

Auf die Darstellung des einbasisch citronensauren α -Naphtylamins (und der daraus event. erhältlichen Monaminsäure) musste verzichtet werden, da beim Verdunsten einer Lösung von je 1 Mol. Naphtylamin und Citronensäure über Schwefelsäure trotz mehrmaligem Entfärben mit Thierkohle, nur syrupdicke, dunkelviolette Massen resultirten, die aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnten.

557. Alexander Herzfeld: Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der organischen Substanz im Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

So allgemein man von der Bedeutung des Gehalts an organischer Substanz im Wasser für die Werthschätzung desselben überzeugt ist, so entbehren wir bekanntlich einer Methode, welche gestattet, selbige mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Titration mit Chamäleon in alkalischer Lösung giebt uns zwar Vergleichswerthe für den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, gestattet aber keinen Rückschluss auf die Natur der vorhandenen Kohlenstoffverbindungen. Degener und Maercker¹⁾ haben daher bei ihren Untersuchungen über die Reinigung von Fabrikwässern für die Regierungscommission, welche unter dem Vorsitz des Oberpräsidenten der Provinz Sachsen, Hrn. v. Wolff, besteht, sich derselben Methode bedient, welche Wolff zur Bestimmung des Humus vorgeschlagen hat und welche auf Oxydation der organischen Substanz mittelst Chromsäure zu Kohlensäure beruht; letztere wird im Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Degener²⁾ hat vorgeschlagen, auf diese Weise den Kohlenstoff und ausserdem mittelst Chamäleon den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff zu bestimmen. Das Verhältniss von Kohlenstoff und Sauerstoff gestattet uns dann ein Urtheil über den Grad der Oxydirbarkeit, dessen die vorhandene organische Substanz fähig ist.

Trotzdem ich nun bei der Bestimmung der organischen Substanz mit Chromsäure nach der sorgfältig durchgearbeiteten und deshalb sehr empfehlenswerthen Degener'schen Vorschrift arbeitete, kam ich bisweilen zu ganz ungläublichen Resultaten, indem viel mehr

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie d. D. Reichs. Beilage zum Augustheft 1884.

²⁾ Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie d. D. Reichs. 1882. S. 62.

Kohlenstoff im Wasser gefunden wurde, als nach den für den Glühverlust erhaltenen Werthen vorhanden sein konnte. Bei näherer Untersuchung fand ich, dass zu hohe Zahlen bei allen chlorhaltigen Wässern erhalten werden. Erwägt man, dass Chlorverbindungen beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ihr Chlor in freiem Zustand entweichen lassen, so muss es in der That von vornherein wahrscheinlich werden, dass alles vorhandene Chlor mitgefunden werden muss, während bei Anwendung von freier Chromsäure unter Weglassen der Schwefelsäure immer auch ein Theil des Chlors entweichen wird.

Bei den folgenden Experimenten verfuhr ich nach Degener's Angaben, benutzte aber statt seines Apparates einen etwas verbesserten Rose'schen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure. Das lange Chlorcalciumrohr, welches dabei nur in der oberen Hälfte gefüllt ist, versah ich am unteren leeren Ende mit einem Kühler, so dass die entwickelten Wasserdämpfe resp. flüchtigen Säuren sich condensirten und in den Entwicklungskolben zurückflossen. Zwischen das Chlorcalcium legte ich neuerdings eine Schicht von gepulvertem Antimon, um das Chlor zu absorbiren.

Ehe letztere Einrichtung getroffen war, wurde beispielsweise erhalten:

	Zunahme des Kaliapparates
1) bei Anwesenheit von 0.1 g Kochsalz im Entwicklungskolben in destillirtem Wasser	0.0410 g
2) von 0.2 g Kochsalz	0.1209 »
3) von 0.3 g Kochsalz	0.1759 »

Es berechnet sich Chlor bei 1) 0.607; 2) 0.1214; 3) 0.1821, so dass also in der That bei 2) und 3) beinahe die ganze Menge des Chlors als Kohlensäure gefunden wurde. Folgende weitere Versuche bestätigen den Einfluss des Chlors auf das Resultat der Bestimmung.

- 1) 0.1 g Raffinade ohne Kochsalz gaben 0.1565 CO₂; berechnet 0.1544.
- 2) 0.2 g Raffinade ohne Kochsalz gaben 0.3102 CO₂; berechnet 0.3087.
- 3) 0.1 g Raffinade + 0.1 g Kochsalz gaben 0.1938 CO₂; berechnet 0.1544.
- 4) 0.1 g Raffinade + 0.2 g Kochsalz gaben 0.2623 CO₂; berechnet 0.1544.
- 5) 0.3 g Kochsalz ohne Raffinade gaben 0.1777 CO; berechnet 0.
- 6) 0.1 g Raffinade + 0.4 g Kochsalz gaben 0.4040 CO₂; berechnet 0.1544.

Wie man sieht, können durch Vernachlässigung des Chlors bei dieser Methode Fehler entstehen, die die Resultate ganz werthlos

machen, es wird dies der Fall sein beispielsweise bei der Untersuchung der Abwässer vom Knochenkohlenhause der Rohzuckerfabriken, welche recht beträchtliche Mengen Chlor enthalten können. Ich versuchte zunächst dem Uebelstande abzuhelpfen, indem ich hinter das Chlorcalcium trocknes Antimon legte, welches bekanntlich Chlor begierig absorbiert. Es wurden jedoch trotzdem noch zu hohe Resultate erhalten, weil das gebildete Antimontrichlorid bei wiederholtem Gebrauch unter Wasseranziehung aus der Luft Salzsäuredämpfe ausstösst, die in den Kaliapparat übergehen. Erst nachdem das Antimon in gepulvertem Zustand in die Mitte des Chlorcalciumrohres gebracht und durch das vorn und hinten vorgelegte Chlorcalcium vor Wasserdämpfen geschützt war, wurden befriedigende Resultate erhalten.

Mit vorgelegtem Antimon.

- 1) 0.1 g Kochsalz gab nur eine Zunahme von 0.0010 g.
- 2) 0.1 g Raffinade + 0.2 g Kochsalz gaben 0.1554 CO₂ statt 0.1554 berechnet.
- 3) 0.1 g Raffinade + 0.3 g Kochsalz gaben 0.2040 CO₂ statt 0.1544 berechnet.
- 4) 0.4 g Kochsalz gaben 0.0288 Zunahme.
- 5) 0.1 g Raffinade + 0.5 g Kochsalz gaben 0.1555 CO₂ statt 0.1544 berechnet.
- 6) 0.2 g Raffinade + 0.8 g Kochsalz gaben 0.3443 CO₂ statt 0.3087 berechnet.

Die Resultate fielen stets befriedigend aus, sofern nicht zu rasch gearbeitet wurde und genügend frisches Antimon vorhanden war. Es empfiehlt sich, das Metall zuvor anzuätzen und dann zu trocknen. Selbstverständlich wird man statt des Antimons auch andere Chlorabsorbtionsmittel mit Erfolg anwenden können.

Ich unternahm weiter einige Versuche, welche zeigen, dass nach dieser Methode nicht nur der Kohlenstoff in leicht oxydirbarer Form, sondern auch derjenige ziemlich beständiger Verbindungen gefunden wird. Es ist angenommen worden, dass die der Fettsäurereihe angehörigen Gährungsproducte, speciell die Buttersäure, dabei der Zersetzung entgehen.

Essigsäures Natron.

- 0.2 g gaben bei raschem Arbeiten 0.0840 CO₂; berechnet 0.1294
- 0.2 g gaben bei langsamem Arbeiten 0.1130 CO₂; berechnet 0.1294
es wurde also bei langsamem Arbeiten (bei langem Erhitzen) fast aller Kohlenstoff der Essigsäure gefunden.

Stearinsäure.

0.1 g gaben bei zweistündiger Oxydation 0.2628 CO₂; berechnet 0.2789 CO₂.

Dass die zwischen der Essigsäure und Stearinsäure liegenden Fettsäuren gleichfalls oxydirt werden, zeigt das qualitative Experiment.

Phtalsäure.

0.3 g gaben nach 1 $\frac{1}{2}$ stündiger Oxydation 0.644 CO₂; berechnet 0.704 CO₂; es werden also auch Körper der aromatischen Reihe so gut wie vollständig zersetzt.

558. Franz Volpert: Ein Beitrag zur Kenntniss der Gluconsäuren.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 11. October von Hrn. Alexander Herzfeld.)

Nachdem die Identität der Dextronsäure aus Dextrin und der Maltonsäure aus Maltose mit der Gluconsäure aus Glucose nachgewiesen wurde, bleiben von Isomeren der Gluconsäure noch die Lactonsäure aus Latose, die Arabonsäure aus Arabinose, die Glycogensäure aus Glycogen, die Mannitsäure aus Mannit und endlich die Paragluconsäure, welche von Hoenig¹⁾ durch Behandlung von gewöhnlicher Gluconsäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht erhalten worden ist. Von den genannten Säuren zeigen die Lactonsäure, Arabonsäure und Mannitsäure prägnante Unterschiede gegenüber der gewöhnlichen Gluconsäure, die Glycogensäure ist derselben nach der Bearbeitung von Chittenden²⁾ so ähnlich, dass man füglich die Identität beider Säuren annehmen kann.

Die Paragluconsäure von Hoenig giebt krystallisirte Ammon- und Kalisalze, welche von der gewöhnlichen Gluconsäure nicht erhalten worden sind, während die Salze der alkalischen Erden im Gegensatz zu denen der letzteren Säure nur im amorphen Zustande gewonnen wurden.

Auf Veranlassung des Hr. Dr. Herzfeld habe ich mich damit beschäftigt, die Gluconsäure etwas näher zu untersuchen und insbesondere ihre Beziehungen zur Paragluconsäure festzustellen. Es lag

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chemie I, 49.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 206.