

Verteilungskoeffizient und Bestimmung organischer Säuren durch Extraktion.

Von

Joh. Pinnow.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Bremen.

[Eingegangen am 9. September 1922.]

W. Fresenius und L. Grünhut¹⁾ beschrieben ein Verfahren zur Bestimmung der Ameisensäure im Wein, nach dem dieser bei alkalischer Reaktion auf einen kleinen Raumgehalt eingedampft, dann mit Weinsäure unter Zusatz von Natriumtartrat angesäuert und in einem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten erschöpfend mit Äther perforiert wird. Sie bestimmen auch den der Extraktion zugrunde liegenden Verteilungskoeffizienten — bei 20° gleich 0,39; natürlich ist $c_{Ae} : c_W$ gemeint. In einer Fußnote bemerken die Verfasser: „Dieser Zahl . . . kommt nur der Wert einer Größenordnungsbestimmung zu, da — wie seither ausgeführte Versuche des einen von uns (L. G.) ergeben — beim Ausschütteln von Ameisensäurelösungen Unregelmäßigkeiten auftreten.“ Für einen bestimmten Extraktionsapparat entscheiden sich die Verfasser nicht.

1901 beschrieben A. Partheil und J. A. Rose²⁾ ihren Apparat zur Bestimmung der Borsäure; sie erkannten auch, daß zwischen Extraktionsdauer und Verteilungskoeffizient nähere Beziehungen bestehen, ermittelten den Verteilungskoeffizienten ($c_W : c_{Ae}$) = 42 und schlugen als Extraktionsdauer 18 Stunden vor. Das Volumen der Extraktionsflüssigkeit wurde von ihnen nicht in Ansatz gebracht und man darf wohl annehmen, daß Partheil und Rose die Extraktionsdauer auch für den Fall als ausreichend hoch ansetzten, daß das Volumen der zu extrahierenden Flüssigkeit die obere zulässige Grenze, etwa 35 ccm, erreichte. In einer Reihe von Arbeiten³⁾ habe ich den Zusammenhang zwischen Extraktionsgeschwindigkeit (bezw. -dauer) in diesem Apparat, Verteilungskoeffizient und Volumen der Extraktionsflüssigkeit untersucht. Die Extraktion folgte, soweit nicht Ionisation bzw. Doppelmolekülbildung

störten, im wesentlichen der Formel für monomolekulare Reaktionen, $kt = \ln \frac{a}{a-x}$,

k war innerhalb gewisser Grenzen dem extrahierten Volumen umgekehrt proportional, desgleichen in erster Annäherung dem Verteilungskoeffizienten bei 27° $c_W : c_{Ae}$. Division dieses Koeffizienten durch 0,04 ergab die Zeit in Minuten, die erforderlich war für die praktisch vollständige Extraktion aus 30 ccm Lösung im kleinen Apparat (Fassungsvermögen etwa 55 ccm). Die für den kleinen Apparat ermittelten Zahlen ließen sich nicht auf den großen (etwa 140 ccm) übertragen. Augenscheinlich wird eine Lösung schwieriger extrahiert, wenn sie sich in einem zylindrischen Körper größeren Querschnitts befindet. Solche Apparate erheischen Durchmischen der Flüssigkeit mit einem Rührwerk⁴⁾. Das Durcharbeiten mittels der durchperlenden Äthertröpfen genügt nicht. Für den großen Apparat wurde die ausreichende Extraktionsdauer in Minuten für 100 ccm gefunden durch Division des Verteilungskoeffizienten durch 0,02.

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1921, 60, 457.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1901, 34, 3611.

³⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1915, 54, 321. — Diese Zeitschrift 1916, 32, 257 u. 1919, 37, 49.

⁴⁾ Vergl. O. Riesser in Zeitschr. physiol. Chem. 1916, 16, 355.

Eine bedeutende Störung fiel bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des Coffeins auf. Doppelmolekülbildungen, wie ich sie hier festgestellt habe, hat schon Raoult¹⁾ bei der Ausarbeitung seiner kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethode beobachtet; er stellte sie an Alkoholen, Carbonsäuren und Phenolen in benzolischer Lösung fest. Nur hingewiesen sei auf die Beobachtungen von E. Beckmann²⁾, E. Fabinyi³⁾, E. Paternò und C. Montemartini⁴⁾, C. Paternò⁵⁾. Nur die Molekülgattung, die in beiden Lösungsmitteln existenzfähig ist, verteilt sich unabhängig von der Konzentration zwischen diesen und auch unabhängig von der Konzentration ihres Begleiters, von dem wieder das gleiche gilt⁶⁾, wenn auch hier mit anderem Verteilungskoeffizienten. Daher gehen Ionen in Äther nicht ein, Doppelmoleküle nur, soweit sie auch in Äther existieren. Ist nun die Dissoziationskonstante der Doppelmoleküle in Äther sehr groß, im äußersten Falle $= \infty$, d. h. existieren in Äther überhaupt keine Doppelmoleküle, so gehen auch solche nicht in Äther ein wie beim Coffein. Bei fortschreitender Verdünnung nimmt der zu Doppelmolekülen vereinigte, für Äther gleichsam gesperrte Anteil ab, der Verteilungskoeffizient ($C_W : C_{Ae}$) fällt scheinbar, die Extraktionskonstante steigt, wenn nicht zu ihrer Berechnung eine kompliziertere Formel dient (l. c.), die diesem Zerfall Rechnung trägt. Auch für den Verteilungskoeffizienten läßt sich unter Berücksichtigung der geschilderten Erscheinung ein konstanter Wert berechnen; er gilt aber nicht für die Gesamtkonzentrationen, sondern nur für die einfachen Moleküle. Ist umgekehrt die Zerfallskonstante der Doppelmoleküle in Äther geringer als in Wasser, was für Essigsäure und Ameisensäure zutrifft, so werden bei höherer Konzentration relativ reichlichere Mengen Säure auch schon aus diesem Grunde in Äther eingehen und diese etwa nur stärkere Doppelmolekülbildung in Äther wird den durch Ionisation hervorgerufenen Gang des Verteilungskoeffizienten noch verschärfen; die durch Ionisation hervorgerufene Hemmung wird sich im Falle der Ameisensäure und Essigsäure erst bei großen Verdünnungen geltend machen. Diese Doppelmolekülbildung erklärt im wesentlichen den erheblichen Anstieg des Verteilungskoeffizienten der beiden Säuren, die von Grünhut beobachteten „Unregelmäßigkeiten“, die sich allein mit der Ionisation, wie die folgenden Tabellen zeigen, nicht deuten lassen. Nimmt man Doppelmolekülbildung in beiden Lösungsmitteln an, so gelten, da der ionisierte Anteil sich mittels der bekannten Konstanten⁷⁾ leicht berechnen läßt, die Formeln:

$$1. \frac{c_W^2}{C_W - c_W} = k_W \quad 2. \frac{c_{Ae}^2}{C_{Ae} - c_{Ae}} = k_{Ae} \quad 3. \frac{c_W}{c_{Ae}} = K' \quad 4. \frac{C_W - c_W}{C_{Ae} - c_{Ae}} = K''$$

C_W und C_{Ae} bedeuten die Gesamtkonzentrationen in Wasser bzw. Äther, c_W und c_{Ae} die Konzentrationen der Einzelmoleküle, also $C_W - c_W$ und $C_{Ae} - c_{Ae}$

¹⁾ Compt. rend. 1883, **95**, 1030. — Ann. d. Chim. et d. Phys. 1889, [6] **2**, 88.

²⁾ Zeitschr. physikal. Chem. 1888, **2**, 715.

³⁾ Zeitschr. physikal. Chem. 1889, **3**, 33.

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 1894, **24**, II, 197.

⁵⁾ Atti d. R. Acc. d. Lincei 1895, II. Sem. 223; Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1896, **29**, Ref. 272 und Atti d. R. Acc. d. Lincei 1896, I. Sem. 70; Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1896, **29**, Ref. 543.

⁶⁾ Nernst, Theoretische Chemie 1909, VI. Aufl., S. 495.

⁷⁾ Für Essigsäure $K = 0,000018$, für Ameisensäure $K = 0,000214$. (Nernst, Theoretische Chemie 1909, VI. Aufl., S. 512.)

die der Doppelmoleküle, diese aber als Einzelmoleküle in Rechnung gesetzt, k_W und k_{Ae} die Dissoziationskonstanten der Doppelmoleküle und K' und K'' die Verteilungskoeffizienten der einfachen bzw. der Doppelmoleküle. Da $\frac{K'^2}{K''} = \frac{k_W}{k_{Ae}}$ ist, muß für $k_W = \infty$ $K'' = 0$ werden. Bei den Tabellen ist $k_W = \infty$ angenommen und daraufhin k_{Ae} und K' berechnet worden. Daß diese Werte unbedingt die wahren und einzig möglichen sind, ist nicht ausgemacht, wie Tabelle 4 zeigt. Nimmt man beispielsweise für k_{Ae} der Ameisensäure willkürlich den Wert 2 an, so lassen sich Zahlen für k_W und K' berechnen und auch für K'' folgt automatisch ein konstanter Wert, wie Spalte 8 zeigt. Für $k_{Ae} = 0,8$ erhält man entsprechend $k_W = 3,97$, $K' = 2,88$, $K'' = 1,66$. Nur die Differenz zwischen der Doppelmolekülbildung in Wasser und Äther wird durch den Gang des unmittelbar nach Ausschluß des ionisierten Anteiles erhaltenen Verteilungskoeffizienten festgelegt, nicht die absolute Größe. Die experimentellen Werte (Spalte 1—3) sind bereits früher mitgeteilt worden.

1. Verteilung der Essigsäure zwischen Äther und Wasser bei 15°.

Gesamt- konzentration in Wasser	Gesamt- konzentration in Äther = C_{Ae}	Spalte 1 dividiert durch Spalte 2	[Anionen]	[Undisso- ziierte Säure] in Wasser = C_W	Spalte 5 dividiert durch Spalte 2 $C_W : C_{Ae}$	[Doppel- moleküle] in Äther $C_{Ae} - c_{Ae}$	[Ein- fache Moleküle] in Äther = c_{Ae}	$\frac{C_W}{c_{Ae}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,794	0,429	1,85	0,004	0,790	1,84	0,072	0,357	2,21
0,428	0,212	2,02	0,003	0,425	2,00	0,0204	0,1916	2,22
0,206	0,098	2,10	0,002	0,204	2,08	0,0048	0,0932	2,19
0,0927	0,0429	2,16	0,0013	0,0914	2,13	0,0012	0,0417	2,19
0,0452	0,0207	2,18	0,0009	0,0443	2,14	0,0002	0,0205	2,16
0,0445	0,0205	2,17	0,0009	0,0436	2,13	0,0002	0,0203	2,15
0,0229	0,0108	2,12	0,0006	0,0223	2,06	0,0001	0,0107	2,09

2. Verteilung der Ameisensäure zwischen Äther und Wasser bei 15°.

1,154	0,526	2,19	0,016	1,138	2,16	0,047	0,479	2,38
0,619	0,274	2,26	0,011	0,608	2,22	0,014	0,260	2,34
0,322	0,134	2,40	0,008	0,314	2,34	0,0034	0,1306	2,40
0,274	0,112	2,45	0,008	0,266	2,38	0,0024	0,1096	2,43
0,146	0,0584	2,50	0,005	0,141	2,41	0,0005	0,0579	2,44
0,0976	0,0386	2,51	0,0044	0,0932	2,39	0,00015	0,03845	2,42
0,0523	0,0210	2,49	0,0032	0,0491	2,34	0,00009	0,02091	2,35

Verteilung der Ameisensäure zwischen Wasser und Äther bei 26,3°.

3. Berechnung unter der Annahme, daß in Wasser keine Doppelmoleküle sind.

1,245	0,488	2,55	0,016	1,229	2,52	0,047	0,441	2,79
0,663	0,245	2,71	0,012	0,651	2,66	0,013	0,232	2,80
0,394	0,142	2,77	0,009	0,385	2,71	0,0046	0,1374	2,80
0,158	0,0561	2,82	0,006	0,152	2,71	0,00075	0,05535	2,75

4. Berechnung unter der Annahme eines Dissoziationskoeffizienten für die Doppelmoleküle in Äther (K_{Ae}) = 2.

Undissoziierte Säure in Wasser = C_W	Gesamtkonzentration in Äther = C_{Ae}	Mit $k_{Ae} = 2$ berechnete Monomoleküle in Äther = c_{Ae}	Berechnete Doppelmoleküle in Äther = $C_{Ae} - c_{Ae}$	Berechnete Monomoleküle in Wasser c_W	Berechnete Doppelmoleküle in Wasser $C_W - c_W$	$K' = \frac{c_W}{c_{Ae}}$	$K'' = \frac{C_W - c_W}{C_{Ae} - c_{Ae}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1,229	0,488	0,406	0,082	1,139	0,090	2,80	1,10
0,651	0,245	0,221	0,024	0,624	0,027	2,83	1,12
0,385	0,142	0,133	0,009	0,375	0,010	2,83	1,11
0,152	0,0561	0,0546	0,0015	0,1504	0,0016	2,76	1,07

Der Verteilungskoeffizient für die Monomoleküle der Essigsäure zwischen Wasser und Äther $C_W : c_{Ae}$ bei 15° ist 2,21; er ist, wie Tabelle 1 zeigt, konstant. Die Abweichungen der letzten drei Werte liegen innerhalb der Versuchsfehler. Der Dissoziationskoeffizient der Doppelmoleküle k_{Ae} ist gleich 1,776. Der Verteilungskoeffizient für die Monomoleküle der Ameisensäure zwischen Wasser und Äther bei 15° ist 2,38, der Dissoziationskoeffizient der Doppelmoleküle 4,77. Für $26,3^\circ$ lauten die Zahlen $K = 2,79$ und $k_{Ae} = 4,09$. Daß k für die höhere Temperatur niedriger ausfällt, dürfte sich durch Einsetzen desselben Ionisationskoeffizienten erklären. Die Berechnung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate¹⁾.

Es wurde früher ein vorübergehender Anstieg des Extraktionskoeffizienten der Milchsäure und Bernsteinsäure, in geringerem Grade auch der Äpfelsäure gefunden, der sich durch Veränderung der Tropfengröße mit abnehmender Konzentration nicht erklären ließ. Nimmt man an, daß diese Säuren in Wasser allein oder doch in höherem Grade als in Äther Doppelmoleküle bilden, so würden bei fortschreitender Extraktion anfänglich gesperrte Säuremengen freigegeben werden, die Extraktionsintensität müßte zunehmen. Der spätere Wiederabfall ist durch Ionisation bedingt.

Neuerdings bedient sich auch Th. v. Fellenberg²⁾ der Bestimmung der Verteilung der Säuren zwischen Wasser und Äther, um die Menge der einzelnen Substanzen im Wein zu ermitteln. Zu seinen Erklärungen über das Verhalten der Milchsäure seien einige Bemerkungen gestattet: Nicht die Zurückdrängung der Ionisation allein, wie v. Fellenberg annimmt, erklärt den stärkeren Eingang der Milchsäure in Äther bei Zusatz von 1 cem konc. Schwefelsäure auf 10 cem Lösung ($[H_2SO_4] = \text{etwa } 1,5$). Milchsäure besitzt die Ionisationskonstante 0,0138³⁾, Oxalsäure 0,057⁴⁾. Letztere ist also weit stärker ionisiert, und zur Aufhebung ihrer Ionisation und damit ihrer Verteilung zwischen beiden Lösungsmitteln unabhängig von jener müssen größere Mengen Schwefelsäure erforderlich sein als bei Milchsäure. Nun haben aber meine Versuche gezeigt, daß schon in 0,46-molarer Schwefelsäure der Verteilungskoeffizient der Oxalsäure den Wert 8,18 erreicht, etwa denselben Wert, der sich aus den ohne Säurezusatz angestellten Versuchen nach der Methode der

¹⁾ Kohlrausch, Lehrbuch d. praktischen Physik 1910, XI. Aufl., S. 10.

²⁾ Diese Zeitschr. 1922, 43, 217.

³⁾ Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae A. 3, N. 2, 1; Chem. Zentralbl. 1912, II, 595.

⁴⁾ C. Drucker, Zeitschr. physikal. Chem. 1921, 96, 381.

kleinsten Quadrate für den nichtionisierten Anteil errechnet (8,49). Überschreitet man diese Schwefelsäurekonzentration, so tritt merkliche „Aussalzung ein“, und diese Wirkung addiert sich zu der Zurückdrängung der Ionisation. Zweifellos hat man auch schon bei niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen mit „Aussalzung“ zu rechnen; nur wird deren Einfluß durch die restliche Ionisation ausgeglichen. Den Wert $[H_2SO_4] = 0,46$ hat v. Fellenberg bei der schwächer ionisierten Milchsäure beträchtlich überschritten, salzt also die Milchsäure auch schon aus. Daß Salze wie Natrium- und Kaliumchlorid nicht die Ionisation der Milchsäure zurückdrängen können, mit der sie kein gemeinsames Ion besitzen, ist selbstverständlich. Hier liegt lediglich Aussalzung vor. Diese Verhältnisse sind eingehend von V. Rothmund¹⁾ studiert worden. Die Salze beanspruchen gleichsam einen Teil des Lösungsmittels, die Konzentration der Milchsäure steigt dadurch gewissermaßen und Äther kann der Lösung größere Mengen entziehen.

Wenn schon zur völligen Zurückdrängung der Ionisation der Oxalsäure Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration bis 0,46-molar genügt, so muß es überraschen, daß die neue Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines (II, 25) vorschreibt, für die Extraktion der Bernsteinsäure den Schwefelsäurezusatz so stark zu bemessen, „daß die Flüssigkeit etwa 10% freie Schwefelsäure enthält“ d. h. etwa 1 Mol in 1 l. Beträgt doch der erste Ionisationskoeffizient der Bernsteinsäure nur 0,0000665, und wie meine Versuche gezeigt haben, wird freie Bernsteinsäure auch ohne Säurezusatz ziemlich schnell dem Wasser durch Äther entzogen. Der Zurückdrängung der Ionisation bedarf es nicht, auch Aussalzen erscheint überflüssig. Und was endlich die Extraktionsdauer betrifft, für die die amtliche Anweisung 10—12 Stunden vorschreibt, so berechnet sich diese leicht aus meinen Versuchen mit dem in der Tat „gut wirkenden Perforationsapparat“ von Partheil und Rose für den großen Apparat auf nur 4 bzw. 5 Stunden bei einem Volumen von 40 bzw. 50 ccm, die bei sonstiger Befolgung der amtlichen Anweisung resultieren könnten. In 11 Stunden werden ja selbst 99,4% der Milchsäure aus 100 ccm Lösung extrahiert; und deren Verteilungskoeffizient ($C_W : C_A$) ist doch fast doppelt so groß als der der Bernsteinsäure.

Für die Untersuchung von Süßweinen²⁾ würde es sich vielleicht empfehlen, zunächst die Bernsteinsäure und, wenn man deren Bestimmung mit der der Milchsäure verbinden will, auch diese durch Extraktion mit Äther vom Zuckerballast zu befreien. Zucker stört die Extraktion der Bernsteinsäure nicht, wie die folgenden Versuche zeigen: Geringe Mengen Invertzucker gingen freilich in den Äther ein, weshalb die Bernsteinsäure im Extrakt alkalimetrisch zu kontrollieren war. 0,4162 g Bernsteinsäure und 13 g Saccharose wurden in 1 ccm 0,5 N.-Schwefelsäure — andernfalls wurde Bernsteinsäure zurückgehalten — und 20 ccm Wasser gelöst. Volumen = 25,5 ccm. Extrahiert wurde je 2 Stunden. Erhalten I 0,4166 g Bernsteinsäure (gewogen) = 14,04 ccm 0,5 n und II 0,0025 g (gewogen) = 0,07 ccm 0,5 n; der dritte Extrakt verbrauchte keine Lauge mehr. Titriert: 0,4142 und 0,0021 g. Extrakt II war mit Äther in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, wobei der Invertzucker im Extraktionskolben verblieb.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, 7, 675; Rothmund und N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. physikal. Chem. 1902, 40, 64.

²⁾ Ch. Blarez hat zur Unterscheidung des vergorenen Traubensaftes vom Mistellwein, durch Alkoholzusatz stumm gemachtem Most, schon 1903 die Bestimmung der leicht in Äther eingehenden Säure schlechthin empfohlen (Compt. rend. 1903, 137, 64).

Zusammenfassung.

1. Essigsäure und Ameisensäure bilden in Äther Doppelmoleküle, und aus dieser Doppelmolekülbildung erklären sich die auch von Grünhut beobachteten „Unregelmäßigkeiten“ bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure.

2. Sofern in Wasser keine Doppelmolekülbildung statthat, beträgt der Dissoziationskoeffizient der Doppelmoleküle für Essigsäure 1,776, für Ameisensäure 4,77 bei 15°; als Verteilungskoeffizient der Einzelmoleküle berechnet sich für Essigsäure und Ameisensäure ($c_W : c_{Ae}$) bei 15° 2,21 bzw. 2,38, für Ameisensäure bei 26,3° 2,79.

3. Der aus Verteilungsversuchen berechnete Dissoziationskoeffizient der Doppelmoleküle und der Verteilungskoeffizient der Einzelmoleküle gelten nur für den Fall, daß im zweiten Lösungsmittel keine Doppelmolekülbildung eintritt. Nur die Differenz der Doppelmolekülbildung wird durch Verteilungsversuche ermittelt.

4. Zuckergehalt beeinträchtigt die Extraktion der Bernsteinsäure aus Wasser nicht.

Vergleichende Untersuchungen über weißen, gelben, roten und violetten Mais.

Von
E. Remy.

Mitteilung aus dem Hygienischen Institut der Universität Freiburg.
(Direktor: M. Hahn.)

[Eingegangen am 22. Juli 1922.]

Während dem Mais als Nahrungsmittel für unsere Ernährung in früheren Jahren weniger Bedeutung zugemessen wurde, hat dieses sich im Laufe des letzten Jahrzehntes wesentlich geändert, was vor allem auf die derzeitige wirtschaftliche Lage zurückzuführen sein dürfte, wo jedes Nahrungsmittel auf das vollkommenste ausgewertet werden muß. Besonders in Süddeutschland, wo Mais in größeren Mengen angebaut wird, sind Zubereitungen aus diesem Nährmittel sehr beliebt, zumal der Preis hierfür im Vergleich zu anderen stärkehaltigen Nährstoffen in annehmbaren Grenzen liegt.

Über die verschiedenen Sorten des Mais, welche für den Anbau in Deutschland wesentlich in Frage kommen, finden wir unter anderem in Erdmann-König's Warenkunde¹⁾ näheren Aufschluß, über Form, Farbe, Zusammensetzung in den bekannten Handbüchern der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel usw. Für die Herstellung von Maisprodukten wie Maismehl, Maisgrieß werden fast ausnahmslos die weißen und gelben Maiskörner verwendet, während roter Mais vornehmlich als Geflügelfutter dient. Violetter Mais wird in der Regel als unbrauchbar bezeichnet. Da rote Maiskolben, in einigen Gegenden des öfteren auftreten, die Menge des violetten Mais scheinbar von äußeren Bedingungen und den Bodenverhältnissen stark beeinflusst wird, so wurden Proben des gelben, weißen, roten und violetten Mais einer eingehenden Untersuchung unterworfen, um festzustellen, inwieweit die allgemein aufgestellte Behauptung zu Recht besteht, daß roter und violetter Mais minderwertiger seien als weißer und gelber. Anschließend daran wurde eine Analysierung des gelben,

¹⁾ Erdmann-König, Warenkunde, 1913, S. 213.