

Wir haben zum Vergleiche diese Säure dargestellt und zwar durch Eintragen von festem Schwefelsäureanhydrid in Aethylenbromid. Die Reaktion erfolgt sehr ruhig; wir liessen das Produkt in gelinder Wärme stehen, bis das freie Brom abgedunstet war. Dann wurde mit Baryt neutralisirt und die Lösung verdunstet. Wir erhielten sehr schöne, glänzende Säulen des Salzes $(C_2H_4Br \cdot SO_4)_2 Ba$. Dasselbe schien in Wasser viel schwerer löslich zu sein, als das Salz aus Aethylenbromid und Silbersulfat und seine wässrige Lösung trübte sich erst bei längerem Kochen. Eine gewogene Menge jenes Salzes (aus $C_2H_4 \cdot Br_2$ und SO_3) wurde so lange mit Wasser digerirt, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat sich bildete. Diesen Niederschlag wogen wir und füllten im Filtrate die freie Schwefelsäure durch Baryt. Es wurde nun genau eine ebenso grosse Menge Baryumsulfat erhalten, wie im ersten Falle. Also auch dieses Salz zerfällt in ähnlicher Weise:



Die Gegenwart von Glykol haben wir im Filtrate vom zweiten Baryumsulfatniederschlage nicht nachweisen können. Die Lösung hielt wesentlich nur Brombaryum.

Obige Versuche machen es wahrscheinlich, dass die auf beiden Wegen erhaltenen Salze $(C_2H_4Br \cdot SO_4)_2 Ba$ nicht identisch sind.

Aethylenchlorid und Silbersulfat wirken, in Gegenwart von Wasser bei 100° nicht auf einander ein. Auch zwischen Aethylenbromid, Silbersulfat und Wasser haben wir bei 55° keine Umsetzung wahrnehmen können.

St. Petersburg, technologisches Institut.

270. L. Marquardt: Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Brantwein.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die quantitative Ermittlung des Fuselöls resp. Amylalkohols im Brantwein ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen, ohne dass es bisher gelungen wäre, eine brauchbare Methode aufzufinden. Selbst die Nachweisung allein des Fuselöls hat nicht selten zu entgegengesetzten Meinungen und Resultaten geführt, zumal wenn diese Substanz nicht in grösserer Menge vorhanden war. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, ein zuverlässiges Verfahren aufzufinden und werde im Folgenden zeigen, dass nicht allein die qualitative

Ermittelung des Fuselöls resp. Amylalkohols, sondern auch die quantitative Bestimmung desselben keine Schwierigkeit mehr bietet.

Ich führe sofort von mehreren zufriedenstellenden Bestimmungen ein Beispiel an, aus welchem am besten die Sicherheit meines Verfahrens sich ergeben wird.

In 1000 g eines 30procentigen Branntweins, bereitet durch Vermischen eines 95procentigen Alkohols mit Wasser, wurde 1 g eines käuflichen Amylalkohols aufgelöst. Davon wurden 150 g mit einem gleichen Volumen Wasser und 50 ccm Chloroform ca. $\frac{1}{4}$ Stunde lang tüchtig geschüttelt und diese Operation mit der abgehobenen wässerigen Schicht und weiteren 50 ccm Chloroform noch 2 Mal wiederholt. Die vereinigten 150 ccm Chloroform wurden hierauf mit dem gleichen Volumen Wasser ebenfalls $\frac{1}{4}$ Stunde lang tüchtig durchgeschüttelt und dieses noch 2 Mal nach Abhebung der oberen Schicht mit derselben Menge Wasser wiederholt. Das alles Fuselöl aber keinen Alkohol mehr enthaltende Chloroform wurde mit einer Auflösung von 5 g Kaliumbichromat in 30 g Wasser und mit 2 g Schwefelsäure übergossen und in einer starken, gut verkorkten Flasche ca. 6 Stunden lang im Wasserbade bei 85° C. unter öfterem Umschütteln erhitzt. Ich empfehle, nicht mehr Schwefelsäure auf die angegebene Menge Chromsalz zu nehmen, um eine, wenn auch nur geringgradige Oxydation des Chloroforms möglichst zu verhüten. Ganz vermeiden lässt sie sich nicht, doch ist dieselbe bei Berücksichtigung dieses Umstandes ohne Einfluss auf das Resultat. Es entsteht nämlich eine sehr geringe Menge Phosgengas und Chlor, worauf jenes weiter sich mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure umsetzt. Die kleine Menge Chlor, welche ich nur ein Mal bei Anwendung einer grösseren Quantität Schwefelsäure wahrnahm, wurde bei 2 g Schwefelsäure nicht bemerkt und hat keinen störenden Einfluss, während die kleine Verunreinigung mit Salzsäure zu berücksichtigen ist.

Nach beendigter Oxydation wurde der Inhalt der Flasche incl. Chloroform in einen Destillirkolben gebracht, der Rest mit Wasser nachgespült und bis auf ca. 20 ccm abdestillirt. Der Rückstand, welcher noch ziemlich stark nach Valeriansäure roch, wurde mit 80 ccm Wasser übergossen und nun bis auf einen Rest von 5 ccm abdestillirt. Man beobachtete in dem Destillirkolben sowie in dem Destillate kleine Mengen fester Fettsäuren, ein Beweis, dass der käufliche Amylalkohol noch aus dem Fuselöl stammende Verunreinigungen, besonders flüchtige Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt in geringer Quantität enthielt.

Das mit dem Chloroform 2 Schichten bildende Destillat wurde nun mit Baryumcarbonat vermischt und am Rückflusskühler ca. 30 Mi-

nuten lang digerirt. Darauf wurde das Chloroform abdestillirt, der Rest auf dem Wasserbade bis auf ca. 5 ccm abgedampft, das überschüssige Baryumcarbonat abfiltrirt, dieses mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft. Der Rückstand, welcher 0.396 g betrug, wurde mit Wasser und ein paar Tropfen Salpetersäure zu 100 ccm aufgelöst und davon je 50 ccm zur Bestimmung einerseits des Baryts, andererseits des Baryumchlorids verwandt. Beim Ansäuern trat sofort der intensive Valeriansäuregeruch auf; Essigsäure machte sich nicht im mindesten bemerkbar.

Die Chlorbestimmung ergab für 100 ccm 0.0638 g Baryumchlorid, welches von 0.396 g des obigen Rückstandes abzuziehen ist. Die Differenz beträgt 0.3322 g. An Baryt wurden auf 100 ccm erhalten 0.18004 g. Hiervon ist abzuziehen der dem Baryumchlorid entsprechende Baryt d. i. 0.0469 g. Es bleibt 0.13314 g Baryt übrig, welcher in 0.3322 g Barytsalz enthalten ist, also 40.07 pCt. desselben ausmacht. Da valeriansaures Baryum 45.13 pCt. Baryt enthält, so ist dieses Salz der bei Weitem überwiegende Bestandtheil des Barytsalzes. Ganz reines, valeriansaures Baryum kann nun erhalten werden, wenn reiner Amylalkohol vorhanden war. Fuselöl und käuflicher Amylalkohol enthalten aber noch Fettsäuren mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff, deren Barytsalze sich neben dem valeriansauren Baryum wiederfinden. Da diese weniger als 45.13 pCt. Baryt enthalten, so erklärt sich daraus der nothwendige Mindergehalt an Baryt. Wesentlich ist es, dass dieser nicht mehr als 45.13 pCt. ausmacht, denn alsdann wäre essigsaures Baryum zugegen, welches 60.00 pCt. Baryt verlangt. Dieser Fall tritt jedoch nach dieser Methode nie ein. Der Mindergehalt an Baryt ist im vorliegenden Falle gerade erwünscht, denn er beweist, dass alle Bestandtheile des Fuselöls an dem Trockenrückstande theilhaftig sind.

Auch der gewissermaassen gebundene, in Gestalt von Amyläther vorhandene Amylalkohol ist in Valeriansäure umgewandelt worden, welche nebst ursprünglich im Fuselöl anwesender Valeriansäure im Trockenrückstande zugegen ist.

Aus dem Barytgehalt des Trockenrückstandes resultirt stets hinlänglich genau der Gehalt des Branntweins an Fuselöl, wenn man für 1 Aequivalent Baryt 2 Moleküle Amylalkohol rechnet. Diese gefundene Menge schliesst also sowohl diejenige des reinen Amylalkohols als auch die der übrigen in geringerer Quantität vorhandenen Bestandtheile des Fuselöls, auf Amylalkohol bezogen, ein und weicht daher nicht zu weit von der Wahrheit ab, wie meine Versuche bestätigen haben. In der That berechnet sich auch im vorliegenden Falle aus

0.13314 g Baryt, 0.15315 g Amylalkohol resp. Fuselöl in 150 g, oder 1.02 g in 1000 g Brantwein.

Die qualitative Ermittlung des Fuselöls schliesst sich genau demselben Verfahren an und wird nie Veranlassung zu Irrthümern geben.

Hamburg, Laboratorium des Verfassers, Mai 1882.

271. C. Counciler und J. Schröder: Das Neubauer'sche Verhältniss der reducirenden Wirkung von Oxalsäure und Tannin.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wird häufig von praktischen Gerbern darüber geklagt, dass die Gerbstoffbestimmungen verschiedener Chemiker nicht mit einander übereinstimmen. Im Princip dürfte wohl allgemein die Löwenthal'sche Methode als die beste anerkannt sein, der zufolge gerbstoffhaltige Flüssigkeiten nach Zusatz von Indigcarminlösung mittelst Chamäleonflüssigkeit von bekanntem Wirkungswerthe titirt werden. Speciell für die Untersuchung von Eichenrinden sind die Einzelheiten dieser Methoden von C. Neubauer in dem Werke: »Die Schälung von Eichenrinden zu jeder Jahreszeit vermittelt Dampf u. s. w. von W. Wohmann, C. Neubauer und C. A. Lotichius« dargestellt. In dieser übrigens vortrefflichen Abhandlung wird S. 36 angegeben, dass 63 Theile reiner, krystallisirter Oxalsäure so viel Chamäleonlösung reduciren, wie 41.2, resp. 41.57 Theile Tannin. — Bei Ausführung einer grossen Anzahl von Gerbstoffbestimmungen nahmen wir Gelegenheit, die Zahlenverhältnisse auf seine Richtigkeit zu prüfen.

Wir wandten Flüssigkeiten an, welche die von Neubauer angegebenen Concentrationen besaßen. Etwa 2 g sehr reines, wasserfreies Tannin wurden in reinem Wasser gelöst, auf 1 L verdünnt und der Gerbstoffgehalt der erhaltenen Lösung durch genaue pyknometrische Bestimmung des specifischen Gewichts derselben vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (also nach Hammer) gefunden.

Andererseits wurden 10 g reines, übermangansaures Kali in 6 L Wasser gelöst; mit der erhaltenen Flüssigkeit wurden nun die Titrirversuche ausgeführt. In Betreff der dem Tannin vor dem Titiren zugesetzten Indigcarminlösung, der Verdünnung der Flüssigkeit u. s. w., wurden genau die Vorschriften Neubauer's befolgt; für das Reduktionsverhältniss von Oxalsäure zu Tannin ergab sich jedoch eine andere Zahl, als die von diesem angegebene.