

Mol.), dessen Blätter ebenso wie die des Laurel in Chilo als Küchengewürz verwendet werden<sup>1)</sup>).

Die beiden Öle aus den Blättern und der Rinde des Huahuan, die schon von Reichert<sup>2)</sup> erwähnt werden, haben wir zum Gegenstand einer kleinen Studie gemacht an der Hand von Rohmaterial, das wir uns bei Gelegenheit eines Aufenthalts am Südufer des Lago Todos los Santos beschafft haben. Der Huahuan, der bald vereinzelt, bald in größeren Gruppen auftritt, bildet unter den übrigen Waldriesen verhältnismäßig kleine Individuen von etwa 10 bis 12 Meter Höhe, die sich beim Passieren des Urwaldes schon durch intensiven Geruch nach Safrol (auch etwas an Coriander erinnernd) verraten. Wir haben von einem frischgefallenen Baum Blätter und Rinde entfernt, die dann in lufttrockenem Zustand nach Santa Fé transportiert wurden. Die Gewinnung der nur einige Millimeter starken Rinde macht keinerlei Schwierigkeiten; es gelingt auch, sie von dem lebenden Baum in Streifen abzuziehen, nachdem man sie mit dem „Machete“, dem Buschmesser, angeritzt hat. Das schöne weiße, ungemaserte Holz, das für leichte Konstruktionen Verwendung findet, enthält kaum ätherisches Öl.

Zur Destillation gelangten 8600 g Rinde, die noch 13,74% Wasser enthielt. Das geschrotete Material wurde in einem Drahtkorb in eine teilweise mit Wasser gefüllte Kupferblase eingehängt und mit direktem Feuer langsam destilliert. Auf dem Boden der Vorlage sammelten sich 202 g ätherisches Öl von olivgrüner Farbe, entsprechend einer Ausbeute von 2,35% (2,72% der wasserfreien Rinde). Von den Blättern wurden 1560 g mit 18,50% Wassergehalt in der gleichen Weise destilliert, wobei 48,1 g eines leichteren Öls von brauner Farbe erhalten wurden, entsprechend 3,08% Ausbeute (3,78% des wasserfreien Materials). Beide Öle unterscheiden sich auch durch den Geruch, indem das Rindenöl ausgesprochen safrolartig riecht, das Blätteröl auch etwas nach Coriander.

Die Fraktionierung von 20 cm<sup>3</sup> des Rindenöls ergab folgende Werte:

Siedebeginn 200°	5,7 cm <sup>3</sup>	236—240°
1,6 cm <sup>3</sup> 200—230°	6,1 cm <sup>3</sup>	240—250°
4,3 cm <sup>3</sup> 230—236°	2,1 cm <sup>3</sup>	Rückstand über 250°.

Das Öl selbst sowie die zweite und dritte Fraktion erstarren in Kältemischung, was neben Geruch und

<sup>1)</sup> Gildemeister, II, 431; Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, Aufl. III, 500.

<sup>2)</sup> Sociedad Científica Alemana, Patagonia, Buenos Aires 1917, S. 414.

Siedeverhalten beweist, daß das Öl in der Hauptsache aus Safrol besteht.

Die Destillation von 10 cm<sup>3</sup> des Blätteröls ergab:

Siedebeginn 180°	2,3 cm <sup>3</sup>	210—235°
5,7 cm <sup>3</sup> 180—210°	1,9 cm <sup>3</sup>	Rückstand über 235°

Das Öl und seine Fraktionen erstarren nicht in Kältemischung, woraus hervorgeht, daß der Safrolgehalt geringer als bei dem Rindenöl ist. Das Blätteröl zeigt ferner im Gegensatz zum Rindenöl einen geringen Schwefelgehalt, der in der Ätznatron-Salpeterschmelze nachgewiesen wurde; vermutlich ist durch diesen Schwefelgehalt der etwas unangenehme, corianderartige Geruch bedingt.

Die Bestimmung der üblichen Konstanten beider Öle ergab folgende Werte<sup>3)</sup>:

Rindenöl: Dichte 15° 1,0426. Brechungsindex 20° 1,52182. Säurezahl 0. Esterzahl 6,9.

Blätteröl: Dichte 15° 0,9469. Brechungsindex 20° 1,49632. Optisches Drehungsvermögen —12° 30'. Säurezahl 1,4. Esterzahl 9,3.

Hinsichtlich der wirtschaftlich-technischen Möglichkeit einer fabrikatorischen Gewinnung der Öle an Ort und Stelle ist zu berücksichtigen, daß das Sassafrasöl, Campheröl und Safrol, mit denen das Huahuanöl in Konkurrenz zu treten hätte, zu den billigsten ätherischen Ölen überhaupt gehören. Andererseits ist das Rohmaterial in Südchilo überreichlich vorhanden, und die Arbeitslöhne sind sehr gering. Das Fällen der Bäume wird sowieso zur Gewinnung von Kulturland in großem Maßstabe ausgeführt, und die gleichen Waldarbeiter können mit dem Entrinden und Abtransport von Blättern und Rinde befaßt werden. Mit Rücksicht auf den geringen Wert des Öles und die nicht allzu große Ausbeute müssen naturgemäß Destillierbehälter von großem Fassungsraum Verwendung finden; am zweckmäßigsten wären wohl große Behälter aus Coihuéholz, von ähnlicher Form, wie sie die Sassafrasölindustrie benutzt, oder auch betonierte Gruben, wie man sie in Australien zur Destillation von Eucalyptusblättern verwendet.

[A. 128.]

<sup>3)</sup> Das Drehungsvermögen des Rindenöls, das von uns wegen der dunklen Farbe nicht bestimmt wurde, ist nach Schimmel & Co., Ber. 1927, 60 gleich —2° 5'. Im übrigen zeigen die Bestimmungen der Firma nur geringe Abweichungen von unseren Resultaten. Bei der Gelegenheit sei auch noch darauf aufmerksam gemacht, daß es uns zweckmäßig erscheint, bei der Bestimmung von kleiner Säure- und Esterzahl  $n_{10}$ -Lösungen zu verwenden, anstatt der üblichen  $n_{1/2}$ -Säure und -Lauge, von der z. B. im Falle des Blätteröls nur wenige Tropfen zur Bindung der freien Säure des Öls nötig sind.

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Konduktometrische Titration von Lösungen der Natriumsalze der niederen Fettsäuren.

Von Dr. M. GEHRKE und Dr. H. H. WILLRATH.

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G.

(Eingeg. 15. Juni 1929.)

Für die Bestimmung der Adsorbierbarkeit von fettsauren Natriumsalzen, die wir im Rahmen einer größeren Arbeit auf Veranlassung von Prof. Schöeller ausführen, war eine Methode notwendig, deren Genauigkeit nicht nur ausreichen müßte, um Lösungen von  $1/10$ - und  $1/100$ -Normalität einzustellen, sondern es auch erlauben sollte, mit Sicherheit aus den Konzentrationsunterschieden vor und nach der Behandlung mit Adsorptionsmitteln Schlüsse zu ziehen. Außerdem wurde an die Methode die Anforderung gestellt, daß sie für die

Natriumsalze der verschiedenen niederen Fettsäuren gleich gut anwendbar sei. Eine allgemeine Bestimmungsmethode für diese Stoffe ist bisher nicht bekanntgeworden. Für einzelne Säuren sind dagegen Bestimmungsmethoden beschrieben.

Die Ameisensäure z. B. läßt sich nach dem Verfahren von Porter und Ruysson<sup>1)</sup> recht gut bestimmen, indem man von ihrer Eigenschaft Gebrauch

<sup>1)</sup> Porter u. Ruysson, Compt. rend. Acad. Sciences 82, 1504 [1876].

macht, Sublimat zu Kalomel zu reduzieren, und das Kalomel zur Wägung bringt.

Fresenius<sup>2)</sup> empfiehlt für die Acetate als Bestimmungsmethode die Destillation mit Phosphorsäure im Dampfstrom, freilich für größere Mengen festen Acetates. Obgleich die Apparatur für den vorliegenden Zweck abgeändert wurde und Maßnahmen getroffen wurden, um ein Überspritzen der Phosphorsäure zu verhindern, waren keine befriedigenden Werte zu erreichen. Bald war die Destillation nicht zu Ende gegangen, bald waren Phosphationen im Destillat nachweisbar. Die von Beckurts in seiner Maßanalyse angeführten Indikatoren für diese Zwecke, Methylviolett (Duchemin und Criquebeuf) und Orange Nr. 4 (A. Sonnenschein), erwiesen sich in diesen Konzentrationen infolge der Breite ihres Umschlagintervalls als vollkommen unbrauchbar.

Für die nichtflüchtigen Säuren hat man bei der Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, besonders des Weines, Methoden ausgearbeitet, die aber für den vorliegenden Fall zu kompliziert waren.

Recht brauchbar zeigt sich dagegen die konduktometrische Titration, wie sie Kolthoff<sup>3)</sup> ausgearbeitet hat. Zwar gibt er an, die Verdrängungskurven von schwachen Säuren aus ihren Salzen mit starken Säuren seien nur brauchbar, wenn die Dissoziationskonstante der verdrängten Säure für  $n/_{10}$ -Lösungen größer als  $5 \cdot 10^{-4}$  und für  $n/_{100}$  größer als  $5 \cdot 10^{-5}$  ist. Die Konstanten der Fettsäuren (Ameisensäure:  $K = 4,28 \cdot 10^{-4}$ , Essigsäure:  $K = 3,6 \cdot 10^{-5}$ , Buttersäure:  $K = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ) sind dieser Grenze bedenklich nahe. Da jedoch freie Säuren mit  $K = 10^{-9}$  noch konduktometrisch titriert werden können, so wurde ein Kunstgriff angewandt: Zur abgemessenen Menge Salzlösung wurde eine überschüssige Menge  $n/_{10}$ -Salzsäure gegeben. Bei der Titration mit Lauge ergibt solch ein Gemisch eine Leitfähigkeitskurve mit zwei Knickpunkten, den ersten nach der Neutralisation der überschüssigen Mineralsäure, den zweiten nach der schwachen Säure<sup>4)</sup>. Die vom ersten bis zweiten Knickpunkt verbrauchte Natronlaugemenge entspricht somit der titrierten Fettsäuremenge. Die auf Grund der von Kolthoff angestellten Überlegungen zu erwartende Genauigkeit wurde vollkommen erreicht, wie sich bei einer großen Zahl von angestellten Messungen zeigte.

Zur Untersuchung kamen die  $n/_{10}$ - und  $n/_{100}$ -Lösungen der Natriumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Trimethylessigsäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Benzoessäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Die Lösungen wurden so hergestellt, daß die freien, reinen Säuren in ungefähr berechneter Menge mit  $n/_{10}$ -Natronlauge in der Siedehitze gegen Neutralrot genau neutralisiert wurden. So war eine gewisse Gleichmäßigkeit der Lösungen gewährleistet, die sich auch darin zeigt, daß alle die ähnliche Wasserstoffionenkonzentration hatten. Die  $n/_{100}$ -Lösungen wurden durch Verdünnen der  $n/_{10}$  erhalten. Es empfahl sich, auch in dieser Verdünnung mit Normalnatronlauge zu titrieren, und zwar wurden 50 bzw. 75 cm<sup>3</sup> Lösung vorgelegt, da bei geringerer Konzentration der Widerstand zu hoch und somit das Ablesen des Minimums erschwert wurde. Das Leitfähigkeitsgefäß hatte ein Fassungsvermögen von etwa 75 cm<sup>3</sup>, es war mittels Glasstöpsels verschließbar, so daß die Flüssigkeit bequem durchgeschüttelt werden konnte. Die zu titrierende Probe wurde bis zu einer Marke oberhalb der beiden vertikal stehenden Platin-Elektrodenbleche aufgefüllt, so daß das Volumen bei den verschiedenen Messungen stets ungefähr gleich war. Die zur Titration verwendete nor-

male Natronlauge wurde unter Kohlensäureabschluß aufbewahrt, ebenfalls in der Mikrobürette. Diese besaß einen Inhalt von 2 cm<sup>3</sup> und war in 0,01 cm<sup>3</sup> eingeteilt. Die Lauge wurde konduktometrisch mit Oxalsäure eingestellt. Von jeder Lösung wurden Parallelbestimmungen ausgeführt, die stets innerhalb 0,01 cm<sup>3</sup> übereinstimmten. Zu jeder Titration gehörten 25 bis 28 Einzelablesungen.

Der Knickpunkt Fettsäure/überschüssige Lauge war in allen Fällen sehr scharf. Der erste Knickpunkt, der den Übergang von der Neutralisation der Salzsäure zu der der Fettsäure bezeichnet, war meist noch schärfer, da hier die beiden Kurvenäste in einem weniger stumpfen Winkel zusammenstoßen. Beim Formiat dagegen gab sich dieser Umschlag als ein ziemlich flaches Bogenstück, doch ließ sich der Knickpunkt durch Verlängerung der gradlinigen Kurvenäste auch hier einwandfrei ermitteln. Beim caprinsäuren Natrium war es nötig, die Lösung mit etwa 50% Alkohol zu versetzen, da sonst die beim Ansäuern fallenden Flocken sich zu langsam mit der Natronlauge umsetzten, und so eine unbrauchbare Titrationskurve entstand. Auch die Löslichkeit der Caprylsäure ist schon so gering, daß sie sich trotz der großen Verdünnung in dem Leitfähigkeitsgefäß abscheidet, jedoch dank ihres flüssigen Aggregatzustandes ist sie in Tröpfchen verteilt, so daß sie rasch genug von der Natronlauge gelöst wird und die ohne Alkoholzusatz erhaltenen Kurven befriedigen.

Von der großen Zahl der angestellten konduktometrischen Titrationen — es wurden deren über 100 ausgeführt — können hier nur einige mit ihren Protokollen und ihren Titrationskurven wiedergegeben werden. Es sollen das Formiat und das caprinsäure Natrium ausgewählt werden, da sie das erste und das letzte Glied der untersuchten Reihe darstellen. Aus den mitgeteilten Zahlen und Kurven ist ersichtlich, daß die Methode es ermöglicht, selbst kleine Konzentrationsunterschiede, wie sie sich bei der Behandlung dünner Lösungen fettsaurer Salze mit Adsorptionsmitteln ergeben, genau zu messen.

Schließlich sei hier noch erwähnt, daß eine  $n/_{10}$ - und  $n/_{100}$ -Lösung von Phenol auf genau die gleiche Weise, freilich ohne Zusatz von Säure, mit der gleichen Genauigkeit bestimmt wurden.

#### Versuchsergebnisse.

$n/_{10}$ -Natriumformiat (Abb. 1 und 2).

Zur Titration angewandt: 10 cm<sup>3</sup> Lösung + 14 cm<sup>3</sup>  $n/_{10}$ -HCl.

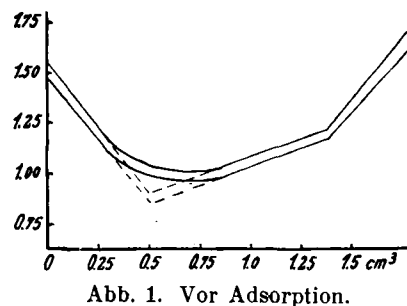


Abb. 1. Vor Adsorption.

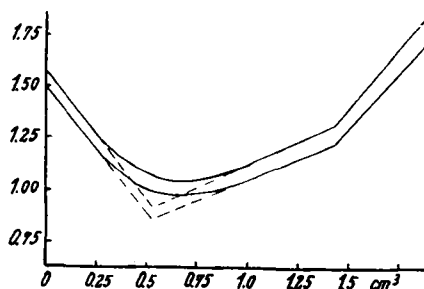


Abb. 2. Nach Adsorption.

<sup>2)</sup> Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 5, 315; 14, 172.

<sup>3)</sup> Kolthoff, Konduktom. Titration, Leipzig 1923, S. 36.

<sup>4)</sup> Küster, Grüter u. Geibel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 42, 224.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
1,384	1,386	1,406	1,408
0,514	0,515	0,533	0,528
0,870	0,871	0,873	0,880

= Verbrauch an n-NaOH ( $f = 1,0749$ ).

0,0935      Normalität:      0,0942

$n_{100}$ -Natriumformiat (Abb. 3 und 4).

Zur Titration angewandt: 75 cm<sup>3</sup> Lösung + 12 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -HCl.

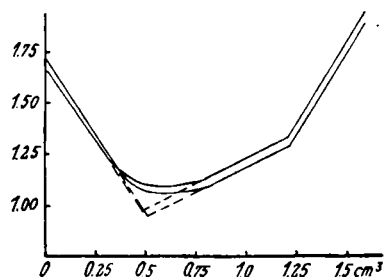


Abb. 3. Vor Adsorption.

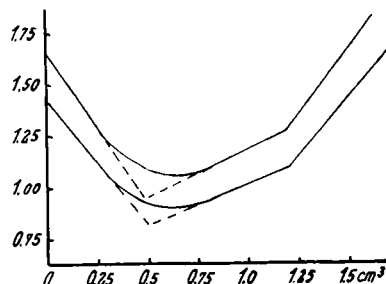


Abb. 4. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
1,196	1,208	1,189	1,203
0,481	0,501	0,481	0,494
0,715	0,707	0,708	0,709

= Verbrauch an n-NaOH ( $f = 1,0437$ ).

0,01019      Normalität:      0,01016

$n_{10}$ -caprinsaures Natrium (Abb. 5 und 6).

Zur Titration angewandt: 10 cm<sup>3</sup> Lösung + 14 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -HCl + 40 cm<sup>3</sup> Alkohol.

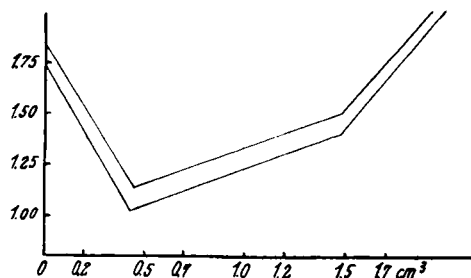


Abb. 5. Vor Adsorption.

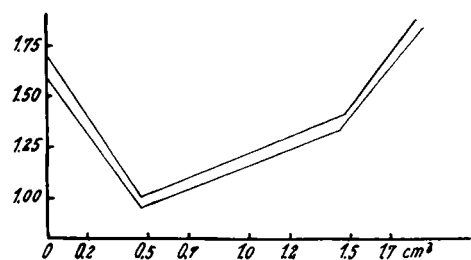


Abb. 6. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
1,478	1,465	1,464	1,447
0,443	0,427	0,481	0,465
1,035	1,038	0,983	0,982

= Verbrauch an n-NaOH ( $f = 0,9705$ ).

0,1006      Normalität:      0,0954

$n_{100}$ -caprinsaures Natrium (Abb. 7 und 8).

Zur Titration angewandt: 50 cm<sup>3</sup> Lösung + 9 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -HCl + 40 cm<sup>3</sup> Alkohol.

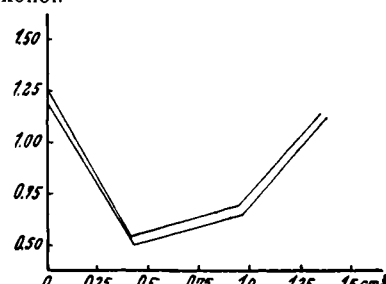


Abb. 7. Vor Adsorption.

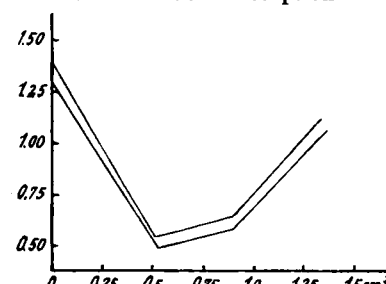


Abb. 8. Nach Adsorption.

Knickpunkte der Kurven:

vor Adsorption		nach Adsorption	
0,950	0,968	0,904	0,898
0,413	0,427	0,520	0,508
0,537	0,541	0,384	0,390

= Verbrauch an n-NaOH ( $f = 0,9654$ ).

0,01041      Normalität:      0,00747

Auf Grund dieser Ergebnisse glauben wir die beschriebene Methode für ähnliche Zwecke empfehlen zu können. [A. 103.]

## Zur Ausführungsform der „Citratmethode“.

(Beitrag zu einer möglichen Vereinfachung der Konventionsmethode.)

Von Dr. A. SUCHIER,

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 26. Juli 1929.)

Die durch den Verein deutscher Düngemittelherstellenden herausgegebene Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in Superphosphaten ist als Konventionsmethode in den Superphosphat erzeugenden Ländern unter dem Namen „Citratmethode“ bekannt und eingeführt. Die Methode ist einfach und gestattet der Industrie, welche im Frühjahr und im Herbst große

Mengen Kunstdünger zum Versand bringt, die Ausführung von Reihenanalysen, kann jedoch noch dadurch vereinfacht werden, daß sowohl die analytische Waage, als auch die Neubauer-Platintiegel in Wegfall kommen.

Zweck der weiter unten beschriebenen Methode ist, die Gewichtsanalyse durch Titrieranalyse zu ersetzen. Der erste Teil der Citratmethode bleibt in seiner seit-