

Zwanzigstes Capitel.

E s s i g s ä u r e.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
40) Wasserleere Essigsäure . . .	$C_4H_3O_3$	51	5,1 Grm.	0,051 Grm.
41) Eisessig	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0,060

Bei den verschiedenen Arten der Essigsäure ist die maassanalytische Methode mehr als bei anderen Säuren angezeigt, weil das specif. Gewicht hier von so geringer und unsicherer Bedeutung ist. Enthalten aber die Flüssigkeiten noch andere Stoffe, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extractivstoff, Weingeist, Holzgeist, Aceton, so ist die Maassmethode die einzige sichere und zugleich rasch fördernde. Ich fange mit den farblosen Essigen an.

Officineller *Acetum concentratum*.

5 CC. wogen 5,204 Grm., woraus das specif. Gewicht zu 1,0408 sich herausstellt. Mit der aräometrischen Wage bestimmt, fand es sich zu 1,042.

Die in gleicher Art abgefassten 5 CC. forderten

1) 27 CC. Normalnatron,

2) 27,05 „ „

3) 27 „ „

Nehmen wir die Mehrzahl der Versuche zu 27 CC., so geben diese, da das Atom der wasserleeren Essigsäure, $C_4H_3O_3$, = 51 ist, 27 mal $0,051 = 1,377$ Grm. wasserleere Essigsäure oder 26,46 Proc.

Da das specif. Gewicht des *Acetum concentratum* immer nahe an 1,04 steht, so kann man für pharmaceutisch-chemische Zwecke auch den *Acetum concentratum* mit der Pipette abmessen, statt abwägen. Da nach unserem System 51 Grm. wasserleere Essigsäure 1 Litre Normalnatron, also 5,1 Grm. genau 100 CC. Normalnatron sättigen würden, so hatten wir diejenige Menge abzumessen, welche gerade 5,1 Grm. wiegt. Diese ist aber $\frac{5,1}{1,04} = 4,904$ CC. Wir können also ohne grosse Gefahr 4,9 CC. *Acetum concentratum* herauspipettiren und diese mit Normalnatron bestimmen.

Vom obigen Essig wurden 4,9 CC. genommen und darauf genau 26,4 CC. Normalnatron verbraucht. Der Procentgehalt ist also 26,4, fast genau wie oben.

Die preussische Pharmacopoe verlangt für *Acetum concentratum* einen Gehalt von 25 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Ueber *Acetum glaciale* habe ich eine Reihe Versuche in meinem Commentar zur preussischen Pharmacopoe (2. Aufl. 1. Bd. S. 29) mitgetheilt, auf welche ich hier verweise. Sie zeigen die leichte Anwendbarkeit der Methode auf diese flüchtige Säure.

Ich bemerke noch, dass der Farbenübergang bei schwachen Säuren nicht so rasch und deutlich ist, als bei starken, indem hier auch die letzte Spur noch freier Säure das Lackmuspigment stark röthet.

Bei der Essigsäure gehe ich bis auf die vollständig blaue Farbe, d. h. bis ein Tropfen der Natronflüssigkeit in der bereits gefärbten Flüssigkeit nicht mehr als ein blauer Flecken erscheint.

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct mit Normalnatron abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specif. Gewicht von 1,01 bis 1,011. Wollte man nun 5,1 Grm. her-

auspipettiren, so müsste man $\frac{5,1}{1,011} = 5,04$ CC. herausnehmen. Wenn man die $\frac{4}{100}$ CC. vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 CC. Essig herauszieht, die verbrauchten CC. Normalnatron gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 CC. Essig, so hat man natürlich die verbrauchten CC. zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnelleessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

1) 10 CC. = 11,8 Normalnatron = 5,9 Proc.

2) 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

3) 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

Bei stark gefärbten Essigen, wie Fruchtestsig, Bordeauxessig, Holzessig lässt jedoch die Methode in dieser Form im Stich. Bei Holzessig entsteht eine schwarzbraune Färbung, welche gar nichts mehr erkennen lässt. In diesem Falle hilft man sich gewöhnlich mit Lackmuspapier.

Nachdem man die Flüssigkeit abpipettirt hat, macht man einen Strich auf blaues Lackmuspapier, um die vollständige Wirkung der untermischten Säure zu erkennen. Dann lässt man unter Umrühren das Normalnatron hinzufließen. Zum Rühren bediene ich mich des Büschels der Fahne einer Feder, welche selbst nach dem Abstreichen am Glase noch feucht genug ist, um einen Strich auf dem Lackmuspapier zu machen. Man wiederholt nun die Striche so häufig, als es die Erscheinung fordert, d. h. gegen Ende häufiger, fast nach jedem Tropfen Zusatz. Man hält die Operation für beendet, wenn das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet und das rothe noch nicht gebläut wird. Bei sehr brandigem Holzessig ist aber auch diese Erscheinung schwer zu erkennen und es bleibt eine unwillkommene Latitüde in der Beurthei-

lung übrig. Ich kann deshalb die von meinem Sohne Carl gefundene Bestimmungsmethode des Säuregehaltes in Holzessig als sehr zweckmässig empfehlen.

Er kocht den gewogenen oder gemessenen Holzessig mit einer gewogenen und überschüssigen Menge kohlensauren Baryts, bis alle Kohlensäure verjagt ist, dann filtrirt er von dem übrigen kohlensauren Baryt ab. Die dunkelbraune Lauge mit dem essigsäuren Baryt läuft ab und ein schwach gefärbter kohlensaurer Baryt bleibt übrig. Man hat nur die Menge dieses letzteren zu bestimmen. Es geschieht dies durch Abmessen mit überschüssiger Normalsalpetersäure und Normalnatron.

Es wird nämlich das Filtrum mit dem kohlensauren Baryt in ein Becherglas gebracht, Lackmustinctur zugefügt und nun Normalsalpetersäure, welche das Normalnatron Volum gegen Volum sättigt, hinzulaufen gelassen, bis nach vollendetem Aufbrausen in der Wärme die Flüssigkeit hellroth bleibt. Es wird dann mit Normalnatron rückwärts gegangen und die zu viel zugesetzte Salpetersäure bestimmt. Ein Beispiel wird das Nähere zeigen.

Zunächst wurde die Stärke der Normalsalpetersäure in Betreff des kohlensauren Baryts geprüft.

1 Grm. getrockneter reiner kohlensaurer Baryt wurde in überschüssiger Salpetersäure gelöst und der Ueberschuss mit dem gleichwerthigen Normalnatron bestimmt. Es waren 10,2 CC. Salpetersäure durch 1 Grm. kohlensauren Baryt gesättigt worden. Da 1 Atom = 98,6 Grm. kohlensaurer Baryt 1 Litre Normalsäure sättigen, so müssen 0,986 Grm. kohlensaurer Baryt 10 CC. sättigen, also 1 Grm. kohlensaurer Baryt = 10,14 CC. Normalnatron. Der Versuch hat aber 10,20 CC. gegeben. Es ist also die Salpetersäure, welche auf Natron abgerichtet worden war, welches selbst auf Kleesäure gestellt war, so annähernd genau richtig, als man bei dieser dreifachen Ableitung kaum hätte vermuthen sollen.

Es wurde nun der zuletzt erwähnte Schnelllessig, welcher wegen seiner Farblosigkeit auch die directe Sättigung zuliess, zur Controle dieser Methode unterworfen.

10 CC. Schnelllessig wurden mit 3 Grm. kohlensaurem Baryt gekocht. Der ungelöste kohlensaure Baryt erhielt 21 CC. Normalsalpetersäure und 2,2 CC. Normalnatron, also waren gesättigt 18,8 CC. Normalsalpetersäure. Die 3 Grm. kohlensaurer Baryt hatten aber allein 30,6 CC. Säure gebraucht, folglich sind $30,6 - 18,8 = 11,8$ CC. Normalsalpetersäure das Maass der wasserleeren Essigsäure, und da wir 10 CC. angewendet hatten, halb so viele Procente. Es stellt sich demnach in dieser Methode der Gehalt zu 5,9 Proc. wasserleerer Säure, wie oben, heraus.

Da also hier vollständige Uebereinstimmung gefunden wurde, so konnte die Methode auch auf solche Essige, welche wegen ihrer tiefen Färbung keine directe Abmessung zuliessen, angewendet werden.

10 CC. rectificirter Holzessig wurden dreimal mit 3 Grm. kohlen-
saurem Baryt behandelt. Der ungelöste kohlen- saure Baryt forderte

- 1) 15,7 CC. Normalsalpetersäure
- 2) 15,15 " " "
- 3) 15,2 " " "

Diese abgezogen von 30,6 CC., geben das Maass der im Essig vor-
handenen Säure.

- 1) 14,9 CC. = 7,450 Proc. wasserleere Essigsäure
- 2) 15,45 " = 7,725 " " "
- 3) 15,4 " = 7,700 " " "

10 CC. roher Holzessig von sehr dunkler Farbe wurden in drei
Versuchen jedesmal mit 3 Grm. kohlen- saurem Baryt behandelt.

Der ungelöste kohlen- saure Baryt forderte

- 1) 13,7 CC. Normalsalpetersäure
- 2) 13,7 " " "
- 3) 13,6 " " "

Diese von 30,6 abgezogen, geben das Maass des Gehaltes an
wasserleerer Säure:

- 1) 16,9 CC. = 8,45 Proc.
- 2) 16,9 " = 8,45 "
- 3) 17,0 " = 8,50 "

Die Uebereinstimmung dieser Versuche unter sich ist so befriedi-
gend, dass man diese Methode bei so tief gefärbten Flüssigkeiten als
eine sehr gute ansehen muss. Der Vorthail liegt in der Anwendung
eines in Wasser unlöslichen basischen Körpers, welcher erlaubt, nach
geschehener Sättigung den Farbestoff ganz zu entfernen und die Be-
stimmung zu vollenden. Das Ganze ist eine Restmethode.

Einundzwanzigstes Capitel.

W e i n s ä u r e .

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm.- Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malnatron ist gleich
42) Wasserleere Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5$	66	6,6 Grm.	0,066 Grm.
43) Krystallisirte Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5 + HO$	75	7,5	0,075