit 40 ccm) und mit der in der folgenden Tafel angegebenen Schwefelsäuremenge 2 Stunden (bei Nr. 6 $3\frac{1}{2}$ Stunden) am Rückflußkühler erhitzt; nach dem Erkalten wurde ein Teil der Reaktionsflüssigkeit zurücktitriert. Die Einzelheiten der Versuchsausführung entsprachen der weiter unten folgenden Arbeitsvorschrift. Die nachfolgende Tafel gibt die verbrauchte Menge Kaliumdichromat und das Verhältnis zur angewandten Lävulinsäuremenge an.

Oxydation von Lävulinsäure mit Kaliumdichromat.
(25 ccm N.-Kaliumdichromat; 2 Stdn. Kochdauer.)

Nr.	30 ccm Lävulinsäure- lösung		Der angewandten Schwefelsäure		Verbrauchtes Kaliumdichromat		Bemerkungen
	enthaltend mg	entsprechend Millimol	Raum- menge ccm	Konzentra- tion	insge- samt ccm N.	auf 1 Millimol $C_5H_8O_5$ ccm	
1	100,2	0,863	20	1 + 7 Wasser	7,07	8,19	—
2	100,2	0,863	20	1 + 3 „	8,93	10,35	—
3	100,2	0,863	20	1 + 3 „	8,44	9,78	40ccm N.-Dichromat
4	100,2	0,863	20	1 + 1 „	14,23	12,48	—
5	174,3	1,502	20	konzentrierte	19,83	13,20	—
6	174,3	1,502	20	„	20,03	13,30	$3\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht
7	174,3	1,502	30	„	20,96	13,95	—

Eine Vermehrung des Kaliumdichromates (Versuch Nr. 3) oder eine Verlängerung der Kochdauer (Versuch Nr. 6) ist also kaum von Einfluß auf das Ergebnis, und erst bei Versuch Nr. 7 wurde der theoretische Verbrauch von 14 ccm N.-Kaliumdichromatlösung und mithin vollständige Oxydation erreicht. Hierbei betrug die Raummenge der Schwefelsäure 35 % von derjenigen der gesamten Reaktionsflüssigkeit; dieses Verhältnis wurde bei allen weiteren in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen eingehalten.

Waren somit die Grundlagen für die quantitative Bestimmung der Lävulinsäure gegeben, so bot nunmehr auch ihre Trennung von der Ameisensäure, auf die ja im Rahmen der gestellten Aufgabe besonderes Gewicht zu legen war, keine Schwierigkeiten. Ameisensäure läßt sich in einem besonderen Anteil der zu untersuchenden Lösung leicht in bekannter Weise mittels Mercurichlorid bestimmen, nur muß man beachten, daß sich mit dem Mercurchlorid erhebliche Anteile eines schwer

löslichen Quecksilbersalzes der Lävulinsäure ausscheiden können. H. Fincke¹⁾ hat bereits gezeigt, daß diese Störung beseitigt wird, wenn man nach Beendigung des Reduktionsversuches Salzsäure zusetzt. Diese löst das lävulinsäure Salz auf, ohne dabei merkliche Mengen Mercurochlorid in Lösung zu nehmen. Meine Erfahrungen bestätigen das; ich habe überdies den Mercurochloridniederschlag immer noch so lange mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis Schwefelwasserstoffwasser im ablaufenden Filtrat kein Mercuroion mehr anzeigte.

Hat man so den Ameisensäuregehalt ermittelt, so unterwirft man einen zweiten Anteil der Lösung in der zuvor beschriebenen Weise der Oxydation mit Kaliumdichromat einschließlich der geschilderten weiteren Behandlung. Ameisensäure wird hierbei glatt zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert²⁾; auch bei ihrer Gegenwart bleibt folglich die gebildete Essigsäure ein Maß der ursprünglich vorhandenen Lävulinsäure. Will man überdies deren Menge zur Kontrolle aus dem Dichromatverbrauch ableiten, so muß man natürlich, gemäß der Reaktionsgleichung

zuvor für jedes Millimol gefundener Ameisensäure 2 cem N.-Kaliumdichromatlösung in Abzug bringen. Von dem Rest entsprechen dann wiederum je 14 cem 1 Millimol Lävulinsäure. Derart angestellte Analysen selbstbereiteter Mischungen von Ameisensäure und Lävulinsäure führten zu sehr befriedigenden Ergebnissen.

Auf die Analyse der Würzen und verwandten Erzeugnisse läßt sich das so herausgearbeitete Verfahren aber nicht unmittelbar anwenden, weil sie natürlich noch andere, durch Chromation oxydierbare Stoffe enthalten als die beiden in Rede stehenden Säuren. Diese müssen deshalb zuvor isoliert werden. Auf dem Wege der Destillation kann das nicht geschehen, denn die Lävulinsäure ist, wie schon Berthelot und André³⁾ fanden und wie ich bestätigte, mit Wasserdämpfen zwar nicht unflüchtig, aber doch recht schwer flüchtig. Dazu kommt, daß bei einer Destillation aus angesäuerter Lösung eine Neubildung von Ameisensäure und Lävulinsäure aus etwa im Untersuchungsobjekt vorhandenen Kohlenhydraten und damit eine Verschiebung der ursprünglichen Zusammensetzung Platz greifen kann. So war denn ein anderer Weg zu beschreiten, der durch die verhältnismäßig leichte Löslichkeit der beiden Säuren in Äther gewiesen war: die Perforation mit Äther aus angesäuerter Lösung.

Für die Perforation hat sich mir der Apparat von C. von der Heide⁴⁾ auch bei dieser Gelegenheit als besonders geeignet erwiesen. Zum Ansäuern der Lösung benutzte ich Phosphorsäure; würde man statt ihrer Schwefelsäure nehmen, so bestünde Gefahr, die Wasserstoffionenkonzentration derart zu steigern, daß aus dem immer sehr kochsalzreichen Untersuchungsobjekt Salzsäure in das Ätherperforat übergeht, die bei der Oxydation mit Chromation störend wirken müßte. Daß das beim Ansäuern mit Phosphorsäure nicht eintritt, davon habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1911, 22, 96.

²⁾ D. S. Macnair, Chemical News 1887, 55, 229. — Vergl. auch F. Schwarz und O. Weber, Diese Zeitschrift 1909, 17, 194. — Fr. Freyer, Chem.-Ztg. 1895, 19, 1184.

³⁾ Ann. chim. phys. 1897, [7] 11, 66.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 317.

Noch ein zweites ist bei der Perforation zu beachten. Perforiert man mit Phosphorsäure angesäuerte Ameisensäurelösung — das gleiche gilt übrigens auch für mit Schwefelsäure versetzte — so gelingt es auch bei sehr langer Perforationsdauer nicht, die Lösung völlig zu erschöpfen. Nachstehende Versuche geben den Beleg hierfür:

Perforation von Ameisensäurelösungen mit Äther.

Nr.	Ameisensäure in der perforierten Lösung mg	Perforations- dauer Stunden	Im Perforat gefundene Ameisensäure	
			mg	Prozente der angewandten
1	93,6	3	72,2	77,1
2	93,6	3	79,0	84,4
3	93,6	5	73,0	78,0
4	46,8	3	33,2	70,9
5	93,6	10	73,2	78,2

Die Minderbefunde finden ihre Erklärung in der hohen Dampfspannung der Ameisensäure in ätherischer Lösung, kraft deren Anteile von ihr mit den Ätherdämpfen aus dem Kölbchen immer wieder in den Perforationsraum des Apparates hinaufdestillierten. Abhilfe ist leicht zu schaffen, wenn man in das Kölbchen etwas Lauge bringt, welche die Ameisensäure bindet. Dann ist, wie meine Versuche lehrten, wenigstens für die hier in Betracht kommenden Mengen, in drei Stunden sowohl für Ameisensäure als auch für Lävulinsäure eine praktisch vollständige Perforation zu erreichen. Die gleichen Beobachtungen haben übrigens auch H. D. Dakin, N. W. Janney und A. W. Wakemann¹⁾, ferner O. Riesser²⁾ sowie J. Pinnow³⁾ bei der Perforation von Ameisensäurelösungen gemacht, und sie haben auch zu einem analogen Abhilfsmittel gegriffen.

Nach beendigter Perforation bringt man den Inhalt des Kölbchens in einen Scheidetrichter, trennt die wässrige Phase von der ätherischen ab und wäscht letztere mehrmals mit alkalischem Wasser nach. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten dampft man zur Entfernung des darin gelösten Äthers zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und verwendet aliquote Teile der erhaltenen Lösung zu den drei erforderlichen Untersuchungen, d. h. zur qualitativen Prüfung auf Lävulinsäure, zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure und zur Ausführung des Oxydationsversuches mit Kaliumdichromat. Auf die Entfernung des gelösten Äthers ist besonderes Gewicht zu legen. Die anfängliche Nichtbeachtung dieser Notwendigkeit führte bei meinen ersten Versuchen zu gänzlich unbrauchbaren Ergebnissen; erst nachdem ich meinerseits als Ursache des Fehlschlagens erkannt hatte, daß Äther durch Chromation zu Essigsäure oxydiert wird, fand ich, daß diese Reaktion des Äthers bereits Grabowsky⁴⁾ bekannt gewesen war.

¹⁾ Journal of biological chemistry 1913, 14, 241.

²⁾ Zeitschr. physiolog. Chemie 1915/16, 96, 360.

³⁾ Diese Zeitschrift 1919, 37, 62

⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1870, 3, 988.

3. Berücksichtigung von Essigsäure und Milchsäure.

Mit den vorstehend mitgeteilten Versuchen schien das gesuchte Analysenverfahren auf hinreichend sichere Grundlage gestellt zu sein, und ich ging dazu über, mittels desselben eine Anzahl aus dem freien Verkehr entnommener Erzeugnisse zu untersuchen. Dabei bot sich alsbald ein unerwartetes Ergebnis. Von den analysierten Proben zeigten nämlich bei der Chromatoxydation nur zwei innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen das nach S. 267 zu erwartende Verhältnis 14:1 zwischen Chromatverbrauch (abzüglich des der Ameisensäure entsprechenden Betrages) und Essigsäure. Bei „Hawil“ betrug jenes Verhältnis 13,9:1, bei „Cenovis-Suppenwürze“ 13,8:1. In allen anderen Fällen wurden weit niedrigere Verhältnisse beobachtet, bis herab zu 3,2:1 bei „Dr. Eichloff's Fleischersatz“; aber auch bei diesen Erzeugnissen war nach der Oxydation praktisch keine andere Säure nachzuweisen als Essigsäure.

Die Herabsetzung des Verhältnisses konnte zwei Ursachen haben: Entweder war der Chromatverbrauch verringert oder die Essigsäuremenge erhöht. Demnach war sowohl mit der Gegenwart eines Stoffes zu rechnen, der zur Oxydation weniger Chromation verbraucht als Lävulinsäure, als auch damit, daß Essigsäure schon von Haus aus ein Bestandteil der betreffenden Proben war und sich — da sie ja durch Chromat nicht weiter oxydiert wird — in ihrem vollen Betrage zu der unter der Einwirkung des Chromats erst aus anderen Stoffen entstehenden hinzugesellt.

Hält man in Beziehung auf die erste dieser beiden Möglichkeiten im Kreise der Stoffe Umschau, deren Vorkommen bei einem Lebensmittel vermutet werden darf, so sind Aminosäuren, an die man bei unseren Objekten begreiflicherweise zuerst denkt, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Äther auszuschließen¹⁾, und die Gedanken bleiben alsbald bei der Milchsäure haften. Wir wissen von ihr²⁾, daß sie durch Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird, und P. Szeberényi³⁾ hat dieses Verhalten bereits zu quantitativen Ermittlungen herangezogen. Die Umsetzung verläuft gemäß der Gleichung

und auf 1 Millimol gebildeter Essigsäure werden demnach nur 2 Millimol Sauerstoff, entsprechend 4 ccm N.-Kaliumdichromatlösung verbraucht. Eine Beimischung von Milchsäure zu Lävulinsäure würde also tatsächlich eine wesentliche Herabsetzung des Chromat-Essigsäure-Verhältnisses zur Folge haben. Überdies läßt sie sich ihren wässrigen Lösungen durch Perforation mit Äther entziehen und sie bleibt zurück, wenn man das Perforat bei alkalischer Reaktion eindampft; sie muß sich demnach bei der Analyse der Wurzeln usw. im zuvor entworfenen Rahmen an derselben Stelle finden wie die Lävulinsäure und die Ameisensäure. Das gleiche gilt auch für Essigsäure.

Hatte ich mir anfangs nur die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur analytischen Bestimmung und Trennung von Ameisensäure und Lävulinsäure auszuarbeiten, so

¹⁾ In einem besonderen Versuch habe ich mich überdies davon überzeugt, daß in dem Ätherperforat von Suppenwürze kein formoltitrierbarer Stickstoff zugegen ist.

²⁾ L. Dossios, Zeitschr. f. Chemie 1866, 9, 451. — E. T. Chapman und M. H. Smith, Ebendasselbst 1867, 10, 308.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chemie 1917, 56, 505. — Vergl. auch O. Schuppli, Chem. Zentralbl. 1919, II, 894.

nötigten nunmehr die vorgeführten Erwägungen zu einer Erweiterung des Problems und zu dessen Ausdehnung auf Essigsäure und Milchsäure. Dafür war es nötig, zunächst das Verhalten der Milchsäure gegen Chromation — die Unangreifbarkeit der Essigsäure stand ja schon von vornherein fest — unter den Versuchsbedingungen zu prüfen, die ich für die vollständige Oxydation der Lävulinsäure als notwendig erkannt hatte, und dabei ergab sich, daß bei der erforderlichen hohen Schwefelsäurekonzentration leicht etwas Chromat zu viel verbraucht und eine entsprechende Menge Essigsäure zu wenig gefunden wird. Es war also, wie das auch Szeberényi unter seinen Versuchsbedingungen beobachtet hatte, die Oxydation sichtlich zu einem kleinen Teil in andere Bahnen gelenkt und, vermutlich über Oxalsäure als Zwischenstufe, zu

fortgeschnitten. Eine Herabsetzung der Schwefelsäurekonzentration drängt diese Nebenreaktion soweit zurück, daß sie praktisch bedeutungslos bleibt; der Versuch ist deshalb bei gleichzeitiger Gegenwart von Milchsäure und Lävulinsäure derart auszuführen, wie bei Nr. 5 und 6 der nächsten Tafel, d. h. es wird erst unter geringer Schwefelsäuregabe die Oxydation der ersteren durchgeführt und danach unter vermehrter Säuregabe auch diejenige der zweiten vollendet. Einige Belege über das Verhalten der Milchsäure gibt die folgende Tafel.

Oxydation der Milchsäure mittels Chromations.

Nr.	Versuchsausführung	Angewandte Milchsäure mg	Gefundene Milchsäure	
			Aus Chromat- verbrauch (Ver- hältnis 4:1) mg	Aus der flüchtigen Säure mg
1	20 ccm Milchsäurelösung wurden mit 4 g Chromtrioxyd (CrO_3) und 20 ccm verd. Schwefelsäure (1,15) 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht	182,7	—	177,3
2		182,7	—	183,4
3	40 ccm Milchsäurelösung, 25 ccm N.-Kaliumdichromatlösung und 5 ccm konc. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht	216,8	218,4	211,2
4		433,5	427,6	—
5	40 ccm Milchsäurelösung, 25 ccm N.-Kaliumdichromatlösung und 5 ccm konc. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann 30 ccm konc. Schwefelsäure zugegeben und 2 Stunden weitergeköcht	216,8	225,8	224,9
6		433,5	443,8	421,4

Nachdem somit die geeigneten Bedingungen für die Versuchsausführung festgelegt waren, blieb zu erwägen, wie bei gleichzeitiger Gegenwart der vier Säuren diese, etwa unter Heranziehung der indirekten Analyse, getrennt werden können. Dazu lassen sich folgende Betrachtungen anstellen:

Die Menge der in der Einwage vorhandenen Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Lävulinsäure, ausgedrückt in Millimol (= ccm N.-Lösung) sei — entsprechend den Anfangsbuchstaben — mit a, e, m und l bezeichnet. Hat man bei der Ameisensäurebestimmung (nach Umrechnung auf die gesamte Einwage) A Millimol

Mercurchlorid (dessen Formel = HgCl_2 , entsprechend einem Molekelgewicht von 236,1 angenommen ist) gefunden, so gilt die Beziehung

$$a = 0,5 A. \quad (1)$$

Betrug ferner der Verbrauch der Gesamteinwage an N.-Kaliumdichromatlösung C ccm, so ergibt sich aus den — bereits mitgeteilten — Reaktionsgleichungen für die drei Säuren als zweite Beziehung

$$2 a + 4 m + 14 l = C. \quad (2)$$

Bezeichnet man endlich die Menge der nach der Oxydation vorhandenen Essigsäure, gleichfalls bezogen auf die Gesamteinwage und ausgedrückt in Millimol, mit E, so besteht als dritte Beziehung

$$e + m + l = E. \quad (3)$$

Zur Aufsuchung von vier Unbekannten bedarf man aber vier Grundgleichungen. Um die noch fehlende vierte Gleichung gewinnen zu können, erscheint auf den ersten Blick der Gedanke fruchtbar, den drei ausgeführten Bestimmungen als vierte die Ermittlung der Gesamtacidität des Ätherperforates anzugliedern. Verbraucht man zu dessen Titrierung G ccm N.-Lauge, so gilt

$$a + e + m + l = G. \quad (4)$$

Leider führt das nicht zum Ziel. Durch Vereinigung von Gleichung (1) mit Gleichung (3) gelangt man nämlich gleichfalls zu einem Wert für die in (4) enthaltenen Säuren, indem sich ergibt

$$a + e + m + l = 0,5 A + E.$$

Die vier Gleichungen sind also nicht voneinander unabhängig und gestatten deshalb nicht die Lösung der gestellten Aufgabe. Dazu kommt als praktische Erschwerung, daß eine hinreichend genaue Ermittlung von G kaum durchführbar ist. Die im Perforationskölbchen vorgelegte N.-Lauge nimmt nämlich, außer den vier zu bestimmenden Säuren, während der mehrstündigen Perforationsdauer noch reichlich Kohlendioxyd aus der Luft auf, sodaß bei dem nachfolgenden Zurücktitreren, wobei als Endanzeiger Phenolphthalein genommen werden muß¹⁾, G merklich zu hoch gefunden wird.

Erwies sich somit, trotz der Aufstellung der vierten Gleichung, die Trennung von vier Säuren als undurchführbar, so zeigte sich sogleich ein anderer Weg. Gelingt es nämlich, durch eine Vorbehandlung die Lösung in zwei Anteile zu scheiden, deren jeder nicht mehr als drei von den betreffenden Säuren enthält, so ließen sich diese, in jedem Anteil für sich, auf Grund von drei Gleichungen gesondert ermitteln. Zu solcher Vorbehandlung erschien die Destillation als geeignetes Verfahren.

Destilliert man eine Lösung der vier Säuren, so war zunächst die Annahme berechtigt, daß das Destillat praktisch keine Milchsäure, wohl aber die gesamte Essigsäure, die überwiegende Hauptmenge der Ameisensäure und einen kleinen Anteil der mit Wasserdämpfen ja nur schwer flüchtigen Lävulinsäure enthalten würde. Im Destillationsrückstand hingegen würde keine Essigsäure, dagegen in der Regel ein kleiner Rest der Ameisensäure²⁾, ferner die Gesamt-Milchsäure und der Hauptanteil der Lävulinsäure zu erwarten sein. Führt man sowohl im Destillat als auch im Rückstand je die Ameisensäurebestimmung und die Chromatoxydation einschließlich

¹⁾ Methylorange ist wegen der Essigsäure unzulässig.

²⁾ H. Fincke (Diese Zeitschrift 1911, 21, 7; 22, 90) und andere zeigten, wie schwer die letzten Anteile der Ameisensäure übergehen.

der Ermittlung der dann vorhandenen Essigsäure durch, so lassen sich jedesmal auf die zusammengehörigen drei Ergebnisse die drei Gleichungen (1), (2) und (3) anwenden, sobald man für das ja praktisch milchsäurefreie Destillat $m = 0$, für den keine Essigsäure mehr enthaltenden Rückstand $e = 0$ setzt. Es sind also lediglich zweimal drei Gleichungen mit je drei Unbekannten aufzulösen und die zusammengehörigen Werte für a und für l im Destillat und Rückstand zu addieren.

Der vorgezeichnete Weg kann natürlich nur dann beschritten werden, wenn tatsächlich die Milchsäure mit Wasserdämpfen praktisch nicht übergeht. So spielt die viel erörterte und öfter umstrittene Frage nach der Flüchtigkeit der Milchsäure in unsere Aufgabe hinein, und ihre grundsätzliche Bedeutung sowie einige sonderbare Wahrnehmungen, die ich bei meinen ersten Analysen machte, veranlaßten mich, sie einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen.

4. Die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen.

Selbstverständlich handelt es sich hier nicht um die Flüchtigkeit der Milchsäure als reiner Stoff, für die ja F. Krafft und W. A. Dyes¹⁾ sicher erwiesen haben, daß sie im hohen Vakuum leicht überzugehen vermag. Die Frage, die hier interessiert, ist vielmehr diejenige nach der Flüchtigkeit der Milchsäure bei Atmosphärendruck aus ihrer wässrigen Lösung, d. h. nach ihrer Fähigkeit mit Wasserdampf überzudestillieren. In diesem Sinne hat sie von Alters her als so schwer flüchtig gegolten, daß bei den gewöhnlichen analytischen Ermittlungen der etwa überdestillierende Anteil in der Regel praktisch vernachlässigt werden kann. Das ist insbesondere auch durch die Untersuchungen von J. A. Müller²⁾ bestätigt worden. Dieser bestimmte an einer 5%igen Milchsäurelösung die physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeit, welche die hier in Rede stehende Erscheinung regelt, und vermochte sie durch eine Formel auszudrücken, die, in einer von mir daran vorgenommenen Modifikation, folgende Gestalt besitzt:

$$\log(1 - 0,01 x) = 0,0053 \log(1 - 0,01 a).$$

Hierin bedeutet x den beim Destillieren übergehenden Anteil der Milchsäure, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Gesamtmenge, und a den prozentischen Anteil der Lösung, der abdestilliert worden ist. Destilliert man also von 100 Raumteilen einer 5%igen wässrigen Milchsäurelösung 95 Raumteile über ($a = 95$), so wird $x = 1,6$; d. h. nur 1,6% der vorhandenen Milchsäuremenge destillieren über und 98,4% bleiben unflüchtig zurück.

Die Anschauung, daß die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen praktisch unbeachtlich sei, wurde erst durch A. Partheil³⁾ erschüttert, der gefunden zu haben glaubte, daß Milchsäure mit Wasserdampf von normaler Spannung recht merklich und mit überhitztem Wasserdampf aus konzentrierten Lösungen sogar vollständig flüchtig ist. Selbst unter den Versuchsbedingungen, unter denen bei der Weinanalyse die flüchtige Säure übergetrieben zu werden pflegt, sollen nach Partheil erhebliche Mengen Milchsäure mit übergehen, die dann im Destillate in der Hauptsache als sog. „gebundene“ Milchsäure, d. h. in anhydriertem Zustande, vorhanden sind.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1895, 28, 2589.

²⁾ Bull. de la Soc. chim. de Paris 1896, [3] 15, 1206.

³⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1053.

Diesen Behauptungen Partheil's¹⁾ ist damals sofort von den verschiedensten Seiten — teilweise in privaten Kreisen, zum anderen Teile in Veröffentlichungen — entgegengetreten worden. Von letzteren erwähne ich, daß nach J. Mayrhofer²⁾ im Höchstfall 2,7% der gesamten Milchsäure ins Destillat gehen. Ferner erhielt R. Kunz³⁾, als er aus 500 ccm Milchsäurelösung unter Einengen auf die Hälfte im Wasserdampfstrom 1 Liter abdestillierte, gleichfalls nur 3,5% der Milchsäure im Destillat. F. Utz⁴⁾ destillierte 5,4%-ige Milchsäurelösung im Wasserdampfstrom eine halbe bzw. eine Stunde; im Destillat wurden 0,5% bzw. 0,7% der angewandten Menge gefunden, und nur bei Anwendung stark konzentrierter Lösung war eine größere Flüchtigkeit zu beobachten. In denselben Grenzen, teilweise sogar noch niedriger, liegen die Werte, welche E. B. Hart und J. J. Willaman⁵⁾ fanden. Sie hatten bei ihren Versuchen besonderen Wert darauf gelegt, daß das Wasser im Dampfentwickler, das den strömenden Dampf für die Destillation lieferte, praktisch frei von Kohlendioxyd war, und sie vermochten überzeugend darzutun, daß die scheinbar größere Flüchtigkeit der Milchsäure, welche A. W. Dox und R. E. Neidig⁶⁾ wahrgenommen haben wollten, auf die Unterlassung dieser Vorsichtsmaßregel zurückzuführen ist. Dox und Neidig hatten eben in ihren Destillaten Kohlensäure titriert und diese für Milchsäure gehalten.

Man darf wohl sagen, daß durch die genannten Arbeiten die alte Auffassung von der sehr geringen Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen durchweg bestätigt, Partheil's gegenteilige Angabe mithin widerlegt worden ist. In dieser Anschauung wird man sich kaum durch die ganz unerklärlichen Mitteilungen E. Welde's⁷⁾ irre machen lassen. Auch nach ihm soll zwar Milchsäure, wenn man sie aus ihren wässerigen Lösungen im Wasserdampfstrom im Vakuum (bei etwa 60°) abdestilliert, praktisch unflüchtig sein, führt man den Versuch jedoch unter gewöhnlichem Druck aus, so soll sie binnen 2 Stunden vollständig übergehen. Das widerspricht so sehr allen sonstigen Erfahrungen, daß man an einen Irrtum glauben muß.

¹⁾ Ich kann nicht umhin, hier darauf hinzuweisen, daß die Mitteilungen Partheil's eine Reihe innerer Widersprüche aufweisen. So will er (S. 1056 seiner Arbeit) 500 ccm Milchsäurelösung derart im Wasserdampfstrom destilliert haben, daß die Flüssigkeit auf etwa die Hälfte ihres Volumens konzentriert wurde, während 200 ccm Destillat gesammelt wurden. Die Menge des Destillats hätte dann aber doch viel größer sein müssen als 200 ccm. — Auf S. 1059 teilt er einen Versuch mit, bei dem die quantitative Trennung von Essigsäure und Milchsäure mit sehr guten Ergebnissen durch Destillation gelungen war; das Destillat enthielt alle Essigsäure, der Destillationsrückstand alle Milchsäure. Sie war also in diesem Versuche praktisch unflüchtig geblieben. — Endlich hat er auf S. 1057 in den Destillaten von Wein, auch „stichigem“ Wein, nach Neutralisation mit Barytwasser lediglich ein Bariumsalz vom Bariumgehalt des Lactats erhalten. Das kann unmöglich richtig sein, denn es mußte neben Bariumlactat, und in wesentlich größerer Menge als dieses, Bariumacetat in dem neutralisierten Destillat vorhanden sein. Der Bariumgehalt des Salzes mußte also zwischen dem des Lactats und Acetats in der Mitte liegen und konnte nicht demjenigen des reinen Lactats entsprechen.

²⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1062.

³⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 729.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1905, 29, 363.

⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1913, 35, 919.

⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1913, 35, 91.

⁷⁾ Biochem. Zeitschrift 1910, 28, 508 u. 512.

Auch meine jetzt angestellten neuen Versuche ergaben — gleich den schon vor Jahren unternommenen und damals nicht veröffentlichten — für die Flüchtigkeit der Milchsäure dieselben Beträge, wie sie Mayrhofer, Kunz, Utz, sowie Hart und Willaman gefunden hatten. 50 ccm wässrige Milchsäurelösung — deren Gehalt an freier Milchsäure 49,29 ccm, an „gebundener“ (d. h. nur nach Verseifung titrierbarer) Milchsäure 12,86 ccm, zusammen also 62,15 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge entsprach — wurden nach Zusatz von 3 ccm verdünnter Schwefelsäure (vom spez. Gew. 1,15) in der Art destilliert, die unten im Gang der Analyse beschrieben ist. Die vereinigten Destillate bedurften bei der direkten Titrierung gegen Phenolphthalein im Mittel zweier sehr gut übereinstimmender Versuche 0,87 ccm, und sodann zur Verseifung weiterer 1,14 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge, zusammen = 2,01 ccm, also 3,2% der angewandten Menge. Anders waren jedoch die Ergebnisse, als Mischungen aller hier in Betracht gezogenen Säuren, d. h. Milchsäure in Gesellschaft von Ameisensäure, Essigsäure und Lävulinsäure, aus wässriger Lösung in der eben bezeichneten Weise destilliert wurden. Ich gebe zunächst einen Auszug aus den Versuchsprotokollen; die Menge der angewandten und der im Destillat gefundenen Säuren ist durch die äquivalente Menge $\frac{1}{10}$ N.-Lauge ausgedrückt.

Angewandt	Wieder gefunden
I. Ameisensäure . . . . . 20,21 ccm	Im Destillationsrückstande
Essigsäure . . . . . 10,99 „	Milchsäure . . . . . 29,10 ccm
Freie Milchsäure . . . . . 29,88 „	
„Gebundene“ Milchsäure . . . 7,20 „	Im Destillate
Gesamt-Milchsäure . . . . . 37,08 „	Gesamt-Acidität . . . . . 32,68 ccm
Lävulinsäure . . . . . 24,82 „	Ameisensäure . . . . . 20,13 „
	Milchsäure . . . . . 5,02 „
II. Ameisensäure . . . . . 25,26 ccm	Im Destillationsrückstande
Essigsäure . . . . . 16,49 „	Milchsäure . . . . . 43,94 ccm
Freie Milchsäure . . . . . 39,03 „	
„Gebundene“ Milchsäure . . . 9,08 „	Im Destillate
Gesamt-Milchsäure . . . . . 48,14 „	Gesamt-Acidität . . . . . 42,33 ccm
Lävulinsäure . . . . . 19,86 „	Verseifbare Stoffe . . . . . 1,08 „
	Ameisensäure . . . . . 25,16 „
	Milchsäure . . . . . 3,23 „

Im Destillationsrückstand fand sich, bei seiner Analysierung nach den im vorhergehenden Teil dieser Arbeit niedergelegten Grundsätzen (ausführliche Arbeitsvorschrift folgt unten), bei beiden Versuchen merklich weniger Milchsäure als angewendet war; es mußten also nicht unwesentliche Anteile in das Destillat mit übergegangen sein. Sie ließen sich in diesem tatsächlich dadurch nachweisen, daß das Verhältnis des Chromatverbrauches beim Oxydationsversuch (abzüglich des Betrages für Ameisensäure) zur dabei neu gebildeten Essigsäure merklich kleiner war als 14; es betrug beim ersten Versuch nur 5,1, beim zweiten 6,2. Aus diesen Daten berechnete ich nach den von mir aufgestellten Formeln die Milchsäurewerte im Destillat, die in die letzte Tabelle eingeschrieben sind. Addiert man sie zu den im Rückstand gefundenen, so entspricht die Summe noch ausreichend der angewandten Menge Gesamt-Milchsäure.

Zu dieser, nach den sonstigen Erfahrungen überraschenden, merklicheren Flüchtigkeit der Milchsäure gesellt sich aber noch ein weiteres: Die Flüchtigkeit der Milchsäure kommt in der Gesamtacidität des Destillates nicht zum Ausdruck. Diese Acidität gleicht nämlich praktisch nur der Summe der angewandten Essigsäure und der im Destillat nach der Mercurichloridmethode ermittelten Ameisensäure. Im ersten Versuche ist die Acidität 32,68 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge gegenüber der Summe 31,12 ccm, im zweiten Versuch sind die entsprechenden Werte 42,33 bzw. 41,65 ccm. Auch nach erfolgter Verseifung ist, wie der zweite Versuch lehrt, die übergegangene Milchsäure noch nicht in ihrem vollen Betrage acidimetrisch nachzuweisen.

* * *

Im Anschlusse hieran mögen aus dem Nachlasse Grünhut's auch die von ihm mit dem Datum des 15. Mai 1919 versehenen Aufzeichnungen über Versuche für den vorstehenden Vortrag zum Abdrucke gelangen.

Versuche über die quantitative Bestimmung von Ameisensäure und Lävulinsäure.

I. Flüchtigkeit der Lävulinsäure mit Wasserdämpfen.

Zu den Versuchen diente eine mit Einwage von 1,2144 g Lävulinsäure Kahlbaum auf 500 ccm Wasser bereitete Lösung. 50 ccm dieser Lösung brauchten a) 9,55 — b) 9,55 — im Mittel 9,55 ccm N.-Kalilauge (Endanzeiger Phenolphthalein). Das entspricht 1,1084 g Lävulinsäure (= 91% der Einwage). Die eingewogene Säure war ziemlich stark zerflossen, daher der Minderbefund.

50 ccm dieser Lösung (= 0,1108 g Lävulinsäure) wurden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (d. 1,15) und 220 ccm ausgekochtem Wasser versetzt und bis auf einen Rest von 20 ccm abdestilliert, dann wurden 220 ccm ausgekochtes Wasser zugegeben und abermals bis auf 20 ccm abdestilliert. Dasselbe wurde ein drittes und viertes Mal nach jedesmaliger Zugabe von wiederum 220 ccm Wasser wiederholt. Die vier Destillate wurden einzeln titriert (Phenolphthalein als Endanzeiger); dabei ergab sich

1.	0,64 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge	=	7,4 mg Lävulinsäure	(6,7 %)
2.	0,78 " " "	=	9,1 " "	(8,2 %)
3.	0,93 " " "	=	10,8 " "	(9,7 %)
4.	0,64 " " "	=	7,4 " "	(6,7 %)
	2,99 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge	=	34,7 mg Lävulinsäure	(31,3 %)

II. Oxydation der Lävulinsäure mittels Chromsäure.

1. 50 ccm Lävulinsäurelösung (enthaltend 0,1108 g) wurden mit 4 g Chromsäure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (d. 1,15) 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde der Kolben (in der Art wie bei Stillweil's Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure) mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen; durch die eine Bohrung führte das Zuflußrohr einer Mariotte'schen Flasche, durch die andere war ein Reitmair'scher Destillieraufsatz gesteckt, an dem ein schräg abwärts geneigter Liebig'scher Kühler angeschlossen war. Es wurde zunächst bis auf 40 ccm abdestilliert und dann, unter ständigem Zulauf von so viel Wasser aus der Mariotte'schen Flasche, daß die Raummenge im Kolben konstant 40 ccm blieb, $1\frac{1}{4}$ Stunde lang destilliert. Das Destillat brauchte 10,04 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge, entsprechend 0,1165 g Lävulinsäure (= 105,1% der Einwage). — Der Eindampfungsrückstand des austitrierten Destillates wog (bei 100° getrocknet) 0,1022 g; ihm entsprach also das Äquivalentgewicht $102,2 : 1,004 = 101,8$ (Kaliumacetat = 98,1). Dieser Rückstand gab mit Schwefelsäure und Alkohol gekocht Essigestergeruch.

2. Wiederholung desselben Versuches mit 75 ccm Lävulinsäurelösung (enthaltend 0,1662 g), 4 g Chromsäure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (d. 1,15). Das Destillat betrug 365 ccm; es verbrauchte (gegen Phenolphthalein) 15,10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge = 0,1753 g Lävulinsäure (= 105,5 %).

1 Molekel Lävulinsäure liefert also bei der Oxydation glatt 1 Molekel Essigsäure. Die geringe Erhöhung des Ergebnisses (5 %) rührt wohl davon her, daß das bei der Oxydation nebenher entstandene Kohlendioxyd am Rückflußkühler nicht völlig entwich.

Um zu sehen, ob etwa neben Essigsäure unter den Oxydationsprodukten der Lävulinsäure sich Malonsäure oder Oxalsäure befand, wurde der Destillationsrückstand von Versuch 2 am Apparat von der Heide's drei Stunden lang mit Äther perforiert. Dabei wurde in das

Kölbchen 10 ccm N.-Kalilauge gebracht. Das erhaltene Perforat wurde mit Kalilauge und Wasser ausgeschüttelt, die Lösung neutralisiert und mit Calciumchlorid versetzt. Es entstand kein Niederschlag.

III. Trennung von Ameisensäure und Lävulinsäure.

1. 20 ccm Ameisensäurelösung (enthaltend 93,6 mg), 50 ccm Lävulinsäurelösung (enthaltend 0,1108 g) und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (d. 1,15) wurden in von der Heide's Apparat drei Stunden mit Äther perforiert. Im Kölbchen befanden sich 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge. Die Ätherlösung wurde mit der $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge und danach mit Wasser ausgeschüttelt, die abgetrennten alkalischen Lösungen samt den Waschwässern auf 100 ccm gebracht. 40 ccm dieser Lösung mit 4 g Chromsäure und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (d. 1,15) wie zuvor oxydiert und destilliert. Das Destillat brauchte für

die 1. Fraktion	4,58 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
eine 2. kleinere Fraktion (etwa 75 ccm)	0,78 " " "
eine 3. " "	0,10 " " "
	5,46 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge

Das entspricht 0,1584 g Lävulinsäure, also viel zu viel. Es war aber etwas chromsäure- und schwefelsäurehaltige Flüssigkeit infolge starken Stossens mit übergerissen worden. Deshalb wurde das neutralisierte Destillat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Dampfstrom noch einmal destilliert, wobei das destillierte Wasser im Dampfentwickler mit Kalilauge versetzt worden war. Dennoch gaben zwei aufgefangene Fraktionen (die erste von etwa 300, die zweite von etwa 100 ccm) beim Titrieren

1. Fraktion	5,65 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
2. " "	0,97 " " "
	6,62 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge

Das entspricht 0,1921 g Lävulinsäure, also noch mehr als zuvor; es musste also trotz des Laugenzusatzes Kohlendioxyd mit dem Dampfstrom angekommen sein. Dafür sprach bereits die ganze Art des Phenolphthalein-Umschlages (der anfangs immer wieder verschwand), das bewiesen dann die weiter unten folgenden Versuche.

2. 20 ccm Ameisensäurelösung (93,6 mg) und 50 ccm Lävulinsäurelösung (110,8 mg) und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (d. 1,15) wurden wie zuvor drei Stunden perforiert. Im Kölbchen waren 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge. Die Ausschüttelung wie zuvor gemacht und auf 100 ccm gebracht.

a) Lävulinsäurebestimmung. 40 ccm + 4 g Chromsäure + 20 ccm verdünnte Schwefelsäure am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht. Dann nach Stillwell die Essigsäure abdestilliert. Verbrauch: 4,97 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge, entsprechend 0,1442 g Lävulinsäure. Viel zu viel; vielleicht übergespitzt wegen starken Stoßens. Der Kolben war sehr kurzhaßig.

b) Ameisensäurebestimmung. 40 ccm mit ameisensäurefreier Essigsäure neutralisiert, auf etwa 100 ccm gebracht, mit 4 g Natriumacetat und 2 g Mercurichlorid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten mit 5 ccm Salzsäure (d. 1,12) versetzt, über Goochtiiegel filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Erhalten 0,4458 g Mercurichlorid = 108,6 mg Ameisensäure (in der ganzen Menge). Nochmals mit einer Mischung von 100 ccm kaltem Wasser und 10 ccm Salzsäure (d. 1,12), dann mit Wasser allein ausgewaschen. Im Filtrat war mit Ammoniak und Ammoniumsulfid Mercurion nachzuweisen. Der Niederschlag wog jetzt 0,3776 g, entsprechend 92,0 mg Ameisensäure. Diese Behandlung wurde wiederholt; das Filtrat war jetzt quecksilberfrei, der Niederschlag wog 0,3764 g, entsprechend 91,8 mg Ameisensäure.

3. 50 ccm einer neuen Lävulinsäurelösung (enthaltend 0,1827 g) und 25 ccm Ameisensäurelösung (117,0 mg) sowie 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (d. 1,15) wurden in derselben Weise analysiert. Für die Lävulinsäurebestimmung (an 0,4 der Einwage) wurden 9,75 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge verbraucht, entsprechend 0,2829 g Lävulinsäure für die ganze Menge. Auch hier war aber durch Stoßen Schwefelsäure und Chromsäure mit übergerissen. — Bei der Ameisensäurebestimmung wurden diesmal vor dem Filtrieren 10 ccm Salzsäure (d. 1,12) zugesetzt; gewogen wurden dann 0,4606 g Mercurichlorid, entsprechend 112,2 mg Ameisensäure. Bei nochmaligem Auswaschen mit 100 ccm Wasser + 10 ccm Salzsäure (d. 1,12) war das Filtrat quecksilberfrei, der Niederschlag wog nunmehr 0,4592 g; entsprechend 111,9 mg Ameisensäure.

IV. Bei dieser Versuchsreihe wurde beim Perforieren, statt mit Schwefelsäure, mit 5 ccm 25 %-iger Phosphorsäure angesäuert. Bei Suppenwürsten usw. wäre sonst zu befürchten, daß Chlorion in das Perforat übergeht und dann beim Abdestillieren der Essigsäure aus der schwefelsauren Flüssigkeit Salzsäure mit übergehen könnte.

1. Vorversuch. 5 g Natriumchlorid in Wasser gelöst, mit 5 ccm 25 %-iger Phosphorsäurelösung versetzt, wurden in gewohnter Weise mit Äther perforiert. Das Perforat erwies sich bei der Prüfung mit Silbernitrat als frei von Chlorion.

2. 25 ccm Ameisensäurelösung (116,3 mg) und 50 ccm Lävulinsäurelösung (182,7 mg) mit 5 ccm 25 %-iger Phosphorsäure wie immer perforiert. Der benutzte Äther war durch

Schütteln mit Lauge von Säure befreit. — Bei der Lävulinsäurebestimmung wurde (unter Einhaltung einer Raummenge von 40 ccm) aus dem kurzhalsigen Kolben im Wasserdampfstrom destilliert; der Wasserdampf wurde aus mit Kalilauge alkalisch gemachtem Wasser entwickelt. Die gemachten 4 Fraktionen (aus 40 ccm Lösung) brauchten

1. Fraktion (420 ccm)	8,48 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge	= 244,6 mg $C_5H_8O_3$
2. " (50 ")	0,54 " " "	= 15,7 " "
3. " (130 ")	0,97 " " "	= 28,1 " "
4. " (100 ")	0,39 " " "	= 11,3 " "

Zusammen: 299,7 mg $C_5H_8O_3$

Auch hier war also wieder viel zu viel gefunden worden. Daß die Schuld an mit übergegangenem Kohlendioxyd lag, wurde, wie folgt, bewiesen: Die austitrierte erste Fraktion wurde zur Trockne gedampft und bei 100° getrocknet. Der Rückstand wog 0,0824 g; ihm entsprach also ein Äquivalentgewicht von $82,4 : 0,843 = 97,7$. Kaliumacetat hat 98, Kaliumhydrocarbonat 100. Der Rückstand brauste stark beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure, enthielt also viel Carbonat; außerdem gab er auf weiteren Zusatz von Alkohol beim Kochen Essigestergeruch. — Die Ameisensäurebestimmung ergab nach dem ersten Waschen (wobei 10 ccm Salzsäure [1,12] zugesetzt waren) 0,4616 g $Hg_2Cl_2 = 112,5$ mg CH_2O_2 , nach abermaligem Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser (wobei aber das Filtrat von Anfang an quecksilberfrei war) 0,4592 mg $Hg_2Cl_2 = 111,9$ mg CH_2O_2 .

3. Angewendet 30 ccm Ameisensäurelösung (139,6 mg), 40 ccm Lävulinsäurelösung (146,1 mg), 5 ccm 25 % ige Phosphorsäure; drei Stunden mit säurefreiem Äther perforiert. — Bei der Lävulinsäurebestimmung wurde diesmal aus langhalsigem, schräg gelegten Kjeldahlkolben mit Reitmaier'schem Aufsatz im Wasserdampfstrom destilliert (Dampf aus alkalisch gemachtem Wasser). Vier Fraktionen ergaben

1. Fraktion (400 ccm)	6,92 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge	= 200,8 mg $C_5H_8O_3$
2. " (130 ")	0,39 " " "	= 11,3 " "
3. " (100 ")	0,49 " " "	= 14,2 " "
4. " (100 ")	0,44 " " "	= 12,8 " "

Zusammen: 239,1 mg $C_5H_8O_3$

Auch hier war also sichtlich wieder Kohlensäure überdestilliert. Aus den drei letzten Fraktionen ergibt sich im Durchschnitt für je 100 ccm Destillat eine scheinbare Lävulinsäuremenge von 11,6 mg; bringt man demnach für die 400 ccm der ersten Fraktion eine Korrektur von $4 \times 11,6 = 46,4$ mg an, so ergibt sich als gefundene Lävulinsäure $200,8 - 46,4 = 154,4$ mg. Das stimmt ungefähr mit der angewandten Menge; aber derartige Korrekturen sind natürlich unzulässig. — Bei der Ameisensäurebestimmung wurde diesmal beim ersten Waschen (Zusatz von 10 ccm Salzsäure 1,12) 0,5882 g $Hg_2Cl_2 = 143,3$ mg, beim zweiten Waschen 0,5686 mg $Hg_2Cl_2 = 138,5$ mg erhalten. Das Filtrat vom zweiten Waschen enthielt diesmal noch eine Spur Quecksilber.

V. Nachweis des Kohlendioxydfehlers.

Um darzutun, woher das Kohlendioxyd in den Destillaten bei der Lävulinsäurebestimmung stammt, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Zunächst wurden in den beim letzten Versuch benutzten Apparat (langhalsiger Kolben) 40 ccm destilliertes Wasser gebracht und im Wasserdampfstrom destilliert. Der Wasserdampf wurde aus mit Lauge alkalisch gemachtem Wasser entwickelt; zwei aufgefangene Fraktionen brauchten beim Titrieren

1. Fraktion (500 ccm)	0,49 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
2. " (80 ")	0,05 " "

Der Phenolphthaleinumschlag war der für Kohlendioxydlösungen typische, zunächst immer wieder verschwindend. — Es war also, offenbar infolge Hydrolyse (vergl. die Arbeiten von Küster, Thiele u. a.) auch aus dem alkalischen Wasser beim Kochen Kohlendioxyd entbunden worden.

2. Derselbe Versuch; nur war der Kolben von vornherein mit 40 ccm Wasser, 4 g Chromsäure und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,15) beschickt. Das Volumen im Kolben wurde während der Destillation tunlichst auf 40 ccm erhalten. Zwei Fraktionen brauchten beim Titrieren:

1. Fraktion (380 ccm)	1,07 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
2. " (110 ")	0,15 " "

Auch hier war der Phenolphthaleinumschlag der für Kohlensäure typische. Es war mehr CO_2 übergegangen wie im vorigen Versuch. Vielleicht war durch Verspritzen der infolge des sie durchströmenden Wasserdampfes stark aufschäumenden Flüssigkeit Chromsäure an den Stopfen gelangt und hatte durch Oxydation desselben Kohlendioxyd gebildet. Ein Überreißen von Schwefelsäure und Chromsäure lag nicht vor, denn das austitrierte und

wieder angesäuerte Destillat blieb auf Zusatz von Bariumchlorid auch bei stundenlangem Stehen klar.

Nach dem Ergebnis dieser Versuche war also die Destillation im Wasserdampfstromen schon wegen der mit ihr verbundenen erhöhten Gefahr des Stopfenangriffes zu verlassen. Ich kehrte also zur Destillation nach Stillwell zurück und legte in der Folge besonderes Gewicht auf die Verwendung praktisch kohlendioxidfreien Wassers.

VI. Neue Versuchsreihe.

Bei dieser wurde stets nach Stillwell unter tunlichster Einhaltung des Volumens der Flüssigkeit im Kolben von etwa 40 ccm destilliert. Das Nachlaufwasser in der Mariotte'schen Flasche war gut ausgekocht und unter Absperrung durch ein Natronkalkrohr erkalten gelassen. Dann wurde es unter Natronkalkschutz in die Mariotte'sche Flasche übergehebert, die zuvor mit kohlendioxidfreier Luft (durch Wasserverdrängung) gefüllt war. Das Eintrittsrohr für die Luftblasen in die Mariotte'sche Flasche war ebenfalls durch ein Natronkalkrohr geschützt. Der Destillationskolben wurde schräg, unter 45° ansteigend, gelegt und mit Reitmair'schem Aufsatz versehen. Es war ein birnförmiger Kjeldahilkolben von etwa 500 ccm Fassungsraum bis zum Halsansatz und 30 cm Gesamtlänge, davon 18 cm Halslänge. Der Kühler stieg schräg nach unten ab.

1. Angewendet 50 ccm einer neuen Lävulinsäurelösung (242,8 mg), 25 ccm Ameisensäurelösung (116,3 mg), 5 ccm 25%ige Phosphorsäure. — Perforation wie sonst. Bei der Lävulinsäurebestimmung waren drei Fraktionen erforderlich, ehe alle Essigsäure übergegangen war. Die Titrierung derselben ergab:

1. Fraktion (360 ccm)	7,85 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
2. " (100 ")	0,24 " " "
3. " (100 ")	0,10 " " "

Zusammen: 8,19 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge = 237,6 mg $C_6H_8O_3$

Der Phenolphthaleinschlag war bei allen drei Fraktionen scharf und beständig. — Die Ameisensäurebestimmung, bei welcher mit dem salzsauren Wasser gleich auf Quecksilberreaktion ausgewaschen wurde, gab 0,4546 g $HgCl_2$ = 111,8 mg.

2. Angewendet 60 ccm Lävulinsäurelösung (291,6 mg), 20 ccm Ameisensäurelösung (93,0 mg), 5 ccm 25%ige Phosphorsäure. Ausführung wie beim vorigen Versuch. — Die Lävulinsäurebestimmung ergab

1. Fraktion (280 ccm)	9,50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge
2. " (110 ")	0,31 " " "
3. " (70 ")	0,12 " " "

Zusammen: 9,93 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge = 288,1 mg $C_6H_8O_3$

Die Ameisensäurebestimmung (Auswaschung wie beim vorigen Versuch) ergab 0,3660 g Hg_2Cl_2 = 89,1 mg H_2CO_3 .

Vorsitzender: Ich danke Herrn Kollegen Grünhut für seine Mitteilungen, die allgemeines Interesse gerade deswegen gefunden haben, weil es sich darum handelt, einen neuen Stoff quantitativ in den Nahrungsmitteln bestimmen zu helfen.

Diskussion.

Dr. Witte: Mir hat gestern ein Herr mitgeteilt, er hätte bei Kunsthonig 5% festgestellt, von denen er nicht wüßte, was es wäre.

Dr. Sprinkmeyer-Stettin: Bei der Untersuchung von Kunsthonig sind 3 bis 5% übrig geblieben, für die wir keine Erklärung haben.

Der Vorsitzende: Wir haben schon gestern in der Ausschusssitzung über diese Angelegenheit gesprochen. Es ist beschlossen worden, in der nächsten Hauptversammlung ein Referat über Kunsthonig vorzumerken. Es sind eine ganze Reihe von Fragen, die der Klärung bedürfen und in Verbindung mit den Industriellen gelöst werden müssen. Ich werde drei unserer Mitglieder in Vorschlag bringen, die gemeinsam mit zwei Vertretern der Industrie uns im nächsten Jahre über den Kunsthonig und seine Untersuchung Bericht erstatten sollen.

Geheimrat Juckenack: Die Beobachtung ist nicht nur vereinzelt gemacht worden, sondern die hat schon zu großen Erörterungen Veranlassung gegeben. Sie haben vor einigen Tagen die Mitteilung über ein Untersuchungsverfahren zugeschickt bekommen, wonach Kunsthonig untersucht werden soll. Es hat sich bei der Aufstellung von Grundsätzen herausgestellt, daß auch bei vorzüglich geleiteten Fabriken Differenzen vorkommen zwischen Gehalt an Trockenmasse und Invertzucker + Saccharose von durchschnittlich 6%. Offensichtlich sind die

schwankenden Mengen darauf zurückzuführen, daß bei den verschiedenen Verfahren der Zusatz von starken anorganischen Säuren und der Einfluß dieser Säuren ein verschiedener ist, der Zucker auch nicht immer den Grad der Reinheit hat, und zum Teil wird diese anorganische Säure sehr heiß wieder neutralisiert. Es spielen da eben verschiedene Momente mit, sodaß man zu dem Ergebnis kam, daß augenblicklich die Frage nicht spruchreif ist und man die ursprünglich beabsichtigte Fassung abgeändert hat und die Frage weiter geklärt werden soll.

Vorsitzender: Wird das Wort noch weiter gewünscht? Das scheint nicht der Fall zu sein. Danach können wir diesen Gegenstand verlassen und können übergehen zum folgenden Punkt unserer Tagesordnung: Empfiehlt es sich, auf Grund der in den öffentlichen Nahrungsmittelämtern bisher gesammelten Erfahrungen, die Ersatzlebensmittelgesetzgebung ab- oder weiter auszubauen?

Ich möchte Herrn Kollegen Juckenack bitten, uns das angesagte Referat nunmehr zu erstatten.

Empfiehlt es sich, auf Grund der in den Nahrungsmitteluntersuchungsämtern bisher gesammelten Erfahrungen die Ersatzmittelgesetzgebung ab- oder weiter auszubauen?

Von

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Juckenack**-Berlin.

Meine Herren! Wir stehen nunmehr vor der Ratifizierung des Friedensvertrages, und es interessiert die Behörden seit einiger Zeit lebhaft die Frage, inwieweit ein Abbau unserer Kriegsgesetzgebung in Frage kommt, oder inwieweit die in Betracht kommenden bestehenden Einrichtungen, Verordnungen usw. in die Übergangswirtschaft herüberzunehmen sind, und wie weit sie sich derart bewährt haben, daß sie überhaupt in die Friedensgesetzgebung übernommen werden können. Uns als Nahrungsmittelchemiker interessiert vor allem die Ersatzlebensmittelgesetzgebung. Daher ist auf die Tagesordnung die Frage gesetzt worden, ob sich ein Ausbau oder ein Abbau der Ersatzlebensmittelgesetzgebung empfiehlt, und zwar gerade auf Grund der Erfahrungen, die wir als Nahrungsmittelchemiker gemacht haben; denn die Ansichten der anderen Kreise sind darüber noch sehr geteilt.

Wenn man an die Prüfung dieser Frage herantritt, muß man sich vergegenwärtigen, warum diese Ersatzlebensmittelgesetzgebung während des Krieges geschaffen wurde. Der Zweck war zweifellos der, die groben Mißstände, die sich im Laufe des Krieges infolge des ständigen Rückganges der Lebensmittel eingeschlichen haben, zu beseitigen, und Sie werden sich aus der Zeit unmittelbar vor dem Erlaß der Ersatzlebensmittelverordnung entsinnen, wie man überlegte, auf welche Weise man am besten diese Mißstände bekämpfen könne. Die Ansichten gingen zum Teil dahin, daß es zweckmäßig wäre, für die Fragen, die besonders kritisch waren, besondere Verordnungen zu erlassen; daher schufen wir die Verordnung gegen die irreführenden Bezeichnungen, dann die Verordnung vom 25. Oktober 1917 über die Regelung des Verkehrs mit Fleischbrühwürfeln und deren Ersatzmitteln, und man konnte die Ansicht vertreten, daß man da, wo Mißstände sich weiter entwickelten, z. B. im Verkehr mit den sog. Aromen, auch durch Sonderverordnungen die Auswüchse zu beseitigen