

unter häufigem Umschütteln soweit ein, dass eine noch feuchte Kristallmasse als Rückstand bleibt, mit der man dann, wie oben beschrieben, weiter verfährt.

Die Zersetzung der unlöslichen Oxalate gelingt leicht und rasch, wenn man schwefelsäurehaltiges Anhydrid, und zwar ein Gemisch von 4,5 *ccm* Anhydrid und 0,5 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure anwendet. Die Zersetzung des Kalziumsalzes erfolgt auf diese Weise im kochenden Wasserbade in 15—20 Minuten. Zunächst tritt fast völlige Auflösung ein, dann scheidet sich voluminöser Gips aus, der aber bald beim Schütteln feinkörnig-kristallinisch wird.

Diese Methode ist auch für die löslichen Oxalate brauchbar. Das Gemisch von luftfreiem Anhydrid und Schwefelsäure gibt aber beim Erhitzen im Wasserbad schon für sich allein eine geringe Menge durch Kalilauge nicht absorbierbares Gas ab, welches bei mehreren Versuchen fast konstant zu 0,25—0,30 *ccm*, entsprechend 1,0 *mg* Oxalsäure gefunden wurde. Dieser «Oxalsäurewert» des Gemisches muss daher durch einen blinden Versuch ermittelt werden und ist von der durch die Analyse gefundenen Menge Oxalsäure abzuziehen; er ist von der Dauer der Analyse unabhängig.

Die Methode mit dem Anhydrid-Schwefelsäuregemisch ist nicht mehr allgemein anwendbar, da Äpfelsäure spurenweise, Milchsäure ganz deutlich Kohlenoxyd geben.

Die Resultate der ausgeführten Analysen sind in einer Tabelle zusammengestellt.

In einer Bemerkung zur obigen Abhandlung wahrt Erwin Ott¹⁾ die Priorität der wissenschaftlichen Beobachtung über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure, welche von ihm bereits früher²⁾ veröffentlicht, jedoch nicht zu einer qualitativen und quantitativen Oxalsäurebestimmung ausgenutzt wurde.

In einer Erwiderung erkennt Hugo Krause³⁾ diese Priorität für die Reaktion mit schwefelsäurehaltigem Essigsäureanhydrid an, weist aber darauf hin, dass er gerade die Anwendung von reinem Anhydrid, also ohne Schwefelsäurezusatz, empfohlen habe, da schwefelsäurehaltiges Anhydrid nicht so sichere Resultate liefert und man daher der letzteren Methode sich eben nur bei schwer zersetzlichen Oxalaten bedient.

Oswald.

Die Trennung der Oxalsäure von der Weinsäure lässt sich nach Arminius Bau⁴⁾ nach dem Kalkessigverfahren bei Gegenwart von Borsäure bewerkstelligen. Zur Bereitung des «Kalkessigs» werden je 500 *ccm* einer Auflösung von 330 *g* kristallisiertem Natriumazetat in 300 *ccm* destilliertem Wasser und einer Lösung von 25 *g* kristalli-

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 752 (1919). — ²⁾ Ann. der Chem. **401**, 177 (1913). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 1222 (1919). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **42**, 425 (1918).

siertem Kalziumchlorid in 500 ccm 50% iger Essigsäure vermischt, 48 Stdn. bei einer $+7^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur stehen gelassen und dann filtriert. 1 l Kalkessig enthält 4,56 g Ca und kann rund 10 g Oxalsäure binden. Zur Abscheidung der Oxalsäure wird eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche höchstens 0,2% Oxalsäure enthalten darf, mit dem fünften Teil ihres Volumens Kalkessig gemischt, 38—44 Stdn. in der Kälte bei einer $+7^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur aufbewahrt und dann filtriert. Der oxalsäure Kalk fällt jedoch nicht vollständig aus, ein geringer Teil bleibt in Lösung, und zwar beträgt der Faktor für 1 l eines mit dem fünften Teil seines Volumens an Kalkessig versetzten Gemisches aus destilliertem Wasser, Bier, Bierwürze oder Harn 3,42 mg Oxalsäure (wasserfrei). Man giesst zunächst die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, wechselt dann das Auffanggefäss, spritzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Das Waschwasser wird gemessen, um die beim Auswaschen gelöste Menge Oxalsäure zu berechnen. Diese beträgt für 1 l 4,64 mg Oxalsäure. Diese beiden Löslichkeitsfaktoren sind bei der Berechnung also stets zu berücksichtigen. Da der aus Flüssigkeiten organischer Natur gefällte oxalsäure Kalk nicht rein ist, kann derselbe nicht als CaO zur Wägung gebracht, sondern muss nach dem Glühen mit $\frac{1}{10}$ Salzsäure titriert werden.

Das Kalkessigverfahren eignet sich zur Bestimmung der Oxalsäure im Bier, im Harn und in Fruchtsäften. Ist aber Weinsäure zugegen, so würde ein Teil derselben als Kalziumtartrat mit in den Niederschlag gehen und so einen zu hohen Wert für die Oxalsäure bedingen. Um diesen Fehler zu vermeiden, fügt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit Borsäure hinzu, in deren Gegenwart die Weinsäure durch Kalkessig nicht gefällt wird.

Nach den angestellten, in Tabellen geordneten Versuchen ergibt sich, dass die Oxalsäure neben der gewöhnlichen Weinsäure, der Linkswinsäure und den nicht in ihre d- und l-Komponenten spaltbaren inaktiven Weinsäuren unter Hinzufügen von Borsäure mittels der Kalkessigmischung quantitativ bestimmt werden kann. Notwendig zur sicheren Trennung der Oxalsäure von der Weinsäure ist mindestens $\frac{1}{4}$ Mol. Borsäure, bezogen auf Weinsäure; ein grosser Überschuss an Borsäure ist ohne Einfluss. Von der Traubensäure ist eine Trennung auf diese Weise nicht möglich.

Handelt es sich um die gleichzeitige Bestimmung der Weinsäure, so fällt man am besten jede der Säuren in einer besonderen Partie der Lösung. Ist nur wenig Material zur Verfügung, so schlägt man zunächst die Weinsäure nach Halenke und Möslinger¹⁾ als Kalium- und Kalziumbitartrat nieder, kocht nach dem Titrieren der Weinsäure das Filter mit verdünnter Salzsäure aus, vereinigt diese Lösung mit der-

¹⁾ Diese Ztschrft. 34, 263 (1895).

jenigen der titrierten Weinsäure und dem ersten, vom Bitartrat abgelaufenen Filtrat und fällt nach Hinzugabe von Borsäure die Oxalsäure durch Kalkessig.

In einer II. Mitteilung ändert Arminius Bau¹⁾ seine frühere Vorschrift, auf Vorrat hergestellten Kalkessig in vollständig gefüllten Flaschen gegen Luftzutritt geschützt aufzubewahren, dahin ab, den Kalkessig in nur lose verschlossenen Flaschen aufzubewahren und vor dem jedesmaligen Gebrauche frisch zu filtrieren, um eventuell abgeschiedenes Kalziumoxalat, welches sich aus der im Natriumazetat vorkommenden Oxalsäure bildet, zu entfernen.

Es folgen Verfahren, Oxalsäure, auch in kleinsten Mengen, in stärkehaltigen Rohstoffen nachzuweisen und Untersuchungen über den Einfluss einer Reihe unorganischer und organischer Salze auf die Bestimmung der Oxalsäure, welche ergaben, dass zumal schwefelsaure Salze und die des Magnesiums in grösserer Menge die Bestimmung der Oxalsäure vollständig verhindern.

Oswald.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Untersuchung der Butter und des Butterfetts.

Nachweis von Verfälschungen der Butter, insbesondere eines Zusatzes fremder Fette.

Zum Nachweis von Verfälschungen der Butter. Lucien Robin beschreibt sein Verfahren²⁾, welches sich auf den Nachweis von Margarine und Kokosfett in Butter bezieht. Es stützt sich auf folgende Feststellungen: 1. Verseifungszahl, 2. Menge der in Wasser löslichen Fettsäuren, 3. Menge der in 56,5%igem Alkohol, aber nicht in Wasser löslichen Fettsäuren. An Lösungen und Reagenzien werden benötigt: 1. Alkohol von 56,3—56,5%. 2. $\frac{1}{2}$ n-HCl mit demselben Alkoholgehalt. 3. Alkoholische Kalilauge (500 ccm absol. Alkohol + 80 ccm wässrige KOH (D. 1,35). 4. $\frac{1}{10}$ KOH. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt: 5 g Butterfett werden mit 25 ccm des alkoholischen KOH 5 Minuten unter Rückfluss in einem Messkolben von 150 ccm verseift; nach dem Abkühlen erfolgt Zusatz von 17 ccm H₂O, wodurch der Alkoholgehalt auf etwa 56,5% gebracht wird. Durch Titration des Laugenüberschusses mit $\frac{1}{2}$ n-HCl (Ind. Phenolphthalein) wird die Verseifungszahl festgestellt; nun fügt man so viel $\frac{1}{2}$ n-HCl hinzu, als der Gesamtmenge des KOH entspricht, schüttelt um und füllt nach dem Abkühlen auf 150 ccm auf und filtriert. Das Filtrat wird zu folgenden Feststellungen benutzt: a) 50 ccm werden mit $\frac{1}{10}$ KOH

¹⁾ Wochenschrft. f. Brauerei 36, 293 ff.; durch Chem. Zentrbl. 91, II, 160 (1920). — ²⁾ Ann. falsific. 5, 180 1912); durch Chem. Zentrbl. 83, II, 63 (1912).