

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß in beiden Fällen das Triacetat erzielt worden ist. Die gute Übereinstimmung in den Ausbeuten sowie bei den Acetylwerten veranschaulicht die Identität der beiden Cellulosepräparate verschiedener Herkunft.

2. Hydrolyse der Acetate und Glucosidbildung. Wir hielten uns an die Vorschrift von Irvine und Hirst:

5 g des Triacetats wurden mit 75 g acetonfreiem Methylalkohol, dem etwa 1 % Chlorwasserstoff zugefügt worden waren, in einer Druckflasche auf 125° während 65–70 Stunden erhitzt. Es ist empfehlenswert, die Erhitzung möglichst nicht zu unterbrechen. Andernfalls tut man gut, wenigstens 8–10 Stunden ohne Unterbrechung zu erhitzen. Nach 65–70 Stunden war ein kleiner Teil ungelöst geblieben. Dieser wurde durch Dekantieren abgetrennt und dann nochmals mit etwa 50 ccm Methylalkohol (1 % Chlor enthaltend) 12–15 Stunden erhitzt. Der dann noch verbliebene kleine unlösliche Rest wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die goldgelbe Lösung des so entstandenen Methylglucosids wurde mit Silbercarbonat neutralisiert, mit Tierkohle entfärbt und durch Abdestillieren des überschüssigen Methylalkohols auf ein kleines Volumen konzentriert. Die weitere Konzentrierung geschah durch Eindampfen der in einer Kristallisierschale befindlichen Flüssigkeit im Vakuum (40 mm). Der so erhaltene Sirup blieb über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator stehen. In wenigen Tagen war die ganze Masse kristallisiert. Sie wurde getrocknet und bis zum konstanten Gewicht gewogen. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhielten wir die Glucoside in feinen, weißen, nadelähnlichen Kristallen vom Schmelzpt. 163–165°, entsprechend der α -Form der Methylglucoside.

Die Ausbeuten und die Werte für die spezifische Rotation zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

	Baumwoll- cellulose	Holzcellulose
Gewicht des aschefreien Acetats	4,77 g	4,59 g
Ausbeuten an Methylglucosid	3,06 g	2,99 g
Ausbeuten in Prozenten d. aschefreien Acetats	64,10 %	65,10 %
Schmelzpunkt der Glucoside*)	164–165°	163–164°
Spez. Rotation des krist. Glucosids α_D	18°: 157,2	156,3
Spez. Rotation des aus der Mutterlauge gewonnenen Rückstands (Mischung von α - und β -Form) α_D	18°: 42,46	33,36
Theoretische Glucosidausbeute	67,30 %	67,30 %
Ausbeute in Prozenten der Theorie	95,20 %	96,70 %
Spez. Rotation von reinem α -Glucosid**)	157,5	157,5
	156,8	156,8

*) Schmelzpunkt von reinem α -Glucosid: 165–166°. Die oben angegebenen etwas kleineren Werte sind offenbar auf Spuren von β -Glucosid zurückzuführen (β -Glucosid schmilzt bei 108–110°).

**) Vgl. Burquelot, Herissey und Bridel C. r. 156, 491 [1913] und Tietze, Chem. Zentralbl. 1898, II, S. 1080. β -Glucosid zeigt die spezif. Rotation von – 32.

Da die erzielten Glucosidausbeuten als recht befriedigend bezeichnet werden können (vgl. Tabelle 2, Spalte 3, 7 und 8), so haben wir in diesem Falle auf die weitere Spaltung der Glucoside und die Abscheidung der Glucose verzichtet.

Die recht gute Übereinstimmung in den Ausbeuten, in den Schmelzpunkten (Spalte 4) und den Rotationswerten (Spalte 5 und Spalte 9) bei den Glucosiden von Baumwollcellulose und von Holzcellulose beweisen wiederum die Identität der beiden Cellulosepräparate.

II. Gewinnung von Glucose nach Monier-Williams.

1. Hydrolyse der Cellulose mit 72prozentiger Schwefelsäure. Wir folgten zunächst der Methode von Ost und Wilkening:

5 g Cellulose wurden mit 25–30 ccm 72 % iger Schwefelsäure verrieben, die Masse blieb etwa eine Woche stehen. Die Cellulose löste sich nach ein paar Stunden in der Schwefelsäure zu einer trüben Lösung, die bei längerem Stehen braun und schließlich dunkelbraun wurde. Nach einer Woche wurde die Lösung auf 2 l Wasser verdünnt und etwa 15 Stunden im Kolben mit Rückflußkühler gekocht, wobei eine unlöslich gebliebene kolloide Suspension koagulierte und sich zu Boden setzte. Diesen Rückstand haben wir abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug (bei verschiedenen Versuchen) nur 0,02–0,5 % der angewandten Cellulose.

Wir verfahren nun weiter nach dem Vorschlage von Monier-Williams:

Die klare Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, dann filtriert (wobei das gebildete Bariumsulfat gut ausgewaschen wurde) und schließlich im Vakuumverdampfer (40 mm) auf dem

Wasserbade eingengt. Hierbei trugen wir Sorge, die sich beim Eindampfen einstellende, schwach alkalische Reaktion jeweils durch Zufügen von wenigen Tropfen $\frac{1}{2}$ n.-Schwefelsäure (nach Zugabe von etwas Methylrot als Indicator) zu beseitigen, um Verluste an Glucose zu vermeiden. Der erhaltene, schwach braun gefärbte Rückstand wurde nun mit acetonfreiem Methylalkohol extrahiert. Nach dem Abfiltrieren des Extraktes von unlöslicher anorganischer Substanz wurde er mit Tierkohle entfärbt und neuerdings im Vakuum zum Sirup eingedampft. Indessen kristallisierte die Masse, im Gegensatz zu Monier-Williams' Mitteilung, nicht so leicht. Auch nach tagelangem Stehen und Trocknen im Exsikkator zeigte er keine Neigung zur Kristallisation. Erst als wir ihn mit wenigen Glucosekristallen impften, setzte (beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure) die Kristallisation ein und ließ in wenigen Tagen die ganze Masse erstarren. — Vielleicht wird die Kristallisation, die nach Monier-Williams sofort einsetzen soll, dadurch verzögert, daß der Methylalkohol nicht ganz wasserfrei bleibt, wenn die einzelnen Operationen nicht schnell und unmittelbar aufeinanderfolgen. — Die kristallisierte Masse wurde nunmehr im Vakuum (20 mm) getrocknet und dann gewogen.

Die so festgestellte Ausbeute haben wir dann noch durch Bestimmung der spez. Rotation und des Reduktionsvermögens kontrolliert. Zur weiteren Identifizierung schieden wir das Osazon ab. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

	Baumwoll- cellulose	Holzcellulose
Lufttrockene Cellulose angewandt	5,00 g	5,00 g
Wasser- u. aschefreie Cellulose angewandt	4,68 g	4,63 g
Unlöslicher Rückstand	0,0235 g	0,092 g
Ausbeute an wasser- u. aschefreier Glucose	4,99 g	4,97 g
Ausbeute in Prozenten der wasser- u. aschefreien Cellulose	106,6 %	107,3 %
Theoretische Ausbeute	111,1 %	111,1 %
Ausbeute in Prozenten d. Theorie (wied. erhalten)	101,0 %	103,4 %
Ausbeute in Prozenten best. durch Rotation	101,9 %	105,8 %
Ausbeute in Prozenten best. durch Reduktion	95,96 %	98,54 %
Schmelzpunkt der Osazone	210°	207–208°

Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, daß in beiden Fällen rund 96 % der Theorie an kristallisierter Glucose erhalten worden sind. Die durch Rotation und durch Reduktion kontrollierten Ausbeuten bleiben hinter den Substanzausbeuten etwas zurück; so daß der wirkliche Ausbeutewert etwas niedriger als 96 % angenommen werden muß.

Im übrigen finden wir auch hier eine befriedigende Übereinstimmung in den Substanzausbeuten und in den übrigen Werten bei beiden Cellulosearten, so daß auch hier wieder die Hypothese von der Identität aller pflanzlichen Cellulosearten aufs beste gestützt wird. Die geringen Unterschiede in den Werten der beiden Cellulosepräparate sind offenbar auf einen geringen Pentosanrest (1,62 %) in der Holzcellulose zurückzuführen.

Zusammenfassung:

Die Auffassung von der Identität der Cellulose verschiedener Herkunft (im vorliegenden Fall von Baumwollcellulose einerseits und Holzcellulose andererseits) wird durch folgende Ergebnisse gestützt:

1. Aus beiden Cellulosepräparaten läßt sich (nach der Methode von Barnett) ein reines Triacetat in der gleichen Ausbeute gewinnen.

2. Die Behandlung der Triacetate mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff nach Irvine, Soutar und Hirst ergibt in beiden Fällen das gleiche α -Methylglucosid in der gleichen Ausbeute.

3. Durch Sulfolyse nach Ost und Wilkening und weitere Aufarbeitung nach Monier-Williams erhält man aus beiden Cellulosepräparaten die gleiche Menge kristallisierte Glucose. [A. 174.]

Nachweis eines Alkalizusatzes zur Milch durch Titration der Aschenphosphate.

Von G. GAHRTZ.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

(Eingeg. 10. 8. 1923.)

Wie bekannt, ist die Milch asche reich an Phosphorsäure. Zu ihrer Bindung stehen Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und in Spuren Eisen zur Verfügung. Bei dem hohen Prozentsatz an Calcium kann man annehmen, daß vorwiegend Phosphate der Erdalkalimetalle

vorhanden sind, und demnach die Menge an wasserlöslichen Phosphaten nur gering ist.

Da jedoch Söldner¹⁾ anderseits für einen Liter Milch an sich berechnet:

CaHPO ₄ zu 0,671 g	entsprechend	0,3501 g P ₂ O ₅
Ca ₃ (PO ₄) ₂ zu 0,806 g	"	0,3691 g P ₂ O ₅
MgHPO ₄ zu 0,336 g	"	0,1967 g P ₂ O ₅
		0,9159 g P ₂ O ₅

KH ₂ PO ₄ zu 1,156 g	"	0,6001 g P ₂ O ₅
K ₂ HPO ₄ zu 0,835 g	"	0,3404 g P ₂ O ₅
		0,9405 g P ₂ O ₅

könnte man unter der Voraussetzung, daß bei der Veraschung keine Umsetzungen stattfinden, wiederum erwarten, daß in der Asche etwa die Hälfte der Gesamtphosphorsäure, nämlich die an Kalium gebundene, in Wasser löslich sei. Nun kommt aber bereits Farnsteiner²⁾ in der Arbeit über den Alkalitätswert der Aschen zu dem Schluß, daß in phosphorsäurereichen magnesiahaltigen Aschen eine Berechnung des wasserlöslichen und wasserunlöslichen Anteils nicht möglich ist.

Zur Klärung der Frage blieb demnach nur noch die experimentelle Prüfung. Zur Bestimmung der Phosphorsäure schien das maßanalytische Verfahren von Pfyl³⁾, das auch in der neuesten amtlichen Untersuchung des Weines Eingang gefunden hat, wegen seiner Einfachheit recht geeignet zu sein, zumal in der angeführten Arbeit diese Methode bereits für Milch besonders empfohlen ist. Zur weiteren Prüfung des Verfahrens wurde daher in einigen Milchaschen die Phosphorsäure gewichts- und maßanalytisch bestimmt.

Es wurde gefunden in 50 ccm Milch P₂O₅:

maßanalytisch:	gewichtsanalytisch:
0,1065 g	0,0983 g
0,0987 g	0,0960 g
0,0920 g	0,0842 g
0,1125 g	0,1062 g

Ferner wurden in aliquoten Teilen von Milchaschenlösungen ermittelt:

maßanalytisch:	gewichtsanalytisch:
0,0012 g P ₂ O ₅	0,0017 g P ₂ O ₅
0,0082 g "	0,0099 g "

Demnach gab also die maßanalytische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Milch asche befriedigende Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen.

Wohl infolge einer geringen Löslichkeit der Calciumphosphate enthielt aber der Aschenauszug stets Spuren von Calcium. Je nach dem Grade des Auswaschens der Asche mußte daher die Menge der Phosphorsäure im wasserlöslichen Anteil verschieden sein, und die Eindeutigkeit der Beurteilung beeinträchtigen. Durch Zusatz von etwas Ammoniak zum Wasser ließ sich dieser Nachteil beseitigen. Hierdurch wurde der Auszug frei von Calcium. Es wurde nun wie folgt gearbeitet:

50 ccm Milch werden in einer Platinschale eingedampft, in bekannter Weise sorgfältig verascht, und die Asche wiederholt mit ammoniakhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auf einem Filter ausgewaschen. Nachdem das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet ist, wird der Rückstand mit 10 ccm 25%iger Salzsäure wiederum eingedampft und schließlich mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Die saure Lösung wird darauf nach Zusatz von einem Tropfen Methylorange mit $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge fast bis zum Umschlag des Methylorange titriert. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade neutralisiert man dann die Lösung in der Kälte mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge. Die nicht mehr als 20 ccm betragende Flüssigkeitsmenge wird nun nach Zugabe von 30 ccm neutraler 40%iger Calciumchloridlösung zum Sieden erhitzt, in Eiswasser abgekühlt, darauf mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bis zur Rötung titriert. Die gut verkorkte Flüssigkeit bewahrt man im Eisschrank auf und titriert sie am folgenden Tage nach. Die bei Gegenwart von Phenolphthalein verbrauchte Menge Lauge mit 3,55 multipliziert, ergibt dann die vorhandenen Milligramme wasserlöslicher Phosphate aus 50 ccm Milch, berechnet als P₂O₅.

Zur Bestimmung der in Wasser unlöslichen Phosphate löst man den Rückstand auf dem Filter mit Salzsäure, wäscht dieses mit Wasser nach und füllt das Filtrat im 100 ccm-Kölbechen bei 15° C auf. 25 ccm hiervon werden zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird dann nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure in wenig Wasser gelöst, und die darauf etwa 20 ccm betragende Flüssigkeit, wie vorhin angegeben, nacheinander bei Gegenwart von Methylorange und Phenolphthalein titriert. Da jeder bei Gegenwart von Phenolphthalein verbrauchte Kubikzentimeter wieder

3,55 mg P₂O₅ entspricht, so erhält man durch Multiplikation der Anzahl Kubikzentimeter mit 14,2 den in Wasser unlöslichen Anteil der Phosphate der ursprünglichen Milch asche als P₂O₅.

Bei den Titrationen wurde auf die Spuren Eisen, die sich in der Milch asche finden, keine Rücksicht genommen. In der nachfolgenden Tabelle ist das Ergebnis zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Spez. Gew.	Fett %	In 100 ccm Milch:				In 100 g P ₂ O ₅	
			Asche g	P ₂ O ₅ löslich g	P ₂ O ₅ unlöslich g	P ₂ O ₅ Gesamtmenge g	löslich g	unlöslich g
Marktmilch								
1	—	—	0,7508	0,0170	0,1980	0,2150	7,9	92,1
2	1,0312	2,75	0,7656	0,0138	0,1534	0,1672	8,3	91,7
3	1,0313	2,80	0,7690	0,0128	0,1504	0,1632	7,9	92,1
4	1,0313	3,05	0,7722	0,0022	0,1624	0,1646	1,3	98,7
5	1,0292	2,75	0,7366	0,0152	0,1634	0,1786	8,5	91,5
6	1,0323	0,2	0,7500	0,0040	0,1832	0,1872	2,1	97,9
Stallproben								
7	1,0316	2,55	0,7550	0,0036	0,1932	0,1968	1,8	98,2
8	1,0303	2,15	0,7860	0,0198	0,1932	0,2130	9,3	90,7
9	1,0310	2,55	0,6932	0,0022	0,1818	0,1840	1,1	98,9
10	1,0312	3,50	0,7306	0,0106	0,1888	0,1994	5,3	94,7
11	1,0309	3,85	0,7412	0,0120	0,2172	0,2292	5,2	94,8
Mittel:	1,0310	2,62	0,7500	0,0103	0,1805	0,1907	5,3	94,7
Ziege I:	1,0316	3,55	0,7566	0,0018	0,1846	0,1864	1,00	99,0
„ II:	1,0315	4,1	0,7864	0,0092	0,2158	0,2250	4,1	95,9

Hiernach sinkt in 100 ccm Milch der Wert der wasserlöslichen Phosphate, ausgedrückt in mg P₂O₅ bis auf 2,2 und erreicht die Höchstgrenze von 19,8 mg. Für den unlöslichen Anteil ergeben sich die Grenzen 150,4 und 217,2 mg. Bezieht man die Werte auf die Gesamtmenge P₂O₅, so findet man:

löslich: 1,1 — 9,3 % P₂O₅
unlöslich: 90,7 — 98,9 % P₂O₅

Zwei Proben Ziegenmilch, die in der gleichen Weise untersucht wurden, lieferten ein ähnliches Ergebnis.

Wie aus der Zusammenstellung zu ersehen ist, sind weder das spezifische Gewicht, noch der Fettgehalt oder die Menge der Asche von Einfluß auf die Löslichkeit der Phosphate. Wie jedoch weiter unten gezeigt wird, hängt diese von der Alkalität der Asche ab.

Bislang wurde bei der titrimetrischen Bestimmung des Alkalis in phosphorsäurereichen Aschen die Gegenwart dieser Säure als sehr störend empfunden. Nach Pfyl⁴⁾ war der Nachweis eines Alkalizusatzes zur Milch auf titrimetrischem Wege ohne einwandfreie Titration der Aschenphosphate nicht sicher zu erbringen. Farnsteiner⁵⁾ entfernt deshalb vorher die Phosphate in seinem bekannten Verfahren der Alkalitätsbestimmung durch Fällung. Da nun, wie oben festgestellt, im wässrigen Auszug der Milch asche die Menge der Phosphorsäure nur gering und quantitativ leicht zu bestimmen ist, so durfte man hoffen, einen Alkalizusatz zur Milch im wasserlöslichen Anteil der Asche titrimetrisch leicht nachweisen zu können. Zwar läßt sich, wie bekannt, mit Rosolsäure auf einfache Weise zugefügtes Alkali im allgemeinen schnell ermitteln; jedoch versagt diese Prüfung, wenn der Alkalizusatz dem Säuregrad der Milch geschickt angepaßt oder die alkalische Reaktion durch fortschreitende Säuerung wieder aufgehoben ist, desgleichen, wenn die Milch bereits vollends geronnen ist. Für solche Fälle ist der sichere Nachweis eines Alkalizusatzes ganz besonders erwünscht.

Wenn zur Milch Alkali (NaHCO₃ oder Na₂CO₃) gegeben wird, so ist von vornherein mit zwei Möglichkeiten hinsichtlich des Erscheinens des Alkalis in der Asche zu rechnen.

1. Das Alkali geht unverändert in den wässrigen Auszug der Asche über;

2. Das Alkali setzt sich mit der Asche ganz oder teilweise um.

Der Lösung dieser Fragen lag folgende Überlegung zugrunde:

Titriert man freie Phosphorsäure bei Gegenwart von Methylorange, so schlägt, wie bekannt, die Farbe dann in Gelb um, wenn das erste H⁺-ion abgesättigt und nur noch Dihydrophosphation H₂PO₄ vorhanden ist. Da nun infolge der Behandlung der Milch asche mit Ammoniak im wässrigen Auszug die Phosphorsäure als tertiäres Salz vorliegt, so muß hinsichtlich der Phosphate die Lösung gegen

¹⁾ König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel, II. Bd., 4. Aufl., S. 594.

²⁾ Z. U. N. G. 13, 337 [1907].

³⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 47. Bd., S. 1.

⁴⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 47. Bd., S. 2.

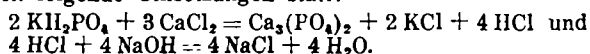
⁵⁾ Z. U. N. G. 13, 305 [1907].

Methylorange neutral sein, wenn bei der Titration mit Salzsäure die verbrauchten Kubikzentimeter Salzsäure der Gleichung



genügen. Mit anderen Worten zwei Moleküle Salzsäure entsprechen einem Molekül Phosphorsäure (H_3PO_4).

Versetzt man darauf die gegen Methylorange neutrale Phosphatlösung mit genügend Chlorcalciumlösung und titriert bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator weiter bis zur neutralen Reaktion, so finden folgende Umsetzungen statt:



In diesem Falle entsprechen also zwei Moleküle Natriumhydroxyd ebenfalls einem Molekül Phosphorsäure (H_3PO_4).

Will man also die Menge des an Kohlensäure gebundenen Alkalis feststellen, so braucht man nur den Aschenauszug zuerst mit Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange und dann nochmals nach Zusatz von Chlorcalcium mit Natronlauge, Phenolphthalein als Indicator, zu titrieren. Aus den verbrauchten Kubikzentimetern Salzsäure abzüglich der Kubikzentimeter Natronlauge läßt sich dann leicht die Menge des vorhandenen Alkalicarbonats berechnen.

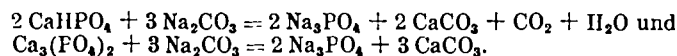
Praktisch gestalteten sich die Versuche folgendermaßen:

50 ccm Milch wurden, um den normalen Gehalt an Alkalicarbonat zu bestimmen, gegen Flammengase möglichst geschützt, für sich verascht. Außerdem wurden auf Zusatz weniger gemessener Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ n.-Natronlauge oder einer gewogenen Menge Natriumbicarbonat weitere 50 ccm der gleichen Milch verascht. Die in bekannter Weise hergestellten Aschenauszüge verdampfte man dann zur Trockne, löste sie in überschüssiger gemessener $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure und titrierte mit $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, Methylorange als Indicator, zurück. In der von neuem zur Trockne eingedampften Flüssigkeit wurde dann die Phosphorsäure mit $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, wie früher beschrieben, titriert.

Wie ersichtlich, verbraucht die wasserlösliche Asche aus 50 ccm Kuhmilch mitunter bis zu 1,3 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure (Nr. 3) für natürlich vorhandenes Alkalicarbonat und geht andererseits herunter bis auf 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure (Nr. 2). Theoretisch wäre allerdings als geringster Wert höchstens 0 zu erwarten, wenn die Asche überhaupt kein Alkalicarbonat enthielte; aber es ist sehr wohl denkbar, daß ein Salz $(NH_4)_2K_2PO_4$ hydrolytisch zerlegt wird in NH_4OH und K_2HPO_4 , und daß dann beim Einengen der Lösung Ammoniak entweicht. Werden doch auch bekanntlich neutrale Chlorammoniumlösungen bei längerem Kochen sauer. Wie sich ferner aus der Tabelle ergibt, wurde in den Fällen 1–4 zugesetztes Alkali zwar ermittelt, jedoch stets nicht unerheblich weniger als die zugesetzte Menge. Das Alkali hat sich also mit den unlöslichen Phosphaten teilweise umgesetzt und sich so dem Nachweis entzogen, vielleicht nach der Gleichung:



In Nr. 2 tritt die Umsetzung deutlich zutage; da hier der Gehalt an löslicher Phosphorsäure nicht unwesentlich erhöht ist, vermutlich im Sinne der Gleichungen:



Bei der Berechnung des wiedergefundenen Alkalis wurde daher in diesem Falle das Mehr an löslicher Phosphorsäure mitberücksichtigt. Um nun wenigstens den schädlichen Einfluß von $CaHPO_4$ auszuschalten, wurde in dem Versuch Nr. 5 zugleich mit Natriumbicarbonat Calciumcarbonat zur Milch gegeben. Jetzt fand man durch Titration zu viel Natriumbicarbonat in der Asche. Wahrscheinlich wurde das Ergebnis durch etwas in Ammoniakwasser gelöstes Calciumcarbonat beeinträchtigt.

Im wässrigen Auszug der Asche war also zugesetztes Alkali quantitativ nicht bestimmbar. Trotzdem läßt sich ein Alkalizusatz zur Milch nachweisen. Wie nämlich analytisch in zehn Proben festgestellt war, verbraucht im Durchschnitt der Aschenauszug von 50 ccm Milch zur Titration der wasserlöslichen Phosphorsäure 1,35 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH entsprechend 1,35 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl. Da ferner bei Nr. 3 im Höchsfalle für die Titration des Alkalicarbonats der Asche von 50 ccm ursprünglicher Milch 1,3 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl genügen, so liegt der Verdacht eines Alkalizusatzes vor, wenn der wässrige Auszug der mit Ammoniak behandelten Asche von 50 ccm Milch zur Neutralisation mit Methylorange als Indicator mehr als 2,65 oder rund 2,7 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl verbraucht. In diesem Falle muß bei nachfolgender Titration der Phosphorsäure mit Natronlauge bei Gegenwart von Chlorcalcium und Phenolphthalein die der Phosphorsäure entsprechende Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n. HCl festgestellt und von der Gesamtmenge der verbrauchten Kubikzentimeter HCl abgezogen werden. Verbleiben jetzt mehr als 1,3 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl, so hat die Milch mit großer Wahrscheinlichkeit einen Zusatz von Alkali erfahren. Zwei Fälle der Praxis bestätigten die Richtigkeit dieser Ausführungen:

1. Marktmilch:

Spez. Gewicht	1,0303
Fett	3,3 %
Fettfreie Trockensubstanz	8,50 %
Reaktion gegen Lackmuspapier	schwach alkalisch
Reaktion gegen Rosolsäure	rötlich

Die Milch hatte also durchaus normale Zusammensetzung. Immerhin zeigten die beiden Farbreaktionen deutlich an, daß ihr Alkali zugefügt war. Die weitere Untersuchung in dieser Richtung ergab folgendes: Der wässrige Auszug der Asche aus 50 ccm Milch verbrauchte 3,1 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl. Für die Titration der Phosphorsäure genügten 0,35 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH. Mithin waren für an Kohlensäure gebundenes Alkali 2,75 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl vorhanden, die um 1,45 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl die Höchstgrenze von 1,3 ccm für normale Milch überschritten und somit den durch Rosolsäure und Lackmuspapier festgestellten Alkalizusatz bestätigten.

Tabelle 2.

Nr.	Art der Probe:	In 50 ccm Milch Asche: g	Verbr. ccm HCl 10 für wasserlösliche Asche aus 50 ccm Milch:		Alkalität nach Farnsteiner in der wasserlöslichen Asche aus 100 ccm Milch:	Wieder- gefundenes Alkali: g	In 100 ccm Milch:			In 100 g P_2O_5 :	
							P_2O_5 löslich	P_2O_5 unlöslich	P_2O_5 Gesamt- menge	löslich	unlöslich
1.	Milch + 0,0400 g NaOH	0,3775	1,7 6,0	0,5 0,6	+ 0,24 + 1,08	0,0172 g NaOH	0,0036 0,0042	0,1932 0,1902	0,1968 0,1944	1,8 2,2	98,2 97,8
2.	Milch + 0,4000 g NaHCO ₃	0,3930	2,3 40,3	2,8 7,1	— 0,10 + 6,64	0,3394 g NaHCO ₃	0,0198 0,0504	0,1932 0,1648	0,2130 0,2152	9,3 23,4	90,7 76,6
3.	Milch + 0,0600 g NaOH	0,3466	1,6 9,2	0,3 0,3	+ 0,26 + 1,78	0,0304 g NaOH	0,0022 0,0022	0,1818 0,1738	0,1840 0,1760	1,1 1,3	98,9 98,7
4.	Milch + 0,2000 g NaHCO ₃	0,3653	1,75 17,0	1,5 2,0	+ 0,05 + 3,0	0,1281 g NaHCO ₃	0,0106 0,0142	0,1888 0,1832	0,1994 0,1974	5,3 7,2	94,7 92,8
5.	Milch + 0,05 g NaHCO ₃ + 0,3 g CaCO ₃	0,3706	1,6 9,75	1,7 0,5	— 0,02 + 1,85	0,0807 g NaHCO ₃	0,0120 0,0036	0,2172 0,2216	0,2292 0,2252	5,2 1,6	94,8 98,4
6.	4 : 1 3 : 1 2 : 1	0,3783	1,75	0,25	+ 3,00		0,0018	0,1846	0,1864	1,0	99,0
7.	Milch 2 : 1 1 : 1	0,3932	1,2	1,3	— 0,02		0,0092	0,2158	0,2250	4,1	95,9

2. Magermilch:

Spez. Gewicht	1,0314
Fett	2,8 %
Fettfreie Trockensubstanz	8,67 %
Reaktion gegen Lackmuspapier	noch eben amphoter
Reaktion gegen Rosolsäure	schwach rosa

Hiernach lag eine normale Milch vor, die verdächtig war, einen geringen Alkalizusatz erhalten zu haben. Die Titration des Aschenauszuges gab folgende Werte:

Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ n.HCl	3,40 ccm
Titration der Phosphorsäure an $\frac{1}{10}$ n.NaOH	1,65 ccm
	1,75 ccm,

davon ab für Alkali normaler Milch an $\frac{1}{10}$ n.HCl 1,3 ccm

Rest: 0,45 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl
für zugesetz-
tes Alkali

Die Titration steht also im Einklang mit dem durch Rosolsäure bzw. Lackmuspapier festgestellten Befund.

Auf diesen Fall wird weiter unten noch einmal eingegangen.

Man kann also in der geschilderten Weise einen Alkalizusatz in der Asche nachweisen. Wünschenswerter mußte es jedoch erscheinen, diesen wenigstens annähernd quantitativ zu bestimmen. Auch wird sich ein Fälscher eher zu einem Geständnis verstehen, wenn er merkt, daß der Sachverständige über seine Fälschung durch die chemische Analyse gut unterrichtet ist.

Wie bereits nachgewiesen, findet man bei der Titration des Aschenauszuges nur einen Teil des zugesetzten Alkalis wieder. Bei sinngemäßer Titration der Gesamtasche lag aber die Möglichkeit vor, alles zu fassen.

Es wurden daher je 50 ccm Milch, einmal ohne und einmal mit Zusatz von 0,05 g NaHCO_3 eingedampft und wie gewöhnlich verascht. Ein Behandeln der Asche mit Ammoniak war, wie durch Parallelversuch festgestellt wurde, ohne Einfluß. Man löst sie daher in überschüssiger, gemessener $\frac{1}{10}$ n.HCl und führt sie nach kurzem Erwärmen aus dem Wasserbad in einen 100 ccm Meßkolben über. Nach dem Erkalten wird bei 15° aufgefüllt und umgeschüttelt. Hier von werden jetzt 25 ccm bei Gegenwart von Methylorange zurücktitriert und daraus der Gesamtverbrauch von Salzsäure berechnet. Dann wird die Flüssigkeit zur Trockne eingedunstet, der Trockenrückstand mit einigen Tropfen Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 und wenig Wasser in Lösung gebracht, in bekannter Weise erst mit $\frac{1}{2}$ n- und dann mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge neutralisiert und schließlich die Phosphorsäure nach Zugabe von 30 ccm neutraler 40 % iger Chlorcalciumlösung titrimetrisch mit Phenolphthalein als Indicator durch $\frac{1}{10}$ n.NaOH unter den bereits früher angegebenen Bedingungen bestimmt.

Es wurden gefunden für 50 ccm Milch:

	Milch:	Milch + 0,05 g NaHCO_3 :
Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ n.HCl	31,6 ccm	37,2 ccm
Titration der Phosphorsäure $\frac{1}{10}$ n.NaOH	30,6 ccm	29,6 ccm
Verbrauch für Alkalicarbonat dem- nach $\frac{1}{10}$ n.HCl	1,0 ccm	7,6 ccm

Mithin verbleiben für zugesetztes NaHCO_3 6,6 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl = 0,0554 g NaHCO_3 . Durch die Analyse konnte also annähernd die angewandte Menge ermittelt werden. Da nun die Bestimmung des zugesetzten Alkalis in der ganzen Asche einfacher und bei weitem genauer ist als die in ihrem wässrigen Auszug, wo fast immer zu wenig vorhanden war, so bleibt nur noch übrig, den Durchschnittsverbrauch an Salzsäure für Phosphorsäure und Basen in normaler Milch festzulegen. Nach Nottbohm⁶⁾ u. a. hat Kuhmilch in hiesiger Gegend im Mittel 0,77 % Asche, und der Gehalt der Asche an P_2O_5 beträgt im Durchschnitt 27,47 %. In 100 ccm Kuhmilch sind demnach 0,2115 g P_2O_5 oder in 50 ccm 0,1058 g P_2O_5 . Da aber 3,55 mg P_2O_5 1 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl entsprechen, beträgt der Mittelwert an $\frac{1}{10}$ n.HCl für P_2O_5 aus 50 ccm Milch 29,8 ccm.

In der bereits angeführten Arbeit von Farnsteiner⁷⁾ fand dieser in einer Milch die Alkalität von + 0,63 für Asche aus 100 ccm Milch. Nach weiteren, bislang nicht veröffentlichten Untersuchungen von 24 Milchproben am hiesigen Institut durch Dr. Nottbohm beträgt die Alkalität nach Farnsteiner für 100 ccm Milch im Durchschnitt + 0,76 oder für 50 ccm + 0,38. Legt man diesen Wert zugrunde, so heißt das mit anderen Worten, der Verbrauch von $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure der nicht an Phosphorsäure gebundenen Basen beträgt für Asche aus 50 ccm normaler Milch 3,8 ccm.

Sind also mit Methylorange als Indicator zur Neutralisierung der Asche aus 50 ccm mehr als 33,6 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl nötig, so liegt der Verdacht eines Alkalizusatzes zur Milch vor. Zur weiteren Aufklärung muß man dann noch den Wert der der Phosphorsäure entsprechenden Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n.HCl, wie in dem Beispiel oben gezeigt wurde, bestimmen, um die durch zugesetztes Alkali gebundenen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n.HCl zu erhalten.

Für den zuletzt ausgeführten Versuch ergäbe sich folgendes Bild:
Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ n.HCl = 37,2 ccm (verdächtig)
— 29,6 ccm
— 3,8 ccm

für zugefügtes Alkali bleiben also: 3,8 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl, demnach in 50 ccm Milch 0,0319 g NaHCO_3 . In diesem Falle wurden also für 1 Liter Milch an zugefügtem Natriumbicarbonat 0,6 g statt 1 g gefunden.

Wie bereits oben bei der Untersuchung der verdächtigen zweiten Marktmilch ermittelt, titrierte man im wasserlöslichen Anteil der Asche aus 50 ccm 0,45 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl mehr als normal, woraus sich für 1 Liter Milch eine Zugabe von 0,08 g Natriumbicarbonat berechnet.

Untersuchte man aber die ganze Asche, so fand man 2,2 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl für zugesetztes Natriumbicarbonat, entsprechend 0,37 g im Liter. Ein solcher Wert wird jedenfalls den tatsächlichen Verhältnissen wesentlich näherkommen.

Um sich nun von dem Vorteil der Titration zum Nachweis eines Alkalizusatzes zur Milch in den Fällen, bei welchem die Prüfung mit Rosolsäure versagt, zu überzeugen, wurden folgende Versuche ausgeführt: 150 ccm einer einwandfreien, auf Rosolsäure negativ reagierenden Milch wurden 0,15 g NaHCO_3 zugefügt. Die Milch zeigte jetzt deutliche Rotfärbung mit Rosolsäure; aber bereits am anderen Tage ließ sich hiermit ein Zusatz von Natriumbicarbonat nicht mehr nachweisen, obwohl die Milch einen sonst durchaus normalen Eindruck machte. Nun wurden 50 ccm wie üblich verascht. Der Gesamtverbrauch der Asche an $\frac{1}{10}$ n.HCl betrug 38,4 ccm. Hierdurch wäre das Verdachtsmoment gegeben. Nach Abzug der für Phosphorsäure bestimmten 28,8 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl verblieben noch 9,6 ccm für Alkalität. Mithin 9,6 ccm — 3,8 ccm (für Normalmilch) = 5,8 ccm, die für zugesetztes Natriumbicarbonat in Frage kämen. Hieraus berechneten sich für 50 ccm Milch 0,0487 g NaHCO_3 anstatt 0,05 g, oder in einem Liter würden gefunden statt 1 g NaHCO_3 0,97 g.

Als diese Milch vollends geronnen war, wurde sie kräftig durchgeschüttelt, und hiervon wurden 64,9853 g verascht. In der Asche wurde zunächst wieder die Gesamtmenge der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n.HCl festgestellt, und hiervon wurden die für Phosphorsäure ermittelten Kubikzentimeter abgezogen. Es blieben dann noch 12,8 ccm für nicht an diese Säure gebundenen Basen übrig. Berechnet man hieraus die für 50 g Milch nötigen Kubikzentimeter, so erhält man 9,85 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl und nach Abzug des Normalwertes von 3,8 bleiben 6,05 ccm $\frac{1}{10}$ n.HCl. Mithin wären in 50 g Milch, oder setzt man dafür ohne erheblichen Fehler 50 ccm ein, 0,0508 g NaHCO_3 . Das entspricht aber fast genau der zugesetzten Menge.

Zur Ergänzung sei noch ein Fall aus der amtlichen Milchkontrolle angeführt: Eine Marktmilch mit spez. Gew. 1,0326, dem Fettgehalt von 1,7 % und der fettfreien Trockensubstanz 8,75, reagierte gegen Lackmuspapier amphoter. Mit Rosolsäure ließ sich ein Zusatz von Alkali nicht sicher nachweisen, jedoch war die Färbung immerhin derartig, daß die Milch als verdächtig angesprochen werden mußte, zugefügtes Alkali zu enthalten. Am anderen Tage war sie sauer. Der geronnene Rest von 37,9158 g wurde nun verascht, und die Asche wie üblich behandelt. Die für Alkali gefundenen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n.HCl wurden auf 50 ccm Milch berechnet. Nach Abzug der 3,8 ccm für Normalmilch verblieben 12,2 ccm. Hieraus ergaben sich für 1 Liter Milch an zugesetztem Alkali, ausgedrückt als NaHCO_3 , 2,05 g. Durch die Titration der Asche war also ein nicht unerheblicher Zusatz von Alkali zur Milch in einfacher Weise sicher erbracht, wo bereits die Farbreaktionen ganz oder teilweise versagten.

Nun noch eine Bemerkung zu der Konstanten 3,8. Wie Nottbohm⁶⁾ gefunden hat, kann gegen Ende der Laktation die Alkalität nach Farnsteiner in 100 ccm die Höhe von + 2,42 erreichen. Das heißt, in diesem Falle verlöre die Zahl 3,8 ihre Gültigkeit, da sie dann den Wert von 12,1 hätte. Immerhin wird für Marktmilch, bei der es sich doch um Mischmilch von verschiedenen Kühen handelt, die Konstante 3,8 zugrunde zu legen sein. Hingegen ist nur mitunter, wenn man die Milch einer einzelnen Kuh oder einiger weniger Kühe in Händen hat, im Verdachtsfalle auf eine Stallprobe zurückzugreifen, wie es ja auch sonst in Zweifelsfällen üblich ist.

Bisher bestimmte man in der Milch asche für den Nachweis eines Alkalizusatzes hierin die Kohlensäure, ein nicht ganz einfaches und nicht sehr schnelles Verfahren. Die titrimetrische Methode hat also den großen Vorteil, daß sie rasch und sicher zum Ziel führt, besonders dann, wenn es sich um die Untersuchung vieler Proben handelt. Wird doch schon bei der ersten Titration, Methylorange als Indicator, ein Überblick über die Verdachtsfälle gewonnen. Die zweite Titration darauf bei Gegenwart von Chlorcalcium, Phenolphthalein als Indicator, bringt in kurzer Zeit die Entscheidung und gibt annähernd die Menge des zugesetzten Alkalis wieder.

⁶⁾ Biochem. Ztschr., Bd. 95, H. 1/2, S. 3.

⁷⁾ Z. U. N. G. 13, 322 [1907].

⁸⁾ Biochem. Ztschr. 95, H. 1/2, S. 5.

Bei einer weiteren Betrachtung von Tabelle 2 findet man ferner noch, daß bei deutlicher positiver Alkalität des Aschenausguges die Löslichkeit der Phosphate am geringsten ist, und daß sie wächst, wenn die Alkalität sich dem Wert Null nähert oder negativ wird. Wie man außerdem sieht, wirkt ein Alkalizusatz verschieden. Es nimmt nämlich die Löslichkeit bei größeren Gaben zu, kleinere Mengen dagegen drücken sie bei negativer Alkalität der ursprünglichen Milch anscheinend herunter und sind bei positiver ohne Wirkung.

Wahrscheinlich übt auch der Kalkgehalt der Milch einen entscheidenden Einfluß auf die Löslichkeit der Aschenphosphate aus. Berechnet man nämlich die gefundene Menge an P_2O_5 und CaO in Prozenten der Asche, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 3.

In 100 ccm lösliches P_2O_5 :	P_2O_5 % der Asche:	CaO % der Asche:	Differenz % P_2O_5 —% CaO:
0,0022 g	26,54	22,54	4,00
0,0106 „	27,29	22,04	5,25
0,0198 „	27,09	20,74	6,35

Wie man sieht, wächst hiernach die Löslichkeit in demselben Grade, wie der Gehalt an CaO gegenüber P_2O_5 zurückgeht. In dieser Richtung sollen weitere Untersuchungen vorgenommen werden.

Zusammenfassung.

Die Phosphate der Milch asche sind in Wasser nur sehr wenig löslich, im Höchsfalle etwa 9 % der Gesamtphosphate, berechnet als P_2O_5 .

Die Löslichkeit hängt ab von der Alkalität nach Farnsteiner im wässrigen Auszug. Anscheinend ist auch der Kalkgehalt von wesentlichem Einfluß.

Unterschiede zwischen Kuh- und Ziegenmilch konnten in bezug auf die Phosphate nicht festgestellt werden.

Ein Zusatz von Alkali (Natriumbicarbonat) zur Milch ließ sich sowohl im wasserlöslichen Teil der Asche als in der Gesamtasche auf Grund eines Titrationsverfahrens nachweisen. Die Feststellung in der Gesamtasche ist ihrer größeren Genauigkeit und ihrer schnelleren Ausführung wegen vorzuziehen.

Auf Grund von Konstanten läßt sich ein Zusatz annähernd berechnen. [A. 176.]

Fortschritte in der physikalischen Chemie seit 1921.

Von Dr. GEORG-MARIA SCHWAB, Berlin.

(Schluß von Seite 23.)

Charakteristische physikalische Eigenschaften.

Eine Anzahl physikalischer Eigenschaften entsprechender Verbindungen weisen nach Biltz¹⁶⁵ im periodischen System lineare Beziehungen zwischen den Elementen auf. Für Atomvolumen, kritische Temperatur, Atomrefraktion, Atomradius gelten solche Beziehungen. Wasserstoff gruppiert sich dabei vielfach als Halogen ein. Weitergeführt werden diese Untersuchungen durch Henglein¹⁶⁶, der viele Eigenschaften in lineare Beziehung zum Siedevolumen setzt und insbesondere für kristallisierte Stoffe gleicher Kristallform lineare Abhängigkeit des Volumens von Atomkonstanten findet. Lorenz und Herz¹⁶⁷ berechnen auf verschiedenen Extrapolationswegen „Nullpunktsvolumina“ zahlreicher Stoffe.

In der Refraktometrie will v. Steiger¹⁶⁸ die übliche Summation von Atomrefraktionen durch eine solche von „Bindungskonstanten“ ersetzt wissen, die für aromatische und aliphatische Verbindungen verschieden seien. v. Auwers¹⁶⁹ weist diese Abänderung des allgemeinen Verfahrens zurück, da sie zwar formell zulässig ist, aber praktisch nicht stimmt. Die Formel von Gladstone-Dale wird von Dieterici¹⁷⁰ an verdünnten H_2SO_4 - und NaCl-Lösungen bestätigt. Die Lorenz-Lorentz-Formel wenden Parker und Thompson¹⁷¹ auf Benzol mit abgeänderten Zahlensummanden an. Herz¹⁷² macht auf die universelle Konstanz des kritischen Brechungsindex aufmerksam. Er versucht auch, den Brechungsindex in das Theorem der übereinstimmenden Zustände einzubeziehen¹⁷³ und bringt die Molekularrefraktion mit anderen Eigen-

schaften in Zusammenhang¹⁷⁴. Eisenlohr¹⁷⁵ schlägt als neue Materialkonstante den „molaren Brechungsindex“ $n \cdot M$ vor. Le Bas¹⁷⁶ findet lineare Abhängigkeit von Atomrefraktion und Atomvolumen, und entsprechend berechnet Heydweiller¹⁷⁷ Ionenradien aus Ionenrefraktionen.

Dielektrizitätskonstanten hat Jackson¹⁷⁸ bei tiefen Temperaturen gemessen. Sie sind dort der Debyeschen Theorie gemäß konstant und sogar für alle Stoffe nahezu gleich. Das letztere fordert Herz¹⁷⁹ auch für die Dielektrizitätskonstante am kritischen Punkt. In Lösungen muß die Konstante ein Maximum der Konzentrationsabhängigkeit besitzen, wie die Dipoltheorie ergibt und Fürth¹⁸⁰ auch findet.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird von Herz¹⁸¹ als konstitutive Eigenschaft gewertet. Ephraim¹⁸² entwickelt eine interessante Ansicht über die Konstitution von Salzen und deren Löslichkeit. Wenn nämlich Anion und Kation der Größe nach gut aufeinander passen, so soll keine Höhlung zur Wassereinlagerung entstehen und daher ein solches Salz schwerlöslich sein. Große Kationen ganz verschiedener Konstitution können so ähnliche Fällungsreaktionen besitzen.

Reaktionskinetik.

In der Frage, ob für jede Reaktion die aktivierende Energie als strahlende Energie aufgefaßt werden kann, sind die Ansichten durchaus geteilt. Tolman¹⁸³ hält die Strahlung für ein notwendiges Aktivierungsmittel, da die statistische Mechanik die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ableiten könne. Die Geschwindigkeitskonstante K ist ihm das Integral über alle monochromatischen K_ν . Auch Polanyi¹⁸⁴ bemerkt, daß z. B. die Bromdissoziation viel schneller erfolgt, als die statistische Mechanik voraussieht. Unter der Annahme elementarer Unordnung und einer Wechselwirkung mit dem Äther berechnet er die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion als quantenhaften „Atomsprungs“. Nach Lewis und Keown¹⁸⁵ unterscheiden sich photochemische und thermische Reaktionen nur darin, ob die Einstrahlung höhere oder gleiche Temperatur hat wie das Reaktionsgut. Eine richtige Geschwindigkeit erhält man jedoch nicht bei Annahme kontinuierlicher Absorption im System, sondern bei Einsetzen der Strahlungsdichte in den Molekülen. Nach Lewis¹⁸⁶ muß dann auch für thermische Vorgänge das Einsteinsche Gesetz im Infraroten erfüllt sein.

Gegen diese photochemischen Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit wendet sich unter andern Lindemann¹⁸⁷. In vielen Fällen erhöhe Sonnenlicht die Strahlungsdichte auf das 10^{13} fache, ohne daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändere. Langmuir¹⁸⁸ weist darauf hin, daß eine Absorptionsbande von der Frequenz der Aktivierungswärme meist gar nicht vorhanden sei. Die Analogie zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius mit dem Wienschen Strahlungsgesetz sei nur durch ihre gleichartigen Grundlagen bedingt.

Die Trautzsche Aufspaltung der Wärmetönung in Aktivierungswärmen wird von verschiedenen Seiten aufgenommen. So gewinnt Dushman¹⁸⁹ nach Trautz aus Temperaturkoeffizienten Aktivierungswärme meist gar nicht vorhanden sei. Die Analogie zwischen Geschwindigkeiten. Herzfeld¹⁹⁰ wendet die Theorie auf Reaktionen mit Zwischenstufen (Katalysen) an. Wenn diese schneller verlaufen als die direkte Reaktion, so ist die Bildungswärme des Zwischenprodukts aus den Atomen kleiner als die der Ausgangsstoffe. Als aktivierter Zustand werden nämlich hier die freien Atome angesehen. Christiansen¹⁹¹ nimmt primär eine Aktivierung durch Stoß an und sekundär geschwindigkeitsbestimmende Kettenreaktionen zwischen aktivierten und neutralen Molekeln, für die die Wahrscheinlichkeit von Quantenzuständen und -übergängen maßgebend ist. Trautz¹⁹² selbst findet an einer monomolekularen Gasreaktion (Trimethylen \rightarrow Propylen) seine Geschwindigkeitsisochore bestätigt. Bei Ionenreaktionen sind nach Brönsted¹⁹³ in das Massenwirkungsgesetz statt Konzentrationen Aktivitäten einzusetzen. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Bildung kritischer Komplexe maximaler Instabilität.

¹⁶⁵) Ztschr. f. anorg. Chem. 115, 241 [1921]. Ztschr. f. anorg. Chem. 117, 84 [1921]. Ztschr. f. Elektrochem. 28, 65 [1922]. ¹⁶⁶) Ztschr. f. anorg. Chem. 118, 165 [1921]. Ztschr. f. anorg. Chem. 120, 77 [1921]. ¹⁶⁷) Ztschr. f. anorg. Chem. 117, 267 [1921]. Ztschr. f. anorg. Chem. 119, 221 [1921]. ¹⁶⁸) Ber. 54, 1381 [1921]. ¹⁶⁹) Ber. 54, 3188 [1921]. ¹⁷⁰) Ann. d. Phys. 70, 558 [1922]. ¹⁷¹) Journ. of Chem. Soc. 121, 1341 [1922]. ¹⁷²) Ztschr. f. phys. Chem. 98, 175 [1921]. ¹⁷³) Ztschr. f. anorg. Chem. 123, 132 [1922].

¹⁷⁴) Ztschr. f. phys. Chem. 101, 54 [1922]. ¹⁷⁵) Ztschr. f. angew. Chem. 34, 266 [1921]. ¹⁷⁶) Nature 108, 272 [1922]. ¹⁷⁷) Ztschr. f. Phys. 1, 393 [1920]. ¹⁷⁸) Phil. Mag. 43, 481 [1922]. ¹⁷⁹) Ztschr. f. phys. Chem. 103, 269 [1922]. ¹⁸⁰) Ann. d. Phys. 70, 63 [1923]. ¹⁸¹) Ztschr. f. Elektrochem. 28, 526 [1922]. ¹⁸²) Ber. 54, 379 [1921]. ¹⁸³) Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2506 [1921]. Journ. Am. Chem. Soc. 43, 269 [1921]. ¹⁸⁴) Ztschr. f. Phys. 2, 90 [1920]. ¹⁸⁵) Journ. Am. Chem. Soc. 43, 1288 [1921]. ¹⁸⁶) Journ. Chem. Soc. 121, 665 [1922]. ¹⁸⁷) Phil. Mag. 40, 671 [1920]. ¹⁸⁸) Journ. Am. Chem. Soc. 42, 2190 [1921]. ¹⁸⁹) Journ. Am. Chem. Soc. 43, 397 [1921]. ¹⁹⁰) Ztschr. f. phys. Chem. 98, 161 [1921]. ¹⁹¹) Ztschr. f. phys. Chem. 103, 91, 99 [1922]. ¹⁹²) Journ. f. prakt. Chem. 102, 53 [1921]. ¹⁹³) Ztschr. f. phys. Chem. 102, 169 [1922].