

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE HOORN.

De methode Duclaux.

DOOR

F. W. J. BOEKHOUT en J. J. OTT DE VRIES.

In 1895 beschreef Duclaux in de Annales de l'Institut Pasteur ¹⁾ zijne methode ter bepaling van vluchtige vetzuren, daardoor gevolg gevende aan het verzoek, de in verschillende tijdschriften over dit thema verspreide stukken in één practisch exposé te vereenigen. Het principe er van berust daarop, dat de vluchtige vetzuren in eene waterige oplossing beneden de 2 pct. bij destilleeren overgaan in bepaalde percentages van de totale hoeveelheid zuur.

Duclaux neemt 110 c.c. vloeistof, brengt deze in eene kolf van 250 à 300 c.c., verbonden met een Liebigschen koeler en destilleert telkens 10 c.c. af, welke getitreerd worden. De loop der opeenvolgende titraties, uitgedrukt in pct. is dan karakteristiek voor elk zuur, zooals blijkt uit de volgende tabellen.

Tabel I.

	Mierenzuur.	Azijazuur.	Propionzuur.	Boterzuur.	Valeriaanzuur.
10 c.c.	3,5	5,9	11,5	17,3	30,5
20 „	7,2	12,2	22,8	32,7	53,0
30 „	11,3	18,7	33,5	47,0	69,5
40 „	15,5	25,6	44,0	58,5	81,0
50 „	20,2	32,7	54,0	68,8	88,5
60 „	25,5	40,4	63,3	77,5	93,5
70 „	31,1	48,7	72,5	84,3	96,5
80 „	38,5	57,5	81,0	90,5	98,3
90 „	48,0 ²⁾	67,5	88,5	94,6	99,5
100 „	59,0	80,0	95,0	97,5	100,0

¹⁾ Bldz. 265.

²⁾ Dit getal moet zijn 47,0 in verband met tabel II.

2095530

Voor die gevallen, waarin de in de kolf aanwezige hoeveelheid zuur bekend is, kunnen deze cijfers direct toegepast worden bij het onderzoek, omdat dan de titergetallen over te brengen zijn in procenten der totale zuurquantiteit. Anders is het echter wanneer men te maken heeft met gebonden zuren, welke door toevoeging van wijnsteenzuur in vrijen toestand moeten worden overgebracht: een uitdrukken der titergetallen in procenten is in zoo'n geval onmogelijk. Om dit bezwaar te ondervangen worden de titers der verschillende fracties uitgedrukt in procenten van de totale hoeveelheid overgedestilleerd zuur, door welke omrekening uit tabel I de volgende tabel II ontstaat.

Tabel II.

	Mierenzuur.	Azijazuur.	Propionzuur.	Boterzuur.	Valeriaanzuur.
10 c.c.	5,9	7,4	12,1	17,6	30,5
20 „	12,2	15,2	24,0	33,6	53,0
30 „	19,0	23,4	35,3	47,5	69,5
40 „	26,4	32,0	46,2	60,0	81,0
50 „	34,4	40,9	56,8	70,6	88,5
60 „	43,2	50,5	66,7	79,5	93,5
70 „	52,8	60,9	76,2	86,5	96,5
80 „	64,6	71,9	85,0	92,5	98,3
90 „	79,6	84,4	93,0	97,0	99,5
100 „	100,—	100,—	100,—	100,—	100,—

Heeft men nu met één zuur te maken, dan kan uit den loop der destillatie dit geïdentificeerd worden en de hoeveelheid er van bepaald; zoo ook als twee zuren voorliggen, daar elk daarvan zich gedraagt alsof het alleen aanwezig ware.

Bij een mengsel van drie en meer zuren levert de methode echter geen bruikbare gegevens meer en is het dus niet mogelijk langs dezen weg de quantiteit der componenten aan te duiden.

Wij meenden nu, dat het niet ondienstig zou zijn, de ervaring, welke wij met deze methode opdeden, hier mede te deelen en eenige beschouwingen ten beste te geven, waartoe ze ons aanleiding gaf. Ten eerste zij er op te wijzen dat, wat de uitvoering betreft, het wenschelijk is, om het stooten der vloeistof bij het koken tegen te gaan, een platinaspiraal in de kolf te brengen. Bovendien dient het afdestilleeren in één zeker tempo te geschieden, daar bij te langen duur de percentagecijfers der fracties aanvankelijk omhoog gaan. Men regule de vlam daarom zoo, dat de 10 c.c. vloeistof

overgaan in ± 5 minuten, waartoe ze ± 5 c.M. hoog moet zijn, aannemende dat de kolf rust op een drievoot met koperen gaasje.

Wat de fractietiters aangaat, deze vonden we voor verschillende zuren ¹⁾ anders dan Duclaux opgeeft en wel als volgt:

Tabel III.

c.c.	Mierenzuur.		Aziynzuur.		Propionzuur.		Boterzuur.		Valeriaanzuur.	
	pet.	pet. van het destillaat.	pet.	pet. van het destillaat.	pet.	pet. van het destillaat.	pet.	pet. van het destillaat.	pet.	pet. van het destillaat.
10	3,5	5,9	5,9	7,4	11,8	12,4	19,1	19,4	26,0	26,1
20	7,2	12,2	12,2	15,3	23,2	24,4	35,4	36,0	46,8	46,9
30	11,3	19,1	18,7	23,4	34,2	35,9	50,0	50,8	63,5	63,7
40	15,5	26,3	25,6	32,0	44,7	47,0	62,3	63,3	76,2	76,4
50	20,2	34,2	32,7	40,9	54,9	57,7	72,9	74,1	85,3	85,6
60	25,5	43,2	40,4	50,5	64,4	67,6	81,5	82,8	91,5	91,8
70	31,1	52,7	43,7	60,9	73,4	77,1	85,3	89,7	95,7	96,0
80	38,5	65,3	57,5	71,9	81,5	85,6	93,3	94,8	98,1	98,4
90	47,0	79,7	67,5	84,4	89,0	93,5	96,6	98,2	99,4	99,7
100	59,0	100,0	80,0	100,0	95,2	100,0	98,4	100,0	99,7	100,0

Voor mierenzuur en aziynzuur zijn de cijfers dus dezelfde als die van Duclaux, bij propionzuur treden echter reeds eenige geringe verschillen aan den dag; terwijl boterzuur en valerianzuur sterk afwijken.

Beschouwt men de tabellen meer nauwkeurig, dan blijkt dat de zuren te verdeelen zijn in twee groepen en wel ééne, waarbij de opeenvolgende titerverschillen eene toename aanwijzen, zooals bij het mierenzuur en aziynzuur, en ééne, waarbij eene afname daarvan plaats grijpt, als bij het propionzuur, boterzuur en valerianzuur het geval is. De oorzaak daarvan ligt in de destillatiegetallen zelf. Nemen we bijv. eene mierenzuuroplossing welke per 110 c.c. vloeistof 100 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zuur bevat: dan zal de eerste fractie van 10 c.c. titreeren 3,5 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal. Die 10 c.c. vertegenwoordigen echter oorspronkelijk $\frac{100}{11}$ c.c. $\frac{1}{10}$ normaal zuur = 9,1 c.c., zoodat $9,1 - 3,5 = 5,6$ c.c. $\frac{1}{10}$ normaal in de kolf zijn gebleven en dus het zuur daarin geconcentreerder is geworden zoodat de opvolgende fractie in titer moet toenemen. Eenzelfde ge-

¹⁾ Deze zuren werden ons o. a. welwillend verstrekt door H.H. Professoren der verschillende Nederlandsche Hoogescholen, waarvoor wij hierbij onzen dank betuigen.

schiedt bij het azijnzuur, ook daar ligt het destillatiegetal beneden het zuurgehalte der oorspronkelijke vloeistof en heeft stijging der zuurtiters plaats. Hebben de zuren echter destillatiegetallen welke boven het zuurgehalte zijn gelegen, dan heeft om dezelfde reden vermindering van de zuurconcentratie in de kolf plaats, zoodat de titers der fracties moeten dalen, zooals bij het propionzuur, boterzuur en valerianaanzuur.

De vraag is nu of er eenig verband bestaat tusschen de opeenvolgende zuurtiters. Feitelijk toch werkt de methode Duclaux met niet constante grootheden. Zooals reeds gezegd, verandert eerstens de concentratie der zuren en ten tweede zijn de fracties, doordat deze telkens dezelfde hoeveelheid bedragen, geen gelijke deelen van de in de kolf aanwezige vloeistof. Wanneer toch 10 c.c. wordt afgedestilleerd van een volume groot 110 c.c. en van één, groot 50 c.c., dan verhouden de fracties zich als 5 : 11. Om dus een juiste vergelijking te hebben, zouden de fracties evenredig moeten zijn aan de volumina en uitgedrukt moeten worden in procenten van het vóór elke destillatie nog aanwezige zuur. Uit tabel I nu zijn de cijfers te berekenen, welke men verkrijgt, indien op deze wijze wordt te werk gegaan. Daartoe kunnen of alle fracties gereduceerd worden tot $\frac{1}{11}$ van de in de kolf aanwezige vloeistof, zooals de eerste fractie is, of men kan het achtergeblevene zuur omrekenen op de quantiteit, welke aanwezig zoude zijn, indien het volume tot het oorspronkelijke, d.w.z. 110 c.c. teruggebracht wordt. Onderstaande tabel geeft het resultaat van deze berekening toegepast op mierenzuur, daarbij aannemende dat uit is gegaan van eene vloeistof, welke per 110 c.c. 100 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. zuur bevat.

Tabel IV.

Afgedes- tilleerde hoeveel- heid.	Destillatie- getal.	Verskil der fractie- titers.	Vloeistof in de kolf achter- blijvend.	Zuur in de kolf achter- blijvend.	Op 110 c.c. berekend zuur in de kolf achter- blijvend.	Verskil fractietiters in pct. van op 110 c.c. berekende zuurrest in kolf.
0 c.c.	0	0	110 c.c.	100	100,0	
10 "	3,5	3,5	100 "	96,5	106,15	3,5
20 "	7,2	3,7	90 "	92,8	113,4	3,49
30 "	11,3	4,1	80 "	88,7	122,0	3,62
40 "	15,5	4,2	70 "	84,5	132,8	3,44
50 "	20,2	4,7	60 "	79,8	146,3	3,54
60 "	25,5	5,3	50 "	74,5	163,9	3,62
70 "	31,1	5,6	40 "	68,9	189,5	3,42
80 "	38,5	7,4	30 "	61,5	225,5	3,9
90 "	47,0	8,5	20 "	53,0	291,5	3,77
100 "	59,0	12,0	10 "	41,0	451,0	4,12

Uit deze tabel IV blijkt, dat de toename der fractietiters, dus de destillatiegetallen, als men de laatste drie fracties uitzondert, algemeen het getal 3,5, d.w.z. dat der eerste fractie is.

Op dezelfde wijze geeft propionzuur de navolgende tabel:

Tabel V.

Afgedestilleerde hoeveelheid.	Destillatiegetal.	Vershil der fractietiters.	Vloeistof in de kolf achterblijvend.	Zuur in de kolf achterblijvend.	Op 110 c.c. berekend zuur in de kolf achterblijvend.	Vershil fractietiters in pct. van op 110 c.c. berekende zuurrest in kolf.
0 c.c.	0	0	110 c.c.	100	100	
10 "	11,8	11,8	100 "	88,2	97,0	11,8
20 "	23,2	11,4	90 "	76,8	93,87	11,75
30 "	34,2	11,0	80 "	65,8	90,48	11,72
40 "	44,7	10,5	70 "	55,3	86,9	11,6
50 "	54,9	10,2	60 "	45,1	82,7	11,74
60 "	64,4	9,5	50 "	35,6	78,32	11,49
70 "	73,4	9,0	40 "	26,6	73,15	11,49
80 "	81,5	8,1	30 "	18,5	67,83	11,07
90 "	89,0	7,5	20 "	11,0	60,5	11,06
100 "	95,2	6,2	10 "	4,3	52,8	10,25

Ook hier zien we, dat de toename der fractietiters algemeen weinig van het getal 11,8 afwijken, behalve dan de laatste drie destillaties.

Voor azijnzuur kan de volgende tabel opgesteld worden.

Tabel VI.

Afgedestilleerde hoeveelheid.	Destillatiegetal.	Vershil der fractietiters.	Vloeistof in de kolf achterblijvend.	Zuur in de kolf achterblijvend.	Op 110 c.c. berekend zuur in de kolf achterblijvend.	Vershil fractietiters in pct. van op 110 c.c. berekende zuurrest in kolf.
0 c.c.	0	0	110 c.c.	100	100	
10 "	5,9	5,9	100 "	94,1	103,5	5,9
20 "	12,2	6,3	90 "	87,8	107,3	6,09
30 "	18,7	6,5	80 "	81,3	111,8	6,08
40 "	25,6	6,9	70 "	74,4	116,9	6,17
50 "	32,7	7,1	60 "	67,3	123,4	6,07
60 "	40,4	7,7	50 "	59,6	131,1	6,24
70 "	48,7	8,3	40 "	51,3	141,1	6,33
80 "	57,5	8,8	30 "	42,5	155,8	6,23
90 "	67,5	10,0	20 "	32,5	173,7	6,42
100 "	80,0	12,5	10 "	20,0	220	7,0

Bij dit zuur treedt dus hetzelfde verschijnsel op; op de laatste fracties na liggen allen in de buurt van 5,9 of der eerste fractietiter. De beide andere zuren, boterzuur en valeriaanzuur, geven wat de berekening betreft grootere afwijkingen, hetgeen zijne

verklaring kan vinden in de veel hoogere destillatiegetallen, waardoor het in de kolf resteerend zuur snel afneemt en zoo gering wordt, dat de analysefouten sterk van invloed gaan worden. Voor boterzuur bijv. is de toename der 10e fractie 1,8 c.c., terwijl het achterblijvend zuur 3,4 c.c. bedraagt, verschillen in aflezingen gedurende de opeenvolgende bepalingen gemaakt influenceeren daarbij in groote mate zooals vanzelf spreekt. Bovendien schijnen bij sterk vluchtige zuren gedurende het destilleeren sporen te ontwijken, waardoor het titercijfer aan den eenen kant verlaagd en daardoor de zuurrest aan den anderen kant verhoogd wordt.

De conclusie, welke we uit het vorige meenen te mogen trekken, is: „dat de methode Duclaux niet anders geeft dan een herhaalde bepaling van hetzelfde destillatiecijfer bij verschillende concentraties”.

Aan de hand hiervan schijnt het ons rationeeler de wisselende grootheden uit de methode te elimineeren en te vervangen door constanten, hetgeen langs eenvoudigen weg te bereiken is.

Wanneer de destillatiekolf voorzien wordt van een glazen trechttertje van ruim 10 c.c. inhoud, met glazen kraan en men voegt na elke destillatie wederom 10 c.c. gedestilleerd water toe, dan blijft het volume constant en zijn de destillatiegetallen voor de opeenvolgende fracties in procent dezelfde. We hebben dan te maken met een constant fractiegetal, dat voor de verschillende zuren aangegeven wordt door het eerste der opgegeven reeksen, namelijk:

Mierenzuur	3,5
Aziijnzuur	5,9
Propionzuur	11,8
Boterzuur	19,1
Valeriaanzuur	26,0

Als voorbeeld hiervan kunnen de volgende analyses dienen: 110 c.c. van eene oplossing bevattende 143,3 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal aziijnzuur wordt afgedestilleerd, terwijl het volume telkens op 110 c.c. wordt teruggebracht.

Tabel VII.

Destillatie 10 c.c.	c.c. $\frac{1}{10}$ norm.	Vershil der fractietiters.	Opeenvolgende hoeveelheden zuur.	Fractietiter in pct. van het zuur.
1e	3,5	3,5	143,3	5,93
2e	16,45	7,95	134,8	5,9
3e	23,85	7,4	126,85	5,83
4e	30,95	7,1	119,45	5,94
5e	37,6	6,65	112,35	5,92
6e	43,75	6,15	105,7	5,82
7e	49,55	5,8	99,55	5,83
8e	54,9	5,35	93,75	5,7
9e	60,1	5,2	88,4	5,9

Eenzelfde proef met eene boterzuuroplossing, welke 59,8 c.c. $\frac{1}{10}$ normaal per 110 c.c. bevatte, gaf het volgende:

Tabel VIII.

Destillatie 10 c.c.	c.c. $\frac{1}{10}$ norm.	Verskil der fractietiters.	Opeenvolgende hoeveelheden zuur.	Fractietiter in pet. van het zuur.
1e	11,75	11,5	59,8	19,2
2e	20,7	9,2	48,3	19,0
3e	28,15	7,45	39,1	19,1
4e	34,15	6,0	31,65	19,0

Het constant zijn der destillatiegetallen nu stelt ons in staat om voor elke destillatie te berekenen hoeveel zuur zich in de kolf bevindt.

Noemt men de totale quantiteit zuur A, het achterblijvend zuur X en het destillatiegetal Y, dan is na de 1e fractie $X = A(1 - 0,01 Y)$; na de 2e fractie $X = A(1 - 0,01 Y)(1 - 0,01 Y) = A(1 - 0,01 Y)^2$ enz., of in het algemeen: $X = A(1 - 0,01 Y)^n$, waarin n het aantal fracties aanduidt.

Voor azijnzuur bijv. is $Y = 5,9$, zoodat de formule dan wordt $X = 0,941^n A$, wat bij de 9e destillatie zoude geven $X = 0,941^9 A = 0,57851 A$ of indien A 143,3 is, zooals bij de proef met azijnzuur, $X = 82,9$. In de tabel wordt voor de 9e destillatie opgegeven als totaal overgegaan 60,1 c.c., dus resteert $143,3 - 60,1 = 83,2$ c.c., zoodat de berekening daar goed mede in overeenstemming is.

Voor boterzuur vindt men bij de 4e destillatie $X = 0,809^4 A = 0,42835 A$ of als A = 59,8 c.c. $X = 25,6$ c.c. Bij de 4e destillatie is volgens de tabel overgegaan 34,15 c.c., dus was nog in de kolf $59,8 - 34,15 = 25,65$ c.c., hetgeen vrijwel hetzelfde is als de berekening aangeeft.

Omgekeerd is uit dezelfde formule de hoeveelheid zuur te bepalen als de destillatiefracties ingelascht worden. X toch is A verminderd met het overgegaan zuur, zoodat, als dit laatste t genoemd wordt. $A - t = A(1 - 0,01 Y)^n$ of voor azijnzuur, $A - t = A 0,941^n$, waaruit volgt $A = \frac{1}{1 - 0,941^n}$ zoodat, volgens de 5e destillatie der tabel, A zoude bedragen $\frac{37,6}{0,26218} = 143,4$ c.c. $\frac{1}{10}$ norm. terwijl genomen werd 143,3 c.c. $\frac{1}{10}$ norm., hetgeen dus volkomen overeenstemt. Voor het boterzuur verkrijgt men op dezelfde wijze voor de 4e destillatie $\frac{34,15}{1 - 0,809^4} = \frac{34,15}{0,57165} = 59,7$ c.c. $\frac{1}{10}$ norm. inplaats van 59,8 c.c.

Ligt dus één zuur voor, dan is alleen de vraag te bepalen wat

het constante destillatiegetal is, daardoor toch wordt het geïdentificeerd en is de hoeveelheid er van na te gaan. Dit getal nu is af te leiden uit de destillatietiters, zooals uit het volgende blijkt. De hoeveelheid zuur, welke bij de opeenvolgende fracties overgaat is:

$$\begin{aligned} \text{voor de 1e fractie} &= A \times 0,01 Y, \\ \text{,, ,, 2e ,,} &= A (1 - 0,01 Y) \times 0,01 Y, \\ \text{,, ,, 3e ,,} &= A (1 - 0,01 Y)^2 \times 0,01 Y, \\ \text{,, ,, 4e ,,} &= A (1 - 0,01 Y)^3 \times 0,01 Y, \end{aligned}$$

zoodat eene meetkundige reeks ontstaat, waarvan de eerste term is $A \times 0,01 Y$ en de reden $(1 - 0,01 Y)$, dus de som:

$$A (1 - (1 - 0,01 Y)^n)^{-1} \text{ en } 1 - 0,01 Y = \frac{S-a}{S-1}.$$

Zoo zoude voor het azijnzuur volgens tabel VII gevonden worden uit de 9e en 1e fractie $1 - 0,01 Y = \frac{60,1 - 8,5}{60,1 - 5,2}$ of $X = 0,940$ dus $Y = 6,0$ en voor het boterzuur uit de 4e en 1e fractie volgens tabel VIII $1 - 0,01 Y = \frac{34,15 - 11,5}{24,15 - 6} = 0,8046$ of $Y = 19,54$.

Het is voor de berekening niet wenschelijk twee opeenvolgende fracties te nemen, omdat de analysefouten dan te veel beïnvloeden, waardoor te groote afwijkingen verkregen worden.

Voor mengsels van zuren ligt de zaak anders; het destillatiegetal daarvan kan niet absoluut constant zijn. Heeft men bijv. een mengsel van azijnzuur en propionzuur, laat ons zeggen 100 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. van ieder, dan gaat bij de 1e destillatie over $100 \times 0,059$ aan azijnzuur en $100 \times 0,118$ aan propionzuur en zoude het destillatiegetal zijn $\frac{5,9 + 11,8}{2} = 8,85$. Er blijft dan in de kolf 94,1 c.c. azijnzuur en 88,2 propionzuur. Bij de 2e destillatie gaan daarvan over respectievelijk $94,1 \times 0,059$ c.c. en $88,2 \times 0,118$ c.c. of $5,55 + 10,41 = 15,96$ c.c. en bedraagt het destillatiegetal dan $\frac{15,96}{94,1 + 88,2} = 8,75$ of reeds 0,1 minder. Hoe verder de destillatie wordt voortgezet hoe grooter deze verschillen worden. Als voorbeeld hiervan kan de volgende tabel dienen, verkregen met een mengsel van 37,0 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. azijnzuur en 32,3 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. propionzuur op 110 c.c. vloeistof, terwijl het volume constant werd gehouden.

1) De som der termen van een meetkundige reeks voldoet zooals bekend aan de formule $s = \frac{r^l - a}{r - 1} = a \frac{r^n - 1}{r - 1}$ waarin a de 1e term, l de laatste, r de reden en n het aantal termen voorstelt. Men heeft dus $s = A \times 0,01 Y \frac{(1 - 0,01 Y)^n - 1}{(1 - 0,01 Y) - 1}$ of $A (1 - (1 - 0,01 Y)^n)$ en $r = \frac{s - a}{s - 1}$.

Tabel IX.

10 c.c.	c.c. $\frac{1}{10}$ norm.	Vershil der fractietiters.	Fractietiters in pct. van het nog aanwezig zuur.	Opeenvolgende hoeveelheden zuur.
1e	6,0	6,0	8,66	69,8
2e	11,5	5,5	8,69	63,3
3e	16,4	4,9	8,48	57,8
4e	20,8	4,4	8,32	52,9
5e	24,8	4,0	8,26	48,5
6e	28,4	3,6	8,09	44,5
7e	31,7	3,3	8,07	40,9
8e	34,7	3,0	7,98	37,6
9e	37,35	2,65	7,66	34,8
10e	39,8	2,45	7,67	31,95

In dit geval daalde het destillatiegetal van 8,66 op 7,67, dus 1 pct. Bij mengsels van zuren kan dus niet volstaan worden met de enkelvoudige formules, doch moet een andere berekening worden toegepast.

De hoeveelheid zuur, welke dan overgaat, is de som der quantiteiten, welke van elk der zuren afzonderlijk destilleeren. Dit geldt niet alleen voor elke fractie, maar ook voor de som der fracties of totale hoeveelheid.

Deze hoeveelheid per zuur wordt uitgedrukt door de algemeene formule $A (1 - (1 - 0,01 Y)^n)$, waarin dan A en Y voor ieder zuur verschillend zijn.

Voor het bovengenoemd mengsel van azijnzuur en propionzuur zouden dan de volgende vergelijkingen gelden:

$$1e \text{ destillatie } 0,059 a + 0,118 p = 6,0$$

$$10e \quad \text{,,} \quad a (1 - 0,941^{10}) + p (1 - 0,882^{10}) = 0,45562 a + 0,71509 p = 39,8$$

welke geven $p = 33,4$ en $a = 34,9$, cijfers, die niet veel afwijken van de gebruikte hoeveelheden 32,3 en 37,0. Zijn meer dan twee zuren aanwezig dan kan op overeenkomstige wijze te werk worden gegaan. Onderstaande tabel verkregen door destillatie van een mengsel van 35,8 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. azijnzuur, 38,75 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. propionzuur en 26,3 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. boterzuur op 110 c.c. vloeistof, terwijl het volume constant werd gehouden, toont dit aan.

Tabel X.

10 c.c.	c.c. $\frac{1}{10}$ norm.	Verskil der fractietiters.	Fractietiters in pct. van het nog aanwezig zuur.	Opeenvolgende hoeveelheden zuur.
1e	11,8	11,8	11,7	100,85
2e	22,0	10,2	11,45	89,05
3e	30,7	8,7	11,03	78,35
4e	38,2	7,5	10,7	70,15
5e	44,75	6,55	10,45	62,65
6e	50,55	5,8	10,34	56,1
7e	55,5	4,95	9,84	50,3
8e	59,9	4,4	9,7	45,35
9e	63,7	3,8	9,3	40,95
10e	67,1	3,4	9,15	37,15
11e	70,1	3,0	8,9	33,75
12e	72,8	2,7	8,8	30,75
13e	75,15	2,35	8,4	28,05
14e	77,3	2,15	8,37	25,7

Hierbij worden dus verkregen de vergelijkingen:

$$1e \text{ destillatie. } 1e \ 0,059 \ a + 0,118 \ p + 0,191 \ b = 11,8$$

$$5e \quad \quad \quad 2e \ a(1 - 941^5) + p(1 - 0,882^5) + b(1 - 0,809^5) = 44,75$$

$$10e \quad \quad \quad 3e \ a(1 - 0,941^{10}) + p(1 - 0,882^{10}) + b(1 - 0,809^{10}) = 67,1$$

of:

$$2e \ 0,26218 \ a + 0,46624 \ p + 0,65346 \ b = 44,75$$

$$3e \ 0,45562 \ a + 0,71509 \ p + 0,87991 \ b = 67,1$$

waaruit volgt:

$$b = 30, \ a = 40,2 \ \text{en} \ p = 31,1$$

Heeft men dus de componenten van een zuurmengsel bepaald, waartoe de oorspronkelijke methode Duclaux kan dienen, dan is op de vermelde wijze de hoeveelheid van elk der componenten vrij benaderend te berekenen.

Alvorens te eindigen, willen we er nog op wijzen, dat ook uit de tabellen van Duclaux, wanneer twee zuren voorliggen, de quantiteit van ieder vrijwel na te gaan is.

Uit de onderstaande tabel XI, verkregen door eene destillatie op de gewone manier van een mengsel van 35,8 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. azijnzuur en 38,75 c.c. $\frac{1}{10}$ norm. propionzuur, blijkt dit:

Tabel XI.

10 c.c.	c.c. $\frac{1}{10}$ norm.	10 c.c.	c.c. $\frac{1}{10}$ norm.
1e	6,75	6e	38,35
2e	13,25	7e	46,16
3e	19,75	8e	51,46
4e	26,1	9e	57,8
5e	32,5	10e	64,46

Neemt men de destillatiegetallen van azijnzuur en propionzuur, zooals Duclaux ze opgeeft (tabel III), dan is voor de tweede fractie

$$0,122 a + 0,232 p = 13,25$$

en voor de achtste fractie

$$0,575 a + 0,815 p = 51,46$$

waaruit $p = 39,5$ en $a = 33,5$.

Die Methode Duclaux zur quantitativen Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)

Das Prinzip der Methode Duclaux beruht darauf, dass flüchtige Fettsäuren in einer wässrigen Lösung unterhalb 2 Prozent beim Destillieren in einem bestimmten Prozentsatze der ganzen Säuremenge übergehen. Duclaux nimmt 110 c.c.m. Flüssigkeit; bringt diese in einen Kolben für fractionirte Destillation von 250 bis 300 c.c.m., welcher mit einem Kühler verbunden ist und destillirt jedesmal genau 10 c.c.m. ab, welche titriert werden.

Die Zehn auf einander folgenden Titrationen werden in Prozenten der totalen Menge der Säure tabellarisch ausgedrückt für Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Wenn die totale Menge der Säure unbekannt ist, berechnet man die verschiedenen Fractionen in Prozenten der im ganzen überdestillierten Säuremenge. Liegt nur eine Säure oder ein Gemisch von zwei Säuren vor, so kann man aus dem Verlaufe der Destillation diese herausfinden und die Menge bestimmen. Sind drei Säuren zugegen, so giebt die Methode keine verwendbare Ergebnisse.

Wir haben diese elegante Methode näher studirt und fanden im groszen Ganzen dieselben Zahlen wie Duclaux, bei einigen Säuren kamen Abweichungen vor, wie die Tabellen angeben. Weiter fanden wir, dass die Destillation ganz regelmäs-

zig in bestimmtem Tempo ohne Stoszen, stattfinden soll. Deshalb reguliere man die Flamme derartig, dass jede 10 c.c.m. Flüssigkeit in etwa 5 Minuten übergehen, benutze ein Drahtnetz unter dem Kolben, und bringe ein Platinspiral ein.

Die Tabellen zeigen, dass es zwei Gruppen der flüchtigen Fettsäuren giebt; die eine enthält die Säuren deren Konzentration beim Destillieren stärker wird und wovon also die Fraktionstiter steigen müssen, während die Konzentration in der anderen Gruppe abnimmt, weshalb deren Fraktionstiter sich erniedrigen. Dieses Verhalten hängt ab von der Destillationsfactor.

Wir untersuchten jetzt in wieferne eine Beziehung besteht zwischen den aufeinanderfolgenden Säuretiter bei einer Destillation und fanden aus der diesbezüglichen Berechnung, vollständig ausgeführt bei Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, dass Destillate, welche aliquote Teile der restierenden Säurevolumen sind, denselben Prozentsatz der Säuremenge, beim Anfange jeder Destillation anwesend, enthalten.

Die beiden übrigen Säuren, Buttersäure und Valeriansäure zeigen so berechnet grössere Abweichungen, weil durch die grosse Flüchtigkeit vielleicht immer ein Teil verloren geht und weiter die ersten Destillationen schon den grössten Teil der Säuremenge enthalten, sodass die Analyse-Fehler in den sehr kleinen folgenden Mengen sich stark gelten lassen. Es geht hieraus hervor, dass die Methode Duclaux nichts anderes gibt als die wiederholte Bestimmung derselben Destillationszahl bei verschiedenen Konzentrationen. Mit Hilfe dieser Destillationsfactor lässt sich bei einer Säure berechnen wieviel davon im Ganzen vorhanden ist. Nennt man diese letzte Menge A; die gesammte destillierte Säure in n Fractionen t und die Destillationszahl der Säure Y so ist $A - t = A \left(1 - \frac{Y}{100}\right)^n$.

Andererseits kann man, wenn eine Säure zugegen ist, aus einigen Destillationen leicht den Destillationsfactor bestimmen.

Bei einer Mischung von Säuren ändert sich die Destillationszahl und kann nicht dienen zur näheren Orientirung der Säuren. Die totale Menge flüchtiger Säuren bei Anwesenheit von zwei oder drei Säuren berechnet man aus zwei, ziemlich weit entfernten Destillationen mittelst der Formel für die totale Menge der abdestillierten Säure bei irgend einer Destillation $A \left(1 - \left(1 - \frac{Y}{100}\right)^n\right)$ was näher gezeigt wird. Am Schlusse wird an einem Beispiel nachgewiesen dass mit den Duclauxschen Tabellen gleichfalls die ursprünglich anwesende Menge flüchtiger Säure in einem Gemische zwei bekannter Säuren berechnet werden kann aus der totalen überdestillierten Säuremenge, zweier ziemlich weit aus einander liegenden Destillationen.