Untersuchungen über die Goldenberg'sche Methode der Weinsäure-Bestimmung.

Von

Heinrich Heidenhain.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der »New York Tartar Company«.)

Zu der Zeit, als ich die folgenden Untersuchungen anstellte (October 1887), war die Litteratur über die Goldenberg'sche Methode der Weinsäure-Bestimmung noch nicht so bedeutend als zur gegenwärtigen Zeit. Was ich damals in der »Zeitschrift für analytische Chemie« und in andern Werken, die mir zur Hand waren, über diesen Gegenstand finden konnte, gab mir keinen genügenden Aufschluss über die Ursache gewisser, wenn auch nur geringfügiger Verluste, die sich bei der Prüfung der gepannten Methode an chemisch reinem Bitartrat einstellten, und konnte auch nicht die Zweifel beseitigen, die in Folge von Einwendungen privaterseits gegen die Brauchbarkeit dieser Methode entstanden waren. Diese Einwendungen betrafen das bei den Analysen in ziemlich reichlicher Menge auftretende essigsäure Kali, dem eine lösende Wirkung auf Kaliumbitartrat zugeschrieben wurde. Ausserdem stand die Angabe über die anzuwendende Menge Alkohol in der Goldenberg'schen Vorschrift*) in starkem Widerspruch mit dem, was in Fleischer's »Titrimethode« (3. Aufl., S. 227) zu finden war und auch in Mohr's »Lehrbuch der Titrimethode« (6. Aufl., S. 828) übernommen ist. Ich beschloss daher eigene Versuche anzustellen, an denen ich den Einfluss aller bei Ausführung dieser Methode zur Verwendung gelangenden Reagentien studiren wollte, um so wenigstens die Fehlergrösse bei unsern Arbeiten feststellen zu können.

In der Zwischenzeit sind nun in dieser Zeitschrift mehrere Abhandlungen über die Goldenberg'sche Methode erschienen. Wenn

*) Diese Zeitschrift 22, 270.

nun auch einerseits die in denselben angeführten Resultate, welche bei Verwendung chemisch reiner weinsäurehaltiger Substanzen erhalten wurden, zum Theil sehr gute zu nennen sind, andererseits die Ergebnisse meiner Arbeit nicht viel mehr als eine Bestätigung von bereits Bekanntem sind, so glaube ich durch Mittheilung meiner Untersuchungen dennoch nichts Ueberflüssiges zu bieten. Einmal ist der Weg, den ich bei denselben eingeschlagen habe, ein anderer als der bisher betretene, da er nämlich weniger auf eine hohe analytische Ausbeute, als vielmehr auf die Fehlergrösse gerichtet ist; ferner erfährt in denselben der Theil der Goldenberg'schen Methode, welcher sich auf die Verarbeitung der kalischen Weinsäurelösung bezieht, eine erschöpfendere kritische Behandlung, auch konnte derselbe auf Grund der gewonnenen Ergebnisse noch mehr vervollkommen werden, als dies bisher geschehen ist.

Allgemeines.

Eine Schwierigkeit war es vor allem, die ich, wenn ich sie auch nicht beseitigen konnte, bei den folgenden Versuchen doch wenigstens umgangen habe, das ist die genaue Titration von Bitartrat in grösserer Menge. Während zum Beispiel bei der Titration von Schwefelsäure, selbst in verhältnissmässig grosser Menge, der Uebergang der Lackmusfarbe von Roth in Blau sehr plötzlich eintritt, so dass das Ende der Titration mit grosser Schärfe leicht erkannt werden kann, so vollzieht sich dieser Farbenwechsel bei der Titration von Bitartrat ungemein langsam. Die Ursache für diese Verzögerung des Farbumschlags ist in der Gegenwart des gebildeten weinsauren Kalis selbst zu suchen, je grösser dessen Menge, um so langsamer der Farbenwechsel. Während bei der Titration von 0,49 g Schwefelsäure mit $\frac{1}{5}$ Normal-Lauge die mit Lackmus tingirte Flüssigkeit nach Zusatz von 49,90 cc Lauge noch entschieden roth ist, der nächste Tropfen (Stand der Bürette 49,95 cc) Violettfärbung und der letzte Tropfen (Stand der Bürette 50,00 cc) die Färbung in Vollblau herbeiführt, so fängt bei der Titration von 1,88 g Kaliumbitartrat die Violettfärbung bereits bei etwa 49,5 cc an, jeder neue Tropfen Lauge bringt dieselbe dem reinen Blau immer näher, bis schliesslich durch einen neu hinzukommenden Tropfen an der Einfallsstelle eine tiefere Färbung in Blau nicht mehr hervorgerufen wird. Wählt man diesen Punkt als Endpunkt der Titration, so wird man zwar nach einiger Uebung nur noch um einen Tropfen im Unsichern

bleiben, dies würde aber, den Tropfen zu 0,05 cc gerechnet, unter obigen Verhältnissen immerhin schon ein Tausendstel von 1,88 g betragen, das ist eine Unsicherheit über 1,88 mg Bitartrat, was für die folgenden Untersuchungen schon störend gewesen wäre.

Bei Titration kleinerer Mengen Bitartrats mit derselben Lauge tritt nun zwar der Uebergang der Farbe schneller ein, doch bleibt die absolute Unsicherheit eine eben so grosse, da man doch die Lauge tropfenweise zusetzen muss, um die Endreaction erkennen zu können, und man auch nicht gut weniger als 0,05 cc an den Büretten mit Sicherheit ablesen kann. Will man diese absolute Unsicherheit verringern, so muss man zu einer weniger concentrirten Lauge greifen. Man arbeitet dann zwar wieder mit derselben relativen, bei sehr kleinen Mengen Bitartrats und dem entsprechend sehr schwachen Laugen sogar mit einer grösseren relativen Ungenauigkeit, da die Empfindlichkeit des Indicators ja auch ihre Grenze hat; aber der absolute Fehler wird dadurch verringert.

Bei den folgenden Versuchen wandte ich daher eine möglichst kleine Bitartratmenge an, und zwar gewöhnlich 37,6 mg. Diese titrirte ich dann mit $\frac{1}{50}$ Normal-Kalilauge, die ich durch entsprechende Verdünnung von auf Bitartrat gestellter $\frac{1}{5}$ Normal-Lauge darstellte, und wählte als Endpunkt der Titration gerade wie sonst das Aufhören der tieferen Blaufärbung. Dies musste auch der richtige Endpunkt sein; denn als ich 10 cc einer Lösung von 3,76 g im Liter mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge titrirte, brauchte ich 1) 9,95 cc, 2) 10,10 cc, 3) 10,00 cc, im Durchschnitt also 10,017 cc statt 10,00 cc. Die grösste Abweichung besteht zwischen 1) und 2) und beträgt 0,15 cc, was einer Menge von 0,564 mg Bitartrat entspricht. Dies wäre die absolute Ungenauigkeit, mit der die folgenden Titrationen behaftet sind.

Die Untersuchungen.

Bevor ich die Versuche selbst anführe, möchte ich, um dem Leser einen Ueberblick über das folgende Ganze zu verschaffen, die Punkte erwähnen, auf die sich die Untersuchungen erstrecken, und gleichzeitig in wenig Worten das Ergebniss derselben schon hier vorwegnehmen.

Zuerst bestimmte ich den Verlust, der beim Fällen von Kaliumbitartrat in rein wässriger Lösung durch Zusatz von Alkohol in verschiedenen Verhältnissen entsteht. Nach den erhaltenen Resultaten zu schliessen, ist es fast gleichgültig, ob man zu einer gewissen Menge

Bitartratlösung das 2-, 4-, 6-, 8-, 10- oder 12fache Volumen Alkohol hinzusetzt, denn der Verlust ist in allen diesen Fällen fast gleich gross. Ein grösserer Zusatz als das 12fache Volumen ist aber mit einem grösseren Verluste verbunden. — Rühren des alkoholischen Gemisches führt schneller und sicherer zum Ziel, als blosses Stehenlassen desselben (I).

Alsdann bestimmte ich die Löslichkeit von festem Kaliumbitartrat in Alkohol von verschiedener Concentration, um den Einfluss desselben beim Auswaschen von Bitartratniederschlägen beurtheilen zu können. Das Ergebniss war, dass das Bitartrat nur in sehr starkem Alkohol unlöslich ist; je geringer die Stärke des Alkohols ist, um so mehr geht in Lösung (II).

Nachdem ich mir so über das Fällungs- und Lösungsvermögen von Alkohol auf Kaliumbitartrat Klarheit verschafft hatte, suchte ich den Einfluss von essigsaurem Kali auf die Fällung festzustellen. Ich fand, dass eine schwach saure Lösung von essigsaurem Kali einen zersetzenden Einfluss auf Kaliumbitartrat ausübt, indem neutrales Kaliumtartrat gebildet wird, so dass die Fällung kleiner Mengen Weinsäure als Bitartrat vollständig vereitelt werden kann (III).

Ein solches Ergebniss hatte ich von vornherein erwartet. Ich hatte die Hypothese aufgestellt, dass das essigsaure Kali analog seinem sonstigen Verhalten freien und stärkeren Säuren als Essigsäure gegenüber auf die freie Weinsäure des Bitartrats ebenfalls einen neutralisirenden Einfluss ausüben könnte. Da nun aber bekanntlich die Erfahrung lehrt, dass neutrales weinsaures Kali durch Essigsäure in Bitartrat übergeführt werden kann, so dachte ich mir, könnten diese beiden Reactionen ihren Einfluss neben einander derart geltend machen, dass ein Gleichgewichtszustand entstände, in welchem die Menge der in Freiheit gesetzten Essigsäure im Stande wäre, einer weiteren Einwirkung des essigsauren Kalis auf das Bitartrat vorzubeugen. Ich vermuthete sehr willkürlich, dass diese entgegengesetzten Reactionen zur Bildung sauren essigsauren Kalis führen könnten, so dass also zwei saure Salze sich gegenseitig die Wage halten würden. Die diesbezüglichen Versuche fielen zwar ziemlich günstig aus, gewisse Erscheinungen deuteten aber darauf hin, dass selbst bei einem so grossen Zusatze von Essigsäure, als zur Bildung von saurem essigsaurem Kali gehört, der Bildung von neutralem weinsaurem Kali noch nicht vollständig vorgebeugt wird. Ich war nun aber auf die richtige Fährte gekommen (IV).

Ich stellte weitere Versuche mit noch grösserem Essigsäurezusatz an und erhielt nun sehr zufriedenstellende Resultate. Die Erscheinungen, die auf die Bildung von neutralem weinsaurem Kali schliessen liessen, traten nun nicht mehr ein und die Abscheidung des Bitartrats war eine fast vollständige (V).

Ich stellte dann noch einige Versuche an, an denen ich durch directe Anschauung die Richtigkeit der gewonnenen Resultate prüfen konnte (VI).

I. Alkohol und rein wässrige Lösung von Kaliumbitartrat.

Zuerst schien es mir wichtig festzustellen, bis zu welchem Grade der Vollständigkeit Kaliumbitartrat aus seiner rein wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden kann. So, dachte ich, würde man später bei den Untersuchungen über den Einfluss der andern Reagentien beurtheilen können, was man auf Rechnung dieser letzteren und was auf Rechnung des Alkohols allein zu setzen habe. Dann aber wollte ich auch das Verhältniss von Alkohol zu wässriger Flüssigkeit ausfindig machen, bei dem das Minimum des Verlustes an Bitartrat stattfindet. Denn es war nicht unwahrscheinlich, dass eine grosse Menge Alkohol eher schädlich als förderlich wirken könnte, indem ein grosses Volumen starken Alkohols mehr Bitartrat in Lösung zu halten vermöchte, als ein kleines Volumen schwachen Alkohols.

Ich stellte deshalb eine Reihe von Versuchen an, in denen das Verhältniss von wässriger Flüssigkeit und Alkohol variierte. Eine gemessene Menge (10 cc — 5 cc) einer Lösung von 3,76 g chemisch reinen Kaliumbitartrats im Liter wurde in einen Kolben von ungefähr 200 cc Inhalt pipettirt, hierzu eine ebenfalls gemessene Menge Alkohol *) von 5 % hinzugesetzt, der Inhalt des Kolbens durch Schütteln gemischt und nun sich selbst überlassen. Die Versuche wurden Nachmittags gegen 5 Uhr angesetzt und am nächsten Morgen gegen 9 Uhr wurde die Filtration **) geschritten. Ausgewaschen wurden die Filter nicht,

*) Der käufliche Alkohol konnte wegen saurer Reaction nicht ohne weiteres verwandt werden. Er wurde deshalb mit Kalilauge alkalisch gemacht und aus dem Wasserbade überdestillirt. Das Destillat war vollkommen neutral.

**) Es wurden nur Faltenfilter angewandt, da die Filtrate von Saugfiltern nicht ganz klar waren. Es wurden ausschliesslich die mit Salz- und Flusssäure

denn die kleine Menge Flüssigkeit, die von dem Filter zurückgehalten wurde, konnte nur eine so kleine Menge Bitartrat enthalten, dass das Resultat dadurch nicht nachweisbar beeinflusst werden konnte. Es wurde nun sowohl der Rückstand als auch die im Filtrate befindliche Menge Bitartrat bestimmt. Zur Bestimmung der letzteren wurde das Filtrat in einer kleinen Porzellanschale abgedampft, der Verdampfungsrückstand mit etwas ausgekochtem Wasser, das mit Lackmustinctur versetzt eine blauviolette Färbung annahm, gelöst und nun mit $\frac{1}{50}$ Normal-Kalilauge titirt.

Mit dem Rückstand in dem Kolben und auf dem Filter wurde in folgender Weise verfahren. Etwas ausgekochtes Wasser wurde in den Kolben gegeben, die Fällung damit gelöst, die Lösung in eine Porzellankasserole gegossen und hierin mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge bis zur violetten Färbung versetzt. Dann wurde das Filter dazu gegeben, etwas gekocht und wieder bis zur violetten Färbung von der Lauge hinzugesetzt. Dann wurde in den Trichter etwas reine Watte gelegt, der Kolben darunter gestellt, und nun der Inhalt der Kasserole durchgegossen, um das Papier zu entfernen. Der Kolben wurde mit seinem Inhalt noch einmal umgeschwenkt, dieser in die leere Kasserole zurückgegossen und hierin bis auf Vollblau zu Ende titirt. Die Summe der bei den beiden Titrationen verbrauchten Cubikcentimeter musste mit der angewandten Anzahl Cubikcentimeter der Bitartratlösung übereinstimmen, wenn nichts verloren gegangen war.

Aus nebenstehenden Versuchen geht hervor, dass wenn beim Mischen von wässriger Bitartratlösung mit Alkohol ein hochprocentiger Alkohol entsteht, die Ausscheidung des Bitartrats aus der Volumeinheit vollständiger ist als beim Entstehen eines Alkohols von geringerem Procentgehalt, dass aber aus dem ganzen Gemische die absolute Menge des Niederschlages durchaus nicht grösser zu sein braucht. Vielmehr scheint es ein Verhältniss zu geben, welches das Maximum der Fällung ergibt. Reihe IV. zeigt (abgesehen von Versuch 10) bei Versuch 2 das Minimum des Verlustes, respective Reihe V. Versuch 2 das Maximum der Fällung. Bezieht man die

ausgewaschenen Filter von C. Schleicher & Schüll mit 9 cm Durchmesser angewandt, und zwar No. 589. Ein solches Filter enthielt nur eine kaum bestimmbare Menge freier Säure, während dagegen ein Filter von gewöhnlichem Papier so viel alkalische Substanz enthielt, dass dadurch 3,5 mg Bitartrat neutralisirt wurden.

Tabelle A.

Alkohol und rein wässrige Lösung von Kaliumbitartrat.

Nach 16 Stunden langem Stehenlassen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
Nummer des Ver- suchs.	Lösung von 3,76 g Bi- tartrat im Liter	Alkohol von 95 o/o	Titra- tion des Filtrats mit $\frac{1}{50}$ Normal- Lauge	Titra- tion des Nieder- schlages mit $\frac{1}{50}$ Normal- Lauge	Summe von IV. u. V. (vgl. II.)	Verlust in mg	Berechnet, dass 100 cc alkoholi- sche Flüssig- keit von	in Lösung halten
1	10 cc	20 cc	1,70 cc	8,50 cc	10,20 cc	6,4 mg	63,3 o/o	21,4 mg
2	"	40 "	1,25 "	9,00 "	10,25 "	4,7 "	76,0 "	9,4 "
3	"	60 "	1,70 "	8,50 "	10,20 "	6,4 "	81,4 "	9,1 "
4	"	80 "	1,90 "	8,15 "	10,05 "	7,1 "	84,4 "	7,9 "
5	"	100 "	1,55 "	8,25 "	9,80 "	5,8 "	86,4 "	5,3 "
6	9 cc	"	1,60 "	7,20 "	8,80 "	6,0 "	87,2 "	5,5 "
7	8 "	"	1,30 "	6,60 "	7,90 "	4,9 "	88,0 "	4,5 "
8	7 "	"	1,75 "	5,10 "	6,85 "	6,6 "	88,8 "	6,1 "
9	6 "	"	1,60 "	4,25 "	5,85 "	6,0 "	89,6 "	5,7 "
10	5 "	"	1,15 "	3,70 "	4,85 "	4,3 "	90,5 "	4,1 "

Verluste sämtlicher Versuche auf ein gleiches Volumen wässriger Lösung, so findet man, dass eigentlich nur die letzten drei Versuche einen erheblich grösseren Verlust aufweisen, die Versuche 1—7 aber in diesem Punkte nur so geringe Unterschiede zeigen, dass man sagen kann, es ist gleichgültig, ob man das doppelte, vier-, sechs-, acht-, zehn- oder 12fache Volumen Alkohol hinzusetzt.

Diese Resultate waren bei etwa 16 Stunden langem Stehenlassen gewonnen worden. In den folgenden Versuchsreihen bestimmte ich die Fehlergrößen, die beim Stehenlassen von $\frac{1}{2}$ — 2 Stunden (Tabelle B.) und bei verschiedenen langem Rühren und darauf nur etwa 5 Minuten langem Stehenlassen (Tabelle C.) entstanden. Das Verhältniss von 1 Theil wässriger Lösung zu 8 Theilen Alkohol wurde im Hinblick auf die Verhältnisse, die bei der Ausführung der Goldenberg'schen Methode statt haben, gewählt, wo 100 cc Alkohol mit etwa 12,5 cc Flüssigkeit gemischt werden, also ungefähr dasselbe Verhältniss besteht.

Tabelle B.

Alkohol und rein wässrige Lösung von Kaliumbitartrat.

Nach $\frac{1}{2}$ —2 Stunden langem Stehenlassen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Nummer des Versuchs	Zeit des Stehenlassens	Lösung von 7,52 g Bitartrat im Liter	Alkohol von 95 %	Titration des Filtrats mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge	Titration des Niederschlages mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge	Summe von V. u. VI.	Verlust in mg	Berechnet, dass 100 cc Alkohol v. 84,4% in Lös. halten
1	$\frac{1}{2}$ St.	5 cc	40 cc	2,00 cc	8,05 cc	10,05 cc	7,5 mg	16,7 mg
2	1 „	„	„	2,30 „	8,00 „	10,30 „	8,6 „	19,2 „
3	$1\frac{1}{2}$ „	„	„	2,40 „	7,85 „	10,25 „	9,0 „	20,0 „
4	2 „	„	„	2,20 „	8,00 „	10,20 „	8,3 „	18,4 „

Tabelle C.

Alkohol und rein wässrige Lösung von Kaliumbitartrat.

Nach 5—15 Minuten langem Rühren.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Nummer des Versuchs	Zeit des Rührens	Lösung von 7,52 g Bitartrat im Liter	Alkohol von 95 %	Titration des Filtrats mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge	Titration des Niederschlages mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge	Summe von V. u. VI.	Verlust in mg	Berechnet, dass 100 cc Alkohol v. 84,4% in Lös. halten
1	5 Min.	5 cc	40 cc	0,40 cc	9,80 cc	10,20 cc	1,5 mg	3,3 mg
2	10 „	„	„	0,45 „	9,60 „	10,05 „	1,7 „	3,8 „
3	15 „	„	„	0,40 „	9,60 „	10,00 „	1,5 „	3,3 „

II. Alkohol und festes Kaliumbitartrat.

Da bei den späteren Versuchen, bei denen essigsaures Kali und Essigsäure zur Anwendung gelangten, das gefällte Bitartrat mit Alkohol ausgewaschen werden musste, so war es nöthig, den Einfluss von Alkohol auf festes Bitartrat festzustellen. Um die Einwirkung nun unter möglichst ähnlichen Bedingungen vor sich gehen zu lassen, wie sie bei den späteren Versuchen sich einstellen würden, verfuhr ich folgendermaassen.

In einigen Kolben wurden Bitartratlösung und Alkohol gemischt und dies Gemisch einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit abgegossen und in dieselben Kolben, an deren Wandungen sich reichlich Krystalle von Bitartrat angesetzt hatten, 100 cc Alkohol verschiedenen Procentgehaltes hineingegossen, tüchtig geschüttelt, von Zeit zu Zeit wieder einmal umgeschwenkt und schliesslich über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit ein wenig Wasser aufgenommen und mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge titirt.

Tabelle D.

Alkohol und festes Kaliumbitartrat.

I.	II.	III.	IV.
Nummer des Versuchs	100 cc Alkohol von	Titration der filtrirten Lösung mit $\frac{1}{50}$ Normal-Lauge	Die Lösung enthielt demnach
1	95 o/o	0,00 cc	0,0 mg
2	90 "	0,25 "	0,9 "
3	80 "	0,85 "	3,2 "
4	70 "	2,20 "	8,3 "
5	60 "	4,20 "	15,8 "

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der stärkste Alkohol am wenigsten Bitartrat zu lösen vermag. Man wird daher bei den feinsten Arbeiten nur 95procentigen Alkohol verwenden dürfen, was auch bei allen folgenden Versuchen geschehen ist.

III. Der Einfluss von essigsaurem Kali.

Wie eingangs erwähnt, wurde von gewisser Seite dem essigsauren Kali eine nicht unbedeutende lösende Wirkung auf Kaliumbitartrat zugeschrieben. Um nun, falls sich diese Angabe bestätigen sollte, die fragliche Erscheinung in möglichst eclatanter Weise beobachten zu können, stellte ich eine möglichst concentrirte Lösung von essigsaurem Kali her. Ich löste 30 g des trockenen, als chemisch rein bezogenen essigsauren Kalis in wenig Wasser, setzte, da das Salz nicht frei von Kohlensäure war, etwas Essigsäure hinzu und erhitzte zum Sieden. Es fand ziemlich starke Kohlensäure-Entwicklung statt, weshalb ich während des Siedens so lange mit dem Zusatz von Essigsäure fortfuhr, bis

eine Probe, mit Wasser verdünnt, schwach saure Reaction zeigte. Diese Lösung wurde bis auf 50 cc gebracht und filtrirt. 5 cc dieser Lösung enthielten somit ungefähr 3 g neutrales Salz.

Ich stellte nun eine Reihe von 6 Versuchen an. In einem jeden von 6 Kölbchen wurden 5 cc einer Lösung von 7,52 g Kaliumbitartrat im Liter und 5 cc obiger Lösung des essigsauren Kalis gemischt, dann Alkohol hinzugesetzt, und zwar in 1) 20 cc, in 2) 40 cc, in 3) 60 cc, in 4) 80 cc, in 5) 100 cc und in 6) 120 cc und gut geschüttelt.

Während nun 1, 2 und 3 eine ganz klare alkoholische Mischung gaben, die sich auch bis zum nächsten Tage vollkommen klar hielt, zeigten 4, 5 und 6 gleich nach dem Alkoholzusatz eine opalisirende Trübung, und zwar 4 eine nur schwache, 5 eine etwas stärkere und 6 eine starke Opalisirung. Am nächsten Tage hatte sich in 4, 5 und 6 die Flüssigkeit selbst geklärt, die Wandungen der Kölbchen aber hatten sich mit krystallinischen Ausscheidungen bedeckt. In 4 war diese nur als schwacher Anflug zu bemerken, in 5 aber, und noch mehr in 6, war die Innenseite des Kolbens mit einer schneebblumenartigen Krystallisation überzogen, soweit die Flüssigkeit reichte.

Die Flüssigkeiten aller Kolben wurden filtrirt, was bei den drei ersten übrigens überflüssig war, da sich auch nach dem Ausleeren der Kolben nicht die geringste Ausscheidung constatiren liess. 4, 5 und 6 wurden mit Alkohol wiederholt nachgewaschen und die Filter vollständig ausgewaschen. Nach Beendigung des Waschens wollte ich nun die Ausscheidungen zur Titration bringen. Ich goss deshalb in die Kolben etwas ausgekochtes und mit Lackmustinctur versetztes Wasser. Dieses löste die Ausscheidungen momentan, wobei die Farbe der Flüssigkeit in Vollblau überging. Diese Erscheinung liess schon darauf schliessen, dass hier neutrales weinsaures Kali vorlag. Ich dampfte dann noch diese Lösungen einzeln in einer Platinschale ab, erhitzte den Rückstand über der Flamme und konnte bei jedem einzelnen durch den Geruch die Gegenwart der Weinsäure constatiren. Die ganze Masse in der Schale verkohlte und hinterliess einen stark alkalischen Rückstand. Das sollte genügen, um diese krystallinischen Ausscheidungen als neutrales weinsaures Kali zu erkennen.

Ich titrirte nun noch die ausgewaschenen Filter und brauchte zur Neutralisation

von 1)	0,3 cc	$\frac{1}{50}$	Normal-Lauge
< 2)	0,2 cc	<	<
< 3)	0,15 cc	<	<

Es waren also nur Spuren von Säuren vorhanden, die vermuthlich nicht ausgewaschen waren und aus denen man jedenfalls nicht auf Bitartrat schliessen wird.

Um mich zu überzeugen, dass kein Irrthum vorlag, prüfte ich die ersten Filtrate, die ich gesondert aufgefangen hatte, auf ihre Reaction. Sie waren deutlich sauer. Ich bestimmte dann noch in der Lösung des essigsauren Kalis die freie Säure und fand, dass die in 5 cc enthaltene freie Säure 3,5 cc $\frac{1}{5}$ Normal-Länge zu ihrer Neutralisation bedurfte. Ferner prüfte ich diese Lösung auf Kalk, fand sie aber vollständig frei davon. Dies Resultat kann also in keinem andern Sinne gedeutet werden, als dass neutrales essigsaures Kali in alkoholischer Lösung auf Kaliumbitartrat einen zersetzenden Einfluss ausübt, und zwar derart, dass neutrales weinsaures Kali gebildet wird.

Tabelle E.

Zersetzender Einfluss von essigsaurem Kali
auf Kaliumbitartrat.

I.	II.	III.	IV.	V.
Nummer des Ver- suchs	Lösung von 7,52 g Bi- tartrat im Liter	Ange- säuerte Lösung v. essig- saurem Kali, ca. 60 proc.	Alkohol von 95 %	Resultat.
1	5 cc	5 cc	20 cc	Blieb klar.
2	"	"	40 "	" "
3	"	"	60 "	" "
4	"	"	80 "	Anfangs sehr schwache Opalisirung, später Ausscheidung von neutralem Tartrat.
5	"	"	100 "	Anfangs etwas stärkere Opalisirung und später ebenfalls stärkere Ausscheidung von neutralem Kaliumtartrat.
6	"	"	120 "	Anfangs starke Opalisirung, später starke Ausscheidung von neutralem Kalium- tartrat.

Wie ich bereits erwähnte, hatte ich die Vermuthung, dass zur Abscheidung des Bitartrats als solchen neben essigsaurem Kali so viel freie Essigsäure vorhanden sein müsse, als zur Bildung sauren essig-

sauren Kalis nöthig sei. War diese Vermuthung richtig, so musste in den ersten Filtraten, die bei diesen Versuchen erhalten und gesondert aufgefangen waren, nach dem Zusatz von Essigsäure eine Fällung von Bitartrat eintreten. Ich setzte deshalb zu allen, ausser zum Filtrate des Versuches 4, etwas Essigsäure.

Nach 15 Minuten war schon eine beträchtliche Bitartratfällung entstanden. Das Filtrat 4 blieb zwei Tage lang stehen, während welcher sich nur einige nadelförmige Krystalle, wahrscheinlich von neutralem weinsaurem Kali ausgeschieden hatten.

IV. Die Wirkung sauren essigsauren Kalis.

Nach den bisherigen Versuchen schien sich meine Vermuthung zu bestätigen. Dieselben konnten aber nicht mehr als eine Stütze der aufgestellten Hypothese sein. Um diese auf ihre Richtigkeit zu prüfen, stellte ich nun folgende Versuche an.

In einem jeden von 5 Kolben wurden 5 cc einer Lösung von 7,52 g Bitartrat im Liter mit 5 cc einer Lösung von essigsaurem Kali, welche etwas mehr freier Essigsäure enthielt, als zur Bildung sauren essigsauren Kalis nöthig war, versetzt. (Zur Darstellung letzterer Lösung löste ich 30 g essigsaures Kali in Wasser, erhitzte zum Sieden, fügte Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu und dann noch 30 cc Essigsäure von 80 $\frac{0}{100}$. Das Volumen der ganzen Flüssigkeit betrug 70 cc, so dass also in 5 cc etwas mehr als 2 g essigsaures Kali enthalten waren. Die Lösung wurde filtrirt.) Zu obigem Gemische wurde dann Alkohol hinzugesetzt, und zwar in 1) 20 cc, 2) 40 cc, 3) 60 cc, 4) 80 cc, 5) 100 cc, das Ganze geschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Gleich nach dem Zusatz des Alkohols traten folgende Erscheinungen ein: Während 1, 2 und 3 anfangs klar waren, trat in 4 und 5 wieder, wenn auch nur schwach, Opalisirung ein. In 5 war die Opalisirung etwa nach einer Stunde verschwunden, in 4 schon früher. In allen trat sehr bald nach dem Alkoholzusatz Bitartratfällung ein, und zwar um so schneller und dichter, je mehr Alkohol hinzugesetzt war.

Am nächsten Tage wurde filtrirt und vollständig ausgewaschen. Das Auswaschen wurde als beendet angesehen, wenn etwa 50 Tropfen des Filtrates, die in einen etwas ausgekochtes und mit Lackmus blauviolett gefärbtes Wasser enthaltenden Porzellantiegel fallen gelassen

wurden, an der Färbung nichts mehr änderten. Dann wurde der Rückstand im Kolben und auf dem Filter wie üblich titirt.

Tabelle F.

Fällung von Kaliumbitartrat bei Gegenwart von saurem essigsaurem Kali.

Nach 16 Stunden langem Stehenlassen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Nummer des Ver- suchs	Lösung von 7,52 g Bi- tartrat im Liter	Lösung von saurem essig- saurem Kali, enthal- tend ca. 43 % $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Alkohol von 95 %	Titra- tion des Nieder- schlages mit $\frac{1}{50}$ Normal- Lauge	Verlust in mg	Bemerkungen.
1	5 cc	5 cc	20 cc	9,0 cc	3,8 mg	Blieb, abgesehen von der Bitartratfällung, klar.
2	"	"	40 "	9,2 "	3,0 "	do.
3	"	"	60 "	9,2 "	3,0 "	do.
4	"	"	80 "	9,3 "	2,6 "	Schwache Opalisirung, die bald verschwand.
5	"	"	100 "	9,5 "	1,9 "	do.

Als ich in 4 und 5 die Opalisirungen bemerkt hatte, stellte ich diese beiden Versuche sofort noch einmal an. Die Opalisirungen zeigten sich jedoch wieder. Ich versuchte nun, ob sich durch Zusatz von Essigsäure diese Opalisirungen beseitigen liessen und setzte deshalb zu a (4) etwa 1 cc und zu b (5) etwa $1\frac{1}{2}$ cc davon hinzu, ohne indess damit Erfolg zu haben. Diese Opalisirungen verschwanden nicht sogleich, dagegen trat eine auffallend starke, fein krystallinische Fällung ein, die grosse Aehnlichkeit mit einer Fällung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia hatte. a und b wurden am nächsten Tage ebenfalls filtrirt, ausgewaschen und titirt. Die Resultate waren:

a (4) 9,90 cc $\frac{1}{50}$ Normal-Kalilauge

b (5) 10,05 cc < < <

Aus diesen Versuchen lässt sich nun entnehmen, dass bei Gegenwart von essigsaurem Kali und reichlich so viel Essigsäure, als zur

Bildung von saurem Salz gehört, die Fällung des Bitartrats bereits eine ziemlich vollständige ist, dass es aber scheint, als ob sich durch einen noch grösseren Zusatz von Essigsäure eine noch vollständigere Fällung erzielen lasse.

Im folgenden Abschnitt werden Versuche mitgetheilt, die auch über diesen Punkt Licht verbreiten.

V. Versuche zur Ermittlung des Quantums freier Essigsäure, bei welchem die Fällung des Bitartrats die möglichst vollständige ist.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse waren so interessant und schienen mir von so grosser Wichtigkeit zu sein, dass es sich wohl der Mühe verlohnte, die Hauptpunkte durch specielle Versuche auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Ich stellte daher folgende Reihe von Versuchen an:

In einem jeden von 5 Kolben wurden 5 cc einer Lösung von 7,52 g Bitartrat im Liter mit 5 cc einer sehr deutlich angesäuerten Lösung von essigsaurem Kali (5 cc wurden durch 15 cc $\frac{1}{5}$ Normallauge neutralisirt) gemischt. Diese Lösung enthielt wie die früher verwandte in 70 cc 30 g essigsaures Kali. Zu diesen Gemischen kamen nun verschiedene Mengen Essigsäure von 80 % und zwar in 1) 0 cc, in 2) 1 cc und in den folgenden je ein Cubikcentimeter mehr. Nachdem der Inhalt der Kolben nochmals gemischt war, wurde in jeden 100 cc Alkohol von 95 % gegeben und gut geschüttelt.

Die Erscheinungen, die ich nun hierbei beobachten konnte, waren folgende: Der Inhalt von 1) wurde sofort opalisirend und die Opalisierung verstärkte sich noch mit der Zeit. Am nächsten Morgen war die Flüssigkeit selbst klar, aber an den Wandungen des Kolbens hatte sich ein matter Anflug angesetzt, in dem auch vereinzelt Bitartratkryställchen unterschieden werden konnten; 2) war ebenfalls opalisirend, wenn auch nur schwach; 3) zeigte sehr schwache Opalisierung; 4) war anfangs klar, nach einiger Zeit trat eine ganz schwache Opalisierung ein, die bald wieder verschwunden war; 5) blieb ganz klar. Am nächsten Morgen wurde filtrirt, ausgewaschen und titirt.

Tabelle G.

Der Einfluss freier Essigsäure.

Nach 16 Stunden langem Stehenlassen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Num- mer des Ver- suchs	Lösung von 7,52 g Bitartrat im Liter	Stark an- gesäuerte Lösung von essig- saurem Kali, ca. 43 proc.	Essig- säure von 80 0/0	Alko- hol von 95 0/0	Titration des Nieder- schlages mit $\frac{1}{50}$ Normal- lauge	Ver- lust in mg	Bemerkungen.
1	5 cc	5 cc	0 cc	100 cc	3,5 cc	24,4	Starke Opalisierung. Abscheidung von saurem und neu- tralem weinsaurem Kali.
2	"	"	1 "	"	8,3 "	6,4	Opalisierung. Abschei- dung von saurem, vielleicht auch neu- tralem Tartrat.
3	"	"	2 "	"	9,15 "	3,2	Schwache Opalisi- rung. Bitartrat- fällung.
4	"	"	3 "	"	9,3 "	2,6	Opalisierung nach ei- ner Weile. Bitar- tratfällung.
5	"	"	4 "	"	9,5 "	1,9	Keine Opalisierung. Bitartratfällung.

Wie man sieht, stehen diese Resultate mit den früheren in ziemlich guter Uebereinstimmung. Interessant war es ausserdem, dass bei dem letzten Versuche nach dem Alkoholzusatz keine Opalisierung eintrat. Ich bin geneigt, diese Opalisirungen für eine schwache Fällung von neutralem weinsaurem Kali zu halten. Danach wäre in Versuch 5, bei welchem das Verhältniss von gebundener zu freier Essigsäure ungefähr 1 : 2,7 ist, die Bildung dieser Verbindung nicht mehr eingetreten.

Abscheidung durch Rühren. Nachdem ich nun gefunden hatte, dass es gelingt, durch ein gewisses Quantum freier Essigsäure den zersetzenden Einfluss des essigsauren Kalis zu paralysiren und aus den Versuchen der Tabelle F schliessen konnte, dass bei Gegenwart von essigsaurem Kali und Essigsäure ein grösserer Alkoholzusatz die Fällung begünstigt, versuchte ich noch diese Fällung unter den Verhältnissen, die ich als die günstigsten ermittelt hatte, durch Rühren zu bewerk-

stelligen. Ich setzte in einer Porzellanschale den Versuch 5 der Tabelle G an, rührte 5 Minuten lang, liess $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen, filtrirte, wusch vollständig aus und titrirte. Bei der Titration wurden verbraucht 9,8 cc $\frac{1}{50}$ Normalkalilauge. Der Verlust, $0,2 \cdot 3,76 = 0,752$ mg, war hier also noch geringer als in dem entsprechenden Versuche der Tabelle G, bei welchem die Flüssigkeit ohne Rühren etwa 16 Stunden lang stehen blieb.

VI. Demonstrations-Versuche.

- a. Kaliumbitartrat wird von reinem Alkohol reichlicher in Lösung gehalten, als von solchem, der essigsäures Kali und viel freie Essigsäure enthält.

Vergleicht man die Resultate in Tabelle A mit denen der Tabellen F und G, so findet man, dass die respectiven Verluste in den letzteren viel geringer sind als in der ersteren, und es drängt sich deshalb die Schlussfolgerung auf, dass Kaliumbitartrat in reinem Alkohol von gewisser Stärke reichlicher in Lösung gehalten wird als in essigsäurem Kali und viel freie Essigsäure enthaltendem Alkohol von derselben Stärke. Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, stellte ich folgende Parallelversuche an:

Ich wählte zwei Kolben von derselben Grösse und Form. In den ersten brachte ich

- 1) 0,5 cc einer Lösung von 7,52 g Bitartrat im Liter,
9,5 cc Wasser und

100 cc Alkohol von 95 %

und schüttelte tüchtig.

In den zweiten wurden

- 2) 0,5 cc derselben Bitartratlösung,
5 cc der in Tabelle G verwandten Lösung von essigsäurem Kali,
4 cc Essigsäure von 80 % und
5 cc Wasser gemischt und dann

100 cc Alkohol von 95 %

hinzugesetzt und ebenfalls geschüttelt.

Während nun in 1) selbst bis zum nächsten Morgen gar keine Fällung eintrat, wie es nach Tabelle A erwartet werden konnte, war in 2) dagegen nach 10 Minuten schon die beginnende Fällung zu constatiren, nach $\frac{3}{4}$ Stunden sogar ohne besondere Mühe, und am nächsten

Morgen waren die Wandungen des Kolbens mit kleinen Kryställchen besetzt und auf dem Boden desselben war ein loser Niederschlag zu bemerken.

In den ersten Kolben wurden nun 6—7 Tropfen Essigsäure dazugegeben, geschüttelt und mehrere Stunden stehen gelassen. Es trat auch jetzt keine Fällung ein; der Essigsäure allein konnte also die Wirkung der vermehrten Abscheidung nicht zugeschrieben werden. Nun setzte ich noch einige Tropfen der Lösung von saurem essigsaurem Kali, die in Tabelle F angeführt ist, hinzu und erhielt jetzt nach $\frac{1}{4}$ Stunde bereits eine Fällung.

b. Die Grenze der Fällbarkeit von Kaliumbitartrat bei Gegenwart von essigsaurem Kali und viel freier Essigsäure.

Da der letzte Versuch so gut gelungen war, versuchte ich, ob eine noch kleinere Menge Bitartrat, als die in den beiden letzten Versuchen angewandte, eine sichtbare Fällung ergeben würde. Ich wiederholte deshalb den Versuch b mit der Abänderung, dass anstatt 0,5 cc der dortigen Bitartratlösung nur 0,2 cc einer Lösung von 3,76 g im Liter genommen wurden, also nur $\frac{1}{5}$ so viel. Diese kleine Menge wurde mit einer sehr feinen Pipette gemessen.

Das Gemisch blieb über Nacht stehen. Am nächsten Morgen konnte man zwar ohne weiteres eine Fällung nicht wahrnehmen; als ich aber den Inhalt des Kolbens ausgegossen hatte und den Kolben in umgekehrter Stellung einige Augenblicke stehen lassen, so dass die Flüssigkeit vom Boden ablaufen konnte, da zeigte sich, dass dieser und auch die Seiten des Kolbens ziemlich dicht mit minimalen Kryställchen bedeckt waren.

Hieraus geht hervor, dass die Fällung eine fast vollständige sein muss, wenn essigsaures Kali und viel freie Essigsäure gegenwärtig sind. Die angewandte Bitartratmenge betrug hier 0,752 mg. Bei richtiger Arbeit wird daher der Verlust nur weniger als 0,752 mg betragen dürfen.

c. Zusammenstellung weiterer Versuche.

Im Folgenden führe ich noch einige Versuche an, die ich erst vor kurzer Zeit ausgeführt habe. Etwas wesentlich Neues wird in denselben zwar nicht gebracht, wohl aber eine volle Bestätigung meiner früheren Befunde.

Tabelle H.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Nummer des Ver- suchs	Lösung von 3,76 g Bitartrat im Liter	Lösung von 200 cc essigsau- rem Kali und 250 cc Eisessig im Liter	Eisessig	Wasser	Alkohol von 95%	Resultat.
1	0,5 cc	0,1 cc	0	9,5 cc	100 cc	Bitartratfällung am näch- sten Morgen deutlich sichtbar.
2	0,5 "	0,5 "	0	9,0 "	"	do.
3	0,5 "	5,0 "	0	4,5 "	"	do. War schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde zu constatiren.
4	0,5 "	0	0,5 cc	9,5 "	"	Keine Fällung oder Trü- bung innerhalb 24 Stun- den.
5	0	5,0 cc	0	5,0 "	"	do.
6	0,5 cc	1,0 "	8,5 cc	0	"	Bitartratfällung bereits nach 5 Minuten zu con- statiren. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. sehr deutlich.
7	1,0 "	0	8,5 "	0	"	Keine Fällung oder Trü- bung innerhalb 24 Stun- den.

Nach den Versuchen in a und b dieses Abschnittes war es ausser allem Zweifel, dass das Bitartrat bei Gegenwart von essigsauerm Kali und viel freier Essigsäure durch Alkohol fast vollständig gefällt werden kann, jedenfalls vollständiger als durch Alkohol allein. Die drei ersten Versuche der Tabelle H zeigen nun, dass die Bitartratfällung auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen essigsaueren Kalis und Essigsäure gelingt, dass ein grösserer Zusatz dieser Substanzen aber günstig wirkt.

In Versuch 4 ist das essigsauere Kali fortgelassen, die Essigsäure allein bewirkte aber keine Fällung. (Versuch 5 ist nur ein Gegenversuch.)

Versuch 6 zeigt, dass bei Gegenwart von essigsauerm Kali ein sehr grosser Ueberschuss von Essigsäure nicht nur nicht schädlich, sondern vielmehr förderlich wirkt. Die Fällung war hier sehr dicht und sehr fein und trat sehr schnell ein. Umstände, aus denen man immer auf die Schwerlöslichkeit des Präcipitates in der Flüssigkeit wird schliessen können.

Versuch 7 zeigt dasselbe wie Versuch 4. Obgleich hier die Bitartratmenge doppelt so gross war wie in 4 oder 6 und der Essigsäure-zusatz eben so stark wie in 6, wo derselbe so günstig gewirkt hatte, trat dennoch keine Fällung ein.

Zusammenfassung.

Nachdem oben bereits ein Ueberblick über das Gesamtgebiet dieser Untersuchungen gegeben ist, will ich an dieser Stelle nur noch das Haupt-Ergebniss derselben hervorheben.

Die Untersuchungen, die sich nur auf das Verhalten von essigsauerm Kali, Essigsäure, Wasser und Alkohol auf Kaliumbitartrat erstrecken, haben klar gezeigt,

- 1) dass essigsaueres Kali auf Kaliumbitartrat einen zersetzenden Einfluss ausübt;
- 2) dass diese, für die Weinsäure-Bestimmung hinderliche Wirkung des essigsaueren Kalis durch viel freie Essigsäure paralysirt werden kann;
- 3) dass hierfür ein Verhältniss von 2 Theilen freier Essigsäure auf 1 Theil gebundene Essigsäure genügt, ein stärkeres Vorwalten der freien Säure aber nur günstig wirken kann;
- 4) dass bei Gegenwart von essigsauerm Kali und viel Essigsäure die Abscheidung des Kaliumbitartrats durch Alkohol eine sehr vollständige ist;
- 5) und dass ein Verhältniss von 10 Theilen Alkohol von 95 % auf 1 Theil wässriger Flüssigkeit für die Bitartratfällung genügend ist.

Versuche die Goldenberg'sche Methode zu verbessern.

a. Fehlerhafte Methoden.

Es blieb noch übrig zu probiren, ob es bei Verwendung so grosser Mengen des Bitartrats und der anderen Ingredientien, wie sie bei praktischen Analysen vorkommen, gelingt, so hohe Resultate zu erhalten, wie es nach den grundlegenden Versuchen erwartet werden konnte. Dass Analysen nach der Goldenberg'schen Vorschrift ausgeführt zu niedrige Resultate ergaben, schrieb ich anfangs dem Umstande zu, dass die Menge der Essigsäure etwas zu gering sein mochte, da nämlich 1,25 g kohlen-saures Kali zur Bildung neutralen essigsaueren Kalis 1,09 g Essigsäure erfordern, die vorgeschriebene Menge von 2 cc Eisessig also kaum