Die Hydrolyse des Hordeins zeigt also erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung seiner Zersetzungsprodukte gegenüber den anderen Proteinen. Wie andere alkohollösliche Proteine liefert es kein Lysin, verhältnismäßig wenig Histidin und Arginin und viel Ammoniak. Die grosse Menge an Glutaminsäure ist praktisch dieselbe wie beim Gliadin. Am meisten charakteristisch ist aber für das Hordein der grosse Prolingehalt, der alle Ausbeuten weit übersteigt, wie man sie bei anderen Proteinen erhalten hat; die Ausbeute ist doppelt so stark wie die erhebliche Menge, welche das Gliadin liefert.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Die Handelsanalyse des rohen essigsauen Kalks.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

Der seitens der Holzverkohlungsindustrie in sehr erheblichen Mengen produzierte, rohe essigsauere Kalk ist in seinen verschiedenen Reinheitsstufen, als Graukalk und Braunkalk, in reichem Masse ein Gegenstand des Handels und damit auch der Handelsanalyse. Zu seiner Wertbestimmung sind im Laufe der Zeit eine Reihe verschiedener Methoden in Vorschlag gebracht worden, die sich, je nach ihren Grundlagen, in vier Gruppen unterbringen lassen.

Die Methoden der ersten Gruppe bestehen in der direkten Titrierung der, wenn erforderlich, mit Tierkohle entfärbten Lösung des Holzkalkes mit eingestellter Mineralsäure unter Verwendung eines Indikators, der auf Essigsäure und ihre Homologen nicht reagiert, mit Mineralsäuren jedoch einen Farbumschlag gibt. Als geeignete Indikatoren wurden von A. Sonnenschein¹⁾ Methylorange, von R. Duchemin und G. Criquebeuf²⁾ Methylviolett empfohlen. Letzteren Farbstoff hatte bereits A. Hilger³⁾ in ganz analoger Weise zur Bestimmung der Essigsäure neben freien Mineralsäuren im Speiseessig

¹⁾ Chemiker-Zeitung **11**, 591 (1887); vergl. auch diese Zeitschrift **27**, 107.

²⁾ Bulletin de l'assoc. des chimistes de sucrerie et distillerie **24**, 1216 (1907); durch Chemisches Zentralblatt **78**, I, 1601.

³⁾ Archiv für Hygiene **8**, 448 (1888); vergl. auch diese Zeitschrift **29**, 622.

benutzt. Als das best geeignete Methylviolett ist für qualitative Prüfungen von H. Stockmeier¹⁾ noch früher die Marke B. 2, No. 56 der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, bezeichnet worden.

Bei der zweiten Gruppe von Methoden wird der Holzkalk mit einer überschüssigen, gemessenen Menge der titrierten Lösung einer nicht flüchtigen Säure eingedampft, und dieses Eindampfen, nach jedesmaliger Zugabe von Wasser, so oft wiederholt, bis alle Essigsäure ausgetrieben ist. Man misst die alsdann noch vorhandene Azidität zurück und berechnet aus dem Aziditätsverlust der hinzugefügten Säure den Essigsäuregehalt. Alkalisch reagierende, beziehungsweise Säure verbrauchende Bestandteile des Holzkalkes werden durch eine besondere Titrierung ermittelt und entsprechend in Anrechnung gebracht. In diesem Sinne empfahl F. Goebel²⁾ die Verwendung einer Phosphorsäurelösung als titrierte Flüssigkeit und des Phenolphthaleins als Indikator; L. Ulrich³⁾ benutzt in gleicher Weise Normal-Schwefelsäure und Methylorange zur Analyse des Natriumazetates.

Den Methoden der dritten Gruppe ist das Prinzip gemeinsam, aus der Lösung der Probe durch ein geeignetes Fällungsmittel die Kalziumionen auszufällen und durch Analyse der vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit festzustellen, für welchen Anteil der ausgefällten Kalziumionen entsprechende Säureionen in Lösung geblieben sind. Dieser Anteil wird als Kalziumazetat berechnet. R. Fresenius⁴⁾, der zuerst ein solches Verfahren angegeben hat, fügt zu der Lösung des Musters Oxalsäure im Überschuss hinzu und bestimmt in aliquoten Anteilen des Filtrates einerseits die Gesamtazidität, andererseits den Oxalsäuregehalt. Die Differenz beider Werte entspricht dem Gehalt an Kalziumazetat (einschliesslich -propionat, -butyrat u. s. w.). A. A. Blair⁵⁾ benutzt eine Natriumkarbonatlösung als Fällungsmittel und titriert den Überschuss mit Normalschwefelsäure unter Benutzung von Phenol-

¹⁾ Bericht über die 4. Vers. bayerischer Vertreter der angew. Chemie S. 6 (1885).

²⁾ Repertorium der analytischen Chemie **3**, 374 (1883); vergl. auch diese Zeitschrift **23**, 264.

³⁾ Chemiker-Zeitung **29**, 1207 (1905).

⁴⁾ Diese Zeitschrift **13**, 153 (1874).

⁵⁾ American chemical Journal **7**, 26 (1885); durch Chemisches Zentralblatt **56**, 972.

phtalein als Indikator zurück. Braune Lösungen sind mit Tierkohle zu entfärben. Endlich gehört auch der «English commercial test»¹⁾ hierher. Nach demselben wird das Kalziumazetat durch Behandeln mit Natriumsulfat in Kalziumsulfat und Natriumazetat umgesetzt; dieses letztere wird durch Veraschen in Natriumkarbonat übergeführt und die Menge desselben dann durch Titrieren mit Säure festgestellt.

Bei der vierten Gruppe von Methoden wird die Essigsäure durch Zusatz einer stärkeren Säure in Freiheit gesetzt und alsdann durch Destillation isoliert und im Destillat azidimetrisch ermittelt. R. Fresenius²⁾, der vorwiegend diese Methoden ausgebildet hat, hielt es für unzweckmäßig, zur Zersetzung des Azetates Salzsäure oder Schwefelsäure zu benutzen. Im ersteren Falle wird ein Teil der überschüssigen Salzsäure mit verflüchtigt und muss deshalb in einem aliquoten Anteil des Destillats bestimmt und von dem azidimetrisch gefundenen Gesamtsäuregehalt desselben abgezogen werden. Bei Verwendung von Schwefelsäure erhält man, wenn gegen Ende der Destillation die überschüssige Säure zu einer gewissen Konzentration gelangt, leicht ein schweflige Säure und — durch deren Oxydation bei Luftwirkung — auch Schwefelsäure enthaltendes Destillat. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse empfahl R. Fresenius die Anwendung der Phosphorsäure, die sich seitdem so bewährt hat, dass in Verbindung mit ihr die Destillationsmethoden sich lebhafter Benutzung erfreuen und seitens vieler Beteiligten als maßgebende Verfahren für die Wertbestimmung des Holzkalkes angesehen werden. Immerhin bestehen mit Beziehung auf die Ausführung des Destillationsverfahrens in den Angaben der verschiedenen Autoren eine Reihe von Abweichungen, die hauptsächlich die Konzentration der zu destillierenden Flüssigkeit betreffen und die — wie wir alsbald noch zeigen werden — wichtig genug sind, um hier besprochen zu werden.

R. Fresenius²⁾ schrieb zuerst vor, 5 g essigsauren Kalk mit 50 cc Wasser und 50 cc salpetersäurefreier Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,2 aus einer Retorte bei gelinder Erhitzung bis fast zur Trockne zu destillieren, dann den Inhalt der Retorte mit 50 cc Wasser zu verdünnen, wieder fast zur Trockne zu destillieren und

¹⁾ Vergl. H. Phillips, Chem. News **53**, 181 (1886); auch diese Zeitschrift **25**, 586.

²⁾ Diese Zeitschrift **5**, 315 (1866).

dieselbe Operation ein drittes Mal zu wiederholen. Die vereinigten Destillate sammelt man in einem 250 cc fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf und bestimmt in einem aliquoten Teile des Destillates den Säuregehalt azidimetrisch. Der Rest des Destillates dient, wie bei allen derartigen Versuchen, zur Prüfung auf Salzsäure und eventuell zur quantitativen Ermittlung derselben. Diese Arbeitsweise hat R. Fresenius¹⁾ später abgeändert, indem er das Nachfüllen des Wassers durch Einleiten von Dampf ersetzte. Die Retorte wird zu diesem Zwecke mit einem Tubus versehen, durch welchen, mittels durchbohrten Stopfens, ein Dampfzuleitungsrohr eingeführt wird, das durch einen mit Schraubenquetschhahn versehenen Gummischlauch mit einem Dampfentwickler verbunden ist. Wiederum benutzt man eine Einwage von 5 g und einen Zusatz von je 50 cc Wasser und Phosphorsäurelösung und destilliert zunächst bei geschlossenem Quetschhahn bis auf einen kleinen dicklichen Flüssigkeitsrest ab, dabei durch vorsichtiges Erhitzen Sorge tragend, dass die zum Aufschäumen geneigte Flüssigkeit nicht übersteigt. Sobald der Retorteninhalt wieder anfängt zu schäumen, vermindert man die Erhitzung des Sandbades, welches die Retorte trägt, und lässt durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes Dampf in die Retorte einströmen. In dieser Weise destilliert man weiter, bis die zuletzt übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagieren, und verfährt endlich mit dem Destillat in der vorhin beschriebenen Weise. Zum Auffangen des Destillats verlangt die an der zitierten Stelle mitgeteilte Vorschrift einen 250 cc-, bei hochgradigen essigsauren Kalken einen 500 cc-Messkolben; später hat R. Fresenius²⁾ für alle Fälle einen 500 cc fassenden Messkolben vorgeschrieben.

Namentlich in der zu zweit beschriebenen Form, als sogenannte Methode b, erfreut sich die Destillationsmethode von R. Fresenius vielfacher Anwendung, und sie ist auch von uns viele Jahre lang benutzt worden. Unsere Erfahrung hat uns dabei gelehrt, dass die Beschreibung der Arbeitsweise nur in einem Punkte noch eine etwas schärfere Präzisierung wünschenswert machte, nämlich in Beziehung auf den Endpunkt der Destillation. Wenn ursprünglich vorgeschrieben war, man solle die Destillation fortsetzen, bis die zuletzt übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagieren, so ist dieser Punkt, bei haarspaltender Deutung der Vorschrift,

¹⁾ Diese Zeitschrift **14**, 172 (1875).

²⁾ Anleitung zur quantit. chemischen Anal. 6. Aufl., **2**, 327.

praktisch überhaupt nicht zu erreichen, weil — selbst nach sehr langem Abdestillieren — immer noch Substanzen übergehen, die — wenn auch nur äusserst schwach — sauer reagieren. Um eine gewisse Willkür auszuschliessen, die hierdurch für die Beurteilung des Endpunktes möglich blieb und die leicht zu abweichenden Analysenergebnissen führte, präzisierten wir die Vorschrift in folgender Weise etwas näher und erzielten auf diese Art, dass bei der Untersuchung derselben Probe durch verschiedene unserer Mitarbeiter stets gut übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Wir destillierten — unter Erhaltung von Sirupkonsistenz des Retorteninhaltes — zunächst immer nahezu 500 cc in einen Maßkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt ab und prüften nunmehr, ob blaues Lackmuspapier durch einen von dem unteren Ende des Kühlrohres herabfallenden Tropfen sofort gerötet wird. Ist dieses der Fall, so wird die Destillation unter Wechsel der Vorlage fortgesetzt, bis etwa weitere 250 cc Destillat übergegangen sind, und die Prüfung in gleicher Weise wiederholt. Man fährt hiermit so lange in gleicher Art fort, d. h. unter Entnahme weiterer Fraktionen von je 250 cc, bis ein Tropfen Destillat keine sofortige Rötung blauen Lackmuspapiers mehr hervorruft. Ausdrücklich bemerken wir, dass eine Rötung, die sich erst nach einer gewissen, wenn auch nur kurzen Einwirkungsdauer auf Lackmuspapier einstellt, keine Berücksichtigung findet, weil sie offenbar nicht von Essigsäure herrühren kann, also auf Substanzen zurückzuführen ist, die bei der Analyse nicht mit bestimmt werden sollen. Die Destillate werden unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator in üblicher Weise titriert, die Hauptfraktion mit Normallauge, etwaige Nachläufe, jeder für sich, mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge. Hinzufügen wollen wir noch, dass die Berücksichtigung solcher Nachläufe nur in äusserst seltenen Fällen erforderlich ist und nahezu immer vermieden werden kann, wenn der Analytiker, bevor er den Dampfstrom anstellt, den Retorteninhalt in ausreichendem Masse bis zur Sirupkonsistenz einengt und des weiteren durch geeignete Flammenregulierung dafür sorgt, dass während der nunmehr folgenden Dampfdestillation eine Verdünnung des Retorteninhaltes nicht wieder erfolgt.

Eine andere Ausführungsform der Destillationsmethode beschrieb neuerdings A. G. Stillwell¹⁾. Er wägt 2 g Substanz in einen Rundkolben von 300 cc Inhalt und 10 cm Halslänge ein, fügt 15 cc sirupöse Phosphorsäure und 25 cc Wasser hinzu und destilliert $1\frac{1}{4}$ Stunden lang

1) Journ. of the soc. of chem. industry **23**, 305 (1904).

ab. Während der ganzen Dauer der Destillation wird das Flüssigkeitsvolumen im Kolben durch kontinuierliches Zutropfen von Wasser aus einem Scheidetrichter möglichst konstant auf 40 cc erhalten. Das Destillat wird in 30 cc Natronlauge aufgefangen, deren Titer = 0,035 g Essigsäure für 1 cc ist, und nach den erwähnten $1\frac{1}{4}$ Stunden mit derselben Lauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, aus-
titriert. Die Destillation wird noch eine weitere Viertelstunde fortgesetzt, das hierbei erhaltene Destillat fügt man dem neutralisierten Hauptdestillat hinzu und titriert, falls noch Entfärbung eintritt, abermals auf Farbumschlag aus. In diesem Falle fährt man mit der Destillation noch eine weitere Viertelstunde lang fort; gewöhnlich ist man jedoch in $1\frac{1}{2}$ Stunden fertig.

Fast übereinstimmend mit diesem Verfahren ist dasjenige von W. M. Grosvenor jr.¹⁾. Auch hier wird eine Einwage von 2 g in 50 cc Wasser gelöst und mit 15 cc 50-prozentiger Phosphorsäurelösung versetzt; auch hier wird die Destillation unter stetigem Zufließenlassen von Wasser oder von sehr stark verdünnter Phosphorsäure so durchgeführt, dass das Flüssigkeitsvolumen konstant bleibt. Nur beträgt dieses Volumen 50 cc statt 40 cc, wie bei Stillwell. Das Kühlerende taucht in eine gemessene Menge titrierter, barythaltiger Natronlauge ein. Man destilliert zunächst 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden, titriert dann das Destillat, unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator, bis zur Rotfärbung aus und destilliert weiter, wobei man den Nachlauf zu dem titrierten bisherigen Destillat hinzufliessen lässt. Sobald etwa wieder Entfärbung eintritt, färbt man aufs neue durch Zugabe von Lauge und fährt so lange mit Destillieren fort, bis binnen 10 bis 15 Minuten keine Entfärbung mehr hervorgerufen wird.

Die Kenntnis einer weiteren Abart der Destillationsmethode verdanken wir einer Mitteilung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, welche nach diesem Verfahren in ihren Laboratorien die einschlägigen Untersuchungen ausführen lassen. Ein Rundkolben von etwa 500 cc Inhalt, mit weiter Öffnung, ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung desselben führt eine rechtwinkelig gebogene Gaszuleitungsröhre, durch die andere ein Reitmaier'scher Destillationsaufsatz²⁾, an welchen ent-

¹⁾ Journ. of the soc. of chem. industry **23**, 530 (1904).

²⁾ Repertorium der analytischen Chemie **5**, 235 (1885); vergl. auch diese Zeitschrift **25**, 583.

weder ein senkrecht absteigender Kugelkühler oder ein schräg absteigender Kühler mit langem, geradem Kühlrohr angeschlossen ist. Zur Ausführung der Bestimmung wägt man in den Rundkolben 5 g essigsauren Kalk ein, fügt 100 cc Wasser und 15 cc Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,7 hinzu¹⁾, setzt den Kolben auf eine durchlochte Asbestplatte und destilliert über freier Flamme unter beständigem Durchleiten eines kohlenstofffreien Luftstromes.²⁾ Die Geschwindigkeit des letzteren sei so gross, dass man die eintretenden Blasen kaum zählen kann. Man destilliert so lange, bis im Kolben nur noch 25 cc zurückgeblieben sind; dann entfernt man die Flamme. Wenn nunmehr das Kochen im Kolben völlig aufgehört hat, quetscht man den Gummischlauch zwischen Einleitungsrohr und Natronkalkröhre zusammen, löst die Verbindung mit letzterer und lässt durch einen in den Schlauch eingeschobenen Trichter 50 cc ausgekochtes, warmes, destilliertes Wasser in den Kolben einlaufen. Hierauf stellt man die Verbindung mit dem Natronkalkrohr wieder her und destilliert unter weiterem Einleiten von kohlenstofffreier Luft wiederum bis auf einen Rest von etwa 25 cc. In dieser Weise wird noch 3 bis 4-mal unter jedesmaligem Zusatz von je 50 cc Wasser operiert. Die Vorlage wird alsdann gewechselt, und es werden noch weitere Destillationen unter Zugabe von je 50 cc Wasser ausgeführt. Das Hauptdestillat, sowie die einzelnen Nachläufe, werden je für sich mit Normalnatronlauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, titriert. Nach Angabe der Farbenfabriken soll man den Versuch beenden, wenn zwei bis drei aufeinander folgende Nachläufe nahezu den gleichen, sehr geringen Verbrauch an Natronlauge zeigen. Auf Grund unserer Versuche möchten wir die Beendigung der Destillation dann eintreten lassen, wenn ein Nachlauf auf Zusatz eines einzigen Tropfens Normallauge Farbumschlag des zugesetzten Indikators erkennen lässt. Das titrierte Destillat kann, sofern man chloridfreie Natronlauge zum Titrieren benutzte, wie üblich auf Salzsäure geprüft werden; auch kann man, wenn man will, auf etwa mit übergessigter Phosphorsäure qualitativ prüfen. Letzteres erscheint indes bei Anwendung des Reitmaier'schen Aufsatzes überflüssig.

1) Bei unseren Versuchen verwendeten wir statt dessen 50 cc Wasser und 65 cc officinelle Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,154.

2) Wir benutzten bei unseren Versuchen statt der durchlochten Asbestplatte ein Drahtnetz. Die Luft befreiten wir von Kohlensäure, indem wir sie ein grosses, mit Natronkalk gefülltes U-Rohr passieren liessen.

Den vorstehend beschriebenen Verfahren schliesst sich noch ein weiteres, auf Destillation beruhendes an, bei welchem, statt der Phosphorsäure, Salzsäure zur Zersetzung des Azetats benutzt wird. Es wird in den Laboratorien des Vereins für Chemische Industrie in Mainz angewendet und ist gelegentlich von K. R. Haberland¹⁾ veröffentlicht worden. Da diese Veröffentlichung offensichtliche Irrtümer enthält²⁾, erbaten wir uns direkt von dem Verein für Chemische Industrie die richtige Arbeitsvorschrift, die wir im folgenden zunächst wiedergeben.

10 g der zu untersuchenden Probe werden in einem etwa 250 cc fassenden Rundkolben mit 70 bis 80 cc Wasser und 18 cc reiner Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,124 übergossen. Man fügt einige Bimssteinstückchen hinzu und destilliert im Dampfbade³⁾ bei 150—152° C. ab. Sobald nichts mehr überdestilliert, was schon am Erkalten des Übergangsrohres zu erkennen ist, wird der Dampf abgestellt und der Kolben erkalten lassen. In ihm befinden sich dann noch 15 bis 20 cc Flüssigkeit. Nach völligem Erkalten werden nochmals 50 cc Wasser zugegeben; dann destilliert man abermals im Dampfbade, wobei wieder 15 bis 20 cc Rückstand verbleiben. Nunmehr wird über freier Flamme weiter erhitzt und so lange fortgefahren, bis alle Flüssigkeit überdestilliert ist. Dies ist daran zu erkennen, dass die Masse im Kolben sich blasig aufbläht, dann trocken wird, und dass sich im Übergangsrohre feine Öltröpfchen zeigen. Das gesamte Destillat wird in einem Messkolben von 250 cc Inhalt gesammelt und darin zur Marke aufgefüllt. In einem Teil dieses Destillates (50, besser noch 75 cc) wird mittels Normallauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die Gesamtazidität bestimmt. Ein anderer Teil (25 cc) dient zur Ermittlung des Salzsäuregehaltes nach Volhard's volumetrischer Methode unter Benutzung von $\frac{1}{10}$ -normal-Silbernitratlösung und $\frac{1}{20}$ -normal-Ammoniumrhodanidlösung. Die Differenz zwischen Gesamtazidität und Salzsäuregehalt entspricht dem Essigsäuregehalt und wird auf Kalziumazetat berechnet.

¹⁾ Diese Zeitschrift 38, 218 (1899).

²⁾ Die angegebene Salzsäuremenge reicht zur Zersetzung von 10 g Holzkalk, die als Einwage vorgeschrieben sind, gar nicht aus.

³⁾ Ein doppelwandiger, mit Dampf-Eingangs- und Ausgangsrohr versehener Metallkasten, der über 6 Atmosphären Innendruck aushält, mit Einbuchtungen auf der Oberseite zur Aufnahme der Destillierkolben und von Eisenspänen, in welche die Kolben eingebettet werden.

Da uns gespannter Dampf nicht zur Verfügung stand, haben wir bei unseren nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen den Rundkolben, der im übrigen mit einem Reitmair'schen Aufsatz versehen war, auf ein Drahtnetz gestellt und durch die Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Nachdem das Volumen des Kolbeninhaltes auf etwa 20 cc zurückgegangen war, liessen wir erkalten, gaben 50 cc Wasser zu und destillierten nun ohne Unterbrechung bis zur Trockne. Die ganze Destillation nahm auf diese Art etwa $1\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch.

Die beschriebenen Ausführungsformen der Destillationsmethode unterscheiden sich — abgesehen davon, dass einmal Phosphorsäure, das andere mal Salzsäure verwendet wird — von einander in Beziehung auf die Art der Destillation, die Erkennung des Endpunktes und das Volumen der zu destillierenden Flüssigkeit. Da letzterer Punkt, unseren Erfahrungen gemäß, von maßgebender Bedeutung ist, heben wir die in dieser Beziehung waltenden Unterschiede nochmals kurz hervor. Bei dem Verfahren b von R. Fresenius, sowie bei Stillwell's und bei Grosvenor's Methode destilliert man unter Konstanthaltung des Volumens; dasselbe ist bei R. Fresenius sehr klein (fast bis zur Trockne), bei Stillwell beträgt es 40 cc, bei Grosvenor 50 cc. Andererseits kehrt man bei dem Verfahren a von R. Fresenius, bei demjenigen der Farbenfabriken und bei der Methode des Vereins für Chemische Industrie immer wieder zu einem grösseren Volumen zurück, von dem aus man wieder auf das kleinere herabgeht ¹⁾, und zwar bei R. Fresenius von 50 cc bis fast zur Trockne, nach den Farbenfabriken von 75 cc bis 25 cc, nach dem Verein für Chemische Industrie zunächst von etwa 100 auf 20 cc, dann von 70 cc bis zur völligen Trockne.

Überblickt man die geschilderten analytischen Verfahren, so kann man diejenigen der ersten drei Gruppen von vornherein als minder geeignet bezeichnen. Bedürfen doch all' diese Untersuchungsweisen jemalg einer Ergänzung durch besondere Kontrollbestimmungen, die wir oben nicht immer ausdrücklich erwähnten. So erfordern die titrimetrischen Methoden der ersten und zweiten Gruppe eine Berücksichtigung etwa

¹⁾ Eine analoge Arbeitsweise schrieb A. Scheurer-Kestner für die Analyse des Holzeessigs vor, Bull. de la soc. chim. de Paris [3. sér.] **15**, 530 (1895); vergl. auch diese Zeitschrift **39**, 523.

vorhandener alkalisch oder sauer reagierender Verunreinigungen des Holzkalks. Bei einigen Verfahren der dritten Gruppe werden andererseits alle anorganischen Kalksalze als Kalziumazetat mitbestimmt. Aus diesen Gründen haben die registrierten Vorschläge auch kaum Eingang in die Handelsanalyse gefunden. Wenn wir im folgenden uns die Aufgabe stellen, die wichtigsten Methoden zur Untersuchung des rohen essigsauren Kalks einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, so glauben wir mit Recht von einer Einbeziehung dieser Verfahren in unseren Arbeitsplan absehen zu können. Wir beschränken uns also auf das Studium der Destillationsmethoden und beginnen mit einer Vergleichung der von den Farbenfabriken vorgeschlagenen mit derjenigen des Vereins für Chemische Industrie und mit der Methode b von R. Fresenius.

Eine Probe Braunkalk, No. 4237, ergab bei drei nach der Methode der Farbenfabriken ausgeführten Versuchen folgende Einzelresultate:

Tabelle 1.

Einwage	Versuch I			Versuch II			Versuch III		
	5,1010 g			5,0555 g			5,0350 g		
	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Kalziumazetat (CH ₃ . COO) ₂ Ca 0,0	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Kalziumazetat (CH ₃ . COO) ₂ Ca 0/0	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Kalziumazetat (CH ₃ . COO) ₂ Ca 0/0
Hauptdestillat +									
Nachlauf 1—4 . . .	290	45,30	70,222	290	45,38	70,977	285	45,23	71,033
Nachlauf 5 . . .	50	0,35	0,543	60	0,17	0,266	52	0,16	0,251
Nachlauf 6 . . .	50	0,17	0,264	46	0,04	0,063	50	0,06	0,094
Nachlauf 7 . . .	50	0,13	0,202	49	0,02	0,031	46	0,02	0,031
Nachlauf 8 . . .	55	0,11	0,170			71,34			71,41
Nachlauf 9 . . .	50	0,08	0,124						
Nachlauf 10 . . .	45	0,06	0,093						
Nachlauf 11 . . .	60	0,02	0,031						
			71,65						

An einer anderen, etwas höherprozentigen Ware, einem Graukalk, No. 4351, fanden wir nach demselben Verfahren folgende Werte:

Tabelle 2.

Einwage	4.8662 g		
	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Kalzium- azetat (CH ₃ .COO) ₂ Ca %
Hauptdestillat			
+ Nachlauf 1—4 . .	275	48,19	78,307
Nachlauf 5	55	0,36	0,585
Nachlauf 6	55	0,16	0,260
Nachlauf 7	50	0,09	0,146
Nachlauf 8	55	0,05	0,081
Nachlauf 9	50	0,03	0,049
			79,43

Die mitgeteilten Ergebnisse lehren, dass nach der Methode der Farbenfabriken nahezu die ganze Menge der auf diese Weise bestimmbaren Säuren in dem Hauptdestillat und den mit ihm vereinigten ersten vier Nachläufen enthalten ist. Sie zeigen ferner, dass es nur noch weniger weiterer Nachläufe bedarf, um den von uns angegebenen Endpunkt zu erreichen. Dieser Endpunkt — Verbrauch eines einzigen Tropfens Normallauge für eine Fraktion von etwa 50 cc — ist sehr scharf und sicher zu erkennen. Die ganze Destillation einschliesslich der erforderlichen Titrierungen lässt sich in 2¹/₂ bis 3 Stunden durchführen.

Dieselben beiden Holzkalkmuster analysierten wir auch nach der Methode des Vereins für Chemische Industrie und nach dem Verfahren b von R. Fresenius, nach letzterem unter Bestimmung des Endpunktes in der oben erwähnten Weise. Die Resultate — Einzelwerte, sowie die daraus gezogenen Mittel — sind in Tabelle 3 mit den soeben erhaltenen vergleichend zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Braunkalk No. 4237	Graukalk Nr. 4351
	Prozente Kalziumazetat (CH ₃ .COO) ₂ Ca	
Methode der Farbenfabriken	71,65	79,43
	71,34	
	71,41	
	Mittel 71,47	
Methode des Vereins für Chemische Industrie	71,78	79,46
	72,01	79,34
	Mittel 71,90	Mittel 79,40
Methode b von R. Fresenius	73,80	80,48
	73,91	80,77
	74,17	81,00
	Mittel 73,96	Mittel 80,75

Es ergibt sich, dass das Verfahren der Farbenfabriken und des Vereins für Chemische Industrie für den Graukalk völlig übereinstimmende Resultate lieferten, während für den Braunkalk die zweit genannte Methode die Tendenz nach einem etwas höheren Werte erkennen lässt. Doch überschreitet die Abweichung höchstens eben noch die unvermeidlichen Fehlergrenzen um ein geringes. Deutlich höher sind die nach R. Fresenius Methode b gefundenen Resultate, sie überschreiten die nach den Farbenfabriken erhaltenen um 2,5 beziehungsweise 1,3 0/0. Um über die Menge und Beschaffenheit der Substanzen, welche das höhere Resultat bei der letzten Arbeitsweise bedingen, ein Bild zu gewinnen, stellten wir folgende Versuche an.

Den Destillationsrückstand, der uns nach Beendigung der nach der Methode der Farbenfabriken ausgeführten Destillation zurückgeblieben war, füllten wir in eine Retorte über, ergänzten denselben mit destilliertem Wasser auf etwa 80 cc und unterwarfen ihn, unter Einengung bis zur Sirupkonsistenz, der Destillation nach R. Fresenius zweiter Methode. Wir fingen hierbei zunächst eine erste Fraktion von etwa 500 cc auf und sodann noch mehrere weitere Fraktionen von je etwa 250 cc. Solche Versuche wurden angestellt mit dem Rückstand von Versuch I an Probe No. 4237, sowie mit demjenigen von Probe

No. 4351; die Ergebnisse der Titrierung aller Fraktionen sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Tabelle 4.

Einwage	No. 4237. Versuch I (Tabelle 1)			No. 4351 (Tabelle 2)		
	5,1010 g			4,8662 g		
	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -normal- Lauge cc	Entsprechend an Kalzium- azetat ($\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$) $_2$ Ca o/o	Vo- lumen des Destil- lates cc	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -normal- Lauge cc	Entsprechend an Kalzium- azetat ($\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$) $_2$ Ca o/o
Fraktion 1 .	500	17,93	2,779	500	12,33	2,004
Fraktion 2 .	250	4,94	0,766	250	2,07	0,336
Fraktion 3 .	250	4,96	0,769	250	1,05	0,171
Fraktion 4 .	250	2,11	0,327	250	1,41	0,229
Fraktion 5 .	250	2,14	0,332			
Fraktion 6 .	250	2,39	0,371			
Fraktion 7 .	250	1,88	0,292			
Fraktion 8 .	250	1,89	0,295			

Zunächst bemerken wir hierzu, dass in beiden Fällen nach Abdestillieren der ersten, 500 cc betragenden Fraktion die Reaktion des vom Kühlrohr fallenden Tropfens gegen Lackmuspapier derartig war, dass der von uns für diese Destillationsweise festgesetzte Endpunkt (vergleiche Seite 601) als erreicht gelten musste. Die Azidität dieser ersten Fraktion, berechnet auf Kalziumazetat, entspricht ungefähr dem Minderbefund der Methode der Farbenfabriken gegenüber dem Verfahren b von R. Fresenius. Was nun die folgenden Fraktionen betrifft, so ist ihr azidimetrisches Äquivalent sichtlich geringer als dasjenige der ersten Fraktion, aber ebenso deutlich lässt sich erkennen, dass von einer Konvergenz der Werte nach Null keine Rede sein kann. Vielmehr scheint sich ziemlich bald eine annähernde Konstanz der in gleichen Mengen des Destillates enthaltenen, sauer reagierenden Bestandteile einzustellen, und bei den vorstehend mitgeteilten Versuchen war jedenfalls die Gesamtausbeute der nach diesem Destillationsverfahren zu erhaltenden, sauer reagierenden, flüchtigen Stoffe noch nicht erreicht, als das Experiment abgebrochen wurde.

Von grosser Wichtigkeit ist es, festzustellen, ob diese flüchtigen Stoffe, die aus den Destillationsrückständen der nach der Methode der Farbenfabriken behandelten Muster gewonnen wurden, Essigsäure

sind oder nicht, denn mit der Entscheidung dieser Frage ist zugleich die andere beantwortet, ob die höheren Analysenwerte der Fresenius'schen Methode b oder die niedrigeren des Verfahrens der Farbenfabriken dem richtigen Ausdruck für den Gehalt an Kalziumazetat am nächsten kommen. Um hierüber Klarheit zu schaffen, ermittelten wir die mittleren Äquivalentgewichte der in den betreffenden Destillaten enthaltenen Stoffe. Wir bedienten uns hierzu desselben Verfahrens, das A. Juckenack und R. Pasternack¹⁾ zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren der Butter benutzten. Dieses Verfahren beruht bekanntlich darauf, dass man die mit Lauge genau austitrierte wässrige Lösung der betreffenden Säuren zur Trockne eindampft. Die Wägung dieses bei 100° getrockneten Rückstandes ergibt das Gewicht der Alkalisalze der Fettsäuren; die bei der Titration verbrauchten Kubikzentimeter Normal-lauge zeigen an, wieviel Milligramm-Äquivalente Salz vorhanden sind; der Quotient beider Grössen, multipliziert mit 1000, entspricht folglich dem mittleren Äquivalentgewicht der Alkalisalze. Zieht man von letzterem Wert das Äquivalentgewicht des verwendeten Alkalis ab und addiert an dessen Stelle das Äquivalentgewicht des Wassers (9,01), so ergibt sich das mittlere Äquivalentgewicht der Fettsäuren. Ist indessen die für diese Bestimmungen verwendete Titrierlauge nicht völlig chemisch rein, so erhält man natürlich unrichtige Resultate. Juckenack und Pasternack vermeiden die hierin liegende Fehlerquelle, indem sie statt des wahren Äquivalentgewichtes des Alkalis für die Berechnung ein scheinbares benutzen, welches sie finden, wenn sie im umgekehrten Sinne das mittlere Äquivalentgewicht der in der verwendeten Lauge gelösten Stoffe mit Hilfe von titrierter Schwefelsäure bestimmen, welche leicht chemisch rein zu beschaffen ist.

Die Anwendung dieser Methode auf den uns beschäftigenden Spezialfall erheischte die Berücksichtigung noch eines weiteren Momentes. Die Alkalisalze der Fettsäuren sind in neutraler wässriger Lösung merklich hydrolysiert, das heisst die Lösung verhält sich so, als enthielte sie freie Säuren. Da nun die Säuren, um die es sich in unserem Falle handelt, mit Wasserdämpfen verhältnissmässig leicht flüchtig sind, so werden sie während des Eindampfens der titrierten Lösung partiell ent-

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **7**, 203 (1904); vergl. auch diese Zeitschrift **44**, 782.

weichen, und die Lösung wird, je länger um so mehr, alkalisch werden. Der zur Wägung gebrachte Trockenrückstand besteht demnach nicht aus neutralen fettsauren Salzen, sondern aus einer Mischung solcher mit überschüssigem Alkali. Die Menge des letzteren kann man leicht ermitteln, wenn man die gewogene Substanz in ein wenig Wasser löst und diese Lösung mit Säure autitriert. Mit Hilfe dieser Bestimmung lässt sich auch ein korrigierter Wert für das mittlere Äquivalentgewicht der Säuren gewinnen. Bezeichnet man das Gewicht des Trockenrückstandes in Grammen mit a , die Zahl der bei der ersten Titrierung verbrauchten Kubikzentimeter $1/10$ -normal-Alkali mit b , das scheinbare Äquivalentgewicht des benutzten Alkalis mit c und die Zahl der bei der Schlusstitrierung verbrauchten Kubikzentimeter $1/10$ -normal-Säure mit d , so ergibt sich, wie eine einfache Überlegung lehrt, das gesuchte mittlere Äquivalentgewicht der Fettsäuren zu

$$\frac{10000(a - 0,0001dc)}{b - d} - c + 9,01 = \frac{10000a - bc}{b - d} + 9,01.$$

Diese Formel gibt allerdings keinen ganz richtigen Wert, denn sie ist auf zwei nicht zutreffende Voraussetzungen aufgebaut, einerseits darauf, dass die sich verflüchtigen Fettsäuren von gleicher Beschaffenheit sind wie die zurückbleibenden, was auf Gemische keinesfalls zutrifft, und ferner auf die Annahme, dass das frei werdende Alkali sich im Trockenrückstand als solches vorfindet, während es in Wahrheit durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft teilweise in Karbonat übergehen wird. Die Nichtberücksichtigung dieser beiden Umstände fälscht indessen das Resultat nur unerheblich, so dass man, namentlich für die Zwecke der vorliegenden Arbeit, bei der es sich wesentlich nur um die Feststellung der Grössenordnung des Äquivalentgewichtes handelt, unsere Formel ruhig benutzen kann.

Das Ergebnis der Äquivalentgewichtbestimmungen der Fraktionen, die bei den Versuchen der Tabelle 4 gewonnen wurden, ist in folgender Tabelle 5 niedergelegt. Es war erforderlich von den späteren Fraktionen mit geringerer Azidität je mehrere zu vereinigen, um nicht zu geringe Mengen Trockenrückstand zur Wägung zu bringen. Das scheinbare Äquivalentgewicht c des Alkalis der zur Titrierung benutzten Natronlauge war 33,276.

Tabelle 5.

	No. 4237. Versuch I (Tabelle 4)				No. 4351 (Tabelle 4)			
	Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{10}$ -normal-Lauge cc	Gewicht des Trockenrück- standes g	Verbrauch des Trockenrückstandes an $\frac{1}{10}$ -normal-Säure cc	Mittleres Äquivalent- gewicht	Verbrauch des Destillates an $\frac{1}{10}$ -normal-Lauge cc	Gewicht des Trockenrück- standes g	Verbrauch des Trockenrückstandes an $\frac{1}{10}$ -normal-Säure cc	Mittleres Äquivalent- gewicht
Fraktion 1.	17,93	0,1933	1,95	92,6	12,33	0,1529	0,50	103,6
Fraktion 2.	4,94	0,0520	0,40	87,3	2,07	0,0511	0,21	92,4
Fraktion 3.	4,96	0,0526	0,25	85,6	1,05			
Fraktion 4.	2,11	0,0967	0,23	91,5	1,41			
Fraktion 5.	2,14							
Fraktion 6.	2,39							
Fraktion 7.	1,88							
Fraktion 8.	1,89	—	—	—				

Die gefundenen Äquivalentgewichte sind in allen Fällen so viel höher als 60,03, der Wert für Essigsäure, dass mit Bestimmtheit behauptet werden kann, keine einzige der untersuchten Fraktionen enthält Essigsäure in irgend bemerkenswerter Menge. Wahrscheinlich ist sie überhaupt gar nicht darin vorhanden. Die nahe Übereinstimmung der für die einzelnen Fraktionen gefundenen Werte — sie weichen, bis auf einen, nur fast innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 90 ab — spricht namentlich bei dem ersten Versuch dafür, dass es sich nicht um ein Gemisch verschiedener Säuren handelt, sondern dass ein einheitlicher Körper vorliegt, oder doch mindestens eine Säure über alle übrigen ganz erheblich überwiegt. Wäre das nicht der Fall, so hätten sich stärkere Abstufungen für die Äquivalentgewichte der Einzelfractionen ergeben müssen. Diese vorwaltende Säure müsste, falls sie überhaupt der Fettsäurereihe angehört, wohl Buttersäure sein, deren Äquivalentgewicht = 88,06 ist. Nun wird in dem folgenden Teil dieser Arbeit gezeigt werden, dass Buttersäure, sofern sie als primärer Bestandteil im Holzkalk vorhanden ist, nicht erst in den Fraktionen auftreten kann, von denen jetzt die Rede ist, sondern dass sie schon vorher, bei der nach der Vorschrift der Farbenfabriken geleiteten Destillation, vollständig übergegangen sein muss. Findet sie sich dennoch wirklich an dieser Stelle, so würde das den

Schluss nahe legen, dass sie erst bei dieser späteren Destillation entstanden, also ein Zersetzungsprodukt ist, gebildet unter dem Einfluss der Erhitzung auf die stark eingeeengte und sehr saure Lösung. Für diese Deutung spricht auch die bereits oben (Seite 609) erwähnte annähernde Konstanz der Azidität der zuletzt übergehenden Fraktionen. Ähnliches hat E. von Raumer¹⁾ gefunden; er gibt an, dass flüchtige Säuren durch Zersetzung nicht flüchtiger entstehen, wenn man bei Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl des Butterfettes die Destillation unter Zugabe erneuter Wassermengen mehrmals wiederholt. In unserem Falle begünstigt offenbar die hohe Konzentration bei der Destillation nach R. Fresenius diese supponierten Zersetzungs Vorgänge, während ihnen die bei dem Verfahren der Farbenfabriken immer wieder eintretende Verdünnung entgegenwirkt.

Jedenfalls haben die vorstehenden Erörterungen gezeigt, dass aus dem Destillationsrückstand, der bei der Methode der Farbenfabriken zurückbleibt, Essigsäure nach dem Verfahren b von R. Fresenius in merklichen Mengen nicht mehr zu gewinnen ist, dass also auch die höheren Ergebnisse, die man nach R. Fresenius erhält, nicht auf eine vollständigere Ausbeute an Essigsäure zurückzuführen sind. Es war nunmehr noch zu untersuchen, ob andererseits nach dem Verfahren der Farbenfabriken auch die ganze vorhandene Essigsäuremenge quantitativ in die Destillate übergeht. Zu diesem Zwecke unterwarfen wir 47,35 cc chemisch reine Normallessigsäure — etwa so viel, wie in 5 g Holzkalk enthalten ist —, 3 cc Wasser und 65 cc officinelle Phosphorsäurelösung der Destillation nach der Methode der Farbenfabriken. Wir fingen jedes Destillat gesondert auf; die Ergebnisse der Titrierung sind in folgender Tabelle 6 verzeichnet.

Tabelle 6.

	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Gefundene Azidität, in Prozenten der angewandten Essigsäure o/o
Hauptdestillat . . .	65	25,67	54,214
Nachlauf 1 . . .	70	15,15	31,996
Nachlauf 2 . . .	50	3,92	8,279
Nachlauf 3 . . .	54	1,62	3,421
Nachlauf 4 . . .	55	0,65	1,373
Nachlauf 5 . . .	50	0,19	0,401
Nachlauf 6 . . .	50	0,08	0,168
Nachlauf 7 . . .	50	0,03	0,063
Nachlauf 8 . . .	45	0,01	0,021
		47,32	99,94

1) Bericht über die 7. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Speier, Seite 110 (1888).

Hierdurch ist der Beweis erbracht, dass nach der Methode der Farbenfabriken die gesamte Menge der vorhandenen Essigsäure quantitativ wiedergefunden wird. Dass etwa die sonstigen Bestandteile des rohen Holzkalkes hindernd wirken könnten, ist nicht wohl zu erwarten; wir haben überdies auch in dieser Richtung experimentelles Material gesammelt. Wir versetzten die Destillationsrückstände der in Tabelle 1 verzeichneten Versuche II und III mit bekannten Mengen chemisch reiner Essigsäure, und brachten das Gesamtvolumen mit Wasser auf 135 cc. Als wir diese Flüssigkeiten der Destillation nach der Methode der Farbenfabriken unterwarfen, erhielten wir auch hier die Essigsäure quantitativ in den Destillaten, wie die in Tabelle 7 verzeichneten Versuchsergebnisse beweisen.

Tabelle 7.

Zugesetzte Essigsäuremenge	Versuch II (Tabelle 1)			Versuch III (Tabelle 1)		
	46,76 cc Normalelessigsäure			46,91 cc Normalelessigsäure		
	Volumen des Destillats cc	Verbrauch an Normallauge cc	Gefundene Azidität in Prozenten der zugesetzten Essigsäure o/o	Volumen des Destillats cc	Verbrauch an Normallauge cc	Gefundene Azidität in Prozenten der zugesetzten Essigsäure o/o
Hauptdestillat +						
Nachlauf 1—4 .	295	46,39	99,208	310	46,64	99,424
Nachlauf 5 . . .	57	0,20	0,428	46	0,20	0,426
Nachlauf 6 . . .	51	0,10	0,214	53	0,12	0,256
Nachlauf 7 . . .	46	0,02	0,043	50	0,06	0,128
Nachlauf 8 . . .		46,71	99,89	57	0,02	0,043
					47,04	100,28

Der rohe Holzessig enthält bekanntlich nicht nur Essigsäure, sondern noch eine Reihe anderer Säuren: wenig Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe bis zur Kapronsäure hinauf in stetig abnehmender Menge ¹⁾. Ausserdem konnten auch noch Krotonsäure, Isokrotonsäure und eine Säure $C_5H_8O_2$, wahrscheinlich Allylessig-

¹⁾ Barré, Comptes rendus des séances de l'academie des sciences 68, 1222 (1869).

säure, nachgewiesen werden.¹⁾ Die Gegenwart derselben Säuren ist naturgemäß im Holzkalk zu erwarten; die Anwesenheit insbesondere der höheren Homologen der Essigsäure ist auch technisch dadurch erwiesen, dass bei der Azetondarstellung auf dem Wege der trockenen Destillation des Holzkalks neben Azeton noch ein »Azetonöl« erhalten wird, welches höhere Homologe des Azetons enthält. Von ihnen wird namentlich das Methyläthylketon in erheblicher Menge gewonnen. Angesichts dieser Tatsache wird man fragen müssen, wie sich die höheren Homologen der Essigsäure bei der Analyse des Holzkalkes verhalten; insbesondere ob eine glatte Trennung der Essigsäure von denselben auf dem Wege der fraktionierten Destillation innerhalb des Rahmens analytisch-chemischer Arbeit, und speziell nach dem Verfahren der Farbfabriken, praktisch möglich ist.

Die Antwort auf diese Frage könnte bereits auf Grund einiger vorliegender älterer Arbeiten, namentlich derjenigen von E. Duclaux²⁾, erteilt werden. Dieser Autor hat gezeigt, dass die flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe aus verdünnten, etwa 1- bis 2-prozentigen, wässrigen Lösungen um so leichter flüchtig sind, das heisst mit einem um so kleineren Quantum Wasserdampf vollständig übergetrieben werden können, je grösser ihr Molekulargewicht ist. Diese zunächst unerwartete Tatsache, welche die Fettsäuren mit Beziehung auf ihre Flüchtigkeit aus verdünnten wässrigen Lösungen in eine der Siedepunktsreihe entgegengesetzte Reihenfolge ordnet, ist nachmals auch von E. Sorel³⁾ und von O. Jensen⁴⁾ bestätigt worden. Hieraus ergibt sich, dass unter den Versuchsbedingungen, unter welchen die Essigsäure quantitativ in das Destillat übergetrieben wird, auch deren flüchtige höhere Homologe vollständig in dieses Destillat übergehen müssen, dass sie also ungeschmälert mit der Essigsäure zusammen bestimmt werden. Das haben auch unsere eigenen Versuche bestätigt.

Zunächst stellten wir einen solchen mit Propionsäure an. Zu demselben diente ein Präparat von chemisch reinem Kalziumpropionat

¹⁾ G. Krämer und M. Grodzki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 1356 (1878).

²⁾ Annales de chimie et de physique [5. sér.] **2**, 289 (1874); Annales de l'Institut Pasteur **9**, 265 (1895).

³⁾ Comptes rendus des séances de l'académie des sciences **122**, 946 (1896).

⁴⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **10**, 265 (1905).

$(C_2H_5 \cdot COO)_2Ca + H_2O$, dessen Reinheit durch folgende Analyse dargestellt war:

	Berechnet für $(C_2H_5 \cdot COO)_2Ca + H_2O$	Gefunden
Kalzium (Ca)	19,64 %	19,68 %
Kristallwasser (H_2O) . .	8,82 «	8,48 «

Von diesem Präparat unterwarfen wir eine Probe der Untersuchung nach dem Verfahren der Farbenfabriken und erhielten dabei die folgenden Resultate.

Tabelle 8.

Einwage	3,5568 g		
	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Propionsäure ($C_3H_5O_2$) %
Hauptdestillat . . .	73	29,82	62,091
Nachlauf 1	60	4,17	8,683
Nachlauf 2	55	0,70	1,458
Nachlauf 3	53	0,16	0,336
Nachlauf 4	52	0,02	0,042
			72,61

Der theoretische Wert für den Propionsäuregehalt des Kalziumpropionats ist **72,53 %**; die vorhandene Propionsäure ist also quantitativ aufgefunden worden.

Zu einem Versuch mit Normal-Buttersäure benutzten wir eine käufliche, kapronsäurehaltige Säure, die wir durch wiederholte fraktionierte Destillation möglichst weitgehend gereinigt hatten. Eine azidimetrische Gehaltsbestimmung dieses Präparates ergab, berechnet auf Buttersäure ($C_4H_8O_2$), 99,20 %; die Probe war hiernach noch nicht ganz kapronsäurefrei, jedenfalls aber für unsere Versuchszwecke rein genug. Bei dem Destillationsversuch nach dem Verfahren der Farbenfabriken gingen wir von einer Einwage aus, deren Azidität 4,0388 g Buttersäure entsprach; die Substanz wurde in 50 cc Wasser gelöst und mit 65 cc offizineller Phosphorsäurelösung versetzt. Die Ergebnisse des Versuchs gibt Tabelle 9 wieder.

Tabelle 9.

	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Buttersäure (C ₄ H ₈ O ₂) g	Entsprechend Prozenten der Einwage o/o
Hauptdestillat . . .	75	44,91	3,9549	97,924
Nachlauf 1	50	0,62	0,05460	1,352
Nachlauf 2	58	0,10	0,00881	0,218
Nachlauf 3	53	0,02	0,00176	0,044
Nachlauf 4	53	0,01	0,00088	0,022
			4,0210	99,56

Auch die Normal-Buttersäure wird also nach dem Verfahren der Farbenfabriken quantitativ aufgefunden.

Endlich analysierten wir noch eine selbst bereitete Mischung, welche Essigsäure, Propionsäure und Normalbuttersäure enthält. Es wurden angewendet:

33,49 cc Normal-Essigsäurelösung

9,98 « Normal-Kalziumpropionatlösung

4,89 « Normallösung von Normal-Buttersäure

Summe **48,36 cc** Normallösung.

Hinzugefügt wurden 2 cc Wasser und 65 cc Phosphorsäurelösung; die Destillation nach dem Verfahren der Farbenfabriken liess wiederum die Gesamtmenge der angewandten Säuren finden, wie Tabelle 10 zeigt. In der Azidität der einzelnen Fraktionen ergab sich kein Merkmal, welches eine Abtrennung der Essigsäure von den sie begleitenden Homologen ermöglichen könnte.

Tabelle 10.

	Volumen des Destillats cc	Verbrauch an Normallauge cc	Gefundene Azidität in Prozenten der angewandten Säuren o/o
Hauptdestillat . . .	85	39,23	81,120
Nachlauf 1	51	7,37	15,240
Nachlauf 2	47	1,11	2,295
Nachlauf 3	60	0,43	0,889
Nachlauf 4	48	0,08	0,165
Nachlauf 5	51	0,03	0,062
Nachlauf 6	48	0,02	0,041
		48,27	99,81

Auf Grund der mitgeteilten Versuche können wir unser Urteil über das Verfahren der Farbenfabriken dahin zusammenfassen, dass der nach demselben sich ergebende Minderbefund gegenüber der Methode b von R. Fresenius darauf zurückzuführen ist, dass eine Reihe sauer reagierender Substanzen nicht mit bestimmt werden, die jedenfalls keine Essigsäure sind und gar vielleicht nur Zersetzungs Vorgängen bei dem nach R. Fresenius geleiteten Destillationsvorgang ihre Entstehung verdanken. Andererseits lässt die Methode der Farbenfabriken alle vorhandene Essigsäure sicher und richtig finden, mit ihr zusammen aber auch die ganze Menge ihrer flüchtigen Homologen. Eine Trennung von diesen scheint zur Zeit noch nicht möglich zu sein; das Verfahren von E. Luck¹⁾ hat sich schon seit langem als unrichtig erwiesen, ebenso dasjenige von K. R. Haberland²⁾, wie nicht nur aus der experimentellen Nachprüfung durch J. Schütz³⁾ hervorgeht, sondern auch schon eine kritische Betrachtung der zu Grunde gelegten chemischen Vorgänge lehrt. Auch die Methode, welche E. Duclaux in den oben zitierten Abhandlungen beschrieb, dürfte für den vorliegenden Fall sich kaum eignen; sie lässt doch wohl nur die ungefähre Größenordnung des Verhältnisses der anwesenden Säuren erkennen, gestattet aber kaum eine Genauigkeit von wenigen Zehntel Prozenten, mit der allein dem Handel gedient wäre. So bliebe nur noch ein von M. Muspratt⁴⁾ herrührender Vorschlag zur Trennung der Propionsäure und Buttersäure von Essigsäure zu erwähnen. Er beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze in Alkohol und scheint uns gleichfalls keine ausreichende Genauigkeit zu versprechen.

Den Nachteil des Verfahrens der Farbenfabriken, die Mitbestimmung der flüchtigen homologen Fettsäuren, teilen — wie aus den in dieser Arbeit mitgeteilten Tatsachen hervorgeht — alle Destillationsmethoden mit ihm; er muss heute als unvermeidlich gelten. Andererseits wird man den Nachteil der Methode b von R. Fresenius, die Einbeziehung sauer reagierender flüchtiger Substanzen, welche das erstgenannte Verfahren auszuschliessen gestattet, auch überall da wiederfinden können, wo gleichfalls bis nahe zur Trockne abdestilliert wird. Diese Prognose müsste man also auch dem Verfahren des Vereins

¹⁾ Diese Zeitschrift **10**, 184 (1871).

²⁾ Diese Zeitschrift **38**, 217 (1899).

³⁾ Diese Zeitschrift **39**, 17 (1900).

⁴⁾ Journal of the society of chemical industry **19**, 204 (1900).

für Chemische Industrie stellen; sie hat sich jedoch, wie die Versuche unserer Tabelle 3 ergeben, für dasselbe nicht bestätigt, oder es hat sich doch höchstens für den minder reinen Braunkalk eine geringe Andeutung in dieser Richtung gezeigt. Ob hier eine Kompensation durch unvollständige Austreibung der Essigsäure vorliegt — sie wäre bei der relativ geringen Menge Destillat, etwa 150 cc auf 10 g Einwage, nicht ganz unmöglich — haben wir nicht untersucht, doch ist dies nicht wahrscheinlich. Eher sind wohl die günstigen Ergebnisse darauf zurückzuführen, dass eine sehr hohe Konzentration der zu destillierenden Flüssigkeit nur verhältnismässig kurze Zeit, eigentlich nur während etwa der letzten 10 Minuten der Destillation, vorhanden ist, und dass geringe Mengen sauer reagierender Zersetzungsprodukte, die etwa dennoch entstehen, auf die grosse Einwage von 10 g zur Anrechnung kommen, also prozentisch nur einen kleineren Fehler bedingen.

Diese günstigen Momente besitzt die Methode a von R. Fresenius bereits nicht mehr; bei ihr wird mindestens dreimal bis fast zur Trockne destilliert und die Einwage beträgt nur 5 g. Wir glauben deshalb auch ohne weitere Nachprüfung ihre Benutzung nicht empfehlen zu sollen.

Dagegen bleibt noch die Frage offen, wie es mit Beziehung auf diese Fehlerquelle um jene Verfahren steht, bei welchen unter Konstanthaltung eines nicht zu kleinen, bestimmten Flüssigkeitsvolumens destilliert wird. Hierher gehören die Vorschläge von Stillwell und von Grosvenor; hierher würde auch eine Arbeitsweise gehören, bei der man die von R. Fresenius eingeführte Destillation im Dampfstrom benutzte, aber unter Erhaltung eines Volumens von etwa 30 bis 40 cc, statt der Sirupkonsistenz. Wir haben in diesem Sinne zwei Versuchsreihen mit dem Braunkalk No. 4237 ausgeführt, der zu den oben in Tabelle 1 und 3 mitgeteilten Analysen gedient hatte.

Etwa 5 g wurden in eine Retorte eingewogen, darin in 30 cc destilliertem Wasser gelöst und mit 50 cc offizineller Phosphorsäurelösung versetzt. Dann wurde bis auf etwa 45 cc abdestilliert und die Destillation im Wasserdampfstrom unter Erhaltung dieses Volumens fortgesetzt. Wir fanden hierbei:

Tabelle 11.

Einwage	Versuch I			Versuch II		
	5,0118 g			5,0500 g		
	Volumen des Destillats cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Kalzium- azetat (CH ₃ .COO) ₂ Ca 0/0	Volumen des Destillats cc	Verbrauch an Normallauge cc	Entsprechend Kalzium- azetat (CH ₃ .COO) ₂ Ca 0/0
Hauptdestillat .	360	46,22	72,923	310	46,13	72,230
Nachlauf 1 . .	54	0,09	0,142	49	0,06	0,094
Nachlauf 2 . .	55	0,10	0,158	65	0,11	0,172
Nachlauf 3 . .	62	0,07	0,110	45	0,08	0,047
Nachlauf 4 . .	57	0,09	0,142			72,54
Nachlauf 5 . .	61	0,07	0,110			
			73,59			

Nach den Ergebnissen der Tabelle 1 enthält das untersuchte Muster im Mittel **71,47** 0/0 Kalziumazetat. Vergleicht man hiermit die vorstehenden Resultate, so muss man schliessen, dass auch bei einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 45 cc, wenn es längere Zeit erhalten bleibt, die besonderen Fehlerquellen nicht ausgeschlossen bleiben, die wir bei dem Verfahren b von R. Fresenius kennen lernten. Überdies war in der ersten Versuchsreihe ein scharfer Endpunkt der Destillation, wenigstens auf dem Wege der Titrierung der Einzelfraktionen, nicht festzulegen. Das alles verbietet es, die soeben benutzte Arbeitsweise zu empfehlen.

Diese Versuchsreihe lässt auch gegen die Vorschriften von Stillwell und von Grosvenor Bedenken erwachsen und bei ihnen gleichfalls zu hohe Resultate voraussehen. Andererseits darf man aber voraussagen, dass wegen der wesentlich kleineren Einwage von 2 g, durch welche die Konzentration auf etwa das 0,4-fache der bei den zuletzt angestellten Versuchen herrschenden herabgedrückt wird, der Fehler in praxi merklich geringer werden kann. Zwei Analysen, die wir nach Stillwell's Vorschrift an dem Braunkalk No. 4237 ausführten, haben das in der Tat bestätigt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 12 niedergelegt.

Tabelle 12.

Einwage	Versuch I				Versuch II			
	2,0723 g				2,0295 g			
	Dauer der Destillation Minuten	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -normal- Natronlauge cc	Entsprechend Kalzium- azetat ($\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$) $_2$ Ca %	Dauer der Destillation Minuten	Volumen des Destillates cc	Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -normal- Natronlauge cc	Entsprechend Kalzium- azetat ($\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$) $_2$ Ca %
Hauptdestillat .	75	120	35,04	66,851	75	298	36,70	71,495
Nachlauf 1 . .	15	32	1,10	2,099	15	58	0,15	0,292
Nachlauf 2 . .	15	38	0,77	1,469	15	62	0,04	0,078
Nachlauf 3 . .	15	40	0,44	0,839				71,87
Nachlauf 4 . .	15	45	0,22	0,420				
Nachlauf 5 . .	15	38	0,10	0,191				
Nachlauf 6 . .	15	46	0,08	0,153				
Nachlauf 7 . .	15	45	0,03	0,057				
				72,08				

Ein Vergleich mit Tabelle 3 lehrt, dass die Ergebnisse noch recht nahe mit denen übereinstimmen, die nach der Methode der Farbenfabriken erhalten werden, und dass etwa nur die gleiche geringe Tendenz nach oben vorhanden ist, wie wir sie auch an der Methode des Vereins für Chemische Industrie wahrnahmen.

Die Bildung von etwaigen sauren Zersetzungsprodukten ist also in der Tat den Versuchen der Tabelle 11 gegenüber wesentlich eingeschränkt worden. In diesem Sinne wirkte demnach die Verringerung der Einwage, beziehungsweise die hierdurch bedingte Konzentrationsverminderung, günstig; dem arbeitet aber bis zu einem gewissen Grade entgegen, dass eben wegen dieser geringeren Einwage eine gleiche absolute Menge von Zersetzungsprodukten prozentisch einen grösseren Fehler bedingt. Nur so erklärt es sich, dass bei dem Verfahren der Farbenfabriken, bei welchem auch in den Perioden grösster Verdünnung noch eine höhere Konzentration (5 g zu 75 cc) herrscht als bei Stillwell (2 g zu 40 cc), dennoch etwas niedrigere Werte gefunden werden.

Die verschieden lange Destillationsdauer, die bei den in Tabelle 12 mitgeteilten beiden Versuchen erforderlich war, erklärt sich daraus, dass bei Versuch I, namentlich während der Hauptdestillation, ziemlich schwach erhitzt wurde. Man muss aber, wie es dann in Versuch II geschah, mit recht gut wirkender Flamme heizen, wodurch natürlich das Volumen

des in der Zeiteinheit übergehenden Destillates erheblich vergrößert wird. Dann gelingt es, die Destillation in $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Stunden zu beendigen, wie es Stillwell's Angaben entspricht.

Überblickt man die in dieser Arbeit niedergelegten Ergebnisse, so erkennt man zunächst, dass kein einziges der von uns geprüften Verfahren im Stande ist, eine wirklich genaue Bestimmung der Essigsäure zu ermöglichen. Immer wird vielmehr die Gesamtmenge ihrer flüchtigen Homologen mitbestimmt und als Kalziumazetat in Rechnung gestellt. Dieser Fehler ist voraussichtlich auch von jedem anderen Destillationsverfahren untrennbar, man möge dasselbe modifizieren, wie man will. Vermag sonach keine einzige Methode zur Essigsäurebestimmung im rohen essigsäuren Kalk strengen wissenschaftlichen Ansprüchen Genüge zu leisten, so kann doch auf der anderen Seite eine jede von ihnen für die Zwecke des Handels und der technischen Betriebskontrolle brauchbar sein, sofern man sich bei ihrer Benutzung nur ein für allemal klar macht, in welcher Beziehung ihre Ergebnisse zu den im Grossbetriebe zu erzielenden Ausbeuten an reiner Essigsäure stehen. An Stelle einer exakten, höchsten wissenschaftlichen Anforderungen genügenden Methode muss also auch im vorliegenden Falle, wie so oft in der technischen Analyse, das konventionelle Untersuchungsverfahren treten.

Wenn die an der Feststellung des »Essigsäure«-gehaltes interessierten Parteien beide sich auf eine bestimmte der genannten Methoden geeinigt haben, kann demnach jede derselben in einer genügend genau präzierten Form zur Anwendung kommen. Es muss dies dann nur in dem betreffenden Attest ausdrücklich vermerkt werden.

Wo eine bestimmte Methode nicht vorgeschrieben ist, sollte man jedenfalls eine solche wählen, welche möglichst frei ist von der Beeinträchtigung des Resultats durch bei der Destillation erst entstehende saure Zersetzungsprodukte. Nach den hier dargelegten Erfahrungen entspricht diesen Anforderungen in erster Linie das Verfahren der Farbenfabriken. Von dem Verfahren des Vereins für Chemische Industrie unterscheidet es sich vorteilhaft durch die bequemere Arbeitsweise; es bedarf am Schluss nur einer einfachen azidimetrischen Bestimmung, während bei jenem noch die Chlortitrierung nach Volhard hinzukommt. Hierdurch übertragen sich auch bei der Methode des Vereins für Chemische Industrie die Fehler zweier Titrierungen

auf das Ergebnis; ein Umstand der geeignet ist, die erreichbare Genauigkeit des Resultates etwas zu vermindern.

Wir glauben deshalb, das Verfahren der Farbenfabriken in allen Fällen, in denen nicht eine andere konventionelle Methode vorgeschrieben ist, als allgemein anzuwendende Methode empfehlen zu sollen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Anwendung des Filtertiegels bei der Elektroanalyse empfehlen F. A. Gooch und F. B. Beyer¹⁾, um lose haftende elektrolytische Niederschläge bequem und sicher zur Wägung zu bringen. Der von ihnen benutzte Apparat ist in Figur 32 wiedergegeben.

Der als Kathode wirkende Platinfiltertiegel A wird in der üblichen Weise mit einer Asbestfilterschicht a versehen und — zur Vergrößerung seiner Oberfläche — mit einer Lage von Platinblechstückchen b derart beschickt, dass sie die Tiegelwandung berühren. Ein passender Tiegeluntersatz B wird durch den Gummiring F an den Tiegelboden angepresst. Für einen wasserdichten Verschluss des Tiegels ist so gesorgt. Auf den Tiegel passt ein beiderseits offenes Glasrohr C, das ebenfalls durch einen Gummiring E gehalten wird. Die Anode f wird von oben durch den Glastrichter D, der ein Verspritzen der Flüssigkeit während der Elektrolyse verhindert, in die Glaskammer C eingehängt. Durch Eintauchen in ein Gefäß mit kaltem Wasser kann die von einer Klammer gehaltene Elektrolysezelle gekühlt werden (Figur 33).

Fig. 32.

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie 58, 65.