Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 11.

1. Dezember 1905.

10. Band.

Zur Bestimmung der Schwefligen Säure in einigen Nahrungsmitteln sowie des Schwefels im Leuchtgase.

Von

Th. Schumacher und E. Feder.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Aachen.

Die quantitative Bestimmung der Schwefligen Säure in Nahrungsmitteln erfolgt entweder maßanalytisch durch Titration mit Jod oder gewichtsanalytisch nach dem Verfahren von Haas¹⁾. Erstere Methode liefert meist ungenaue Ergebnisse deshalb, weil in der Titrationsflüssigkeit noch andere jodverbrauchende Substanzen vorhanden sind. Genaue Ergebnisse liefert dagegen die Haas'sche Methode, nach welcher die Schweflige Säure nach dem Ansäuern der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Phosphorsäure in vorgelegte Jodlösung destilliert, hierdurch zu Schwefelsäure oxydiert und diese dann als Baryumsulfat gewogen wird. Doch erfordert die Haas'sche Bestimmungsweise einen bedeutend größeren Zeit- und Arbeitsaufwand als die Titration; da die oft geringen Mengen Baryumsulfat sich nur sehr langsam absetzen, können sie zumeist erst am zweiten Tage gewogen werden.

Aus diesem Grunde haben wir gesucht, einen kürzeren Weg zur Bestimmung der Schwefligen Säure mittels Destillation als den beschriebenen aufzufinden.

In Fehling'sche Lösung geleitet, ergab Schwefeldioxyd stets einen sich gut absetzenden Niederschlag von Kupferoxydul; die Wägung im Allihn'schen Rohr lieferte jedoch ungenaue Werte; offenbar, weil ein Teil des Schwefeldioxyds vor der Oxydation in Alkalisulfit übergeführt wird, welches der Oxydation durch Fehling'sche Lösung widersteht.

Vor einiger Zeit nun berichteten wir in dieser Zeitschrift²⁾ über Versuche, die Schweflige Säure durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Sulfitlösung in eine vorgelegte Lösung von Kaliumjodat und Titration des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen. Wenn nun auch die Methode bei Anwendung einer reinen Sulfitlösung genügend genaue Ergebnisse erreichen ließ, so ergab sich doch, daß dieselbe bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln unbrauchbar ist. Schmidt³⁾ versuchte den Gehalt von Dörrobst an Schwefliger Säure durch Destillation in vorgelegte titrierte Jodlösung und Titration des Jodüberschusses zu ermitteln; doch fand er, daß übergewöhnliche flüchtige Bestandteile des Dörrobstes Jod addierten, daher zuviel Schweflige Säure gefunden wurde. Aus demselben Grunde läßt sich das von uns erwähnte

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1882, **15**, 154.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, **10**, 415.

³⁾ Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, **21**, 226.

Verfahren weder bei Dörrobst noch beim Hackfleisch in Anwendung bringen. Stets wurden erhebliche Mengen von Jod, also auch von Schwefliger Säure zu wenig ermittelt.

Nun haben zuerst Feit und Kubiersky¹⁾ die Schweflige Säure bestimmt, indem sie eine Sulfidlösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge von Bromatlösung unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden erhitzen und dann die überschüssige Bromsäure dadurch ermittelten, daß sie mit Jodkali und Schwefelsäure versetzten und das ausgeschiedene Jod titrierten. Hierbei wird die ganze in Freiheit gesetzte Menge Schweflige Säure durch die Bromsäure sofort oxydiert.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man aus der angesäuerten Lösung das Schwefeldioxyd durch Destillation in eine mit einer Lösung von Kaliumjodat beschickte Vorlage treibt. Dadurch wird in letzterer zunächst Jod ausgeschieden; man könnte nun vermuten, daß ein Teil der weiterhin nur nach und nach übergehenden Mengen von Schwefliger Säure nicht von der Jodsäure, sondern von dem vorhandenen Jod oxydiert würde. Durch zahlreiche Versuche haben wir uns überzeugt, daß dies, solange die Jodsäure in merklichem Überschuß vorhanden ist, nicht der Fall ist, daß vielmehr für die Oxydation des Schwefeldioxyds nur die Jodsäure in Anspruch genommen wird. Auf dieser Tatsache beruhen die im folgenden niedergelegten Beobachtungen.

Bis jetzt haben wir das Verfahren mit Erfolg benutzt zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas, sowie der Schwefligen Säure im Dörrobst und im Hackfleisch. Die gesamte Schweflige Säure im Wein auf dieselbe Weise zu ermitteln, gelang nicht; stets erhielten wir höhere Ergebnisse als bei der gewichtsanalytischen Untersuchung, was wohl dem Gehalte des Destillates an anderen reduzierenden Substanzen zuzuschreiben sein dürfte.

Wir glauben, daß die Methode bei der Leuchtgasuntersuchung sowie zur Bestimmung der Schwefligen Säure in manchen Nahrungsmitteln mit Erfolg verwendet werden kann, zumal sie ungleich schneller zum Ziele führt als das bisher allgemein übliche gewichtsanalytische Verfahren.

Nähere Angaben über die Art der Ausführung werden bei der nachfolgenden Besprechung der verschiedenen Anwendungsweisen gebracht.

I. Bestimmung der Schwefligen Säure in Nahrungsmitteln.

a) Gedörrte Aprikosen.

Der Bequemlichkeit halber arbeiteten wir mit einer Lösung von Kaliumjodat, die wir auf folgende Weise einstellten: Zu der Lösung wurde ein Überschuß von Jodkalium und Schwefelsäure gegeben und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert; nach dem Titrieren gab ein erneuter Zusatz von wenig Jodkalium und Schwefelsäure Gewißheit, daß alles Kaliumjodat reduziert war. Dabei wurde die Konzentration der vorgelegten Lösung so gewählt, daß ihr Thiosulfatwert einer $\frac{1}{2}$ N.-Lösung entsprach²⁾. Wie aus der Reaktionsgleichung

folgt, enthält eine solche Lösung $\frac{1}{12}$ des Molekulargewichts JO_3K im Liter.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1891, 15, 351.

²⁾ Bei den im folgenden aufgeführten Berechnungen sind alle Lösungen auf $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen umgerechnet.

Bei der Destillation bedienten wir uns des beifolgend (Fig. 15) abgebildeten Apparates. Ein Destillationskolben von 400 ccm Inhalt wurde mittels eines cylindrischen Scheidetrichters mit der Kohlensäurebombe verbunden. Vom Kühler führt ein nach unten etwa glockenartig sich erweiterndes Rohr in den mit der Kaliumjodat-Lösung beschickten Kolben. In den Fällen, wo es sich um Bestimmung kleiner Mengen von Schwefeldioxyd handelt, wie 30—120 mg, in Fällen also, die den in der Praxis vorkommenden entsprechen, genügt bei vorsichtigem Arbeiten eine Vorlage vollständig. Die berechneten Mengen wurden fast quantitativ wiedergefunden.

Sind größere Mengen, etwa 150—500 mg Schweflige Säure zu destillieren, so gehen manchmal geringe Bruchteile in eine zweite Vorlage über. Nun werden sich trotz noch so guter Kühlung in der ersten Vorlage geringe Mengen Jod verflüchtigen

Fig. 15.

und als Dampf in den Raum über der Flüssigkeit entweichen. Um die Wirkung dieser verflüchtigten geringen Jodmengen auf die etwa in der ersten Vorlage nicht oxydierten Bruchteile von Schwefeldioxyd kennen zu lernen, wurde folgender Versuch angestellt:

Die zu bestimmende Schweflige Säure wurde zunächst zur möglichsten Befreiung von gleichzeitig mit übergehendem Wasser durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet. Von hier aus gelangte sie in einen trockenen Kolben, auf dessen Boden sich Jod befand; der Kolben wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, sodaß der Kolbeninhalt violett erschien. Das durch diese Jod-Atmosphäre geleitete Gas passierte dann zwei hintereinander befindliche Vorlagen mit Kaliumjodat-Lösung. Im vorliegenden Fall waren zwei Vorlagen erforderlich, weil die Destillation durch einen lebhaften Kohlensäurestrom beschleunigt werden mußte, um die Schwefelsäure in der Wasch-

flasche durch längeres Destillieren nicht zu sehr zu verdünnen. Trotz der bei dieser Versuchsweise doch leicht auftretenden Arbeitsfehler wurden von 20 mg noch 17,9 mg und von 10 mg noch 8,92 mg Schwefeldioxyd als durch das Kaliumjodat oxydiert gefunden. Von den geringen Mengen Schwefeldioxyd, die also der Oxydation in der ersten Vorlage bei Destillation größerer Mengen von Schwefeldioxyd entgehen würden, würden also selbst bei Vorhandensein von reichlichem Joddampf mindestens noch etwa $\frac{9}{10}$ in der zweiten Vorlage sich finden lassen. Der dadurch entstehende Fehler ist aber, auf das Ganze berechnet, wie auch die unten angegebenen Analysenergebnisse zeigen, ganz unwesentlich. Jedoch kann man ja, um die zweite Vorlage zu sparen, in der Praxis die Mengen der zu untersuchenden Substanz so bemessen, daß das vorhandene Schwefeldioxyd nicht mehr als etwa 100 mg beträgt.

In den Destillationskolben wurden dann etwa 150 ccm Wasser gegeben, das auf dem Drahtnetz ausgekocht wurde. Sodann wurde der Kolben durch den Scheidetrichter hindurch mit Kohlensäure gefüllt und nun erst mit der abgewogenen Menge Dörrobst beschickt. Durch den Scheidetrichter wurden etwa 10 ccm Phosphorsäure eingefüllt, worauf derselbe wieder als Zuleitungsrohr für die Kohlensäure benutzt wurde. Dabei wurde der Kohlensäurestrom so geregelt, daß etwa eine Gasblase in der Sekunde die mit Schwefelsäure versehene Waschflasche passierte. Gleichzeitig wurde zunächst mit schwacher Flamme erhitzt, letztere vom Beginn des Siedens der Flüssigkeit ab noch etwa eine Viertelstunde in derselben Stärke erhalten und schließlich noch einige Zeit stärkeres Sieden bewirkt. Dabei übergehende Jod addierende Substanzen haben Gelegenheit, während des Destillierens sich mit dem ausgeschiedenen Jod zu sättigen, werden aber zum Teil auch wohl noch bei dem nun folgenden Vertreiben des Jods mitverjagt. Zu dem Zwecke wurde die Vorlage samt Einleitungsrohr abgenommen, letzteres abgespült und die Flüssigkeit auf dem Asbestdrahtnetze erhitzt; das Jod wird auf diese Weise sehr schnell vertrieben. Die farblose Flüssigkeit wurde dann noch etwa 5—10 Minuten weiter im schwachen Sieden unterhalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit einem Überschuß von Jodkali und Schwefelsäure versehen und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung sofort titriert. Die angewandte Methode der Berechnung soll weiter unten angegeben werden.

Bei Befolgung dieser Arbeitsweise ist eine einigermaßen beträchtliche Oxydation des einmal in den Destillationskolben gelangten Schwefeldioxyds ausgeschlossen und damit auch eine merkliche Fehlerquelle des Destillationsverfahrens, wie sie Kerp¹⁾ und H. Schmidt²⁾ als vorhanden bezeichnen, beseitigt. Als Beleg führt Kerp folgenden Versuch an:

Er brachte wässrige Schweflige Säure mit überschüssiger Kalilauge zusammen und erhitzte die Lösung im Wasserstoffstrom $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden; nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom e säuerte er mit Schwefelsäure an und titrierte mit $\frac{1}{50}$ N.-Jodlösung. Auf diese Weise fand er von 0,0306 g Schwefeldioxyd 0,0063 g und von 0,0262 g 0,0044 g zu wenig. Diese ganz erheblichen Fehler von etwa 20% sind aber nicht sowohl auf Rechnung des Destillationsverfahrens, als auf die des von Kerp eingeschlagenen Weges zu setzen. Einmal oxydiert sich eine frisch bereitete Sulfittlösung viel leichter als eine bereits längere Zeit aufbewahrte; bei konzentrierteren Lösungen namentlich stellt sich nach einiger Zeit eine gewisse Konstanz ein. Vor

¹⁾ Arb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1904, **21**, 169.

²⁾ Dasselbst 1904, **21**, 234.

allem aber mußte, um Mängel des Destillationsverfahrens darzulegen, die Sulfitlösung nicht nachher titriert werden, wobei sie leicht wieder mit Luft in Berührung kommen konnte, sondern in voller Analogie mit dem Haas'schen Verfahren destilliert und in Jodlösung aufgefangen werden.

Wir stellten folgenden Versuch an: Der Destillationskolben wurde mit etwa 80 ccm Wasser beschickt, dieses mit Kalilauge alkalisch gemacht und die Flüssigkeit auf dem Drahtnetze ausgekocht. Dann wurde der Kolben auf die beschriebene Weise mit Kohlensäure gefüllt, nunmehr eine Natriumsulfitlösung von bekanntem Gehalt zugegeben und im Kohlensäurestrom $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine Kaliumjodat-Lösung und die Sulfitlösung nach dem Ansäuern mit nicht ausgekochter, also nicht einmal luftfreier Phosphorsäure, wie bereits beschrieben, destilliert. Durch Rücktitration des vorhandenen Jodats wurde dann gefunden an Schwefeldioxyd:

Angewendet . . .	62,0	167,4	335,0 mg
Gefunden	61,5	165,8	331,9 „

Es werden also bei langem Sieden und nachfolgendem Destillieren auch nicht annähernd solche Differenzen gefunden, wie die oben erwähnten.

Es handelte sich nun darum, die ganze Methode auf ihre Genauigkeit kritisch zu prüfen. Dazu waren am nächstliegenden vergleichende Versuche mit dem gewichtsanalytischen Verfahren nach Haas. Doch ist es nicht leicht, exakte Durchschnittsproben von Dörrobst herzustellen; einmal, weil der Gehalt an Schwefliger Säure nicht ganz gleichmäßig verteilt ist und dann, weil das Mischen des möglichst fein zerschnittenen Materials wegen dessen Klebrigkeit Schwierigkeiten macht. So erklärt es sich, daß z. B. in Proben gedörrter Aprikosen, in denen auf je 100 g gewichtsanalytisch 30 mg bzw. 130 mg Schwefeldioxyd nachgewiesen wurden, durch Titration 24 mg bzw. 140 mg ermittelt wurden. Bei anderen Proben stimmten die Ergebnisse besser überein; so wurden bei einer Doppelbestimmung 161,3 bzw. 161,8 mg, bei einer anderen 124,3 bzw. 127,6 mg gefunden.

Um die durch die geschilderten Umstände verursachten Differenzen zu umgehen, gab es nur einen Weg, nämlich: Die von Schwefliger Säure freien Früchte mit einer bekannten Menge dieser Säure zu versetzen und dann das Material zu untersuchen. Wir bedienten uns dabei sowohl frischer als auch im Dampftopf eingemachter Pfirsiche und Aprikosen. Von denselben wurden wechselnd 25 g bis 50 g in das im Destillationskolben befindliche ausgekochte Wasser gebracht; nunmehr wurde einige Minuten ein lebhafter Kohlensäurestrom durch den Kolben geleitet und dann eine bekannte Menge Natriumsulfitlösung zugegeben, die zur Feststellung ihres Gehaltes an Schwefeldioxyd gegen $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung nach bekannter Methode¹⁾ eingestellt worden war. Weiterhin wurde dann mit Phosphorsäure angesäuert und, wie schon geschildert, verfahren.

Es sei in der folgenden Tabelle eine Reihe der erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt, wobei alle Lösungen auf $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen umgerechnet sind.

¹⁾ Bekanntlich soll eine an Schwefeldioxyd reiche Lösung nicht mit der Jodlösung, sondern die mit Salzsäure angesäuerte Jodlösung mit der Sulfitlösung titriert werden, da sonst ein Teil des Schwefeldioxyds zu Schwefel reduziert wird.

No.	Vorgelegte cem Kaliumjodat- Lösung von $\frac{1}{10}$ N.- Thiosulfat-Wert	Zurücktitrierte $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat- lösung cem	Verbrauchte cem Jodatlösung	Schwefeldioxyd	
				berechnet mg	gefunden mg
1	20	8,00	12,00	32,0	32,0
2	25	13,05	11,95	32,0	31,9
3	25	13,00	12,00	32,0	32,0
4	25	7,10	17,90	48,0	47,8
5	50	26,05	23,95	64,0	63,9
6	125	66,55	58,45	156,8	155,9
7	100	40,30	59,70	160,0	159,2
8	125	64,85	60,15	160,0	160,4
9	100	28,35	71,65	192,0	191,1
10	200	73,80	126,20	336,8	336,5
11	250	88,25	161,75	432,3	431,3

Berechnung: Nach der Formel

entsprechen $2\text{JO}_3\text{K} : 5\text{SO}_2$. Nun enthält eine Lösung von Kaliumjodat, deren Thiosulfat-Wert einer Normallösung entspricht, nach der Formel $\text{JO}_3\text{K} + 5\text{KJ} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = 3\text{SO}_4\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ offenbar $\frac{1}{6}$ Molekül JO_3K im Liter gelöst, während eine Normalsulfatlösung $\frac{1}{2}$ Molekül SO_2 im Liter enthält. Es entsprechen also $2\text{JO}_3\text{K} = 5\text{SO}_2$, folglich 12 cem Jodatlösung (von $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat-Wert) = 10 cem $\frac{1}{10}$ N.-Sulfatlösung oder 6 cem Jodatlösung = 5 cem Sulfatlösung. — Von der Anzahl der cem reduzierter Jodatlösung muß man also $\frac{1}{6}$ subtrahieren und die erhaltene Zahl mit dem Äquivalentgewicht von S bezw. SO_2 , 16 bezw. 32, bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen mithin mit 1,6 bezw. 3,2 multiplizieren, um die Menge des vorhandenen Schwefels oder Schwefeldioxyds in mg zu erhalten:

Beispiel:

Vorgelegt:	20 cem Jodatlösung ($\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat Wert)
Zurücktitriert:	8 cem $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung
Also reduziert:	12 cem Jodatlösung
Davon $\frac{1}{6}$ subtrahiert:	2 cem
Mit 3,2 multipliziert:	$10 \times 3,2$
Gefunden:	32 mg, berechnet 32 mg Schwefeldioxyd.

Der Übersichtlichkeit halber sei unser Vorschlag zur Ausführung der Analyse schließlich nochmals kurz zusammengefaßt:

Der Destillationskolben wird mit etwa 100—150 cem Wasser beschickt, dieses ausgekocht und der Kolben durch den Scheidetrichter hindurch mit Kohlensäure gefüllt. Dann werden 25 g Dörrobst eingefüllt; durch den Scheidetrichter wird dann mit Phosphorsäure angesäuert und nun die Destillation in der beschriebenen Weise eingeleitet. Eine Jodatlösung wird nach Zusatz eines Überschusses von Kaliumjodid und Schwefelsäure mit Thiosulfatlösung titriert und ihr Wirkungswert in $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung ausgedrückt. Von dieser Lösung wird eine gemessene Menge vorgelegt; nach vollendeter Destillation wird dann das ausgeschiedene Jod durch Kochen auf dem Drahtnetz vertrieben, noch etwa 5—10 Minuten weiter erhitzt und nach dem Erkalten der Überschuß an Jodat, wie bekannt, mit Thiosulfat bestimmt.

b) Hackfleisch.

Hierbei wurde genau derselbe Weg wie bei Untersuchung des Dörrobstes eingeschlagen. Da auch vom Hackfleisch eine gute Durchschnittsprobe nicht leicht herzustellen ist, wurde frisches Fleisch von uns selbst zerkleinert und auf die mehrfach beschriebene Weise 25—50 g davon in den Destillationskolben gebracht. Dann wurde nach dem Füllen des Kolbens mit Kohlensäure eine bekannte Menge Natriumsulfatlösung zugegeben und nun wie im vorigen Abschnitt beschrieben, destilliert. Auch in diesem Falle waren, wie die folgenden Zahlen zeigen mögen, die Ergebnisse durchaus befriedigende:

No.	Vorgelegte cem Kaliumjodat- Lösung von $\frac{1}{10}$ N.- Thiosulfat-Wert	Zurücktitrierte $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat- lösung cem	Verbrauchte cem Jodatlösung	Schwefeldioxyd	
				berechnet mg	gefunden mg
1	25	13,00	12,00	32,0	32,0
2	35	11,15	23,85	64,0	63,6
3	100	52,15	47,85	128,0	127,6
4	100	44,25	55,75	148,8	148,7
5	100	41,70	58,30	156,0	155,5
6	100	34,26	65,74	176,0	175,3
7	100	28,20	71,80	192,0	191,5
8	100	28,15	71,85	192,0	191,6
9	150	43,85	106,15	282,9	283,0
10	250	123,80	126,20	336,8	336,7

II. Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas.

Das Leuchtgas kann Schwefel bekanntlich in Form von Schwefelwasserstoff oder aber auch von organischen Schwefelverbindungen, wie Rhodanverbindungen, Thiophen, Mercaptan und namentlich Schwefelkohlenstoff, enthalten. Schwefelwasserstoff soll eigentlich durch die Reinigungsmasse vollständig entfernt sein, also im Leuchtgase fehlen. Seine Abwesenheit wird durch die qualitative Probe mit Bleiacetapapier festgestellt.

Aber auch die Anwesenheit der anderen Schwefelverbindungen hat oft unangenehme Erscheinungen im Gefolge. Die Verbindungen werden beim Verbrennen zu Schwefliger Säure oxydiert, die dann zum Teil in Schwefelsäure übergeht. Abgesehen von der nachteiligen Wirkung der in die Luft gelangenden Schwefligen Säure in hygienischer Beziehung, zeigt diese auch noch manche andere üble Eigenschaft, indem sie z. B. Dekorationsgegenstände, Tapeten u. s. w. bleicht. Ferner übt die Schweflige Säure und namentlich die sich niederschlagende Schwefelsäure in räumlich beschränkten, oft mit einer großen Anzahl von Bunsen-Brennern arbeitenden Laboratorien einen unheilvollen Einfluß auf die in den Räumen befindlichen metallenen Instrumente aus. Neuerdings hat ferner A. Beythien¹⁾ gezeigt, daß die Anwesenheit der Schwefligen Säure in der Laboratoriumsluft auch nicht unbeträchtliche Analysefehler zu verursachen vermag. Er fand, als er eine Jodlösung, in der er zur Bestimmung

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 497.

nach dem Haas'schen Verfahren Schwefeldioxyd aufgefangen hatte, zur Vertreibung des überschüssigen Jods erhitze, daß aus den Verbrennungsgasen des Leuchtgases Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelangte, sodaß er nach der Fällung des Baryumsulfats bis zu 10 mg Schweflige Säure zuviel fand. Im hiesigen Laboratorium vor Kenntnis der Beythien'schen Arbeit ausgeführte Versuche ergaben die Möglichkeit ähnlich großer Fehler.

Alle diese Tatsachen zeigen, wie wichtig die Feststellung des Gesamtschwefels im Leuchtgas ist¹⁾. Die Ausführung der quantitativen Bestimmung geschieht entweder nach dem älteren englischen Verfahren oder wohl meist nach der von Drehschmidt²⁾ ausgearbeiteten Methode. Die englische Methode³⁾ beruht darauf, daß die Verbrennungsgase des Leuchtgases einen mit befeuchteten Glasperlen gefüllten Glaszylinder im Luftstrom passieren müssen; dabei soll sich alles Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydieren. Diese wird gesammelt und als Baryumsulfat gewogen. Doch findet man nach dieser Methode stets zu niedrige Werte.

Die Ausführung des Verfahrens von Drehschmidt geschieht folgendermaßen: Das zu untersuchende Gas passiert zuerst einen Gasmesser zur Feststellung der analysierten Gasmenge. Von hier aus gelangt es zu einem Bunsen-Brenner, der in einem cylindrischen Blechgehäuse sich befindet. In letzteres kann von unten her die zum Verbrennen nötige Luft eintreten. Durch den Deckel des Gehäuses geht die Spitze des Brenners hindurch; weiter hat der erstere eine um den Brenner kreisförmig gehende Rinne, die mit Quecksilber gefüllt ist. In dieses kann ein Glaszylinder eingesetzt werden, sodaß das Leuchtgas in einem geschlossenen Raum verbrennt. Mittels der Wasserstrahlpumpe werden nun die Verbrennungsprodukte aus dem Cylinder durch ein oben seitlich angeblasenes nach unten gehendes Glasrohr abgesaugt und zwar wird die Verbindung der Wasserstrahlpumpe mit dem Glaszylinder durch drei hintereinander angebrachte Waschflaschen vermittelt; die Verbrennungsgase müssen also die in den letzteren befindliche Absorptionsflüssigkeit passieren. Als solche kann entweder mit Brom versetzte Kaliumkarbonatlösung oder auch Jod-Jodkalium-Lösung dienen. Die zu Schwefeldioxyd verbrannten Schwefelverbindungen des Leuchtgases werden nun in der Absorptionsflüssigkeit zu Schwefelsäure oxydiert; letztere wird nach dem Vertreiben des Halogens als Baryumsulfat gewogen.

Auch bei diesem Verfahren muß namentlich in Betrieben, wo die Untersuchung wie in manchen Gasfabriken täglich erfolgt, als nachteilig die lange Zeit empfunden werden, die ihre Ausführung beansprucht. Abgesehen davon, daß man das Halogen erst noch vertreiben, dann die Schwefelsäure fällen muß, kann das Abfiltrieren und Wägen des Niederschlages meist erst am zweiten Tag erfolgen. Es lag deshalb nahe, die in den vorhergehenden Abschnitten von uns empfohlene Titrationsmethode auch hier anzuwenden.

Dabei drängte sich von vornherein das folgende Bedenken auf: Der Schwefel der Schwefelverbindungen verbrennt zu Schwefeldioxyd; von diesem Schwefeldioxyd

¹⁾ Der kontraktlich zulässige Höchstgehalt des Aachener Leuchtgases beträgt 60 g in 100 cbm.

²⁾ Chem.-Ztg. 1888, 12, 614; nach Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 4. Aufl. 2, 616.

³⁾ The Method of Testing for Ammonia and Sulphur in the Gas. Edited by William Lugg, Westminster SW.

konnte aber unterwegs durch mitgesaugte überschüssige Luft ein Teil zu Schwefelsäure oxydiert werden. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung würde diese letztere mitgefunden werden; bei Anwendung des von uns vorhin beschriebenen Verfahrens, das auf der Reduktion von Jodsäure und der Bestimmung derselben vor und nach dem Durchleiten des Schwefeldioxyds beruht, würde dieser entsprechende Teil des Schwefels der Ermittlung entgehen. Doch gibt es einen einfachen Weg, der gestatten würde, auch diesen Schwefel neben dem Schwefeldioxyd durch ein und dieselbe Titration zu bestimmen. Bekanntlich reagiert ein Gemisch von Kaliumjodat- und -jodid-Lösung mit geringsten Spuren von Säure sofort unter Abscheidung von Jod; eine Tatsache, die uns vor einiger Zeit¹⁾ veranlaßte, eine solche Lösung zur Einstellung von Natriumthiosulfatlösung gegen Normalsäuren vorzuschlagen²⁾. Diese Verhältnisse gestatten denn auch den Gehalt einer Lösung an freier Schwefelsäure bei Abwesenheit anderer Säuren jodometrisch leicht und sehr exakt zu bestimmen.

Angenommen, es werde bei der Leuchtgasanalyse ein Teil des Schwefeldioxyds unterwegs weiter oxydiert, bevor er in die Kaliumjodat-Lösung gelangt. Die Schwefelsäure würde als sehr schwer flüchtige Säure in der Vorlage verbleiben. Der nicht-oxydierte größere Teil der Schwefligen Säure wird in den Waschflaschen nach folgender Gleichung oxydiert:

Von je 5 Molekülen SO_2 würden also 4 Moleküle als Schwefelsäure den Gehalt der Vorlage an freier Säure vermehren. Man kann nun zunächst leicht die Menge der vorhandenen freien Säure ermitteln, indem man mit einem Überschuß von Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Sodann fügt man einen Überschuß an Schwefelsäure hinzu und bestimmt durch weiter fortgesetzte Titration die Menge der noch vorhandenen Jodsäure. Wie aus der eben genannten Formel ersichtlich ist, ist $\frac{1}{5}$ der durch die Jodsäure oxydierten Schwefligen Säure nicht als freie Schwefelsäure in der Titrationsflüssigkeit vorhanden, sondern als neutrales Kaliumsulfat. Dieser fünfte Teil des Schwefeldioxyds wird mithin bei der jodometrischen Bestimmung der freien Säure nicht gefunden, sondern nur die übrigen $\frac{4}{5}$. Die Menge des Schwefeldioxyds ist aber durch Rücktitration des Jodsäureüberschusses bereits festgestellt worden. Man braucht also von dem Schwefel, der in dem so ermittelten Schwefeldioxyd vorhanden ist, nur ein Fünftel abzuziehen, den Rest seinerseits von der Schwefelmenge der jodometrisch bestimmten Schwefelsäure zu subtrahieren, um die Menge des Schwefels zu finden, welcher der beim Übersaugen der Verbrennungsgase durch spontane Oxydation entstandenen Schwefelsäure entspricht. Diese Rechnung haben wir durch folgende Versuche gestützt:

In die mit einer gemessenen Menge von Kaliumjodat-Lösung beschickte Vorlage des schon beschriebenen Destillationsapparates wurde eine bekannte Menge $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure gebracht und dann, wie früher geschildert, eine titrierte Sulfatlösung nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure destilliert. Sodann wurde die gesamte freie Säure und anschließend der Überschuß von vorhandener Jodsäure, wie vorhin erwähnt, bestimmt.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 415.

²⁾ Dabei haben wir neuerdings beobachtet, daß manche Stärkelösungen, namentlich länger aufbewahrte, vermöge ihrer sauren Reaktion auch Jod aus obigem Gemisch ausschieden. Sehr gut bewährten sich bei unseren Versuchen Stärkelösungen, die wir durch Auflösen von Oblaten in Wasser frisch bereiteten.

Beispiel:

Vorgelegt: 250 ccm Jodatlösung von $\frac{1}{10}$ Thiosulfat-Wert
und: 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure.
Destilliert: 50 ccm $\frac{1}{10}$ Sulfitlösung,

Das der vorhandenen Gesamtsäure

äquivalente Jod verbrauchte: 89,9 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung,

ferner der Überschuß der Jodsäure: 190,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung.

$$250 - 190,1 - \frac{250 - 190,1}{6} = 49,92 \quad 49,92 - \frac{49,92}{5} = 39,94 \quad 89,9 - 39,94 = 49,96$$

Man muß nun, um die der vorgelegten Schwefelsäure entsprechende Schwefelmenge zu finden, 49,96 mit 1,6 und um die der Schwefligen Säure entsprechende Menge zu ermitteln, 49,92 mit 1,6 multiplizieren und erhält so die beiden in der folgenden Zusammenstellung unter 1 wiedergegebenen Werte; ihnen mögen einige andere Ergebnisse von Schwefelbestimmungen in Leuchtgas folgen.

	4-wertiger Schwefel (mg)				6-wertiger Schwefel (mg)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Berechnet	80,0	64,0	12,0	16,0	80,0	64,0	64,0	8,0
Gefunden	79,87	63,80	11,84	15,79	79,93	63,80	63,50	7,96

Bei der Ausführung der Schwefelbestimmung im Leuchtgas wurde zumeist eine Menge von 2 Kubikfuß untersucht; infolge des hohen Schwefelgehaltes unseres Gases genügte diese Menge. Es wurden 50 ccm Jodatlösung von $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat-Wert zum weit überwiegenden Teil in die erste Waschflasche gegeben, der Rest auf die beiden anderen verteilt. Durch den mit der Wasserstrahlpumpe angesaugten Gasstrom wird das ausgeschiedene Jod fast völlig mitgeführt. Spuren des Halogens werden vor dem Titrieren durch Erhitzen verjagt, nachdem der Inhalt der drei Vorlagen vereinigt worden ist.

Nach einer Reihe ausgeführter Analysen wurden nun für 2 Kubikfuß Leuchtgas gefunden an mg Schwefel:

Schwefel

a) der gesamten freien Säure	22,32	23,68	26,16	21,36	20,72	25,2	24,32
b) der dem Schwefeldioxyd entsprechenden Menge von freier Säure	22,32	23,52	26,08	21,44	20,80	25,4	24,43

Schwefel

a) der gesamten freien Säure	24,00	24,48	23,68	27,52	25,44	25,36	22,96
b) der dem Schwefeldioxyd entsprechenden Menge von freier Säure	23,84	24,32	23,68	27,45	25,44	25,44	23,04

Aus diesen Werten darf wohl mit Recht der Schluß gezogen werden, daß eine Oxydation des durch Verbrennung entstandenen Schwefeldioxyds bis zu dem Augenblicke, in welchem es in die Oxydationsflüssigkeit gelangt, nicht erfolgt. Dann aber braucht zur Bestimmung des Schwefelgehaltes lediglich die Ermittlung des Jodwertes der vorgelegten Flüssigkeit vor und nach der Verbrennung der zu untersuchenden Gasmenge zu erfolgen.

Die Verschiedenheit der Kohlen bedingt nun notwendig eine verschiedene Zusammensetzung des Leuchtgases. Wir begnügten uns deshalb jedesmal mit der Untersuchung von 2 Kubikfuß Gas und schlossen an eine Analyse nach dem gewichtsanalytischen Verfahren stets sofort eine solche nach dem titrimetrischen an. Im Fol-

genden geben wir nun eine Reihe von Werten wieder, die den Schwefelgehalt (mg) in 2 Kubikfuß Gas darstellen, wie sie nach beiden, unmittelbar nacheinander angewendeten Methoden erhalten wurden:

2 Kubikfuß Gas enthielten mg Schwefel:

Gewichtsanalyse	23,7	32,5; 32,6	25,6	27,6	31,3	32,2	31,5	30,7; 31,4	27,4	32,0
Titrimationsverfahren	24,0	32,5	26,7	26,8	31,8	31,7	31,0	30,2	27,0	31,8

Inwieweit die nicht unerheblichen Schwankungen dieser Werte mit der wechselnden Zusammensetzung der Kohlen und inwieweit mit den schwankenden Druck- und den Wasserlöslichkeitsverhältnissen der Gasbestandteile im Gasometer zusammenhängen, entzieht sich vorläufig noch unserer genauen Kenntnis.

Demnächst wird uns durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Direktor J. Drory vom Aachener Gaswerk ein größerer Gasometer zur Verfügung gestellt; wir hoffen dann auch diesbezüglich noch zu besser übereinstimmenden Werten zu gelangen.

Die „Aldehydzahl“ der Milch.

Von

Dr. R. Steinegger, 1. Assistent.

Mitteilung aus der Schweizerischen Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt zu Liebefeld bei Bern (Vorstand: Dr. Orla Jensen).

Versetzt man Milch mit Formaldehyd, so werden bekanntlich einige Eigenschaften derselben verändert. Bliß und Novy haben zuerst mitgeteilt, daß Lab auf mit Formalin versetzte Milch nicht mehr gerinnend einwirke. Ferner stellte Löwenstein¹⁾ fest, daß „der Grad der Veränderung in erster Linie von der Dauer der gegenseitigen Einwirkung und erst in zweiter Linie von der Formalinmenge abhängt und daß diese Veränderungen schon bei den geringen Formalinmengen eintreten, die für die Desinfektionspraxis in Betracht fallen“. Bei meinerseits ausgeführten Versuchen kam ich zu ähnlichen Ergebnissen, konnte aber noch einige weitere Tatsachen feststellen.

Als Lablösung diente mir zunächst die Auflösung einer Hansen'schen Labtablette in $\frac{1}{2}$ l wässrigem Glycerin. 1 ccm dieser Lösung brachte 100 ccm einer normalen Milch innerhalb 10—15 Minuten zur Gerinnung. Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß eine Milch zunächst in eine Anzahl Flaschen verteilt und mit wechselnden Mengen von Formalin versetzt wurde. In diesen Milchen wurde alsdann nach bestimmten Zeitabschnitten die Labfähigkeit gemessen, d. h. es wurde die Zeitdauer vom Zusatz des Labes bis zur eintretenden Gerinnung ermittelt. Dadurch wird es möglich, eingetretene Veränderungen in der Milch, welche sich in der Labfähigkeit äußern, besser zu beachten, als wenn man nur das Eintreten einer Gerinnung innerhalb gewisser Grenzen in Betracht zieht, so wie dies z. B. Löwenstein getan hat.

Die Gerinnungszeiten der Milchproben sind in der folgenden Tabelle enthalten:

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene 1904, 48, 239.