

Wasserbade und bei 15 mm Druck wurde ein farbloses Destillat und als Rückstand 0.6 g einer farblosen, krystallinischen Masse erhalten. Das Destillat enthielt gemäß der Bestimmungsmethode von Holmberg und Lindberg 0.081 g (oder 0.8% des Gewichts des Vanillins) Ameisensäure und 0.623 g (= 6.2%) Essigsäure. Daß wirklich Essigsäure entstanden war, wurde wie im Versuch 2 bei dem  $\alpha$ -Alkali-lignin oben gezeigt. Das dabei erhaltene Silberacetat enthielt 14.18% C, 1.88% H, 64.47% Ag gegen berechnet 14.38% C, 1.81% H, 64.63% Ag.

Der Rückstand nach der Vakuum-Destillation löste sich leicht in Wasser, und die Lösung gab bei freiwilligem Eindunsten zum Schluß weiße, tafelförmige Kryställchen in einer sirupösen Mutterlauge. Diese Kryställchen bestanden gemäß Schmp. 185—186° und Äquiv.-Gew. (ber. 59.0, gef. 59.1) aus Bernsteinsäure.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1923.

### 338. Bror Holmberg und Sven Lindberg: Titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure.

(Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Zur Bestimmung der Ameisensäure sind schon mehrere Methoden angegeben worden<sup>1)</sup>, welche indessen mehr oder weniger unzuverlässig sind, wenn die Ameisensäure nicht rein, sondern in Gemisch mit anderen angreifbaren Stoffen vorliegt, und dies um so mehr, je aggressiver das zu verwendende Reaktionsmittel ist. Am gelindesten dürften hierbei die Mercuriverbindungen wirken, und besonders das Sublimat wird daher im allgemeinen empfohlen, wobei, wenn die Ameisensäure als Salz anwesend ist, die Reaktion durch die Formel:



repräsentiert werden kann. Zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse ist man bei der gravimetrischen Bestimmung des entstehenden Kalomels geblieben, was indessen u. a. wegen der Schwierigkeit, dieses Salz ohne Verluste rein zu waschen und zu trocknen, die Einhaltung passender Konzentrationen und gewisser Vorsichtsmaßregeln beim Trocknen voraussetzt, wenn man genaue Resultate erhalten will.

<sup>1)</sup> A. Béhal, A. ch. [7] 20, 413 [1900]. — M. Wegner, Fr. 42, 427 [1903]. — J. Klein, Ar. 225, 524 [1887]; B. 39, 2640 [1906]. — A. Lieben, M. 14, 746 [1893]. — H. C. Jones, Am. 17, 540 [1895]. — H. Großmann und A. Aufrecht, B. 39, 2455 [1906]. — Portes und Ruysen, C. r. 82, 1504 [1876]. — A. Scala, G. 20, 393 [1890]. — A. Leys, Bl. [3] 19, 472 [1898]. — C. Coutelle, J. pr. [2] 73, 67 [1906]. — E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade, B. 39, 4217 [1906]. — H. Franzen und G. Greve, J. pr. [2] 80, 368 [1909]. — H. Franzen und F. Egger, J. pr. [2] 83, 323 [1911]. — H. Fincke, Bio. Z. 51, 253 [1913]. — Fr. Auerbach und H. Zeglin, Ph. Ch. 103, 161 [1923] (C. 1923, II 1138). — H. Delehayé, Ann. d. Falsifications 3, 386 [1910]. — E. L. Rinman, Svensk Kemisk Tidskrift 23, 166 [1911]. — H. Bergström, Bihang till Jern-Kontorets Annaler 13, 37 [1912]. — Å. Bergh, Arkiv för kemi usw. 5, Nr. 14 [1914]. — P. Klason, Svensk Kemisk Tidskrift 25, 180 [1913]. — H. Freyer, Ch. Z. 19, 1184 [1895]. — Nicloux, Bl. [3] 17, 839 [1897]. — F. Tsiropinas, C. 1918, I 952. — D. S. Macnair, Fr. 27, 398 [1888]. — E. Heuser, Ch. Z. 39, 57 [1915]. — E. Rupp, Ar. 243, 69 und 102 [1905]. — H. Mäder, Apoth.-Ztg. 27, 746 [1913].

Die Umstände, daß bei der Oxydation des Formiats durch das Sublimat noch ein Säure-Äquivalent (von der Kohlensäure abgesehen) pro Mol. Formiat entsteht, und daß das zweiwertige Quecksilber mit Halogen-Ionen Komplexe zu geben vermag, die, wie auch das Kalomel, gegen Phenolphthalein alkalische Lösungen vertragen können, schienen uns indessen eine rein alkalimetrische Bestimmungsmethode zu ermöglichen, wodurch nicht nur der ganze Arbeitsvorgang wesentlich vereinfacht, sondern auch die oben angedeuteten prinzipiellen Schwierigkeiten umgangen werden sollten, und wie die unten angeführten Versuche zeigen, hat sich diese Erwartung als richtig erwiesen.

Nach einigen Vorversuchen, welche hauptsächlich zu einer Bestätigung der aus früheren Arbeitsvorschriften abzuleitenden Folgerung führten, nämlich daß die mit wesentlicher Geschwindigkeit vor sich gehende Reaktion nach der Gleichung  $\text{H} \cdot \text{CO}_2' + 2\text{Hg}'' = \text{H}' + \text{CO}_2 + \text{Hg}_2''$  verläuft, wählten wir die folgende Arbeitsweise:

Die Probelösung wird neutralisiert, mit überschüssiger Lauge und mit Sublimatlösung versetzt und dann in gelindem Sieden unter Rückfluß (ein 5—6 dm langes Glasrohr) gehalten, bis die Oxydation des Formiats beendet ist. Dann wird Bromnatrium oder Bromkalium und Salzsäure zugesetzt, das Gemisch zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure nochmals wie vorher gekocht und, nach Kühlung, mit Lauge wieder neutral gemacht. Die Differenz zwischen der Summe der nach der ersten Neutralisation zugesetzten Laugenportionen und der Salzsäure gibt dann die Ameisensäure an, indem ein Äquivalent der Base einem Äquivalent dieser Säure entspricht.

Zur Ermittlung der günstigsten Konzentrationen und erforderlichen Erhitzungszeiten wurden zuerst einige Versuche angestellt, wobei eine durch Verdünnen der Ameisensäure »Kahlbaum« bereitete Lösung verwendet wurde, welche gemäß alkalimetrischer Titrierung 0.1054-*n*. war, während zwei Permanganat-Titrierungen nach Klein die Werte 0.1050 und 0.1051 und zwei Bestimmungen nach der Wasserstoffsuperoxyd-Methode von Bergh 0.1057 und 0.1050 ergaben. Zu jedem Versuch wurden 9.956 ccm dieser Lösung, also gleich 10.49 ccm 0.1-*n*. Lösung, und im übrigen 0.2-molare Sublimatlösung, 0.1-*n*. Baryt, 0.1-*n*. Salzsäure<sup>2)</sup> und 0.1-*n*. Kalium- oder Natriumbromid-Lösung in den in Tabelle 1 angeführten Mengen genommen. »Baryt 1« bedeutet die nach der Neutralisation der Probelösung hinzugefügte und »Baryt 2« die zu der schließlichen Neutralisation verbrauchte Menge Lauge und als »Differenz« wird der Unterschied zwischen den aus den Laugen- und Säuren-Mengen berechneten ccm 0.1-*n*. Ameisensäure und 10.49 angegeben. Zu allen Versuchen wurde Phenolphthalein als Indicator benutzt, und im allgemeinen war es notwendig, etwas mehr davon nach der ersten Erhitzung des Reaktionsgemisches zuzusetzen. Die Dauer dieser Erhitzung wird unter »Kochzeit« angegeben, während immer zur Austreibung der Kohlensäure nach dem Zusatz der Salzsäure 30 Min. gekocht wurde. Außer der Probelösung und den verschiedenen Reagenzlösungen wurde auch in jedem Versuch so viel Wasser zugefügt, daß die Anfangskonzentration der Ameisensäure etwa 0.01-*n*. wurde.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist es zweckmäßig, 50% Überschuß an Sublimat zu nehmen, wobei 1-stdg. Kochen genügend ist, wenn die Lösung nicht gleichzeitig zu stark alkalisch gemacht worden ist. In solchem Falle wird nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zurückdrängung der Löslichkeit des Quecksilberoxyds merkbar herabgesetzt, wie sowohl

<sup>2)</sup> Die tatsächlich benutzten Titrierlösungen waren allerdings nicht genau 0.1-*n*., aber da mehrere Lösungen zur Verwendung kamen, haben wir der Übersichtlichkeit wegen alle abgemessenen Volumina auf diese Konzentration umgerechnet.

die Versuche Nr. 2—4 und 8 der Tabelle wie auch einige hier nicht wieder-gegebene Versuche mit noch größeren Verhältnissen zwischen Lauge und Sublimat ergeben haben. Hat man andererseits zu wenig Lauge genommen, so daß die Lösung sauer wird, so wird auch dabei die Reaktion gehemmt, weil die Dissoziation der Ameisensäure vermindert wird, aber dabei kann man sie wieder durch neuen Laugenzusatz beschleunigen, wie der folgende Versuch zeigt:

9.956 ccm der Ameisensäurelösung wurden nach Zusatz von 60 ccm Wasser und Neutralisation mit 9.45 ccm 0.11105-n. Baryt mit noch 5.05 ccm derselben Lauge und 15 ccm der Sublimatlösung versetzt und dann in gelindem Sieden gehalten, wobei der Phenolphthalein-Umschlag schon nach ein paar Minuten verschwand. Nach Zusatz von noch 5.94 ccm. der Lauge wurde das Sieden 1 Stde. und nach darauffolgender Zufügung von 6 ccm Natriumbromid-Lösung und 5.89 ccm 0.1244-n. Salzsäure noch  $\frac{1}{2}$  Stde. fortgesetzt. Das Gemisch wurde dann gekühlt und mit 5.06 ccm Baryt neutralisiert, woraus sich 10.50 ccm, gegen angewandt 10.49 ccm, 0.1000-n. Ameisensäure berechnet.

Durch Vergrößerung der Sublimatmenge läßt sich regelrecht auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, und durch Austausch des Sublimats gegen ein Sauerstoffsalz des zweiwertigen Quecksilbers muß dies auch möglich sein, was durch die in einigen (auch nicht hier wiederzugebenden) Versuchen beobachtete Verzögerung der Reaktion durch Zusatz von Natriumchlorid bestätigt wurde<sup>3)</sup>. Da aber das Sublimat sehr leicht rein zu erhalten ist und die Erhitzungszeiten auch bei Verwendung dieses Salzes nicht unbequem lang sind, so haben wir es vom analytischen Gesichtspunkt aus als überflüssig angesehen, das Verfahren noch zu variieren, wenn auch eine rein kinetische Untersuchung aller in Frage kommenden Verhältnisse von Interesse sein dürfte.

Tabelle 1.

Nr.	Baryt 1 ccm	Sublimat ccm	Kochzeit Stdn.	Bromid ccm	Salzsäure ccm	Baryt 2 ccm	Ameisen- säure gef. ccm	Diffe- renz ccm
1	10.68	12	2.5	5	6.37	5.74	10.05	— 0.44
2	10.45	15	0.5	6	6.49	6.06	10.02	— 0.47
3	16.51	»	»	»	12.05	5.39	9.85	— 0.64
4	20.96	»	»	»	22.67	11.43	9.72	— 0.77
5	10.53	»	»	»	6.23	6.07	10.37	— 0.12
6	13.24	»	»	»	8.54	5.83	10.53	+ 0.04
7	16.46	»	»	»	12.27	6.32	10.51	+ 0.02
8	21.03	»	»	»	18.14	7.46	10.35	— 0.14
9	10.48	»	1.5	»	6.18	6.25	10.55	+ 0.06
10	11.86	»	»	»	7.25	5.87	10.48	— 0.01
11	13.18	»	»	»	8.94	6.29	10.53	+ 0.04
12	15.96	»	»	»	12.07	6.56	10.45	— 0.04
13	21.08	»	»	»	17.06	6.49	10.51	+ 0.02
14	10.48	»	3	»	6.53	6.50	10.45	— 0.04
15	11.69	»	»	»	7.48	6.31	10.52	+ 0.03
16	13.15	»	»	»	8.50	5.90	10.55	+ 0.06
17	15.84	»	»	»	11.91	6.55	10.48	— 0.01
18	21.13	»	»	»	17.04	6.46	10.55	+ 0.06
19	10.57	20	0.5	10	6.22	6.10	10.45	— 0.04
20	16.55	»	»	»	12.36	6.31	10.50	+ 0.01
21	10.88	»	1	»	6.75	6.36	10.49	± 0.00

<sup>3)</sup> Derselbe hemmende Effekt von Chloriden läßt sich übrigens in Versuch 1 der Tabelle 1 bemerken.

Die Menge der hinzuzufügenden Bromidlösung ist der Menge und Konzentration des zurückbleibenden Sublimats anzupassen, und, wie aus der Tabelle ersichtlich, ist es bei den gewählten Verhältnissen genügend, auf 1 Mol. Sublimat 5 Äquivalente Bromid zu nehmen. Hat man zu wenig davon genommen, so macht sich dies bei der Zurücktitrirung bemerkbar, indem der Umschlag unscharf wird, aber in solchem Falle kann man mehr Bromid zusetzen und dann die Titrierung mit der Salzsäure abschließen. Der Zusatz der Bromidlösung schon nach dem ersten Erhitzen hat den Zweck, eine Abschätzung der Menge der Salzsäure zu ermöglichen, indem man doppelt so viel davon nimmt, wie zur Erzielung bleibender Farblosigkeit der Lösung (und des Niederschlags) erforderlich ist. Man kann aber auch eine der ganzen Menge der zugefügten Lauge entsprechende Quantität Säure zusetzen, wodurch man jedenfalls Sicherheit hat, daß nicht zu wenig genommen wird.

Außer an freier Ameisensäure erprobten wir unsere Methode auch an aus derselben Säure und Calciumcarbonat hergestelltem Calciumformiat. Das bei der freiwilligen Eindunstung der Lösung abgeschiedene Salz gab beim Analysieren a) 30,80, b) 30,90% Ca, nach Franzen-Greve a) 69,66, b) 68,95 und nach Klein a) 69,38, b) 69,57%  $\text{HCO}_2$  gegen berechnet Ca 30,80% und  $\text{HCO}_2$  69,20%. — Von diesem Salz wurden 0,1154 g in Wasser gelöst und mit 16,93 ccm 0,1088-n. Baryt und 26 ccm 0,2-molarer Sublimatlösung versetzt. Nach 1-stdg. Kochen wurden 12 ccm 1-n. Natriumbromid-Lösung und 8,73 ccm 0,1005-n. Salzsäure zugesetzt und das Kochen noch  $\frac{1}{2}$  Stde. fortgesetzt, wonach das Gemisch, nach Abkühlung, von 7,47 ccm des Baryts neutralisiert wurde, woraus sich der Gehalt an  $\text{HCO}_2$  zu 69,34% gegen berechnet 69,20% ergibt. Ein gleich gutes Resultat gab ein analoger Versuch mit 0,05 g Salz.

Es wurde dann auch nachgesehen, inwieweit sich nach unsrer Methode Ameisensäure neben Essigsäure bestimmen läßt.

Drei Mischungen dieser Säuren wurden aus der oben beschriebenen Ameisensäurelösung und einer gemäß alkalimetrischer Titrierung 0,1056-n. Essigsäurelösung hergestellt, welche die Säuren etwa in den Verhältnissen 1:3, 1:1 und 3:1 enthielten, und von jeder dieser Mischungen wurden zu jedem Versuch 9,956 ccm genommen. Von der Essigsäurelösung allein gaben 9,956 ccm in Blindversuchen mit Sublimat eine Säureproduktion entsprechend 0,37 ccm 0,1-n. Lauge, und für dieses Reduktionsvermögen der Essigsäure wurden die erhaltenen Ameisensäurewerte korrigiert. Das erste Kochen dauerte überall eine ganze und das zweite  $\frac{1}{2}$  Stde., und im übrigen gehen die Verhältnisse und Resultate aus Tabelle 2 hervor, in welcher die Bezeichnungen den in der Tabelle 1 ganz analog sind.

Tabelle 2.

Nr.	Baryt 1 ccm	Sublimat ccm	Bromid ccm	Salzsäure ccm	Baryt 2 ccm	Ameisensäure	
						ccm gef.	ccm ber.
22	10 85	15	10	13.31	5.42	2.69	2.62
23	11.00	»	»	14.20	6.05	2.58	»
24	10.80	»	»	10.73	5.36	5.24	5.24
25	11.02	»	»	9.89	4.35	5.29	»
26	11 00	»	8	8.00	5.00	7.91	7.87
27	10.95	»	»	8.60	5.62	7.88	»
28	3.00	5	5	5.28	5.14	2.59	2.62
29	3.50	»	»	4.81	4.14	2.56	»
30	5.49	8	6	5.38	5.26	5.18	5.24
31	5.48	»	»	5.33	5.25	5.21	»
32	8 99	11	»	5.95	4.87	7.82	7.87
33	8.60	»	»	5.86	5.20	7.85	»

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Ameisensäuremengen überall gut, auch wenn die Reagenzien in großen Überschüssen genommen wurden. Wenn der Gehalt an Ameisensäure gänzlich unbekannt ist, kann man also eine genügend genaue Bestimmung dieser Säure erhalten, wenn man den ersten Baryl- und den Sublimat-Zusatz so wählt, als ob sie allein anwesend wäre, und die Menge der Salzsäure (wie schon oben bemerkt) nur nach der Menge des Baryts richtet.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1923.

### 339. D. Holde und F. Zadek: Zur Kenntnis der Erucasäure, Brassidinsäure und ihrer Anhydride.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. August 1923.)

Zwischen Ölsäure und ihrem Anhydrid<sup>1)</sup>, sowie zwischen Erucasäure, Brassidinsäure und ihren Anhydriden<sup>2)</sup> wurden bisher zwar keine wesentlichen Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit  $\lambda_{50}$  in Aceton gefunden, indessen hatten die zu diesen Versuchen benutzten reinen Acetonproben noch spez. Leitfähigkeiten der Größenordnung  $1.4 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $5.1 \cdot 10^{-6}$ , während P. Walden  $\times$  bei Aceton zu  $2.27 \cdot 10^{-7}$  fand, welcher Wert bei noch stärkerer Reinigung des Acetons über die Bisulfit-Verbindung und 4 Wochen langem Stehenlassen mit entwässertem Kupfersulfat gefunden werden könnte<sup>3)</sup>. Brassidinsäure und ihr Anhydrid hatten aber in Aceton von der Leitfähigkeit  $5.1 \cdot 10^{-6}$  bis um etwa eine halb Größeordnung höhere Leitfähigkeitswerte als Erucasäure und deren Anhydrid ergeben<sup>4)</sup>. Letztere Resultate wiesen auf die bekannte Stereoisomerie zwischen Erucasäure und Brassidinsäure hin.

Zur genaueren Klärung dieser Fragen wurden die in Rede stehenden Substanzen erneut rein dargestellt und ihre Leitfähigkeit in solchem Aceton gemessen, das nach Walden über die Bisulfit-Verbindung noch stärker gereinigt worden war und nunmehr die sehr niedrige Leitfähigkeit  $\times = 1.01 \cdot 10^{-7}$  besaß<sup>5)</sup>. Weiterhin wurde auch die Frage der stereochemischen Isomerie zwischen den beiden genannten Säuren durch Ozonisation nach Harries ausreichend geklärt.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bestätigen prinzipiell zwar die Unterschiede zwischen Erucasäure und deren Anhydrid einerseits und Brassidinsäure und deren Anhydrid andererseits, ergaben aber bezüglich der Höhe der Unterschiede gewisse Abweichungen gegenüber den früher gefundenen Werten.

#### I. Darstellung und Eigenschaften der reinen Säuren und Anhydride.

Erucasäure: Diese zuerst von Holde und Wilke<sup>6)</sup> zuverlässig rein dargestellte Säure wird jetzt von der Firma C. A. F. Kahlbaum genügend

<sup>1)</sup> D. Holde und I. Tacke, Ch. Z. 45, 749 und 754 [1921].

<sup>2)</sup> Holde und Schmidt, Z. Ang. 35, 502 [1922].

<sup>3)</sup> Walden, Priv.-Mitteilung. <sup>4)</sup> Holde und Schmidt, l. c.

<sup>5)</sup> Der niedrigste, bisher gefundene Wert von  $\times$  für Aceton betrug nach Cattaneo, Wied. Beibl. 20, 209 [1896],  $1.47 \cdot 10^{-7}$ . <sup>6)</sup> Z. Ang. 35, 289 ff. [1922].