IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Das Verfahren der Wasserbestimmung, das auf der Isolierung des Wassers durch Destillation und Messung des abdestillierten Wasservolums beruht ¹⁾ hat vermehrte Anwendung gefunden. J. F. Hoffmann ²⁾, der wohl zuerst dieses Prinzip heranzog, hatte es ursprünglich zur Wasserbestimmung im Getreide benutzt. In einem Metalldestillationsapparat erhitzte er 100 g Getreide einige Minuten mit 200 ccm Schmieröl auf 180° C., dann liess er aus einem aufgesetzten Hahntrichter eine Mischung von 47,5 ccm Terpentinöl und 2,5 ccm Toluol zufließen und erhitzte rasch auf 200°. Die überdestillierenden Terpentinöl-Toluol-Dämpfe nehmen die Wasserdämpfe mit, und man liest — nach erfolgter Kondensation — in der als Messrohr ausgebildeten Vorlage das Volumen des Wassers ab, dem man noch einen Korrekturwert von 0,2 ccm hinzuzufügen hat. Wie E. Brown und J. W. T. Duvel ³⁾ angeben, kann bei dieser Arbeitsweise der nachträgliche Zusatz von Terpentinöl und Toluol unterbleiben.

J. F. Hoffmann ⁴⁾ gibt dann weiter an, dass beim Hopfen sein Verfahren jedem anderen überlegen sei. 50 g zerrissener — d. h. mit einer Art Fleischhackmaschine zerkleinerter — Hopfen werden mit 400 ccm Terpentinöl und 100 ccm Toluol bei 145—148° destilliert.

Zur Wasserbestimmung in der Braunkohle empfiehlt E. Gräfe ⁵⁾ die Destillation mit Petroleum oder Solaröl.

In Zellulosematerialien ermittelte C. G. Schwalbe ⁶⁾ das hygroskopische Wasser nach dem gleichen Prinzip. Dieses versuchte er zunächst zu einer gewichtsanalytischen Methode auszubilden, indem er eine relativ kleine Einwage mit Toluol destillierte, das Destillat mit geschmolzenem Kalziumchlorid behandelte und die Gewichtszunahme des letzteren (nach vorherigem Abwaschen mit Petroläther und Trocknen bis

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **49**, 514.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 1193.

³⁾ Science **25**, 412; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **21**, 162.

⁴⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **21**, 2097.

⁵⁾ Braunkohle 1906, S. 581.

⁶⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **20**, 2167; **21**, 400 u. 1321.

zu konstantem Gewicht) ermittelte. Eine solche Arbeitsweise erwies sich jedoch bei Fortsetzung der Versuche als ungeeignet, und so destilliert Schwalbe nunmehr aus einer Metallretorte 50—100 g zerrissene — nicht zerschnittene — Zellulose (Pappe usw.) mit 1,5 bis 2 Liter Petroleum in ein gekühltes Messrohr hinüber. Die ursprünglich von Schwalbe gemachte Angabe, dass nach diesem Verfahren bei Hydrozellulosen neben dem hygroskopischen Wasser auch das Hydratwasser mit bestimmt würde, hat er nachmals zurückgezogen.¹⁾

Die Wasserbestimmung im Honig führt U. Fabris²⁾ auf derselben Grundlage aus. 50 g Honig werden mit 200 ccm Terpentinöl aus einem 500 ccm fassenden Kolben in die Messröhre überdestilliert. Zu dem abgemessenen Wasservolumen ist eine Korrektur von 0,2 ccm hinzuzuzählen. Man erhält hiernach dieselben Werte für den Wassergehalt des Honigs, wie bei 24- bis 28stündigem Trocknen des auf Sand verteilten Honigs im Vakuum bei 60° C.³⁾ oder beim Trocknen der auf Zellulose ausgebreiteten Honiglösung in einem Luftstrom von geringer Dichte bei 95° C. Dagegen erhält man beim Trocknen im Vakuum bei 100° schon merklich zu hohe Werte für den Wassergehalt des Honigs.

Endlich haben C. Mai und E. Rheinberger⁴⁾ das Prinzip auch auf die Wasserbestimmung im Käse angewendet. Bei dem von ihnen benutzten Apparat⁵⁾ ist die als Vorlage dienende Messröhre ausser mit dem Kühler, der ihr das Destillat zuführt, noch mittels eines zweiten Tubus mit einem kleinen Rückflusskühler verbunden. Damit sind Wasserverluste völlig ausgeschlossen. Für die Wasserbestimmung werden 8—12 g Käse eingewogen und mit 200 ccm Petroleum nach Zugabe einiger Bimssteinstücke der Destillation unterworfen, bis die Vorlage 75 ccm enthält. Die aufgefangene wässrige Schicht ist kein reines Wasser, sie ist vielmehr — je nach dem Reifungsgrade des Käses — mehr oder minder ammoniakalisch. Doch ist die geringfügige Abweichung ihres spezifischen

1) Im Anschluss an das oben berichtete erwähne ich folgende Notizen, die sich auf die Probenahme von Holzstoff (Zellulose) beziehen: E. Falck, Zeitschrift f. öffentliche Chemie 7, 500; 8, 134, 153 u. 443. — H. Karstens, ebendas. 8, 47. — W. Thörner, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 5, 513; Zeitschrift f. öffentliche Chemie 8, 183.

2) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 22, 353.

3) Fr. T. Shutt u. A. T. Charron, Chem. News 87, 195 u. 210.

4) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 24, 125.

5) Zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, Frankfurt a. M., Berlin u. München.

Gewichtes von demjenigen des reinen Wassers ohne Einfluss auf das Ergebnis. Im übrigen lässt sich das Ammoniak durch Zugabe einer entsprechenden Menge Kaliumdihydrophosphat im Destillationskolben zurückhalten.

Nach dem Destillationsverfahren findet man im Käse in der Regel mehr, vereinzelt aber auch weniger Wasser als bei der indirekten Bestimmung durch sechsstündiges Trocknen von 5 *g* Käse bei 105° im Glyzerintrockenschrank nach Soxhlet. Grundbedingung für die Erzielung einwandfreier Ergebnisse ist die sachgemäße Probenahme. Es ist anzustreben, dass möglichst nur ganze und in Blattzinn wohlverpackte Käse, beziehungsweise von Rundkäsen möglichst grosse Stücke, der Untersuchung zugeführt werden. Weichkäse werden am besten im ganzen, oder bei grossen Stücken mindestens ein Viertel davon, in der Reibschale mit dem Pistill rasch und gründlich zerrieben; dann füllt man von der völlig gleichmässigen Masse ohne jeden Zeitverlust 30—40 *g* — hinreichend für zwei Fett- und Wasserbestimmungen — in weithalsige Gläser mit gut schliessenden Glasstopfen. Von Hartkäsen sind nach Entfernung von etwa 1 *cm* Rindenschicht an verschiedenen Stellen Stücke zu entnehmen und möglichst rasch in kleine Würfelchen von etwa 0,5 *g* Gewicht zu schneiden, wovon ebenfalls 30—40 *g* in die erwähnten Gläser gefüllt werden. Ganz harte Sorten, wie Parmesan usw., können auch auf einer Reibe zerrieben werden. Käse von teilweise hornartiger Beschaffenheit, wie zum Beispiel Lederkäse oder manche Handkäse, lassen sich nicht zerreiben und sind am besten rasch durch eine Fleischhackmaschine zu treiben.

Eine Vereinfachung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl beschrieb Fr. Klinkerfues¹⁾. Er zeigte, dass es bei der Destillation der ammoniakalischen Flüssigkeit — sofern mit Wasserkühlung gearbeitet wird — nicht nötig sei, so viel titrierte Säure in die Vorlage zu bringen, dass am Schluss ein Überschuss davon zurückbleibt. Im Gegenteil, es ist nach ihm vorteilhafter, nur so viel vorzulegen, dass am Schluss ein Ammoniaküberschuss in der Vorlage sich findet, den man dann mit weiteren Anteilen derselben Säure, die man vorgelegt hat, austitriert. Man hat bei dieser Arbeitsweise den Vorteil, nur einer Titerflüssigkeit, der Säure, zu bedürfen, statt Säure und Lauge wie sonst, und hierdurch wird die Genauigkeit der Ergebnisse erhöht.

²⁾ Chemiker-Zeitung 35, 1274.