

Alle Operationen (Lösen, Trennen, Waschen, Reduzieren usw.) werden in einem normalen Zentrifugenglas (15 cm<sup>3</sup>) an der Laboratoriumszentrifuge durchgeführt.

Dieses Verfahren hat sich mit jeweils geringen Variationen bezüglich der Herstellung der Probelösung allgemein bewährt. Ein Flüchtiggehen von Chlor bei Gegenwart eines Überschusses an Silber-Ionen trat nicht ein. Kieselsäure, „Staub“ und die meisten Konzentrationsniederschläge stören die Bestimmung nicht. Die Untersuchungslösung kann daher zur Erzielung eines gut flockenden Sedimentes von AgCl bis zur heißen Sättigung an Begleitsalzen konzentriert werden.

Als ausführliches Anwendungsbeispiel wird die aus lösungstechnischen Gründen kompliziertere Erfassung des Chlors in Reinselen mit 0,01 mg-% Cl dargelegt.

Analog der Chloridbestimmung kann auch die Bestimmung von Bromid durchgeführt werden. Bei Jodid ist in diesem Falle dagegen die leichte Oxydierbarkeit zu Jodat zu berücksichtigen.

#### Arbeitsvorschrift für Cl-Bestimmungen in Reinselen

Eine eingewogene Probe Reinselen mit einem Gesamtgehalt von etwa 20 γ Chlor (1) wird in ein 15 ml-Zentrifugenglas gebracht und mit einem Tropfen einer 30proz. Silbernitrat-Lösung (2) und 1 ml reiner konz. Salpetersäure (3) pro 0,1 g Einwaage versetzt, auf dem warmen Sandbad schräg gestellt (4) und bis zur völligen Lösung des Selen mäßig erhitzt (5), wobei sich einige Flocken von weißem Silberchlorid abscheiden. Unter Aufwirbeln des Sedimentes (7) wird das Zentrifugenglas mit heißem destilliertem Wasser (8) auf 8 bis 10 ml aufgefüllt und etwa 1–2 min. zentrifugiert. Dann wird mittels einer Glaskapillare die Flüssigkeit bis auf ca. 0,2 ml abgesaugt (9). Diese Waschoperation wird viermal durchgeführt.

Nach Zugabe von vier Tropfen 50proz. Natronlauge und 0,5 ml n/10 Hydrazinsulfat-Lösung (10) wird das Reaktionsgefäß auf dem Sandbad mäßig aufgewärmt, bis die Reduktion des Chlorsilbers zu metallischem Silber vollzogen ist (11). Unter Aufwirbeln des Silberschlammes wird viermal mit je 8 ml heißem destilliertem Wasser gewaschen (12), wobei die Flüssigkeit jedesmal mittels einer Kapillare bis auf ca. 0,2 ml abgesaugt wird. Durch Hinzufügen von fünf Tropfen reiner konz. Salpetersäure und mäßiges Erwärmen wird das Feinsilber in Lösung gebracht (13) und mittels 10–30 ml destillierten Wassers in einer 100 ml-Schüttelbirne mit eingestellter verdünnter Dithizonlösung titrimetrisch extrahiert (14), bis die grüne Farbe des freien Dithizons bestehen bleibt.

#### Zur Arbeitsvorschrift

(1) Bei einem vermutlichen Gehalt von 5 mg-% Cl sollen ca. 500 mg Substanz und bei 50 mg-% ca. 50 mg Substanz eingewogen werden; doch kann die Einwaage in weiten Grenzen variieren. Bei Einwaagen, welche 0,5 g wesentlich überschreiten, ist das normale Zentrifugenglas zu klein, wodurch die Gefahr des Übersäuern besteht. Es ist dann zweckmäßig die Auflösung in einem Kölbchen vorzunehmen, dessen Inhalt auf mehrere Portionen in das Zentrifugenglas gespült wird; doch ist zu beachten, daß bei zu hohen Konzentrationen selenige Säure und Silbersalz auskristallisieren können.

(2) 1 Tropfen 30proz. Silbernitrat-Lösung entspricht etwa 0,03 g AgNO<sub>3</sub> mit 20 mg Silber. Dies ist gegenüber 20 γ Cl der ca. 350-fache Überschuß an Ag-Ionen. Versuche haben ergeben, daß bei Gegenwart

dieses großen Silberüberschusses keine nachweisbaren Mengen an Halogen flüchtig gehen können.

(3) Die Salpetersäure muß absolut chlor-frei sein. Notfalls muß die verwendete Säure über Silbernitrat destilliert werden. Die Verwendung rauchender Salpetersäure verkürzt die Lösezeit.

(4) Die obere Hälfte des Zentrifugenglases soll nicht erhitzt werden, so daß sie als Rückfluschkühler wirken kann.

(5) Solange noch ungelöstes Selen vorhanden ist, siedet die Lösung ohne Verzug unter Entwicklung von Stickoxyden. Zur Lösung von 0,1 g Selen sind etwa 15 min., für 0,5 g Selen etwa 25 min. erforderlich.

(6) Das Silberchlorid ist in wenigen Flocken koaguliert und bleibt auch im Lichte infolge der hohen Konzentration an Salpetersäure weiß; dunkle Punkte weisen auf ungelöstes Selen hin. Die erhaltene Lösung muß alsbald weiterverarbeitet werden, ehe noch selenige Säure und Silbersalze auskristallisieren können.

(7) Aufwirbeln mittels einer Spritzflasche oder einer luftdurchströmten Kapillare.

(8) Bei Zugabe von Wasser tritt keine Opaleszenz auf; ein Zeichen dafür, daß AgCl von den Lösungsgenossen (konz. HNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) nicht merklich gelöst wird. Das AgCl wird in der nun verdünnten Lösung alsbald dunkel.

(9) Der Silber-Überschuß wird bei einer Waschung von 20 mg auf 0,4 mg verringert, so daß nach vier Waschooperationen noch höchstens 0,01 γ Ag anwesend sind, was einem Gehalt von 0,003 γ Cl<sup>-</sup> entspricht.

(10) Es können auch andere Reduktionsmittel, wie Formalin, Hydroxylamin usw. mit Erfolg verwendet werden.

(11) Das reduzierte Silber bildet einen zusammenhängenden dunkelgrauen Silber-Schwamm.

(12) Durch die Waschoperation wird die dem Silber äquivalente Menge Chlorid beseitigt.

(13) Normalerweise soll das Lösen in der Kälte prompt vor sich gehen ohne Hinterlassung eines dunklen Rückstandes (Se, AgCl usw.). Die Lösung darf nicht opaleszieren, was auf die Anwesenheit von Chlor-Ionen deuten würde.

(14) Bereitung von Dithizon-Lösung nach (2). 10 mg Dithizon werden durch Schütteln in 100 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Gegebenenfalls ist auch reines Chloroform als Solvens verwendbar. Die Lösung läßt man durch ein trockenes Filter laufen und verdünnt sie mit Tetrachlorkohlenstoff auf das Fünffache. Die erhaltene Dithizon-Lösung wird auf eine frisch bereitete schwach salpetersaure n/10000 Silbernitrat-Lösung eingestellt. Diese Lösung enthält 10,788 γ Ag pro ml, was 3,543 γ Cl entspricht. Das Silberdithizonat ist intensiv gelb. Störungen der Silber-Titration können auftreten bei Anwesenheit von Gold, Palladium, Platin und Quecksilber.

Beleganalysen

Se-Probe	Einwaage mg Se	a) Zugabe von γ Cl	Gefunden nach Sub- traktion der Zugabe γ Cl	mg-% Cl	b) gravi- metr. ermitt. mg-% Cl
V 28	200	0	19	9,5	10
	200	0	20	10	9,2
	150	5	19	9,3	
	100	10	20	10	
	50	15	20	10	
V 28 I	200	0	24	12	14
	200	0	26	13	13
	200	0	24	12	
V 28 II	100	0	29	29	28
	100	0	30	30	28
	100	0	30	30	
V 28 III	50	0	23	46	49
	50	0	24	48	50
	50	0	24	48	

a) Das Chlorid wurde mit der Salpetersäure, welche zur Lösung benötigt wurde, eingebracht.

b) Die gravimetr. Bestimmungen wurden im Halbmikromaßstab mit 10 g Se Einwaage durchgeführt.

Eingeg. am 26. Oktober 1949.

[A 236]

## Neue Methode zur Bestimmung des vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen

Von Dr. H. DOERING, Aschaffenburg

Zentrallaboratorium der Aschaffener Zellstoffwerke AG.

Das in einem Gärgefäß entwickelte CO<sub>2</sub> wird in einem Gärrohr, das Natronlauge enthält, absorbiert und mit Salzsäure titrimetrisch bestimmt. Mit Hilfe der Gay-Lussacschen Gärungsgleichung wird die vergärbare Zuckermenge erhalten.

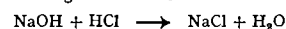
Die volumetrisch arbeitenden „Präzisions-Gärungs-Saccharimeter“ geben bei der Bestimmung des vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen unzuverlässige, ungenaue Werte. Die gravimetrische Methode von Schepp und Kretzschmar<sup>1)</sup> liefert exakte Werte, ist aber kompliziert. Die Apparatur bedarf sorgfältiger Wartung und kann nur geschickten Händen anvertraut werden. Die vorliegende neue titrimetrische Methode ist genau und zeichnet sich durch eine sehr einfache Apparatur aus. Ihr Prinzip ist:

Der Zucker wird vergärt, freiwerdendes CO<sub>2</sub> in Natronlauge aufgefangen, das gebildete Carbonat in Bicarbonat überführt und mit Salzsäure titriert

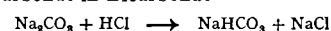
Die Bestimmung der Kohlensäure in der nach der Vergärung aus einer soda-haltigen Natronlauge bestehenden Absorptions-

flüssigkeit erfolgt also im Prinzip ebenso wie die Bestimmung der Soda bei der Ermittlung der „Natronzahl“ im Kesselwasser

Die Vorgänge bei der Bestimmung der Natronzahl sind bekanntlich: Zuerst wird alle Natronlauge durch die Salzsäure in Kochsalz

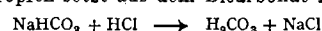


und darauf alles Carbonat in Bicarbonat



übergeführt.

Der nächste Tropfen setzt aus dem Bicarbonat Kohlensäure



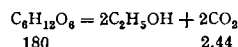
frei, die Phenolphthalein entfärbt. Bis zum Umschlag des Phenolphthaleins wird also die ganze Natronlauge und das halbe Carbonat titriert, von da ab bis zum Umschlag des Methylorange die andere Hälfte des Carbonats bzw. das gebildete Bicarbonat. Bei verdünnten Sodalösungen, wie sie im Kesselwasser vorliegen, titriert man die mit Phenolphthalein versetzte Lösung auf farblos. Titriert man aber Carbonat-Lösungen größerer Konzentration bis zum Bicarbonat gegen Phenolphthalein, so

<sup>1)</sup> R. Schepp u. G. Kretzschmar, diese Ztschr. 51, 79 [1938].

beginnt die rote Farbe vor dem Äquivalenzpunkt zu verblassen, und die Lösung wird erst ganz farblos, wenn man einen Überschuß von 4–5% der Säure zugegeben hat<sup>2)</sup>. Das liegt daran, daß reine Bicarbonat-Lösungen in geringem Maße hydrolysiert sind und bei größerer Konzentration die OH-Ionenkonzentration so groß wird, daß Phenolphthalein schwach rosa gefärbt wird. Die Resultate fallen also, wenn man bis zur völligen Entfärbung titriert, für die Natronlauge zu hoch und für die Soda zu niedrig aus.

Man kann sich nun bei konzentrierten Lösungen dadurch helfen, daß man sie auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und einen aliquoten Teil titriert. Einfacher und genauer ist aber, auf den Farbton einer Vergleichslösung, einer phenolphthalein-haltigen reinen Bicarbonat-Lösung zu titrieren. Nach *Kolthoff*<sup>2)</sup> lassen sich derartige Titrationen auf 0.5% genau ausführen.

Da bei der vorliegenden Methode die Natronlauge nicht interessiert, sondern nur die Soda bzw. das CO<sub>2</sub>, läuft die Bestimmung darauf hinaus, zuerst so viel Salzsäure, deren Menge man übrigens nicht zu kennen braucht, zur Lösung zuzugeben, daß alle aus dem Zucker durch Vergärung gebildete Kohlensäure in Form von Bicarbonat vorliegt. Diese Bicarbonat-Lösung wird dann mit Salzsäure auf Methylorange titriert. Aus der hierbei verbrauchten Salzsäuren-Menge kann man das CO<sub>2</sub> und nach der alten *Gay-Lussacschen* Gärungsgleichung:



den Zucker berechnen.

Hierbei sei noch darauf hingewiesen, daß immer nur der praktisch vergärbare bzw. in Alkohol überführbare und nicht der theoretisch vergärbare, gärfähige Zucker bestimmt wird, von dem Hefe bekanntlich etwas für ihren Aufbau verbraucht. Nach *Enebo*<sup>3)</sup> entsteht bei der Gärung auch noch durch Nebenreaktionen etwas CO<sub>2</sub>, so daß die nach der *Gay-Lussacschen* Gleichung berechneten Alkohol-Ausbeuten bzw. Zuckerwerte etwas zu hoch ausfallen.

### Ausführung der Bestimmung

#### Reagenzien:

- 1) 1 n Salzsäure
- 2) ca. 1.5 n Natronlauge. 350 g reines Ätznatron werden roh abgewogen, mit dest. Wasser abgespült, um die Oberfläche möglichst von Carbonaten zu befreien und in 5 l dest. Wasser gelöst. Man bestimmt den Leerwert an CO<sub>2</sub>: 30 cm<sup>3</sup> werden in einem Erlenmeyer mit 1 n Salzsäure zuerst auf Phenolphthalein und dann weiter auf Methylorange titriert; die Differenz ist der Leerwert.
- 3) Phenolphthalein: 1.0 g werden in 100 cm<sup>3</sup> 96proz. Alkohol gelöst.
- 4) Methylorange: 0.1 g werden in 100 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst.
- 5) Vergleichslösung: Man wägt auf der Handwaage 1 g Natriumbicarbonat puriss. pulv. ab und löst es in einem 300 cm<sup>3</sup> Erlenmeyer in 120 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, dem man 6 Tropfen Phenolphthalein zusetzt. Es ist gleichgültig, ob man 6 Tropfen oder mehr zusetzt, nur ist darauf zu achten, daß die Vergleichslösung und die zu titrierende Lösung immer gleich viel Tropfen Phenolphthalein enthalten.

Diese Vergleichslösung muß täglich erneuert werden, da ihre Farbe — durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht aus dem Bicarbonat das stärker hydrolytisch gespaltene Carbonat, das p<sub>H</sub> nimmt zu — in kurzer Zeit intensiver wird.

Eine gut haltbare Vergleichslösung stellt man sich folgendermaßen her: 12.368 g Borsäure p. a. (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) werden in 100.0 cm<sup>3</sup> 1 n Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt (Standardlösung nach *Sörensen*). Zu 100.0 cm<sup>3</sup> dieser Lösung gibt man 53.8 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Salzsäure und erhält so eine Lösung vom p<sub>H</sub> 8.5. 120 cm<sup>3</sup> dieser Lösung + 6 Tropfen Phenolphthalein in einem mit Gummistopfen gut verschlossenen 300 cm<sup>3</sup> Erlenmeyer geben eine Vergleichslösung, die 3–4 Wochen lang gut haltbar ist. (Das p<sub>H</sub> der Pufferlösung hat sich in dieser Zeit nicht verändert; die rosa Farbe des Phenolphthaleins ist aber etwas abgebläßt, da bekanntlich Farblösungen nie unbegrenzt lange haltbar sind).

Eine Vorratslösung an gut haltbarer Vergleichslösung kann man sich aus Borax und Salzsäure auch wie folgt herstellen: 40 g Borax Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 10 H<sub>2</sub>O werden auf einer gewöhnlichen Waage roh abgewogen und in 2 l dest. Wasser gelöst. Man gibt 100 cm<sup>3</sup> 1 n Salzsäure hinzu und versetzt 120 cm<sup>3</sup> der erhaltenen Lösung mit 6 Tropfen Phenolphthalein und mit soviel Tropfen Salzsäure, daß die Lösung den gleichen roten Farbton hat wie eine am gleichen Tage bereitete Natriumbicarbonat-Vergleichslösung.

Hat man hierbei z. B. 0.3 cm<sup>3</sup> 1 n Salzsäure verbraucht, so muß man zu den 2 l der Borax-Mischung noch rund  $\frac{0.3 \cdot 2000}{120} = 5 \text{ cm}^3$  1 n Salzsäure zugeben. Man bewahrt diese Vorratslösung in einer Glasflasche mit gut sitzendem Glasstopfen auf.

<sup>2)</sup> J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 11, Berlin 1928.

<sup>3)</sup> Svensk Papperstidning 52, 101 (Nr. 5) [1949].

#### 6) Destilliertes Wasser:

Es kann viel Kohlensäure enthalten und muß dann ausgekocht werden. Es wird auf seinen Kohlensäure-Gehalt geprüft: Man gibt in einen Erlenmeyer ca. 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, ein paar Tropfen Phenolphthalein und aus einer Bürette soviel  $\frac{n}{10}$  Natronlauge, daß eine bleibende Rotfärbung entsteht. Geringe Mengen Kohlensäure, wie sie für gewöhnlich in dest. Wasser vorkommen, können unberücksichtigt bleiben. Hat man z. B. 0.4 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Natronlauge bei der Titration verbraucht, so macht das für die ca. 70 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, die man für die Analyse braucht, 0.03 cm<sup>3</sup> 1 n Salzsäure aus, eine Menge, die weniger als 3 tausendstel % Zucker entspricht. Ein derartiges Wasser braucht nicht ausgekocht zu werden.

#### Apparatur

Die Apparatur besteht aus:  
einem Gärgefäß

(Pulverflasche oder Erlenmeyer von ca. 200–250 cm<sup>3</sup> Inhalt am besten aus starkwandigem Jenaer Duranglas) und einem

CO<sub>2</sub>-Absorptionsgefäß, nämlich einem Gärrohr, dessen unteres Rohrende durch das eine Loch eines doppelt durchbohrten Gummistopfens führt; durch das andere führt ein Glashahn (s. Bild 1). Die Ausbuchtungen, die Schenkel, sind zweckmäßig nicht kugelig, sondern zylindrisch. Sie haben einen Inhalt von ungefähr 45 cm<sup>3</sup>.

Das U-förmige Verbindungsrohr zwischen den beiden Schenkeln des Gärrohrs sowie den untersten Teil des Schenkels II (s. Bild 1) füllt man mit Glasperlen<sup>4)</sup>, durch die hindurchtretende Gasblasen zerteilt werden. (Beim Überdruck im Gärgefäß wird dann die Natronlauge auch nicht vollständig aus diesem Rohre in den Schenkel II hinausgedrängt und die CO<sub>2</sub>, die über die Glasperlen klettern bzw. um sie sich hindurchwinden müssen, kommt schon hier mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung).

Den Glashahn, durch den man nach beendeter Gärung Stickstoff einleitet bzw. Luft hineinläßt, verlängert man, da er meistens zu kurz ist, durch einen Gummischlauch, den man 1 cm über dem Boden des Gärgefäßes enden läßt. Man kann das obere Rohrende des Gärrohrs durch einen Gummischlauch mit einem Natronkalkrohr verbinden und so die Apparatur vor dem CO<sub>2</sub> der Luft schützen, doch ist das für die gewöhnlichen Bestimmungen überflüssig.

#### Gebrauch

##### a) Vergärung des Zuckers

Man gibt in das Gärgefäß 100 cm<sup>3</sup> der entsprechend vorbereiteten neutralisierten Ablauge bzw. Ablauge plus Waschwasser, wie sie in die Gärbottiche gelangt,  $\frac{1}{2}$  g Ammoniumsulfat, einige Körnchen Diammoniumphosphat und 1 g Hefe, verschließt es gut mit dem Gummistopfen mit Gärrohr und pipettiert in letzteres bei geschlossenem Glashahn ca. 30 cm<sup>3</sup> Natronlauge.

Ist die Apparatur dicht, so bleibt die Natronlauge im Schenkel II des Gärrohrs (s. Bild 1) und im u-förmigen Verbindungsrohr der beiden Schenkel.

Ist ein Saccharimeter undicht, d. h., steigt die Lauge auch in Schenkel I, so öffnet man es, befeuchtet den Gummistopfen mit Wasser und drückt ihn erneut ins Gärgefäß. Nach Öffnen des Glashahnes saugt man die Natronlauge oder drückt sie mit Stickstoff in den Schenkel II hinein, schließt den Glashahn wieder und prüft erneut auf dichten Sitz.

Die Saccharimeter stellt man für mindestens 20 h in einen Gärschrank (30–37°). Die Natronlauge kann dann, da im Gärgefäß nach beendeter Gärung durch weitere CO<sub>2</sub>-Absorption ein Unterdruck entstehen kann, ganz oder teilweise in den Schenkel I hinübergesaugt worden sein.

##### b) Übertreiben der gebildeten Kohlensäure ins Absorptionsgefäß

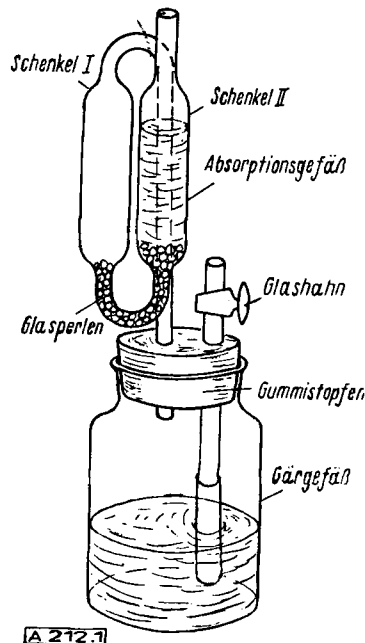
##### Mit Stickstoff

Man leitet durch den Glashahn aus einer Stickstoffbombe 2 h Stickstoff ein, den man vorher in einer Waschflasche mit konz. Natronlauge von CO<sub>2</sub>-Spuren befreit (1–2 Blasen pro sec.).

##### Ohne Stickstoff

Man stellt das Saccharimeter so in ein Wasserbad mit Siebeinsatz auf eine elektr. Heizplatte, daß das Gärgefäß vollkommen im kalten Wasser eintaucht. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der CO<sub>2</sub>

<sup>4)</sup> Statt der Glasperlen leisten auch Jenaer Glasfilter G 1 oder 90 — eingeschmolzen unten an der Stelle des Schenkels II, wo das Rohr sich zu verjüngen beginnt — sehr gute Dienste. Ihr Widerstand ist zwar etwas größer, die Gasblasen werden aber sehr fein zerteilt.



In der Ablauge ab und die Wasserdampfspannung zu. Da auch die  $\text{CO}_2$ -reiche Luft sich ausdehnt, ist im Gärgesäß ständig ein Überdruck, durch den ein sehr großer Teil des  $\text{CO}_2$  ins Gärrohr gedrängt wird. Die Gasblasen dürfen nicht zu schnell durch die Natronlauge perlen. Man erhitzt langsam zum Sieden und beläßt das Gärgefäß so lange im siedenden Wasserbad, bis keine Gasblasen mehr durch die Natronlauge perlen.

Darauf nimmt man das Saccharimeter aus dem Wasserbad und dreht den Glashahn auf. Das Gärgefäß kühlt ab, es entsteht in ihm ein Unterdruck und durch den geöffneten Glashahn perlen Luftblasen durch die Ablauge und vertreiben die letzten  $\text{CO}_2$ -Reste aus der Ablauge. Das Abkühlen kann man durch kaltes Wasser stark beschleunigen<sup>5)</sup>.

In das abgekühlte Gärgefäß drückt man durch den Glashahn mit einem Druck- und Zugball bzw. bläst<sup>6)</sup> durch einen Gummischlauch so viel Luft hinein, daß die Natronlauge vollständig in den Schenkel II des Gärrohrs hinübergedrängt wird. Man schließt nun den Glashahn und wiederholt den gesamten Vorgang.

#### c) Die Titration

Man öffnet das Gärgefäß und setzt den Gummistopfen mit Gärrohr und offenem Glashahn auf ein leeres, freies Gärgefäß bzw. auf ein anderes Gefäß, auf das der Gummistopfen paßt. Man bläst oder drückt durch den Glashahn die Lauge aus Schenkel I in Schenkel II und gießt sie von dort in einen 300 cm<sup>3</sup> Erlenmeyer. Nunmehr gibt man aus einer Spritzflasche dest. Wasser in einen Schenkel und saugt es mit einem Gummischlauch in den anderen hinüber, so daß auch dieser Teil ausgewaschen wird. Die Waschflüssigkeit wird in den Erlenmeyer übergespült und das Auswaschen wiederholt. (Das Gärgefäß wird unter der Wasserleitung ausgespült. Die Apparatur ist dann für die nächste Bestimmung gebrauchsfertig).

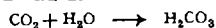
Man gibt nun in den Erlenmeyer noch so viel dest. Wasser, daß man ca. 100 cm<sup>3</sup>, etwas weniger Flüssigkeit als im Erlenmeyer der Vergleichslösung, hat, 6 Tropfen Phenolphthalein und gibt langsam tropfend Salzsäure aus der Bürette zu. Wenn die rote Farbe des Phenolphthaleins abbläßt, fängt man an mit der Vergleichslösung zu vergleichen. Man wartet nach jedem Zusatz, da die Umsetzungen nicht momentan verlaufen. Ist Farbgleichheit erreicht, so liest man den Stand der Bürette ab — jetzt beginnt die eigentliche Titration —, und überzeugt sich davon, daß nach Zusatz eines weiteren Tropfens Salzsäure die Farbe der Lösung etwas heller als die der Vergleichslösung ist. Nunmehr kann nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorange auch schnell auf ein deutliches Orange titriert werden.

#### Berechnung

Die nach der Neutralisation der Natronlauge und des halben Carbonats (Farbgleichheit der beiden Lösungen) verbrauchten cm<sup>3</sup> 1 n Salzsäure minus dem Leerwert mal 0.09 ergeben die % Zucker. (1 cm<sup>3</sup> 1 n Salzsäure setzt aus Bicarbonat 0.044 g  $\text{CO}_2$  frei, die durch Gärung aus 0.09 g Zucker entstanden sind. Siehe Gärungsgleichung).

#### Bemerkungen zur Titration

Titriert man kohlensäurehaltiges Wasser mit  $\frac{n}{10}$  Natronlauge auf Phenolphthalein, so beobachtet man, daß anfangs nach jedem Zusatz von Natronlauge die rote Farbe des Indikators kurz bestehen bleibt und dann verschwindet. Das rührt davon her, daß über 99% nicht als  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , sondern als  $\text{CO}_2$  vorliegen und die Reaktion



langsam verläuft<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> Jenaer Erlenmeyer können sofort in kaltes Wasser gestellt werden, Pulverflaschen aus gewöhnlichem Flaschenglas müssen zuvor in warmes Wasser gebracht werden, da sie sonst springen.

<sup>6)</sup> Da ausgeatmete Luft etwa 4 Vol%  $\text{CO}_2$  enthält, gerät hierbei durch die ca. 25 cm<sup>3</sup>, die man hineinbläst, rund 1 cm<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  ins Gärgefäß, eine Menge, die gegenüber der Gärungs- $\text{CO}_2$  — 100 cm<sup>3</sup> einer 1 Proz. Zuckerlösung entwickeln rund 265 cm<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  — so gering ist, daß sie als Fehler nicht ins Gewicht fällt.

<sup>7)</sup> Vorländer u. Strube, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 172 [1913]; A. Thiel, ebenda 47, 945, 1061 [1914].

Titriert man eine Carbonat-Lösung mit Salzsäure, so entsteht lokal durch den Salzsäure-Überschuß Kohlensäure-Lösung, die sich dann mit weiterem Carbonat zu Bicarbonat umsetzt. Man muß daher bei der Titration auf Bicarbonat nach jedem Salzsäure-Zusatz etwas warten, da man sonst übertitriert.

Wenn man nicht gerade stark übertitriert hat, macht das nichts aus, da die Kohlensäure im Wasser gelöst bleibt. Man gibt dann ein paar Tropfen 1 n oder ein paar cm<sup>3</sup> n/10 Natronlauge in die Lösung, so daß sie wieder etwas intensiver rosa als die Vergleichslösung gefärbt ist und dann vorsichtig tropfenweise Salzsäure bis zur Farbgleichheit beider Lösungen.

#### Vergärbarer Zucker anderer Flüssigkeiten

Wie hier für Sulfitablaugen beschrieben, kann natürlich auch der vergärbare Zucker anderer Flüssigkeiten bestimmt werden. Bei Zuckergehalten über 2% gebe man aber nicht 100 cm<sup>3</sup> der betr. Flüssigkeit, sondern weniger ins Gärgefäß. Bei sehr niedrigen Zuckergehalten ist es zweckmäßig, weniger Natronlauge vorzulegen und dann den Schenkel II mit soviel  $\text{CO}_2$ -freiem dest. Wasser aufzufüllen, daß er nicht ganz voll ist. So genügen z. B. bei Schlempe 5 cm<sup>3</sup> der ca. 1,5 n Natronlauge. Eine Vergleichslösung ist bei Schlempe (Restzucker ca. 0.1%) nicht erforderlich, da die rote Farbe des Phenolphthaleins nicht langsam abbläßt, sondern auf Zusatz von 1–2 Tropfen der 1 n Salzsäure in farblos umschlägt. (Sprunghafte Änderung des  $p_H$ , da die Bicarbonat-Konzentration sehr gering ist). Man titriert leicht über. Wenn eine deutliche Aufhellung der roten Farbe eingetreten ist, bringt der nächste Tropfen den Umschlag in farblos.

#### Prüfung der Apparatur

Da eine Prüfung der Apparatur auf ihre Brauchbarkeit mit reinen Glucose-Lösungen nicht möglich ist — Hefe verbraucht etwas Zucker für ihren Aufbau — wurde im Gärgefäß aus Soda-Lösungen bekannten Gehalts durch Salzsäure<sup>8)</sup>  $\text{CO}_2$  in Freiheit gesetzt, die in der gleichen Weise ins Absorptionsgefäß übergetrieben und mit 1 n Salzsäure bestimmt wurde, wie das in der Vorschrift unter b) und c) beschrieben worden ist. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse (auch auf Glucose umgerechnet).

a	b	c	d	e
Vorgelegte g $\text{CO}_2$ (in Form von $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	a umgerechnet auf g Glucose	Verbr. cm <sup>3</sup> 1 n HCl — Leerwert	Erhaltene g $\text{CO}_2$ ( $c \cdot 0,044$ )	d umgerechnet auf g Glucose ( $d \cdot 22$ bzw. $c \cdot 0,09$ )
0.67	1.37	15.35	0.68	1.38
0.67	1.37	15.35	0.68	1.38
0.56	1.14	12.40	0.55	1.12
0.56	1.14	12.70	0.56	1.14
0.28	0.58	6.35	0.28	0.57
0.28	0.58	6.50	0.29	0.57
0.11	0.23	2.52	0.11	0.23
0.11	0.23	2.62	0.12	0.24

Tabelle 1

Eingeg. am 3. Juni 1949.

[A 212]

<sup>8)</sup> Die Salzsäure wurde aus einem Tropftrichter durch den Glashahn tropfenweise ins Gärgefäß gegeben.

## Zuschrift

### Die persönlichen Beziehungen Carl Duisbergs zu Richard Willstätter nach dessen freiwilligem Rücktritt von der Münchener Professur

Von Prof. Dr. H. HÖRLEIN, Wuppertal-Elberfeld

Die nachstehende Notiz, zu der ich mich nur schwer entschlossen habe, dient der Korrektur einiger Bemerkungen von Geh. Rat Willstätter über Carl Duisberg, die sich auf den Seiten 347 und 348 seines im Verlag Chemie erschienenen, nachgelassenen Werkes „Aus meinem Leben“ wiedergegeben finden. Im Andenken an Duisberg fühle ich mich zu einer offenen Stellungnahme verpflichtet. Auch habe ich das Empfinden damit letzten Endes im Sinne von Willstätter zu handeln gemäß seiner Devise: „Nur eines ist mir wichtig, die Wahrhaftigkeit und nicht die Erfreulichkeit (S. 411 letzte Zeile). Da Willstätter nicht mehr lebt, liegt mir daran, die Zuverlässigkeit meiner Darlegungen unter die Kontrolle seiner Schüler zu stellen, denen er seine Lebenserinnerungen gewidmet hat. Ich habe deshalb Herrn Prof. Dr. R. Kuhn zwei Photokopien der wesentlichsten Briefe, auf die ich Bezug nehme, mit der Bitte übersandt, je ein Exemplar Herrn Prof. Stoll, Basel, dem Herausgeber des Buches, zugäng-

lich zu machen und auch den Herausgebern der Angewandten Chemie Einblick zu geben.

Schon zu Lebzeiten von Duisberg und Willstätter habe ich empfunden, daß bei der temperamentvollen Natur von Duisberg und der zurückhaltenden Art von Willstätter eine wirkliche Freundschaft in dem Sinne, wie sie zwischen Emil Fischer und Duisberg bestanden hatte, nicht möglich sein konnte. Immerhin nennt aber Willstätter in einem Brief vom 21. 7. 1931 Duisberg seinen früheren Freund, so daß ich Willstätters Bemerkung auf S. 347 nicht verstehen kann, daß Duisberg ihn nach Baeyers und Fischers Tod zu seinem Freund „ernannt“ hätte.

Am meisten betroffen war ich aber von dem angeblichen Zitat auf S. 348, zweitletzter Absatz, das Duisberg als einen ausgesprochenen Antisemiten hinstellt und folgendermaßen lautet:

Enttäuschend war Carl Duisbergs Verhalten. „Ich muß Ihnen mitteilen, daß das Ausscheiden eines Juden aus einer so wichtigen Stellung in weiten Kreisen Deutschlands, mit denen ich in Berührung komme, die größte Freude und Befriedigung ausgelöst hat“.

Diese Worte sind für jeden, der Duisberg wirklich gekannt hat, so abwegig, daß ich die gesamte Korrespondenz zwischen Willstätter und