

dem jeweiligen Absorptionsmittel angepasste Behandlung des Reaktionsgemisches vor der Phosphatfällung notwendig.

Anwendung eingestellter Lösungen und Zurücktitrieren derselben bietet in keinem Falle eine bequeme und genaue Methode zur indirekten Bestimmung, da entweder kein einheitlicher Reaktionsverlauf stattfindet, oder wegen des grossen zurückzutitrierenden Überschusses beziehungsweise wegen unvermeidlicher Verluste das Resultat ungenau wird.

Bei ammoniakalischer Silberlösung und alkalischem Kupfertartrat lässt sich aus der Wägung des ausgeschiedenen Niederschlages in gewissem Maße ein Schluss auf die Menge des absorbierten Gases ziehen.

## Verteilungskoeffizient und Extraktionsgeschwindigkeit einiger organischer Säuren.

Von

**Joh. Pinnow.**

Als A. Partheil und J. A. Rose<sup>1)</sup> ihren Apparat zur Extraktion wässriger Lösungen mit Äther beschrieben und die Vorschrift für die Isolierung der Borsäure gaben, bestimmten sie auch deren Verteilungskoeffizienten, eine zahlenmäßige Ableitung der erforderlichen Extraktionsdauer aus diesem gaben sie nicht an. Die Extraktion des Hydrochinons mit Hilfe des Partheil-Roseschen Apparates<sup>2)</sup>, die mir zur Untersuchung der Oxydation von Sulfid-Hydrochinonlösungen durch Luft-sauerstoff diente<sup>3)</sup>, erfolgt zu schnell, als dass sie sich zur Ermittlung zahlenmäßiger Beziehungen zwischen Verteilungskoeffizient und Extraktionsdauer geeignet hätte. Als brauchbare Objekte für diesen Zweck erwiesen sich einige organische Säuren (Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Weinsäure und Essigsäure), die sich in Nahrungs- und Genussmitteln (Wein, Bier, Fruchtsäften) finden und zu denen noch die Oxalsäure gesellt wurde. Eine Vervollkommnung der Bestimmung der Bernsteinsäure und Milchsäure unter dem Gesichtspunkte der Zeitersparnis, die Isolierung der Weinsäure, Zitronensäure und Äpfelsäure aus zuckerreichen Flüssigkeiten zum Zweck ihrer leichteren Charakterisierung, die Bestimmung der Oxalsäure bei Vergiftungen war bei den nachstehenden Versuchen ins Auge gefasst.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, 3611 (1901).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift **50**, 155 (1911).

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. wissenschaftl. Photogr. **11**, 289 (1912).

Versuchsanordnung. Abgemessene Mengen von Lösungen der genannten Säuren bekannten Gehaltes wurden mit Äther, der mit verdünnter Lauge und dann mit Wasser durchgeschüttelt war, so schnell extrahiert, dass die vom Kühler abfallenden Tropfen sich nicht mehr zählen liessen. Die Extraktionsgeschwindigkeit wird übrigens auch geregelt durch die Austrittsart des Äthers aus dem in das untere Schlangenende des Extraktionskörpers eingeführten Röhrchen, durch die Schwierigkeit für Ätherdampf und flüssigen Äther am unteren Kühlerende einander auszuweichen und vor allem dadurch, dass die Berührungsfläche zwischen Äther und wässriger Lösung und damit die Extraktionsmöglichkeit nicht proportional der durchströmenden Äthermenge zunimmt, und kann daher über eine gewisse Grenze durch noch so starke Ätherzufuhr nicht getrieben werden. In das Kölbchen wurde vor Extraktionsbeginn gewaschener Äther gegeben und bei Fortsetzung des Versuches das Kölbchen durch ein ebenso beschicktes ersetzt, damit diese Äthermengen nicht in die Extraktionsdauer einbezogen wurden. Nach der jeweiligen Unterbrechung des Versuches wurde möglichst schnell angeheizt und die neue Extraktionsdauer vom Eintritt schnellen Abtropfens des Äthers vom Kühler an gerechnet. Titriert wurde — sofern die zu erwartende Säuremenge gering war, nach Zugabe von etwa 5 ccm ausgekochten Wassers — unter Verwendung von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{2}$  NaOH. Auch zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten diente frisch mit Lauge und Wasser gewaschener Äther. Nur bei Extraktionen der Essigsäure wurde auch Wasser in das an den Extraktionskörper angeschliffene Kölbchen gegeben, um den Gehalt des Äthers an Essigsäure und damit deren Verflüchtigung mit den Ätherdämpfen herabzumindern.

Da die konzentrierte Milchsäure des Handels beträchtliche Mengen Milchsäureanhydrid enthält, wurde sie mit überschüssiger, konzentrierter Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, bis sie stark sauer gegen Diphenylaminorangepapier reagierte, und vom Kaliumsulfat abgesaugt, das Kaliumsulfat mit Äther nachgewaschen und die Milchsäure extrahiert, nachdem in das Kölbchen, um neue Anhydridbildung zu vermeiden, Wasser gegeben war. Im Übrigen dienten Kahlbaum'sche Präparate zu den Untersuchungen.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Extraktion wurde nach der Gleichung  $k = \frac{1}{t} \lg \frac{\alpha}{\alpha - x}$  berechnet, und zwar gesondert für jede einzelne ununterbrochene Extraktion;  $t$  ist die Zeit in Minuten,  $\alpha$  die

Anfangskonzentration,  $\alpha - x$  der Gesamtgehalt der Lösung am Ende eines Versuches, ausgedrückt in Kubikzentimetern Halbnormallauge.

Als Verteilungskoeffizienten sind, abgesehen von dem der Oxalsäure, nicht die wahren, für die elektrolytisch — nicht — dissoziierte Säure geltenden, sondern die auf die Gesamtmenge der Säure bezogenen mitgeteilt, die mit der Konzentration variieren; für die Beziehung zur Extraktionsgeschwindigkeit kommen nur diese in Betracht. Die folgenden Werte geben Molekularkonzentrationen an.

### Experimenteller Teil.

#### Zitronensäure.

Verteilungskoeffizient bei 15 °.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,902	0,0077	117
0,460	0,0036	128
0,220	0,0017	129
0,297	0,0023	129

Verteilungskoeffizient bei 25,5 °.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,9175	0,0063	144
0,481	0,0031	155
0,241	0,00155	155
0,315	0,0020	158

#### Extraktion der Zitronensäure

a) Aus 10 ccm Lösung = 35 ccm  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Extraktions- koeffizient
35	2,84	0,00103
40	3,3	0,00118
45	2,7	0,00095
50	3,38	0,00120
60	3,74	0,00130
70	4,08	0,00150
75	2,92	0,00126
191	5,07	0,00124

Mittel: 0,00121

b) Aus 20 ccm Lösung = 114,33 ccm  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Extraktions- koeffizient
30	6,35	0,000823
35	7,65	0,000914
40	7,18	0,000808
50	8,59	0,000838
60	8,68	0,000785
74	9,93	0,000823
80	11,02	0,000993
186	15,2	0,000756
Mittel: 0,000843		

c) Aus 30 ccm Lösung = 114,33 ccm  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Extraktions- koeffizient
40	5,60	0,000543
50	6,78	0,000562
60	8,09	0,000597
75	8,29	0,000535
90	9,18	0,000549
90	8,24	0,000558
121	10,34	0,000591
272	15,53	0,000503
Mittel: 0,000555		

d) Aus 40 ccm Lösung = 114,33 ccm  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Extraktions- koeffizient
60	5,08	0,000323
95	8,29	0,000361
230	17,13	0,000351
190	12,81	0,000379
190	9,91	0,000344
220	10,48	0,000371
193	7,5	0,000361
Mittel: 0,000356		

Soweit die durch subjektive Momente stark beeinflusste Einstellung es zulässt, folgt die Extraktion der Zitronensäure der

Formel für monomolekulare Reaktionen. Durch Multiplikation der Extraktionsgeschwindigkeiten mit der Anzahl Kubikzentimeter, aus denen die Säure herausgezogen wird, erhält man die Werte 0,0121; 0,0169; 0,0167 und 0,0142. Die Extraktionsgeschwindigkeit ist demnach annähernd umgekehrt proportional dem Volumen der extrahierten Lösung, lässt sich aber über eine gewisse Grenze nicht steigern. Die Versuche zeigen, dass eine praktisch vollständige Extraktion der Zitronensäure (zu 99 %) mit Äther aus wässriger Lösung wohl noch möglich ist; sie würde aus 10 *ccm* nach 28 Stunden, aus 20 *ccm* nach 40 Stunden, aus 30 *ccm* nach 60 Stunden erfolgt sein.

Bernsteinsäure.

Verteilungskoeffizient bei 15°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,474	0,0783	6,05
0,2585	0,0415	6,23
0,1175	0,0187	6,28

Verteilungskoeffizient bei 20°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,644	0,096	6,71
0,312	0,046	6,87
0,160	0,0232	6,90
0,151	0,0218	6,93
0,0806	0,012	6,72
0,0405	0,006	6,75

Verteilungskoeffizient bei 25,5°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,3293	0,0438	7,52
0,1768	0,0235	7,52
0,0894	0,0116	7,71

Der Verteilungskoeffizient der Bernsteinsäure ist, worauf bereits in W. Nernst, Theoretische Chemie VI. Aufl. (1909) S. 495, hingewiesen ist, in Anbetracht ihrer geringen elektrolytischen Dissoziation und des Umstandes, dass sie in Wasser und Äther nur einfache Moleküle bildet, unabhängig von der Konzentration. Die Abweichung von dem l. c. mitgeteilten Wert ist wohl durch den starken Anstieg des Koeffizienten mit der Temperaturerhöhung zu erklären, nicht aber durch Abweichung in dem Bestimmungsverfahren insofern, als l. c. die Bernsteinsäure gewogen und von mir titrimetrisch ermittelt wurde. Nach einer Kontrollbestimmung des Versuches 3 der ersten Tabelle (Versuchstemperatur 15 °) hinterliessen 50 *ccm* Äther 0,1117 *g* Bernsteinsäure, entsprechend 3,79 *ccm*  $n/2$ , während die andere Bestimmung 3,74 *ccm*  $n/2$  ergeben hatte.

## Extraktion der Bernsteinsäure.

a) Aus 30 *ccm* = 54,30 *ccm*  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n/2$	Extraktions- koeffizient
30	37,44	0,0169
30	11,13	0,0156
50	3,73	0,0152
75	1,64	(0,0099)
75	0,15	

Die bei der letzten Bestimmung erhaltene Bernsteinsäure war vor der Titration gewogen worden (0,0044 *g*); fortgesetzte Extraktion gab noch 0,0016 *g* Bernsteinsäure; danach gab der Inhalt des Extraktionskörpers mit einem Tropfen Halbnormallauge Farbumschlag gegen Phenolphthalein.

b) Extraktion aus 20 *ccm* = 40,06 *ccm*  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n/2$	Extraktions- koeffizient
20	24,45	0,0205
20	10,90	0,0260
22 $\frac{1}{2}$	3,40	0,0247
40	1,10	0,0199
50	0,20	
Rest	0,06	

Berücksichtigt man bei der Berechnung des durchschnittlichen Extraktionskoeffizienten nur die ersten 3 Bestimmungen der beiden vorstehenden Reihen, nach denen ein beachtenswerter Bruchteil des zuletzt Extrahierten im Extraktionskörper noch verblieb, so erhält man die Werte 0,0159 und 0,0237, beziehungsweise nach Multiplikation mit der zugehörigen Anzahl Kubikzentimeter 0,0477 und 0,0474. 99 % der Bernsteinsäure waren extrahiert nach 126, beziehungsweise 102  $\frac{1}{2}$  Minuten, einer Zeit, die unter den in der Praxis geltenden Verhältnissen, nämlich bei Gegenwart stärkerer Säuren, welche die ohnehin geringe elektrolytische Dissoziation der Bernsteinsäure völlig aufheben, noch eine mäßige Beschränkung erfahren wird. Die Gesamtextraktionsdauer betrug nur 260, beziehungsweise 152 Minuten.

### Äpfelsäure.

Verteilungskoeffizient bei 15 °.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,564	0,0091	62,0
0,288	0,0045	64,0
0,151	0,0024	62,9
0,967	0,0157	61,6

Verteilungskoeffizient bei 25,5 °.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
1,179	0,0172	68,4
0,582	0,0082	71,0
0,293	0,0040	73,2
0,142	0,0020	71,0

Mit zunehmender Verdünnung steigt der Dissoziationsgrad und dementsprechend der (scheinbare) Verteilungskoeffizient bei der Äpfelsäure stärker als bei der Bernsteinsäure; der Dissoziationskoeffizient der Äpfelsäure ist ( $K = 0,000395$ ) erheblich höher als der der Bernsteinsäure ( $0,0000665$ )<sup>1)</sup>. Die Extraktionsgeschwindigkeit muss daher gegen

<sup>1)</sup> Nernst, Theoretische Chemie, S. 512 (1909) und 511 und G. F. White u. H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. 44, 159 (1910).

Ende des Versuches abnehmen und die völlige Extraktion in Frage gestellt sein.

### Extraktion der Äpfelsäure.

a) Aus 30 *ccm* = 48,35 *ccm*  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n/2$	Extraktions- koeffizient
60	8,65	0,00143
75	8,51	0,00140
81	7,57	0,00149
195	12,05	0,00159
190	5,50	0,00147
200	3,07	0,00153
370	2,00	0,00117
Rest (titriert)	1,18	

b) Aus 20 *ccm* = 50,5 *ccm*  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n/2$	Extraktions- koeffizient
30	6,11	0,00187
40	8,10	0,00219
50	8,28	0,00225
50	6,61	0,00234
65	6,00	0,00220
70	4,64	0,00222
80	3,60	0,00221
225	4,49	0,00190
155	1,25	0,00177
390	0,90	0,00121
Rest (titriert)	0,43	

Die letzten Koeffizienten der beiden Reihen sind berechnet unter Einsetzen der laut Titration im Extraktionskörper verbliebenen Äpfelsäure. Aus den ersten 6 (Reihe a), beziehungsweise 8 (Reihe b) Bestimmungen berechnet sich als Extraktionskoeffizient 0,001485, beziehungsweise 0,00215, und multipliziert mit der zugehörigen Anzahl Kubikzentimeter 0,00446, beziehungsweise 0,00430. Die Extraktion von 99 % Säure würde  $22\frac{1}{2}$ ; beziehungsweise  $15\frac{1}{2}$  Stunden erfordern; in Versuch b, der  $19\frac{1}{4}$  Stunden durchgeführt wurde, waren über 99 %



extrahiert; die praktisch vollständige Extraktion der Äpfelsäure aus wässriger Lösung würde demnach ebensogut zu den durchführbaren Operationen zu rechnen sein wie die Extraktion der Borsäure, für die Partheil und Rose 18 Stunden Extraktionsdauer gefordert haben.

### Weinsäure.

Verteilungskoeffizient bei 15°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
1,402	0,0072	197
0,790	0,0037	216
0,446	0,0022	210

Verteilungskoeffizient bei 27°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
1,625	0,0070	233
0,857	0,0033	259
0,427	0,0016	268

### Extraktion der Weinsäure

a) Aus 30 *ccm* = 99,28 *ccm*  $n_{1/2}$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n_{1/2}$	Extraktions- koeffizient
110	10,26	0,000431
265	19,71	0,000410
180	11,34	0,000431
225	10,63	0,000391
205	7,00	0,000339
170	5,63	0,000384
210	5,13	0,000331
395	7,80	0,000337
600	8,07	0,000335
610	5,16	0,000336

b) Aus 20 ccm = 158,1 ccm  $n_{1/2}$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n_{1/2}$	Extraktions- koeffizient
50	12,54	0,000718
60	13,43	0,000702
90	17,20	0,000673
90	13,0	0,000581
120	14,15	0,000540
197	21,40	0,000609
210	16,05	0,000572
390	19,15	0,000534
600	15,35	0,000491

Mit der Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe steigt der Koeffizient der elektrolytischen Dissoziation erheblich über den der Äpfelsäure hinaus<sup>1)</sup>, und dementsprechend fällt der Extraktionskoeffizient mit zunehmender Verdünnung der Lösung stark ab; eine einigermaßen vollständige Extraktion der Weinsäure wäre in Anbetracht des ungünstigen Verteilungskoeffizienten auch dann ausgeschlossen, wenn man durch Zusatz einer stärkeren Säure die Dissoziation zurückdrängen wollte.

Extraktionsgeschwindigkeit und Volumen sind auch hier umgekehrt proportional. Es wurden die Zeiten berechnet, nach denen je  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{2}{5}$  u. s. w. der Weinsäure in den beiden vorstehenden Versuchen extrahiert war ( $t$  = Minuten).

Versuch a	230	526	996	1860
Versuch b	138	348	644	1195
$t_a : t_b$	1,66	1,51	1,55	1,56

## Milchsäure.

Verteilungskoeffizient bei 15°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
1,98	0,215	9,19
1,351	0,133	10,15
0,588	0,051	11,53
0,297	0,0246	12,08
0,1448	0,0118	12,27
0,0548	0,0046	11,88

<sup>1)</sup>  $K = 0,00097$ , Wendell, Ann. d. Physik 66, 1194.

Verteilungskoeffizient bei 27,5°.

Konzentration		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
1,354	0,13	10,42
0,3203	0,0278	11,52
0,1855	0,0156	11,89

Der Verteilungskoeffizient der Milchsäure ändert sich demnach im Gegensatz zu den vorstehend abgehandelten Säuren nicht nennenswert mit der Temperatur.

Extraktion der Milchsäure.

a) Aus 30 ccm = 48,6 ccm  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Extraktions- koeffizient
30	23,87	0,00983
40	16,45	0,0120
50	5,89	0,0112
70	1,48	0,00676
70	0,30	0,00317
Rest	0,45	

b) Aus 20 ccm = 81,0 ccm  $n/2$ .

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Extraktions- koeffizient
20	42,86	0,0165
25	25,71	0,0180
30 $\frac{1}{2}$	9,76	0,0190
40	2,26	0,0195
70	0,60	0,0156
Rest	0,15	

Nach 260, beziehungsweise 115 Minuten waren 99% und in Versuch b war nach 186 Minuten fast alle Milchsäure extrahiert. Indessen lässt der starke Rückgang des Extraktionskoeffizienten ein Zurückdrängen der elektolytischen Dissoziation und Beschleunigen, beziehungsweise Sicherung der Extraktion wünschenswert erscheinen.

Dass bei dem hierzu erforderlichen mäßigen Schwefelsäurezusatz keine Verunreinigung der Milchsäure durch Schwefelsäure eintritt, zeigen die folgenden Versuche. Angewandt 30 *ccm*.

Konzentration der Schwefelsäure	Extraktions- dauer	Extrahierte Säure
Viertelnormal .	39½ Stunden	0,22 <i>ccm</i> $n_{10}$
Halbnormal . .	18 "	0,23 " "
Doppelnormal .	1½ "	0,3 " "
" .	9 "	0,91 " "

Für die vollständige Extraktion der Milchsäure genügen auch im äussersten Falle 4 bis 5 Stunden und eine Schwefelsäurekonzentration unter 0,5 *n*; die Verunreinigung durch Schwefelsäure würde 0,05 *ccm*  $n_{10}$  nicht überschreiten.

Extrahiert wurden in beiden Versuchen 30 *ccm* mit einem Milchsäuregehalt = 116,1 *ccm*  $n_{12}$ ; der Schwefelsäuregehalt des Versuches b war der einer 0,4-*n*-Säure.

a) Extraktion der Milchsäure ohne Schwefelsäurezusatz.

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n_{12}$	Extraktions- koeffizient
20	48,1	0,0116
26	31,1	0,0102
30	22,8	0,0139
40	9,9	0,0132
50	3,2	0,0126
70	0,73	0,0085
80	0,1	(0,0038)
Rest (titriert)	0,1	

b) Extraktion der Milchsäure unter Schwefelsäurezusatz.

Extraktions- dauer in Min.	Extrahierte Säure = <i>ccm</i> $n_{12}$	Extraktions- koeffizient
20	49,22	0,0120
26	40,09	0,0153
30	17,20	0,0149
40	6,93	0,0140
50	2,00	0,0123
50	0,35	(0,0109)
Rest (titriert)	0,19	

Die günstige Wirkung des Schwefelsäurezusatzes tritt in steigendem Grade hervor, je mehr bei Ausschluss der Schwefelsäure mit abnehmender Konzentration der Milchsäure ihre Dissoziation und damit ihre Abneigung, in Äther einzugehen, wächst und kommt daher erst für die Extraktion des Milchsäurerestes voll zur Geltung und besonders dann, wenn nur geringe Mengen Milchsäure vorliegen. Nach 166 Minuten verblieben 0,93, beziehungsweise 0,54  $\text{ccm } \frac{n}{2}$ -Milchsäure im Extraktionskörper; nach 236, beziehungsweise 216 Minuten war die Extraktion bis zu dem gleichen Grade (0,2  $\text{ccm } \frac{n}{2}$ ) und fast vollständig durchgeführt, während 99 % nach 160, beziehungsweise 144 Minuten extrahiert waren. Auf die Berechnung des Extraktionskoeffizienten (0,0123, beziehungsweise 0,0129), zu der nur die ersten 5 Bestimmungen herangezogen wurden, weil innerhalb deren Bereich 99 % extrahiert wurden, übt der Schwefelsäurezusatz nur einen geringen Einfluss aus.<sup>1)</sup>

Bestimmung der Milchsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Der im Extraktionskörper verbliebene Milchsäurerest lässt sich nach Entfernung des Äthers mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit durch Titration mit Permanganat bestimmen, sofern man für diese Bestimmung und die Ermittlung des Wirkungswertes der Permanganatlösung dieselben Versuchsbedingungen innehält. Es empfiehlt sich, stark anzusäuern — mindestens mit 5  $\text{ccm}$  verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 3 Vol. Wasser) auf 10  $\text{ccm}$  der zu prüfenden Lösung — und die Permanganatlösung nur langsam der im siedenden Wasserbade erhitzten Milchsäurelösung zuzusetzen. Nach dem Überschreiten einer Induktionsperiode, die sich hier ebenso wie bei der Titration der Oxalsäure bemerkbar macht, wird die Milchsäure zwar beträchtlich langsamer als Oxalsäure aber immer noch so schnell oxydiert, dass das Ende der Titration sich deutlich abhebt. Bei überstürzter Titration (0,2  $\text{ccm } \frac{n}{10}$  über den Endpunkt hinaus — Versuch 1) schied sich Braunstein aus, der nur langsam in sekundärer Reaktion verbraucht wurde. Wurde Permanganat sehr vorsichtig zugesetzt, so verblasste wohl auch die Rotfärbung ein wenig in einer halben Minute, hielt sich

<sup>1)</sup> 30  $\text{ccm}$  einer Lösung, enthaltend 12,14  $\text{ccm } \frac{n}{2}$ -Milchsäure und 12  $\text{ccm}$  n-Schwefelsäure wurden  $3\frac{1}{2}$  Stunden extrahiert; Titer der extrahierten Milchsäure 12,09  $\text{ccm } \frac{n}{2}$ ; der Inhalt des Extraktionskörpers verbrauchte nach dem Verjagen des Äthers 1,1  $\text{ccm } \frac{n}{10}$ - $\text{KMnO}_4$ , entsprechend 0,07  $\text{ccm } \frac{n}{2}$ - $\text{NaOH}$ , enthielt also 0,57 % der angewandten Milchsäure.

aber immerhin noch ziemlich kräftig in der Hitze über 5 Minuten hinaus. Vor Zugabe des letzten halben Kubikzentimeters, der für die Titration erforderlich war, verschwand die von 0,2 bis 0,3 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -K Mn O<sub>4</sub> verursachte Färbung in einer halben Minute völlig.

Auf 2 Mol. Milchsäure wurden im Durchschnitt 3 Atome Sauerstoff verbraucht. Angewandt 10 *ccm* 0,02372 *n* Milchsäure.

<i>ccm</i> Schwefelsäure	5	5	5	10	17
<i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -K Mn O <sub>4</sub>	6,65	6,66	6,71	7,26	7,59
Atome O auf 1 Mol. Milchsäure	2,80	2,81	2,83	3,06	3,20

Nach Liebig<sup>1)</sup> gibt Milchsäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure CO<sub>2</sub> und Azetaldehyd; mit Permanganat entsteht Brenztraubensäure. Beide Oxydationen würden nur 1 Atom O auf 1 Mol. Milchsäure erheischen, während völlige Oxydation des zunächst entstandenen Azetaldehyds den Verbrauch auf 2 Atome O erhöhen müsste. Zur Charakterisierung der neben CO<sub>2</sub> entstehenden Säure wurde Milchsäure durch Erhitzen mit überschüssiger Lauge vom Anhydrid befreit, unter Berücksichtigung der bei der Titration gemachten Beobachtungen oxydiert, die flüchtige Säure mit Wasserdampf übergetrieben, neutralisiert, aus der eingeeengten Lösung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, im Partheil'schen Apparat extrahiert und die Hauptmenge mit Zinkoxyd abgesättigt. Eine abgeteilte, nicht abgesättigte Probe reduzierte ammoniakalische Silberlösung nur schwach. Das Zinksalz war leicht löslich in Wasser und Alkohol; brenztraubensaures Zink bildet ein schwer lösliches Pulver<sup>2)</sup>; Brenztraubensäure konnte nur in ziemlich geringer Menge entstanden sein. Bei Wiederholung des Versuches wurden von der Milchsäure, beziehungsweise ihrem Anhydrid, verbraucht 23,01 *ccm*  $\frac{n}{2}$  NaOH, 30,72 *ccm* *n* K Mn O<sub>4</sub> und vom Destillat 6,94 *ccm*  $\frac{n}{2}$  NaOH. Schon bei der Oxydation war der Kühler vorgeschaltet, an dessen unterem Ende kräftig der Geruch nach Azetaldehyd auftrat. Die Dampfdestillation war vollständig. Aus dem Destillationsrückstand liess sich weder durch Extraktion im Partheil'schen Apparat eine Substanz isolieren, noch nach Entfernen der Schwefelsäure und des Mangans eine in Alkohol auch nur mäßig lösliche Säure

<sup>1)</sup> Beilstein, III. Aufl., Bd. I, S. 553.

<sup>2)</sup> Beilstein, III. Aufl., Bd. I, S. 586.

gewinnen, wie sie durch Kondensation der Brenztraubensäure hätte entstehen können. Als Oxydationsprodukte müssen demnach — vielleicht neben geringen, von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängigen Mengen Brenztraubensäure —  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Azetaldehyd angesehen werden; vom Azetaldehyd wird etwas mehr als die Hälfte unter den gewählten Versuchsbedingungen durch  $\text{CO}_2$  mitgerissen und der Einwirkung des Permanganats entzogen. Im zweiten Oxydationsversuch gaben 0,01151 Mol. Milchsäure 0,00347 Mol. Essigsäure und wurden 0,00804 Mol. zu Azetaldehyd oxydiert, entsprechend einem Verbrauch von 0,02996 Äquivalenten Sauerstoff statt gefundenen 0,03072. Kann auch die Titration der Milchsäure mit Permanganat auf analytische Genauigkeit keinen Anspruch machen, so dürfte das Verfahren für den hier erstrebten Zweck genügen.

#### Oxalsäure.

Mehr als bei den vorher behandelten Säuren wird Verteilungskoeffizient und Extraktionsgeschwindigkeit bei der Oxalsäure von ihrer Ionisation beeinflusst. J. E. Enklaar<sup>1)</sup> hat den Dissoziationskoeffizienten der Oxalsäure zu 0,034 bis 0,036 bestimmt; nach W. Ostwald<sup>2)</sup> beträgt er annähernd 0,1; doch beruht diese letztere Angabe nur auf einer Schätzung<sup>3)</sup>. In der folgenden Tabelle sind in der vorletzten Spalte die empirischen Verteilungskoeffizienten mitgeteilt, die für die Extraktionsgeschwindigkeit allein in Betracht kommen, und in der letzten Spalte unter Benutzung des Enklaar'schen Mittelwertes ( $K = 0,035$ ) die nur für den undissoziierten Anteil der Oxalsäure geltenden Zahlen. Die nach dem Gauss'schen Rechenverfahren bei der Auflösung linearer Gleichungen mit kleinsten Quadraten<sup>4)</sup> für die Ionisationskonstante errechnete Korrektur ( $+ 0,0002$ ) kommt für das Versuchsergebnis nicht mehr in Betracht.

---

1) Chemisch Weekblad 8, 375 (1911).

2) Nernst, Theoretische Chemie, VI. Aufl., S. 511.

3) Zeitschrift f. Elektrochemie 16, 241 (1910).

4) Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik XI. Aufl. 20 (1910).

## Verteilungskoeffizient der Oxalsäure bei 15°.

Konzentration der Oxalsäure		Verteilungskoeffizient	
in Wasser	in Äther	der gesamten Oxalsäure	der undiss. Oxalsäure
0,3435	0,02945	11,6	8,49
0,1885	0,01395	13,5	8,81
0,124	0,00845	14,8	8,69
0,097	0,0065	14,9	8,26
0,0892	0,00553	16,1	8,72
0,047	0,00248	19,0	8,19
0,0435	0,0022	19,8	8,26

Der Verteilungskoeffizient beträgt im Mittel für die undissoziierte Oxalsäure 8,49, ein Wert, dem sich der empirische Verteilungskoeffizient der Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure beträchtlich nähert, ja ihn bei gesteigerter Schwefelsäurekonzentration gar unterschreitet, wenn zur Zurückdrängung der Ionisation durch die stärkere Säure noch die «aussalzende» Wirkung tritt.

## Verteilungskoeffizient der Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 15°.

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Konzentration der Oxalsäure		Verteilungs- koeffizient
	in Wasser	in Äther	
0,94	0,1769	0,0271	6,53
0,94	0,1768	0,0269	6,57
0,46	0,2101	0,0257	8,18
0,12	0,2015	0,0198	10,2
0,06	0,2866	0,0270	10,6
0,06	0,0741	0,0058	12,8
0,06	0,0255	0,0021	12,1

## Verteilungskoeffizient der Oxalsäure bei 27°.

Konzentration der Oxalsäure		Verteilungskoeffizient	
in Wasser	in Äther	der gesamten Oxalsäure	der undiss. Oxalsäure
0,760	0,0637	11,9	8,18
0,561	0,0433	13,0	8,37
0,3575	0,025	14,3	8,26
0,255	0,0165	15,5	8,12
0,1754	0,01025	17,1	7,94



Unter der Annahme, dass die Verteilung der Oxalsäure zwischen Wasser und Äther nur durch die Ionisation beeinflusst wird, wurde wieder nach dem Gauss'schen Verfahren deren Koeffizient berechnet und nunmehr für die Versuchstemperatur  $27^{\circ}$  ein dem Ostwaldschen ( $K = 0,1$ ) nahe stehender Wert ( $K = 0,11$ ) gefunden; mit dieser Zahl ist auch der wahre, in der letzten Spalte angegebene Verteilungskoeffizient berechnet worden. Wenn auch die Berechnung der Ionisationskonstanten mit Hilfe der Verschiebung des Verteilungskoeffizienten für  $15^{\circ}$  zur gleichen Zahl führte, die aus der E. M. K. von Konzentrationsketten Enklaar (l. c.) gefunden hat, und wenn auch gerade unter Benutzung des Verteilungskoeffizienten (H. N. McCoy<sup>1)</sup> und E. E. Chandler<sup>2)</sup> die Ionisationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms zweibasischer Säuren bestimmt haben, so möchte ich doch in Anbetracht des starken Anstieges innerhalb  $12^{\circ}$  es nicht für ausgemacht halten, dass nicht auch andere Momente für die Verteilung der Oxalsäure zwischen Wasser und Äther mit der Konzentration mitsprechen. Änderung der Löslichkeit des Äthers in Wasser durch Oxalsäure dürfte freilich nicht die Ursache sein<sup>3)</sup>.

Verteilungskoeffizient der Oxalsäure in Gegenwart  
von Schwefelsäure bei  $27^{\circ}$ .

Nr.	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Konzentration der Oxalsäure		Verteilungs- koeffizient
		in Wasser	in Äther	
1	0,156	0,1238	0,0092	13,5
2	0,117	0,177	0,0134	13,2
3	0,117	0,0829	0,0060	13,8
4	0,117	0,0460	0,0033	13,9
5	0,039	0,176	0,0116	15,2

Ein Vergleich der in den letzten beiden Tabellen enthaltenen Verteilungskoeffizienten, die den Oxalsäurekonzentrationen in Wasser  $= 0,1754$  bis  $0,177$  entsprechen, zeigt, dass das Eingehen der Oxal-

<sup>1)</sup> Journ. of the Amer. Chem. Soc. **30**, 688.

<sup>2)</sup> Ebenda **30**, 694.

<sup>3)</sup> Nach einem orientierenden Versuche erhöhten 44,75 ccm Wasser bei  $15,6^{\circ}$  ihr Volumen durch Sättigen mit Äther auf 49 ccm, bei  $27,8^{\circ}$  auf 47,8 ccm; 44,67 ccm einer 0,635 molaren Oxalsäurelösung erhöhten bei  $15,3^{\circ}$  ihr Volumen auf 49,2 ccm, bei  $27,9^{\circ}$  auf 48,1 ccm.

säure in Äther durch Schwefelsäure bedeutend gefördert wird; und da in Gegenwart von Schwefelsäure bei weiterer Abnahme der Oxalsäurekonzentration der Verteilungskoeffizient nur wenig ansteigt, (No. 3 u. 4 der letzten Tabelle) bietet die Schwefelsäure ein geeignetes Mittel, die Oxalsäure vollständig in Äther überzuführen. Andererseits entspricht für reine Lösungen der Oxalsäure ihrem — den der übrigen hier abgehandelten Säuren beträchtlich übersteigenden — Ionisationskoeffizienten ein mit fortschreitender Verdünnung stark ansteigender Verteilungskoeffizient, und zwar in noch höherem Grade bei  $27^{\circ}$  als bei  $15^{\circ}$ . Noch ausgeprägter ist der günstige Einfluss eines Schwefelsäurezusatzes auf die

### Extraktion der Oxalsäure.

#### I. Extraktion aus reinen Oxalsäurelösungen.

a) Aus 30 ccm Lösung = 57,48 ccm  $\frac{n}{2}$ .

Extraktionsdauer in Minuten	Extrahierte Säure = ccm $\frac{n}{2}$	Extraktionskoeffizient	Konzentration bei Extraktionsbeginn
40	29,64	0,00787	0,479
60	16,13	0,00627	0,232
110	7,73	0,00426	0,097
190	2,01	0,00161	0,033
180	0,77	0,00140	0,017
Rest (titriert)	0,98		

b) Aus 25 ccm Lösung = 47,90 ccm  $\frac{n}{2}$ .

25	20,96	0,0100	0,479
35	12,51	0,00775	0,269
45	6,48	0,00577	0,144
60	4,30	0,00564	0,0795
90	1,94	0,00366	0,0365
205	0,87	0,00146	0,0175
Rest (titriert)	0,88		

c) Aus 20 ccm Lösung = 38,32 ccm  $\frac{n}{2}$ .

25	16,76	0,0100	0,479
40	13,48	0,0107	0,270
60	4,46	0,00581	0,101
80	2,12	0,00478	0,045
200	0,59	0,00121	0,017
Rest (titriert)	0,79		

## II. Extraktion aus schwefelsäurehaltiger Lösung.

 a) Aus 35 ccm = 53,23 ccm  $\frac{n}{2}$ -Oxalsäure und 5 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Extraktions- dauer in Minuten	Extrahierte Säure = ccm $\frac{n}{2}$	Extraktions- koeffizient
25	18,78	0,00756
35	15,45	0,00738
43 $\frac{1}{2}$	9,78	0,00722
55	5,72	0,00765
75	2,35	0,00607
120	1,05	0,00564
Rest (titriert)	0,28	

 b) Aus 36 ccm Lösung = 60 ccm  $\frac{n}{2}$ -Oxalsäure und 12 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

25	23,70	0,00873
35	20,28	0,01015
45	10,09	0,00959
60	4,02	0,0082
80	1,14	0,0049
100	0,70	0,0078
Rest (titriert)	0,14	

Der im Extraktionskörper verbliebene Oxalsäurerest wurde mit Permanganat titriert. Der Extraktionskoeffizient der schwefelsäurefreien Oxalsäurelösungen fällt stark ab bis unter den der Äpfelsäure, bevor 99  $\frac{0}{100}$  extrahiert sind. Dadurch wird die Extraktion so sehr verzögert, dass aus 30, beziehungsweise 25, beziehungsweise 20 ccm nach 580, beziehungsweise 460, beziehungsweise 405 Minuten 1,7, beziehungsweise 1,8, beziehungsweise 2,1  $\frac{0}{100}$  noch hätten extrahiert werden müssen. Hingegen verblieb in 35, beziehungsweise 36 ccm, die in bezug auf Schwefelsäure  $\frac{1}{14}$ , beziehungsweise  $\frac{1}{6}$  molar waren, schon nach 305, beziehungsweise 264 Minuten nur noch 1  $\frac{0}{100}$  der Oxalsäure. Der Abfall des Extraktionskoeffizienten ist bei Gegenwart von Schwefelsäure geringfügig und dadurch die vollständige Extraktion gesichert; eine Verunreinigung der extrahierten Oxalsäure durch Schwefelsäure ist nach den bei der Extraktion der Milchsäure gemachten Erläuterungen ausgeschlossen. Durch erhöhten Schwefelsäurezusatz bis zu  $\frac{1}{4}$  molar kann der Extraktionskoeffizient ohne Gefahr gesteigert werden.

**Essigsäure.**

Essigsäure unterscheidet sich von den vorstehend abgehandelten Säuren durch den kleinen Verteilungskoeffizienten und das durch diesen bedingte leichte Eingehen in Äther; ein Extraktionskoeffizient liess sich deshalb nicht mehr bestimmen. Da ferner Essigsäure mit Ätherdampf flüchtig ist, stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen der Essigsäurekonzentration in der Extraktionsflüssigkeit, der im Ätherdampf und der in der extrahierten Lösung; zur Vervollständigung der Extraktion muss entweder nach dem Herausholen der Hauptmenge Essigsäure (nach 20 bis 30 Minuten) das Kölbchen durch ein mit frischem Äther beschicktes ersetzt oder für möglichste Verdünnung der extrahierten Säure gesorgt werden, sei es durch reichlichen Äther oder durch Ersatz eines Teiles Äther durch Wasser, das etwa doppelt so viel Säure aufnimmt<sup>1)</sup>. Auch Überhitzen der Kolbenwände ist tunlichst zu vermeiden und zu diesem Zweck das Extraktionskölbchen auf einen kleineren Wasserbadring zu setzen.

Verteilungskoeffizient bei 15°.

Konzentration der Essigsäure		Verteilungs- koeffizient
in Wasser	in Äther	
0,794	0,429	1,85
0,428	0,212	2,02
0,206	0,098	2,10
0,0452	0,0207	2,18
0,0445	0,0205	2,17
0,0229	0,0108	2,12
0,0927	0,0429	2,16

Nach J. Livingston, R. P. Morgan und H. K. Benson<sup>2)</sup> hat Essigsäure in Wasser und Äther das gleiche Molekulargewicht. Da auch die Ionisationskonstante gering ist (0,000018), hat man auf einen Abfall des Extraktionskoeffizienten und dadurch begründete erhebliche Verzögerung der Extraktion nicht zu rechnen. Extrahiert wurde  $\frac{1}{10}$ -Essigsäure.

<sup>1)</sup> Diese Vorsichtsmaßregel gilt natürlich auch für die Extraktion der Ameisensäure aus Wasser durch Äther, die H. D. Dakin, N. W. Janney, A. J. Wakemann vorgeschlagen haben. Journ. of Biol. Chem. **14**, 241 (1913).

<sup>2)</sup> Journ. of the Amer. Chem. Soc. **29**, 1176 (1907).

Extra- hiertes Volumen <i>ccm</i>	Extrak- tions- dauer Minuten	Im Extraktionskölbchen		Extra- hierte Säure <i>ccm</i> $n/2$	Nicht- extrahierte Säure <i>ccm</i> $n/2$
		Wasser <i>g</i>	Äther <i>g</i>		
25	30	—	22,9	4,47	0,63
25	60	—	22,8	4,85	0,16
25	90	—	11,9	4,67	0,35
25	120	—	21,6	4,83	0,18
25	90	10	8,1	4,91	0,11
25	90	20	15,3	4,99	0,06
40	55	20	13,6	7,55	0,46
40	90	—	7,5	6,94	1,0
40	90	20	14,7	7,95	0,12

Die vorstehende Tabelle zeigt, dass mit Vermehrung des extrahierenden Äthers die Extraktion vollständiger ausfällt, noch besser aber ein Teil des Äthers durch Wasser ersetzt wird. Für die Extraktion aus 25 *ccm* genügen 60 Minuten, für die aus 40 *ccm* 90 Minuten; 30, beziehungsweise 55 Minuten reichten nicht aus. Auf dem Wasserbadringe (Durchmesser 4 *cm*) stand das Kölbchen mit seinem Boden auf; die Seitenwände wurden nicht von strömendem Dampf getroffen. Wurde das Kölbchen auf einen grösseren Ring gesetzt (6 *cm* Durchmesser), so wurden mit dem Äther grössere Mengen Essigsäure verdampft und dem Extraktionskörper wieder zugeführt und zwar in unregelmässiger Weise, wie die folgende Tabelle zeigt.

Extra- hiertes Volumen	Angewandte Säure <i>ccm</i> $n/10$	Extrak- tions- dauer Stunden	Im Extraktionskölbchen		Extrahier- te Säure <i>ccm</i> $n/10$	Nichtextra- hierte Säure <i>ccm</i> $n/10$
			Wasser <i>g</i>	Äther <i>g</i>		
20	10,55	1	—	20,8	10,26	0,38
20	10,55	2	—	22,7	10,25	0,5
20	10,55	3 1/2	—	14,6	7,77	2,56
10	10,55	3 1/2	—	19,8	10,38	0,33
20	21,1	3 1/4	—	20,0	20,06	1,2
20	21,1	4	—	18,0	19,82	1,28
20	21,1	2 1/4	5,1	9,1	17,95	2,95
20	21,1	2	5,1	19,4	20,9	0,36

Nach den in der vorhergehenden Extraktionstabelle mitgeteilten Zahlen hätte die Extraktionsdauer auch in dieser letzten Reihe genügen müssen.

Die mangelhafte Extraktion ist, worauf zumal der letzte Versuch hinweist, auf eine «Redestillation» der Essigsäure zurückzuführen und diese ist hier unregelmäßig im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe.

### Besprechung der Versuchsergebnisse.

Dass die Extraktion der hier abgehandelten Säuren, so weit nicht ihre Ionisation das Versuchsergebnis beeinflusst, im Wesentlichen der Formel für monomolekulare Reaktionen folgt, und die Extraktionsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen dem extrahierten Volumen umgekehrt proportional ist, wurde bei den einzelnen Substanzen gezeigt. Auch bei der am schwächsten ionisierten Säure, der Bernsteinsäure, macht sich die Ionisation, die den Verteilungskoeffizienten noch nicht bemerkbar beeinflusst, gegen Ende der Extraktion durch einen Abfall des Extraktionskoeffizienten geltend und lässt einen geringen Schwefelsäurezusatz angezeigt erscheinen, um die unverzügerte Durchführung der Extraktion zu sichern. Daneben behalten natürlich die Extraktionskoeffizienten ihren individuellen Charakter und können nicht als chemische Konstanten gelten; die in dieser Abhandlung mitgeteilten Werte sind gefunden unter dem Gesichtspunkt einer gleichmäßigen und möglichst beschleunigten Extraktion, ohne dass durch mechanisches Hinüberreißen der wässrigen Lösung die extrahierte Substanz verunreinigt wird.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Beziehung zwischen Verteilungskoeffizient, Extraktionsgeschwindigkeit und praktisch-vollständiger (99-prozentiger) Extraktion. Danach zeigt das Produkt aus Verteilungskoeffizienten für  $27^{\circ}$  und Extraktionsgeschwindigkeit geringere Schwankungen als der mit dem für  $15^{\circ}$  geltenden Koeffizienten erhaltene Wert. Ein mit der Kugel an den Extraktionskörper gelehntes Thermometer zeigte Temperaturen von  $25$  bis  $28^{\circ}$  an; diese Temperatur dürfte der wahren Extraktionstemperatur nahe kommen. Die Extraktionsgeschwindigkeit ist in erster Annäherung umgekehrt proportional dem Verteilungskoeffizienten bei einer wenige Grade unter dem Siedepunkt des Äthers liegenden Temperatur.

Nimmt man als höchst zulässiges Volumen der extrahierten Lösung  $37\text{ cm}$  an — in diesem Falle tritt während der Extraktion die wässrige Lösung bereits an die kugelförmige Erweiterung des Extraktions-

körpers heran —, so erniedrigt sich die untere Grenze des Produktes von Verteilungs- und Extraktionskoeffizient auf 0,08, und da für praktisch vollständige Extraktion  $Kt = 2$  ist, folgt  $t =$  Verteilungskoeffizient : 0,04 ( $t$  in Minuten gezählt).

	Verteilungskoeffizient		Extraktionskoeffizient für 30 ccm	Produkt der Werte aus Spalte		Für vollständige Extraktion nötige Zeit	
	150	270		2 u. 4	3 u. 4	gef. Min.	ber.
Zitronensäure	126	153	0,000555	0,1062	0,129	—	64 St.
Bernsteinsäure	6,19	7,58	0,0159	0,0984	0,1205	126	190 Min.
Äpfelsäure	62,6	70,9	0,001485	0,093	0,1053	—	29½ St.
Milchsäure	11,85	11,28	0,0123	0,1457	0,1388	160	282 Min.
Oxalsäure	11,4	13,9	0,00823	0,0938	0,1144	264	348 Min.

Die Angaben für Oxalsäure beziehen sich auf schwefelsäurehaltige Lösungen (bis  $\frac{1}{6}$  molar) und die Extraktionsgeschwindigkeit auf 36 ccm Lösung. Die errechneten Extraktionszeiten sind erheblich höher als die für praktisch-vollständige Extraktion ermittelten und dürften daher sicher genügen.

Der Extraktionskoeffizient kann als ein vergrößerter Verteilungskoeffizient angesehen werden. Er ermöglicht es, eine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Konzentration in Wasser und Äther noch dann wenigstens der Größenordnung nach festzulegen, wenn die beim Durchschütteln der Lösungen in Äther eingehenden Mengen Säure unbestimmbar klein sind, mag nun die Säure, wie zum Beispiel Schwefelsäure, an sich in Äther verhältnismäßig schwer löslich sein, oder nur in geringer Menge in der Form vorliegen, in welcher Äther sie dem Wasser zu entziehen vermag, wie in den Lösungen saurer Salze der Zitronensäure. Hat man den für die eigene Arbeitsweise geltenden Extraktionskoeffizienten bestimmt, so lässt sich aus der in abgemessenen Zeiten extrahierten Säure auf die Menge freier Säure schliessen, die sich in der wässrigen Lösung neben dem neutralen Salz und den sauren Salzen im Gleichgewicht befindet, und ein Anhaltspunkt gewinnen über die Grösse der Ionisationskonstanten des zweiten und dritten Wasserstoff-

atoms nach dem Vorgange von H. N. Mc. Coy und C. E. Chandler (l. c.)<sup>1)</sup> in der Verwertung des Verteilungskoeffizienten.

Der Extraktionskoeffizient gestattet ebenso wie der Verteilungskoeffizient die Gegenwart einer Verunreinigung zu erkennen und wohl gar zu bestimmen, sofern sich die Beimengung in den letzten Extraktionen anreichert.

Durch wiederholte fraktionierte Extraktion lassen sich Säuren von einander trennen und soll demnächst ein solcher Fall präparativer Anwendung des Extraktionskoeffizienten beschrieben werden.

1) Extrahiert wurden je 30 ccm teilweise abgesättigter Zitronensäure; die zu Beginn jedes Extraktionsabschnittes vorhandene freie Zitronensäure wurde unter Benutzung des Koeffizienten 0,000555 berechnet.

a) Die Lösung enthielt zu Anfang Zitronensäure = 105 ccm  $n/2$ , die mit Lauge = 35 ccm  $n/2$  zu  $1/3$  abgesättigt war.

Extraktions- dauer in Minuten	Extrahierte Säure = ccm $n/2$	Zu Beginn der Extraktion war vorhanden	
		Gesamtzitronen- säure = ccm $n/2$	freie Zitronen- säure = ccm $n/2$
54	0,95	105,0	14,52
64	0,95	104,05	12,13
196	2,42	103,1	10,91
187	2,0	100,68	9,41

b) Die Lösung enthielt zu Anfang Zitronensäure = 105 ccm  $n/2$ , die mit Lauge = 46,7 ccm  $n/2$  zu  $4/9$  abgesättigt war.

90	0,42	105,0	3,86
100	0,44	104,58	3,68
180	0,88	104,14	4,28
216	0,72	103,26	2,99
180	0,60	102,54	2,92

c) Die Lösung enthielt zu Anfang Zitronensäure = 114,3 ccm  $n/2$ , die mit Lauge = 28,6 ccm  $n/2$  zu  $1/4$  abgesättigt war.

50	1,66	114,3	26,8
90	2,97	112,64	27,3
90	3,10	109,67	28,5
200	5,68	106,57	25,2
210	4,93	100,89	20,9
186	3,94	95,96	18,5
200	3,48	92,02	15,2
220	3,05	88,54	12,4
180	2,31	85,49	11,2



### Zusammenfassung.

1. Es werden die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Äther für Essigsäure bei 15°, für Bernsteinsäure bei 15°, 20° und 25,5°, für Zitronensäure Weinsäure, Milchsäure und Oxalsäure bei 15° und bei 25,5—27,5° im letzten Falle auch bei Gegenwart von Schwefelsäure bestimmt.

2. Es wird die Extraktionsgeschwindigkeit der genannten Säuren aus wässriger Lösung unter Wechsel des Volumens durch Äther, eventuell auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Partheil-Rose'schen Apparat ermittelt.

3. Die Extraktion folgt im Wesentlichen der Formel für monomolekulare Reaktionen, ist innerhalb gewisser Grenzen dem extrahierten Volumen umgekehrt proportional und in erster Annäherung umgekehrt proportional auch dem Verteilungskoeffizienten für 27°.

4. Dividiert man den Verteilungskoeffizienten der genannten Säuren für 27° durch 0,04, so erhält man die Zeit in Minuten, die für praktisch-vollständige Extraktion (nämlich zu 99%) aus 30 ccm Lösung im Partheil-Rose'schen Apparat genügt; Oxalsäurelösungen sind mit Schwefelsäure bis  $\frac{1}{6}$  molar zu versetzen; ein geringer Schwefelsäurezusatz empfiehlt sich auch für die anderen Säuren. Bei der Extraktion der Essigsäure ist für möglichste Verdünnung des extrahierenden Äthers zu sorgen und seine Überhitzung zu vermeiden.

---

## Eine neue Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd.

Von

K. Spiro.

(Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Strassburg i. Els.)

Versetzt man eine verdünnte Phenollösung mit einigen Tropfen einer verdünnten ( $\frac{n}{10}$ ) Wasserstoffsuperoxydlösung und gibt dazu etwas frisch bereitete ( $\frac{n}{100}$ ) Eisenvitriollösung, so tritt eine intensive grüne Färbung ein. Versetzt man dann weiter diese Lösung mit verdünntem Alkali (Ammoniak, Ammoniumkarbonat oder Natriumkarbonat), so schlägt die grüne Farbe sofort in rotviolett um. Beim Ansäuern erhält man wieder die grüne Färbung, beim Alkalischemachen die violette und so fort. Anstelle der Phenollösung kann man auch beliebige andere Monohydroxylderivate des Benzols anwenden, zum Beispiel: Kresol, p-Oxybenzoesäure, Tyrosin,