

Zur Entscheidung derselben Frage, ob ein Zusatz von Chlornatrium nothwendig ist oder nicht, wurde von 22 chemischen Versuchsstationen der Vereinigten Staaten in drei Salzgemischen von sehr verschiedener Zusammensetzung und in hochprocentigem Kaliumsulfat der Kaligehalt nach der Lindo-Gladding'schen Methode mit und ohne Zusatz von Chlornatrium bestimmt.¹⁾ Aus den mitgetheilten Analysenresultaten geht klar hervor, dass der Chlornatriumzusatz keinen Vortheil gewährt und daher zu unterlassen ist. Im Gegensatz zu den Erfahrungen von Gladding wurden in der Mehrzahl der Fälle ohne Chlornatrium niedrigere Zahlen erhalten. Die Differenzen mit und ohne Chlornatrium betragen bei etwa drei Viertel der Bestimmungen weniger wie 0,1 Procent und bei etwa der Hälfte der Bestimmungen weniger wie 0,05 Procent.

Als weitere Abänderung der Lindo-Gladding'schen Methode wird empfohlen, oxalsaures Ammon in genügender Menge zuzufügen, damit der vorhandene Kalk vollständig gefällt wird.

IV. Specielle analytische Methoden.

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

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von L. Grünhut.

Ueber die Bestimmung des Rendements und die chemische Analyse von Rohzucker. Aus den Ergebnissen der Analyse eines Rohzuckers sucht man zum Zwecke der Preisbemessung im Handel ein Bild zu gewinnen über die Ausbente, die der Rohzucker an weisser Waare liefert, wenn er raffinirt wird, und drückt diese zu erwartende Ausbente durch eine Zahl aus, die man »Rendement« nennt. Die directe analytische Ermittlung dieses Rendements hat früher C. Scheibler²⁾ auf Grund eines von Payen³⁾ angegebenen Principes derart versucht,

¹⁾ G. F. Payne, Chem. News **66**, 251.

²⁾ Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **21**, 456.

³⁾ Moniteur industriel 1846, No. 1013. — Vergl. auch J. Bell, diese Zeitschrift **9**, 504.

dass er den betreffenden Rohzucker mit Alkohol und Essigsäure enthaltenden, vollständig gesättigten Zuckerlösungen und schliesslich mit Alkohol-Aether systematisch auswusch.¹⁾ Das Verfahren hat sich nicht als zweckmässig erwiesen und man kehrte daher zu der schon zuvor geübten Berechnung des Rendements aus den allgemeinen Analyseergebnissen zurück, die speciell in Deutschland bis vor kurzem noch ausschliesslich in der Weise vorgenommen wurde, dass man von dem Zuckergehalt, wie er sich ohne weiteres aus der directen Polarisation ergibt, den fünffachen Betrag des Aschengehaltes abzog. Bei Rohzuckern, deren Gehalt an Invertzucker (oder vielleicht richtiger an Substanzen, die durch Bleiessig nicht gefällt werden, Fehling'sche Lösung aber reduciren) 0,05% überstieg, wurden ausserdem noch besondere Abzüge gemacht. Eine derartige Bestimmung des Rendements scheint zuerst von Emile Monnier im Jahre 1862 benutzt worden zu sein, in der deutschen Litteratur hat sie als erster E. Sostmann²⁾ unabhängig von dem eben Genannten beschrieben und damit motivirt, dass in den Melassen, so sehr auch ihre Zusammensetzung schwanke, das Verhältniss von Zucker zu Mineralstoffen constant 5:1 sei, dass demnach 1 Theil Mineralstoffe je 5 Theile Zucker unkrystallisirbar mache und ihre Gewinnung als Raffinadezucker bei der Raffination verhindere. Der Gehalt an Mineralstoffen ist für alle diese Berechnungen nach der unten näher zu erwähnenden Scheibler'schen

¹⁾ Das geschilderte Princip versuchte neuerdings M. Karcz (Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **44**, technischer Theil S. 500) wieder zu beleben. Er schlägt vor, als Auswaschflüssigkeit verflüssigte Glycerinkrystalle, also absolut wasserfreies Glycerin anzuwenden und während des Auswaschens die hinzutretende Luft durch Chlorcalcium zu trocknen. Der Zuckergehalt des Rohzuckers, vermindert um den der gesammten Waschlüssigkeiten, soll dem Rendement entsprechen. Das Verfahren soll auch dazu dienen, den Gehalt einer Füllmasse an Zuckerkrystallen zu bestimmen. Nach Fr. Strohmmer und A. Stift (Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft **24**, 41; durch Dingler's polyt. Journ. **297**, 185) eignet sich die Methode nicht zur Werthbestimmung des Rohzuckers, hauptsächlich deshalb, weil nicht alles krystallisirte Glycerin wasserfrei ist, und weil reiner krystallisirter Rohzucker selbst in wasserfreiem Glycerin nicht unlöslich ist. Auch Holarek (Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **19**, 216; durch Dingler's polyt. Journ. **297**, 185) hält das Verfahren für ungeeignet zur Rendementsbestimmung, wohl aber für ein werthvolles Hilfsmittel zur Beurtheilung der Qualität von Füllmassen.

²⁾ Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie im Zollverein **16**, 703.

Methode des Einfäscherns mit Schwefelsäure zu ermitteln. Sehr bald schon erkannte man, dass es nicht ausschliesslich die Mineralstoffe sind, denen melassebildende Eigenschaften zukommen, sondern dass der gesammte Nichtzucker, der organische wie der anorganische, in diesem Sinne einwirkt. Trotzdem ist man bei dem geschilderten, sogenannten »Aschen-Rendement« geblieben, indem man stillschweigend voraussetzte, dass die Menge der Mineralstoffe nur das annähernd gleichmässige, leicht bestimmbare Maass für den Gehalt an gesammtem Nichtzucker sei, und dass bei Anwendung des melassimetrischen Aschen-Coëfficienten 5 die Einwirkung der organischen Stoffe implicite mit berücksichtigt sei.

Bei dieser Verschiebung des Standpunktes wird es nicht Wunder nehmen, dass man aus der Erkenntniss, dass das Verhältniss des Zuckers zur Asche in der Melasse durchschnittlich niedriger ist als 5 : 1, wie es Sostmann angenommen hatte, noch keine Veranlassung nahm, die Rendementsberechnung abzuändern; stand sie doch ohnedies nicht mehr auf irgend einer wissenschaftlich ermittelten Thatsache, sondern war zur blossen empirischen Regel geworden, die aber den Verhältnissen der Praxis lange Zeit in ausreichender Weise genügte, indem das mit ihrer Hülfe berechnete Rendement mit den Ergebnissen des Raffineriebetriebes annähernd übereinstimmte.¹⁾ Das ist nun aber in neuester Zeit nicht mehr der Fall geblieben. J. Lach²⁾ und E. O. v. Lippmann³⁾ haben gezeigt, dass die oben erwähnte, stillschweigende Voraussetzung, der Aschengehalt sei gleichsam ein Maassstab für die Menge des gesammten Nichtzuckers, also insbesondere auch des organischen, zur Zeit nicht mehr in gleicher Weise zutreffend sei. Früher war nämlich das Verhältniss der Mineralbestandtheile zum organischen Nichtzucker nahezu constant 1 : 1; das hat sich jetzt insofern geändert, als aus Gründen, die namentlich von Lippmann näher entwickelt hat und die in neuen Verfahrungsweisen des Betriebes der Rohzuckerfabrikation liegen, im Rohzucker auf einen Theil Mineralbestandtheile 1,5 bis 2 Theile organischen Nichtzuckers kommen. Es ist klar, dass

1) Näheres über die Entwicklung der Rendements-Berechnung in den verschiedenen Zucker producirenden Ländern findet man bei Fr. Strohmer. Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **38**, 11 und bei A. Herzfeld, ebendasselbst **42**, 214.

2) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs **41**, 461.

3) Ebendasselbst **41**, 463 und **42**, 587.

solche Zucker eine viel schlechtere Ausbeute an weisser Waare und ein Mehr an Nachproducten liefern müssen, und es wird den Raffinerien unmöglich gemacht, Ausbeuten zu erreichen, die dem berechneten Rendement entsprechen. Die genannten Verfasser haben an diese Ausführungen sogleich die Forderung geknüpft, dass — falls die veränderte Beschaffenheit der Rohzucker bestehen bleibe — eine Abänderung der Rendementsbestimmung Platz greifen müsse, die dann am besten sich auf den gesammten Nichtzucker zu stützen hätte, statt — wie bisher — ausschliesslich auf die Mineralstoffe. Hierzu hat zunächst A. Herzfeld¹⁾ ein sehr umfassendes Gutachten erstattet und bei dieser Gelegenheit in besonderen Versuchsreihen die Ursachen und die quantitativen Verhältnisse der Melassebildung erforscht. Es hat sich hierbei ergeben, dass die Fähigkeit, Zucker unkrystallisirbar zu machen, keine unveränderliche Eigenschaft der einzelnen Nichtzuckerstoffe ist, sondern vielmehr von dem relativen Verhältniss abhängt, in dem Zucker, Nichtzucker und Wasser zu einander stehen. Im Allgemeinen verringern geringe Mengen der einzelnen Salze, der anorganischen wie der organischen, die Löslichkeit des Zuckers; grosse Mengen derselben Verbindungen erhöhen sie. Es lassen sich also in Folge dessen für die verschiedenen Nichtzuckerstoffe durchaus keine festen Factoren aufstellen, die deren melassebildenden Einfluss ausdrücken. Auch wirken sie in Mischungen anders, als jeder für sich. Zu demselben Ergebniss ist H. C. Prinsen-Geerligs²⁾ für Colonialzuckerproducte bei einer gleichzeitig und unabhängig von Herzfeld ausgeführten Untersuchung gelangt. Mit dieser Erkenntniss muss die Hoffnung aufgegeben werden, dass es je gelingen könne, das Rendement mit wissenschaftlicher Genauigkeit aus der Analyse zu berechnen: das wäre, wie man sieht, selbst dann unmöglich, wenn man eine quantitative Bestimmung der differenten Nichtzuckerbestandtheile ausführen würde. Man bleibt daher bei der Festsetzung der Rendementsberechnung darauf angewiesen, ein summarisches Verfahren auszuwählen, das sich mit den Ergebnissen des Grossbetriebes als übereinstimmend ausweist. Herzfeld ist geneigt, dem Verlangen nachzugeben, das eine Berücksichtigung des gesammten

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs 42, 147 und 768.

2) Mededeelingen van het proefstation voor suikerriet in West-Java, te Kagok-Tegal. Semarang 1892; durch Chemiker-Zeitung 16, Repert. 280; ferner Archief voor de Java-Suikerindustrie 1895. Vom Verfasser eingesandt.

Nichtzuckers fordert, und gibt zur Erwägung, den doppelten Betrag des Nichtzuckers vom Zuckergehalt abzuziehen. Er motivirt diesen Vorschlag hauptsächlich damit, dass die Abweichungen für das so berechnete Rendement gegenüber der Multiplication mit 5 bei Erstoprodukten im allgemeinen unerheblich sind. Dieser Vergleich bezieht sich aber fast durchweg auf solche Rohzucker, auf welche die oben erwähnten Vorwürfe Lach's und von Lippmann's passen und die nach der bisherigen Berechnungsweise ein zu hohes Rendement ergaben. Da das nach Herzfeld berechnete hiermit übereinstimmt, so muss es natürlich ebenfalls zu hoch sein. Der Herzfeld'sche Vorschlag ist daher nicht angenommen worden und der Verein deutscher Zuckerrefinerien hat ihm einen anderen gegenübergestellt, nach dem der Gesamt-Nichtzucker mit dem Factor 2,25 zu multipliciren ist.

Gegen die Berechnung des Rendements aus dem Gesamt-Nichtzucker haben zuerst R. Scheller¹⁾ und H. Bodenbender²⁾ Stellung genommen und zwar deshalb, weil sich die ganze Werthermittlung des Rohzuckers danach auf einen Werth aufbaut, der nicht durch ein directes analytisches Verfahren bestimmt wird, sondern aus der Differenz, das heisst nach Abzug der für Polarisation und Wassergehalt gefundenen Werthe von 100. Es macht sich daher jeder bei der Polarisation gemachte Fehler bei der Feststellung des Nichtzuckers in derselben Richtung nochmals, beziehungsweise bei der Rendementsberechnung noch $2\frac{1}{4}$ mal geltend. Finden also zwei verschiedene Chemiker bei Untersuchung desselben Rohzuckers nur eine Polarisationsdifferenz von 0,2 — und jeder nähere Kenner der einschlägigen Verhältnisse wird zugeben müssen, dass das durchaus nicht selten vorkommt — so ergibt sich bei im Uebrigen gleichen Analysenresultaten eine Rendementsdifferenz von 0,65, das heisst von einer Höhe, welche die im Handel als zulässig angesehene von 0,5 bereits übersteigt. Eine Methode, die, wie die vorgeschlagene, die Fehlerquellen vergrößert, statt sie zu verkleinern, vermögen die genannten Verfasser nicht für zweckmässig zu halten.

Herzfeld³⁾ hat in seinem erwähnten Gutachten diesen Einwand behandelt und ihn mit dem Hinweis darauf zu erledigen versucht, dass

¹⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs **41**, 470.

²⁾ Ebendaselbst **42**, 356.

³⁾ a. a. O. S. 230.

die meisten Polarisationsdifferenzen nur scheinbare seien und darauf beruhen, dass Muster von verschiedenem Wassergehalt vorgelegen haben. Die Differenzen in der Polarisation würden also bei der Wasserbestimmung im entgegengesetzten Sinne auftreten und es würden dann für den Nichtzucker übereinstimmende Werthe gefunden werden, so dass also im Rendement nicht der mehrfache, sondern nur der einfache Betrag der Polarisationsdifferenz zur Geltung käme.

Diese Ansicht hat sich bei einer sehr umfassenden Prüfung, die J. Seyffart¹⁾ an der Hand von 604 durch unparteiische Handelschemiker ausgeführten Doppelanalysen eben so vieler Muster von Rohzucker ersten Productes vorgenommen hat, als nicht richtig erwiesen; es hat sich vielmehr ergeben, dass bei der Berechnung des neuen Rendements unter Benutzung des Factors $2\frac{1}{4}$ für den Gesamt-Nichtzucker hohe Differenzen wesentlich häufiger vorkommen als bei dem alten Aschenrendement. Die folgende Uebersicht gibt nach seinen Zusammenstellungen den Procentsatz der überhaupt beobachteten Fälle an, in denen die Rendementsdifferenz der zusammengehörigen Doppelanalysen 0,5 überstieg:

Bei Berechnung nach dem	Bei Rohzuckern der Rendementsklasse	
	88	92
alten Rendement	6,6	4,7
neuen Rendement	46,7	44,2
Vermittelungs-Rendement ²⁾	20,3	28,8

Die Rendementsdifferenzen überstiegen, mit einer einzigen Ausnahme, beim alten Rendement nicht die Höhe von 0,7, während beim neuen Rendement Differenzen bis zu 2,6 erreicht wurden. Der ganze Vergleich ist natürlich in der Weise durchgeführt worden, dass dieselben 604 Doppelanalysen sowohl nach dem alten, wie nach dem neuen Rendement berechnet wurden.

¹⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 43, 633 und 875.

²⁾ Vergl. weiter unten.

Wesentlich gestützt auf dieses ihr vorgelegte Seyffart'sche Material hat die zur Behandlung der Rendementsfrage eingesetzte Commission des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs folgende Resolution gefasst: »Die Commission hält das bisher übliche Aschenrendement für das zweckmässigste, da die Ermittlung desselben die wenigsten Fehler einschliesst, und lehnt eine neue Art der Werthschätzung für Rohzucker ab, weil der Welthandel zur Zeit nur nach dem bisherigen Aschenrendement rechnet.«¹⁾ Hiergegen hat der Verein deutscher Zuckerraffinerien erklärt, dass die deutschen Raffinerien vom 1. Juli 1893 ab Rohzucker nur mehr nach dem neuen Rendement einkaufen werden.²⁾ Es hat sich in Folge dessen der Zustand herausgebildet, dass im Binnenhandel, soweit er sich zwischen Rohzuckerfabriken und Raffinerien abspielt, die Werthschätzung des Zuckers ersten Products grösstentheils nach dem neuen Rendement geschieht, während andererseits, soweit Exporteure die Käufer sind, sowie im Exporthandel weiter nach dem alten Rendement gerechnet wird.

In der Absicht, diese Gegensätze auszugleichen, hat J. Seyffart³⁾ ein Vermittelungs-Rendement vorgeschlagen. Er hat versucht, unter Zugrundelegung des alten Rendements eine Werthberechnung zu finden, bei der für Zucker mit mehr als normalem Gehalt an organischem Nichtzucker eine diesem Mehr entsprechende Werthverminderung des Aschenrendementwerthes eintritt, wogegen für Zucker mit besonders geringem Gehalt an organischem Nichtzucker diese besondere Güte in einer entsprechenden Wertherhöhung zum Ausdruck gebracht werden könnte. Zur Verwirklichung dieser Absicht muss natürlich klar gestellt werden, was unter dem normalen Gehalt an organischem Nichtzucker zu verstehen ist. Seyffart hat sich bei der Beantwortung dieser Frage nicht auf den Standpunkt Lach's und von Lippmann's⁴⁾ gestellt, die denjenigen Zucker als normal ansehen, bei dem sich Salze und organischer Nichtzucker = 1 : 1 verhalten, sondern er hat durch Discussion desselben Analysenmaterials,

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 43, 476.

2) Chemiker-Zeitung 17, 877.

3) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 44, technischer Theil, S. 399.

4) Vergl. S. 692.

das ihm bei der oben besprochenen Arbeit über den Vergleich des alten und neuen Rendements diene, eine andere Anforderung abgeleitet. Er hat nämlich gefunden, dass, wenn man die Analysen aller gleichartigen Proben zu Durchschnitten vereinigt, man bei Rohzuckern von 94 bis 97 Polarisation mit sehr grosser Annäherung den constanten Werth 3 erhält, wenn man die Polarisation von 100 abzieht und die Differenz durch den Werth für den organischen Nichtzucker dividirt. Es lässt sich daher nach ihm umgekehrt der »normale« Gehalt eines beliebigen Zuckers an organischem Nichtzucker derart berechnen, dass man die Polarisation von 100 abzieht und die erhaltene Differenz durch 3 dividirt. Die Differenz zwischen dem so berechneten und dem wirklich vorhandenen organischen Nichtzucker will Seyffart mit dem Factor 2 multipliciren und schlägt vor, dieses Product von dem alten Aschenrendement abzuziehen, beziehungsweise demselben zuzuzählen, je nachdem die Menge des wirklich vorhandenen organischen Nichtzuckers den in der obigen Weise berechneten »normalen« übertrifft oder hinter demselben zurückbleibt. Den erhaltenen Werth bezeichnet er als Vermittlungs- oder Ausgleichs-Rendement. Dass die Fehlergrenze desselben ziemlich gross ist, vermag man aus unserer obigen Tabelle zu ersehen, es stützt sich ja auch — wenigstens theilweise — auf einen nur indirect ermittelten Werth, nämlich auf den organischen Nichtzucker. Es könnte ferner dem Verfasser der Vorwurf gemacht werden, dass er die Grösse, die er als Normalgehalt an organischem Nichtzucker ansieht, aus Analysen solcher Rohzucker abgeleitet hat, deren Menge an organischem Nichtzucker Lach, von Lippmann und die Raffineure als eine viel zu hohe, also anormale, ansehen, indem sie sich zur Asche durchschnittlich wie 1,5 : 1 verhält. Der Verfasser sucht diesem Einwande im Voraus mit dem Hinweis auf einige ältere Analysen von Scheibler, Strohmer und Gawalowski zu begegnen, die schon Herzfeld in gleichem Sinne anführte und die beweisen sollen, dass früher bereits Zucker mit hohem Gehalt an organischem Nichtzucker vorkam. Dem gegenüber ist zu bemerken, dass solche vereinzeltere Analysen nichts beweisen und dass Zusammenstellungen eines grösseren Materials, wie sie zum Beispiel A. Ladureau¹⁾ früher auf Grund von fünfzigtausend Analysen deutscher Rohzucker aus den Jahren 1873 bis 1886 gegeben

¹⁾ Sucrerie indigène 30, No. 14 und 17; durch Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs etc. 38, 63.

hat, die Behauptungen Lach's und von Lippmann's als richtig erkennen lassen. Das Vermittelungsrendement Seyffart's ist unseres Wissens bisher in der Praxis nicht angewendet worden.

Schon vor Seyffart hat Fr. Strohmer¹⁾ den Vorschlag gemacht, das alte Rendement generell beizubehalten, dagegen aber zum Beispiel für alle Zucker, die mehr als 1,5 organische Stoffe auf 1 Asche enthalten, einen besonderen Abzug festzusetzen.

Neben diesen Vorschlägen zu einer principiellen Abänderung der Rendementsberechnung, über die wir vorstehend berichtet haben, sind noch andere, insbesondere von Seiten der englischen Käufer deutschen Rohzuckers gemacht worden, die sich speciell auf raffinosehaltige Rohzucker beziehen und sich schliesslich in das Verlangen concentrirten, den gefundenen Betrag an Raffinose nach Multiplication mit einem gewissen, näher zu bestimmenden Factor von der Polarisirung abzuziehen²⁾. Die deutschen Interessenten sind hierauf nicht eingegangen, haben sich jedoch dazu bereit erklärt, dass bei raffinosehaltigen Rohzuckern der Rohrzuckergehalt nach dem Inversionsverfahren ermittelt und der so gefundene Werth statt der directen Polarisirung der üblichen Rendementsberechnung zu Grunde gelegt werde.³⁾ Eine Einigung über diese widersprechenden Ansichten ist nicht erfolgt, jedoch haben die von H. Reichardt⁴⁾ und A. Aulard⁵⁾ mitgetheilten Betriebsergebnisse, sowie von A. Herzfeld⁶⁾ angestellte Laboratoriumsversuche die Berechtigung des deutschen Standpunktes erwiesen.

Die im Vorstehenden besprochene Bewegung zur Umgestaltung der Rendementsberechnung brachte theils unmittelbar theils nur mittelbar eine Reihe von Arbeiten mit sich, die eine Revision der bisher üblichen Methoden zur Analyse des Rohzuckers bezweckten. Wir besprechen zuerst diejenigen, welche sich auf die Ermittlung des Aschengehaltes beziehen. Dieselbe wird in der Technik ganz ausschliesslich

¹⁾ Wochenschrift d. Centralvereins f. Rübenzucker-Industrie **30**, 405; durch Chemiker-Zeitung Repert. **16**, 244.

²⁾ Bull. de l'assoc. belge des chim. **4**, 218.

³⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **41**, 518.

⁴⁾ Ebendasselbst **41**, 530.

⁵⁾ Bull. de l'assoc. belge des chim. **6**, 24.

⁶⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **42**, 207.

nach einem 1864 von C. Scheibler¹⁾ angegebenen Verfahren vorgenommen. Danach befeuchtet man 3 g Zucker in einem flachen Platinschälchen mit concentrirter Schwefelsäure, erhitzt dann gelinde, am besten im untersten Kegel einer sehr grossen Flamme, und äschert die erhaltene, nur sehr wenig aufgeblähte Kohle direct in einem Muffelofen bei schwacher Rothgluth ein. Da nach diesem Verfahren natürlich alle Mineralbestandtheile des Rohzuckers in Sulfate übergeführt werden, so müssen die Resultate höher ausfallen als bei der sonst üblichen Art der Einäschung, bei welcher die organisch-sauren Salze in Carbonate übergehen. Scheibler hat in »zahlreichen« Parallelversuchen, von denen er jedoch nur drei anführt, gefunden, dass die Ergebnisse der Veraschung mit Schwefelsäure nach Abzug von $\frac{1}{10}$ des gefundenen Betrages völlig mit dem Werthe für die kohlen saure Asche übereinstimmen. Dieser Abzug wird daher in der technischen Analyse auch immer vorgenommen; man bezeichnet den erhaltenen Rest meistens als den »Salzgehalt« des Rohzuckers oder als seine »Sulfatasche«. Bei der Ausführung des Verfahrens hat man seit langer Zeit an Stelle der ursprünglich von Scheibler angegebenen Chamotte-Muffeln solche von Platin angewendet²⁾; neuerdings hat H. Courtonne³⁾ hierfür wieder einen Chamotte-Ofen mit Gasheizung construiert, in welchem Raum für die gleichzeitige Ausführung von 32 Bestimmungen vorhanden ist. Derselbe soll sich, nach uns gewordenen Mittheilungen aus technischen Kreisen, sehr gut bewährt haben. H. Hanause⁴⁾ beschrieb für den gleichen Zweck einen elektrischen Ofen.

Gegen die Richtigkeit des Abzuges von $\frac{1}{10}$ sind seit langer Zeit Bedenken erhoben worden. Neuerdings hat F. G. Wiechmann⁵⁾ darauf hingewiesen, dass man namentlich bei Colonialzucker, dessen Asche viel Sulfate und Silicate enthält, nach dem Scheibler'schen Verfahren zu niedrige Resultate erhält. Andererseits glaubt D. Sidersky⁶⁾ man thue

1) Vergl. diese Zeitschrift 7. 389.

2) Ebenfalls zuerst von Scheibler empfohlen. Vergl. Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie im Zollverein 17, 338.

3) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 39, 1080.

4) Bull. de l'assoc. belge des chim. 7, 77.

5) Neue Zeitschrift f. Zuckerindustrie 23, 165; durch Chemiker-Zeitung 13. Repert. 308.

6) Journ. des fabricants de sucre 31, 21; durch Chemiker-Zeitung 14. Repert. 173.

am besten den Coëfficienten 0,75 anzuwenden, statt des Scheibler'schen 0,9, weil sich die Moleculargewichte der Sulfate von Calcium, Kalium und Natrium zu denjenigen der entsprechenden Carbonate verhalten $\approx 1 : 0,735$, bzw. 0,794, bzw. 0,747. Die directe Bestimmung der Carbonatasche liefert nach E. O. von Lippmann¹⁾ häufig Zahlen, die um 0,2 % von der Sulfatasche abweichen. Auch L. Biard²⁾ fand, allerdings im Gegensatze zu Wiechmann, durch vergleichende Untersuchungen an Producten aus Zuckerrohr, dass der Factor 0,9 zu hoch ist und in Wirklichkeit zwischen 0,740 und 0,824 schwankt. Er bestimmte für diese Vergleiche die kohlensaure Asche derart, dass er die verkohlte Masse auf den Rand einer Muffel stellte, die nur hinten dunkelroth glühend ist. Die Asche soll dann schnell grau und endlich fast weiss werden, wenn man sie einige Minuten in den Hintergrund der Muffel stellt; auch soll sie frei von schwarzen Partikeln sein.

Veranlasst durch die vorstehend geschilderte Unsicherheit mit Bezug auf den Factor 0,9 empfahl unter Anderen K. Stammer³⁾ einen Ersatz der Sulfataschenbestimmung durch diejenige der wirklichen kohlensauen Asche anzustreben und zugleich Hilfsmittel aufzusuchen, die hierbei das Extrahiren der Kohle mit Wasser entbehrlich machten. Er meint, dass dies vielleicht durch Ausführung der Verbrennung der Kohle im Strome eines Gemisches gleicher Volumina von Luft und Sauerstoff zu erreichen sein würde. Verbrennt man dagegen mit reinem Sauerstoff, so steigert sich die Temperatur leicht bis zur Weissgluth und die Salze verdampfen zum Theil. Die Richtigkeit dieser Beobachtung haben Ed. Donath und G. Hattensaur⁴⁾ bestätigt. Sie nehmen die Veraschung in einem flachen Platintiegel vor, der wie ein Rose-Tiegel eingerichtet ist und ausserdem unterhalb der Gas-Austrittsöffnung noch eine Siebplatte vom Durchmesser des ganzen Tiegels enthält, um den Gasstrom besser zu vertheilen. Die Verbrennung der vorher verkohlten Masse erfolgt zuerst bei möglichst niedriger Temperatur im Luft-Sauerstoffgemisch, schliesslich bei allmählich gesteigerter Temperatur, jedoch ohne dass die Masse in's Schmelzen kommt, und zuletzt in einem Strome reinen Sauerstoffs. Das Verfahren gab den Verfassern gute Resultate, die in einzelnen Fällen

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 40, 322.

2) Ebendasselbst 41, 93.

3) Ebendasselbst 40, 319 u. 323.

4) Chemiker-Zeitung 15, 520.

mit den Werthen für die Sulfatasche übereinstimmen, in anderen von diesen abweichen. Im Uebrigen halten sie es für zweckmässig, die Bestimmung der Sulfatasche beizubehalten.

E. O. von Lippmann¹⁾ wiederholt seinen älteren Vorschlag²⁾, den Zucker vor der Verkohlung mit Vaselineöl (*Paraffinum liquidum*) zu durchtränken; dieselbe erfolgt dann ganz allmählich und das so unangenehme starke Aufschäumen wird vermieden.³⁾ Die erhaltene lockere Kohle soll dann durch vorsichtiges Erhitzen im Sauerstoffstrome völlig weiss gebrannt werden können. Auch von anderer Seite ist zu demselben Zwecke der Zusatz gewisser Reagentien in Vorschlag gebracht worden; man soll aus dem Gemisch des betreffenden Zuschlages mit dem Rohzucker direct eine gute Asche erbrennen können. In diesem Sinne befürwortet J. Lucien⁴⁾ die Anwendung von Zinkoxyd, J. de Grobert⁵⁾ verwendet Oxalsäure und E. Boyer⁶⁾ Benzoesäure. Wie man aus gelegentlichen Bemerkungen in der Litteratur schliessen darf, scheint keines dieser Verfahren wirklich in der Praxis angewendet worden zu sein; obwohl zum Beispiel dasjenige von J. de Grobert bei einer Nachprüfung durch A. Stift⁷⁾ sich gut bewährt hat, entspricht es nach dem Urtheil dieses Autors in Bezug auf praktische Durchführbarkeit nicht den Anforderungen, die man an eine Handelsanalyse stellen muss.⁸⁾

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **40**, 322.

2) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 464.

3) Wir können die Befolgung dieses Vorschlages bei der Einäscherung zuckerhaltiger Producte jeder Art, zum Beispiel auch von Malzextracten, Mosten Süssweinen etc., warm empfehlen. Selbstverständlich müssen die betreffenden Objecte vorher möglichst zur Trockne verdampft werden. W. F. u. L. G.

4) Bull. de l'assoc. des chim. de sucrerie de France **6**, 356; durch Chem. Centralblatt **60**, II, 63.

5) Journ. des fabricants de sucre **30**, 27; durch Chemiker-Zeitung **13**, Repert. 203.

6) Comptes rendus **111**, 190. — Die vier in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen stimmen mit der Sulfatasche nur bei Anwendung des Factors 0,8 überein.

7) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **41**, 175. — Auch nach dieser Arbeit gibt die Sulfatmethode bei Anwendung des Factors 0,9 in vielen Fällen zu hohe Resultate.

8) Ich empfehle bei dieser Gelegenheit auf Grund vieler Versuche, gewissen Nachproducten, welche die Neigung haben, geschmolzene und in Folge dessen zu niedrige Sulfat-Aschen zu liefern, vor dem Versaschen mit Schwefelsäure etwas fein geriebene krystallisirte Oxalsäure zuzusetzen. Man erhält dann Aschen von normalem Aussehen und vermeidet die im angezogenen Falle sonst beinahe unausbleiblichen Analysendifferenzen.

Auf ganz anderen Bahnen bewegt sich ein Vorschlag von R. Alberti und C. Hempel.¹⁾ Die Genannten suchen die kohlenstofffreie Asche des Rohzuckers direct zu bestimmen. Die in letzter Zeit immer mehr Verbreitung gewinnende Ansicht, dass in erster Linie der organische Nichtzucker melassebildend wirkt, führte die Verfasser darauf, die directe Bestimmung der in den Zuckerproducten auftretenden anorganischen Stoffe zu versuchen, um dadurch auch indirect eine genauere Ermittlung der organischen Bestandtheile erzielen zu können. Da die Kohlensäure der Carbonatasche erst bei der Einäscherung aus organischen Säuren entsteht, so muss man dieselbe noch in Abzug bringen, will man die Mineralbestandtheile — und andererseits indirect den organischen Nichtzucker — kennen. Die Verfasser benutzen ein schon früher angewendetes Princip, indem sie die Veraschung bei Gegenwart von Quarzsand vornehmen, der die Kohlensäure natürlich vollständig austreibt, und verfahren folgendermaassen: 6—7 g grob gemahlener Quarzsand werden in einem etwa 35 cc fassenden Platinschälchen geglüht. Man fügt dann, nach dem Tariren, 5 g des zu untersuchenden Zuckers hinzu, die man am besten auf einem Tarirblech für sich abgewogen hat, mischt mit einem dünnen Platindraht gut durch und reinigt den Draht schliesslich mit einer Federfahne. Dann bringt man das Ganze in eine Platinmuffel, wie sie oben erwähnt und zur Aschenbestimmung in Zuckerproducten allgemein üblich ist, und erhitzt sofort mit voller Flamme. Der Zucker verbrennt ruhig und ohne Schäumen; nach $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{4}$ Stunde ist die Veraschung beendet. Bei Melassen verfährt man so, dass man etwa 3 g in das mit Quarzsand und einem Platindraht tarirte Schälchen einwiegt, nach dem Mischen kurze Zeit erwärmt und dann mit kleiner Flamme in der Muffel erhitzt. — Die Verfasser haben durch genügend zahlreiche Versuche den Beweis erbracht, dass die so gewonnene Asche völlig kohlenstofffrei ist und haben ferner gezeigt, dass schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlorkalium und Chlornatrium mit und ohne Zucker in der gleichen Weise mit Quarzsand geglüht gar keine oder wenigstens keine in's Gewicht fallenden Verluste erleiden. Der Arbeit sind die Ergebnisse der Doppeluntersuchung von 100 Erstproducten, 100 Nachproducten und 20 Melassen beigelegt; man ersieht aus denselben, dass das Verfahren unter sich vorzüglich übereinstimmende Resultate liefert und vermag auch durch Vergleich mit den ebenfalls mitgetheilten Werthen

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 486.

der Sulfatasche zu ermessen, welche Unterschiede sich in dieser Hinsicht ergeben. Bei der Ausführung des neuen Verfahrens werden übrigens die Platingeräthe nicht unbedeutend angegriffen.

Die Verfasser haben nachträglich ¹⁾ empfohlen, die anzuwendende Substanzmenge auf 10 g Zucker zu erhöhen; auch haben sie darauf aufmerksam gemacht, dass die Quarzasche leicht Schwefelsäure aufnimmt, sodass man stark schwefelhaltiges Gas bei der Einäscherung nicht benutzen soll; eben so wenig darf man zum Beispiel Aschenbestimmungen mit Schwefelsäure unter demselben Abzuge ausführen.

D. Sidersky ²⁾ erinnert daran, dass bei dem Glühen mit Quarz nach dem vorbeschriebenen Verfahren neben den Carbonaten auch die — namentlich im französischen Rohzucker zu Zeiten vorkommenden — Nitrate zersetzt werden, so dass noch eine Salpetersäurebestimmung nöthig wäre, wollte man wirklich die Gesamtmenge der ursprünglich vorhandenen anorganischen Stoffe finden. Alberti und Hempel ³⁾ bemerken dem gegenüber, dass ihnen diese Fehlerquelle bekannt gewesen sei, dass sie aber in dieser Hinsicht den Wünschen der Praxis sich angeschlossen hätten. Im übrigen geht die Salpetersäure bei jeder anderen Art der Aschenbestimmung gleichfalls verloren. Die Verfasser theilen bei dieser Gelegenheit mit, dass die anfangs befürchtete ungewöhnlich starke Abnutzung der Platintiegel nicht eintritt, wenn man dieselben nicht jedesmal, sondern erst nach etwa 40maligem Gebrauch ausscheuert, beziehungsweise mit Soda ausschmilzt.

Ed. Donath und Fr. Eichleitner ⁴⁾ unterwarfen das Verfahren einer Prüfung. Sie fanden, dass die Alkalisulfate und Chloride für sich oder bei Gegenwart reinen Zuckers mit Quarz geglüht, namhafte Gewichtsverluste erleiden, dass dieses aber nicht der Fall ist, wenn Zuckerfabrikate mit Quarz verascht werden. Sie erklären dieses verschiedene Verhalten durch die interimistische Gegenwart von Carbonaten im letzteren Falle. Sie halten die Methode, die ihnen gut übereinstimmende Resultate gab, daher für praktische Zwecke für

¹⁾ Deutsche Zuckerindustrie **17**, 385; durch Chemiker-Zeitung **16**, Repert. 106.

²⁾ Journ. des fabricants de sucre **32**, 37; durch Chemiker-Zeitung **15**, Repert. 273.

³⁾ Deutsche Zuckerindustrie **16**, 1285; durch Chemiker-Zeitung **15**, Repert. 273.

⁴⁾ Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft **21**, 281; durch Chemiker-Zeitung **16**, Repert. 198 und Chem. Centralblatt **63**, II, 59.

durchaus anwendbar und empfehlenswerth; die Abnutzung der Platingefässe ist nach ihnen recht merklich, weshalb sie es vorziehen, in Porzellangefässen zu arbeiten, und zwar in besonderen, entsprechend geformten Tiegeln.

A. Stift¹⁾ verglich die Resultate der Quarzsand-Methode mit der Carbonatasche, von der er die darin bestimmte Kohlensäure abzog. Nach ihm ist die Genauigkeit des Verfahrens von Alberti und Hempel sehr wesentlich abhängig von der Beschaffenheit des verwendeten Quarzsandes, insbesondere davon, dass derselbe möglichst rein und namentlich frei von Carbonaten und Eisenoxyd ist. In zweiter Linie hängt die Erzielung eines richtigen Resultates von der innigen Mischung des betreffenden Productes mit dem Sand ab, da im anderen Falle leicht schwarze Stellen zurückbleiben. Bei Anwendung eines guten Quarzsandes betrug die Differenz gegen die in allgemein üblicher Weise bestimmte kohlensäurefreie Asche bei Erstproducten höchstens 0,07 %, meist aber nur 0,03 % und weniger, bei Nachproducten zum Theil etwas mehr; Doppelbestimmungen stimmten unter sich gut überein. Der Verfasser hat auch die Versuche von Donath und Eichleitner wiederholt und bestätigt; wir theilen seine Resultate hier im Auszuge mit:

	Gewichtsabnahme durch Glühen mit		
	Quarzsand allein	Quarzsand und Raffinade	Quarzsand und Rohzucker
	P r o c e n t e		
Chlornatrium	0,10	0,33	0
Chlorkalium	0,04	0,22 bis 0,83	—
Natriumsulfat, wasserfrei	0,13	0,86 bis 1,78	—
Kaliumsulfat, wasserfrei	0,02 bis 0,13	0,10 bis 0,16	0,08
Natriumorthophosphat, wasserfrei	0,86	0,86	0,82

Die Gegenwart von Phosphaten kommt für die vorliegenden Zwecke wohl kaum merklich in Betracht. Der Verfasser reinigte seine Platin-

¹⁾ Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie und Landwirthschaft 22, 22. Vom Verfasser eingesandt.

geräthschaften nach dem Gebrauch mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser; er konnte eine erhebliche Abnutzung derselben nicht wahrnehmen.

H. Courtonne¹⁾ erhielt nach dem Verfahren von Alberti und Hempel gute Resultate, doch glaubt er einer Veraschung mit Eisen-oxyduloxyd den Vorzug vor der mit Quarzsand geben zu müssen.

Sämmtliche vorstehend besprochene Arbeiten haben bis jetzt nicht dazu geführt, die Scheibler'sche Methode der Aschenbestimmung zu verlassen; dieselbe ist vielmehr nach wie vor die einzige, welche in der Praxis der Handelsanalyse angewendet wird.

F. G. Wiechmann²⁾ beschreibt einen Gang zur vollständigen Analyse von Rohzuckeraschen, der jedoch eine Verbesserung des üblichen Verfahrens bei Aschenanalysen nicht darstellt, ja sogar in manchen Punkten sich auf ziemlich willkürliche Annahmen stützt. Ferner sollen die Resultate nach dem Verfasser nicht auf Salze berechnet und auch nicht in Gestalt der Oxyde aufgeführt werden; er schlägt vielmehr vor, den Gehalt an einzelnen Elementen anzugeben.

Mit Bezug auf die Wasserbestimmung im Rohzucker erwähnen wir zunächst die Ergebnisse einiger von Ch. Liesse³⁾ angestellten Versuche. Nach diesen erreicht Rohzucker beim Trocknen unter Luftleere bei einer Temperatur von 60° C. nach einiger Zeit Gewichtsconstanz; steigert man danach die Trockentemperatur auf 70°, 80°, 90°, 100° und 110°, so nimmt das Gewicht des Zuckers mit steigender Temperatur weiter ab, erreicht aber bei jeder Einzel-Temperatur auf's Neue Gewichtsconstanz. Andererseits fand der Verfasser beim Trocknen concentrirter Lösungen reinen Zuckers, dass, wenn bei 60° ein unveränderliches Gewicht erreicht war, dieses bei gesteigerter Temperatur sich nicht mehr änderte, sofern man nur unter 110° blieb. Er zieht hieraus den Schluss, dass die beim Rohzucker beobachtete Gewichtsabnahme oberhalb 60° auf Zersetzung der organischen Nicht-zuckerstoffe beruht und dass die Wasserbestimmung in demselben durch Trocknen bei 60° unter Luftleere vorgenommen werden müsse. H. Courtonne⁴⁾ hält es nicht für möglich, dass die organischen Stoffe des Roh-

1) Bull. de l'assoc. des chim. de sucrerie de France **10**, 223; durch Dingler's polyt. Journ. **291**, 301.

2) School of mines quarterly **16**, 129. Vom Verfasser eingesandt.

3) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **38**, 60.

4) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **38**, 61.

zuckers, die im Verlaufe der Fabrikation wiederholt und längere Zeit hindurch einer Temperatur von 70° ausgesetzt gewesen, nunmehr beim Trocknen bei einer niedrigeren Temperatur zersetzt werden sollten. Er führt daher die von Liesse beobachteten Gewichtsverluste bei höheren Temperaturen auf eine Entwässerung — nicht auf eine Zersetzung — des organischen Nichtzuckers zurück und empfiehlt, die übliche Trockentemperatur von 110° beizubehalten.

H. Pellet ¹⁾ stellte die Resultate einer Umfrage bei den belgischen Chemikern über ihre Erfahrungen bei der Wasserbestimmung zusammen und fügte die Mittheilung eigener Versuche hinzu, die sich hauptsächlich auf die geeignete Trockentemperatur und auf die Dauer des völligen Austrocknens beziehen. Es ergibt sich, dass eine Zuckerzerstörung bei 110° , ja selbst bei 115° im Allgemeinen nicht eintritt; Ausnahmen hiervon zeigen sehr feuchte, sowie neutrale und dem zu Folge leicht sauer werdende, und endlich von vornherein saure Proben. Im ersten Falle kann man sich durch ein Vortrocknen bei 80 bis 85° bis zur Austreibung des grössten Theiles der Feuchtigkeit helfen und dann die Austrocknung bei höherer Temperatur beenden; in den beiden letzten Fällen glaubt der Verfasser den Zusatz einer sehr geringen, gewogenen Menge von Natriumcarbonat und gleichzeitige Vermischung der Probe mit Sand oder reiner Kieselsäure empfehlen zu können. Er leitet aus den von ihm mitgetheilten Thatsachen folgende allgemeine Regeln für die Wasserbestimmung ab: Von der möglichst gleichmässig durchzumischenden und, namentlich wenn das Korn gross ist, zu pulvernden ²⁾ Probe werden 5 g in einem Kupfer- oder Porzellanschälchen oder auf einem Uhrglase bei 100° im doppelwandigen Luftbade oder im Wassertrockenkasten getrocknet. Man wiegt zum ersten Male nach 3 Stunden und zur Controle nochmals nach einer weiteren Stunde.

F. Sachs und A. Gruselin ³⁾ fanden, dass im Rohzucker erst beim Erhitzen auf 150° eine merkliche Zuckerzerstörung eintritt, die

¹⁾ Bull. de l'assoc. belge des chim. **3**, 78.

²⁾ Von einem Pulvern oder Feinreiben der Rohzuckerproben ist man in Deutschland abgekommen, seit C. Scheibler (Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **25**, 673) auf die damit verbundene merkliche Entmischung hinwies, welche dadurch herbeigeführt wird, dass relativ mehr von dem syrupösen Antheil der Probe an den Wänden der Reibschale haften bleibt, als von ihrem krystallinisch-körnigen.

W. F. u. L. G.

³⁾ Bull. de l'assoc. belge des chim. **4**, 210.

durch einen Rückgang der Polarisation nachgewiesen werden kann; sie nehmen aber andererseits an, dass oberhalb 100° bereits eine mit Gewichtsverlust verbundene Zerstörung organischen Nichtzuckers eintritt. Ein Nachproduct ergab ihnen, bei 105° getrocknet, selbst nach 15 Stunden noch keine Gewichtsconstanz, doch sind die Aenderungen innerhalb der letzten 5 Stunden nur sehr unbedeutend.

E. Delville ¹⁾ nimmt die Bestimmung im Wassertrockenkasten vor; er empfiehlt, die abgewogenen Proben in den kalten Trockenapparat einzustellen und denselben dann erst anzuheizen, sodass eine plötzliche Erwärmung des Rohzuckers und hiermit gleichzeitig eine Fehlerquelle vermieden wird. In $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden soll alles Wasser entwichen sein.

Auch A. Herzfeld ²⁾ will eine directe Erwärmung auf 100° vermeiden sehen; er trocknet eine Stunde bei $80-90^{\circ}$ vor. Anderenfalls tritt im feuchten Zucker Bildung von Invertzucker ein und dieser zersetzt sich dann derart, dass niemals ein constantes Gewicht erreicht wird. Hat man jedoch die erwähnte Vorsichtsmaassregel befolgt, so ist der grösste Theil des Wassers entfernt, weder Inversion, noch Invertzuckerzersetzung können eintreten, und die endgiltige Trocknung kann unbeschadet bei 105 oder 110° , ja sogar bei 120° erfolgen. Sauer reagirende oder invertzuckerreiche Producte dürfen niemals anders als im Vacuum getrocknet werden.

J. W. Gunning ³⁾ bestätigt gleichfalls, dass alle Schwierigkeiten beim Austrocknen des Rohzuckers vom organischen Nichtzucker, beziehungsweise von dessen Zersetzung, herrühren. Er hat den Grad der letzteren durch quantitative Bestimmung der gebildeten Kohlensäure und der ebenfalls frei werdenden Amide verfolgt und stellt fest, dass dieselbe bei normalen Rüben-Rohzuckern bei 108° so gering ist, dass man den nach fünfständigem Trocknen bei dieser Temperatur erreichten Gewichtsverlust getrost als Wassergehalt ansehen kann. Anders jedoch bei sauren oder von vornherein invertzuckerhaltigen Proben. Die Zerstörung der Lävulose beginnt bereits bei 95° ; sie besteht im Wesentlichen aus einer Abspaltung von Wasser. Der organische Nichtzucker

¹⁾ Bull. de l'assoc. belge des chim. **4**, 209 u. 214.

²⁾ Ebendasselbst **4**, 213.

³⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **44**, technischer Theil, 925. (Aus den Verhandlungen des internationalen Congresses f. angew. Chemie in Brüssel 1894).

des Colonialzuckers zersetzt sich ebenfalls leicht; bei 108 °, ja sogar schon bei 100 ° entstehen namhafte Mengen Kohlensäure und Essigsäure. Die Wasserbestimmung in Colonialproducten, die überdies meist noch namhafte Mengen Invertzucker enthalten, durch Trocknen bei 108 ° ist demnach völlig illusorisch; das Ziel ist nur durch Arbeiten im Vacuum bei Temperaturen zu erreichen, die unter 95 ° bleiben.

A. Stift¹⁾ hatte früher sogar bei alkalischen Rohzuckern bei 100 ° eine Abspaltung von Ammoniak und flüchtigen Fettsäuren, sowie Polarisationsrückgang bis zu 1 % beobachtet und tritt daher gleichfalls für möglichste Anwendung des Vacuums ein. E. O. von Lippmann bezweifelt in seinem unten citirten Referat der Stift'schen Arbeit die Allgemeingiltigkeit dieser Beobachtungen.

R. Alberti und C. Hempel²⁾ trocknen unter gewöhnlichem Druck bei 100 bis 100,5 °; sie erinnern jedoch an die Beobachtung, die Soxhlet zur Construction seines Trockenschrankes³⁾ veranlasste, nämlich daran, dass in den gewöhnlichen Luftbädern an verschiedenen Stellen sehr differente Temperaturen herrschen. Für Rohzucker kommt dies besonders in Betracht, da, wie sich auch aus den vorstehend besprochenen Arbeiten ergibt, geringe Temperaturüberschreitungen das Resultat ungünstig beeinflussen können. Die Verfasser haben die Apparate von Soxhlet und von Schwachhöfer benutzt und damit stets gute und sichere Resultate erhalten; sie gelangten jedoch schliesslich zu einer neuen, noch besseren Construction, welche die Vortheile dieser beiden Apparate vereinigt, nämlich Salzlösung als Heizflüssigkeit verwendet⁴⁾ und nur vorgewärmte Luft eintreten lässt, durch Anbringung eines hohen Schornsteins mit Lockflamme starke Ventilation besitzt und viele Proben (bis 25) auf einmal bei constanter Temperatur binnen 2—3 Stunden mit sicherem und gleich bleibendem Erfolge zu trocknen gestattet.⁵⁾ Besondere Parallelversuche, die mit Hilfe der Liebig'schen Ente aus-

1) Wochenschrift d. Centralvereins f. Rübenzuckerindustrie **30**, 405; durch Chemiker-Zeitung **16**, Repert. 244.

2) Deutsche Zuckerindustrie **17**, 385; durch Chemiker-Zeitung **16**, Repert. 106.

3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 682.

4) Vergl. dagegen diese Zeitschrift **33**, 590.

5) Der Apparat wird von Stefan Baumann in Wien unter der Bezeichnung „Soxhlet-Schwachhöfer'scher Trockenschrank“ geliefert. Ich habe früher längere Zeit mit demselben gearbeitet und kann seine Anwendung empfehlen.

geführt wurden, zeigten, dass die Bestimmungen bei Anwendung von 10 g auf 0,1 % genau sind, so dass die Methode den Anforderungen des Handels völlig genügt.

Nach B. Drenckmann¹⁾ functionirt dieser Apparat gut; im übrigen kann sich der Verfasser jedoch dem Urtheil, das die gewöhnlichen Luftbäder geradezu für abgethan erklärt, nicht anschliessen. Sofern diese nur nicht allzu klein sind und sofern man das Thermometer in ein Schälchen mit Quecksilber tauchen lässt, das in der Nähe des Platzes steht, wo man die Trockenbestimmung ausführt, wird man nichts zu befürchten haben. Die starke Luftcirculation der neueren Constructionen, die man gewöhnlich als einen Vorthail ansieht, hält der Verfasser für einen Fehler, weil die eindringende Luft nicht genügend vorgewärmt wird und eine starke Abkühlung in dem Trockenraume bewirkt. Die anzuwendende Substanzmenge bemisst er auf 5 g, allerhöchstens auf 10 g, die Trocknungszeit soll unter keinen Umständen weniger als $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden betragen.

A. Herzfeld²⁾ führte umfassende Versuchsreihen aus, bei denen er meistens Lösungen von bekanntem Wassergehalt verwendete, die neben Zucker in einzelnen Fällen noch Chlornatrium, Natriumsulfat, Kaliumcarbonat und Kaliumacetat enthielten; aber auch Rohzucker, und zwar alkalischer wie saurer, wurde verwendet. Die Trockentemperatur von 100° erwies sich für Handelsanalysen als ungeeignet, da so der richtige Werth für den Wassergehalt beispielsweise erst nach 14 Stunden erreicht wurde. Bei der vom Verfasser befürworteten Temperatur von 105° C. genügte die meist übliche Trockendauer von 4 Stunden nicht überall, sondern es waren häufig 6 Stunden nöthig; dieser Zeitraum dürfte aber in allen praktischen Fällen genügen. Die Anwendung von Vacuumtrockenschränken ist nicht allgemein erforderlich, wohl aber empfehlen sich dieselben für alle Fälle deshalb, weil die Austrocknung in kürzerer Zeit stattfindet als im Lufttrockenschrank. Unbedingt vorzuziehen ist der Vacuumtrockenschrank für Füllmassen und Abläufe und für alle Producte, die stark sauer reagiren und viel Invertzucker enthalten. Die vom Verfasser benutzten Apparate werden

¹⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 42, 612.

²⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 43, 130.

durch siedendes Toluol geheizt¹⁾, so dass in ihrem Innern eine Temperatur von 105° herrscht. Sobald das Vacuum hergestellt ist, wird die Leitung zur Luftpumpe durch einen Hahn geschlossen. Es ist deshalb nöthig, als Absorptionsmittel für den entweichenden Wasserdampf, der sonst bald den Apparat erfüllen würde, frisch gebrannten Kalk, den man von Zeit zu Zeit erneuert, in einem passenden Gefäss von Eisenblech in den Apparat einzustellen. Die Trockenschränke sind walzenförmig und haben einen seitlichen Verschluss, der conisch eingepasst ist und ohne Einlage eines Gummiringes dicht hält. Zur Aufnahme der Substanz benutzt der Verfasser flache Nickelschalen von 8 cm Durchmesser und 2 cm Höhe.

In Anbetracht der vorstehend auseinander gesetzten Verhältnisse wird es nicht Wunder nehmen, dass man wiederholt das Verlangen nach einer bestimmten, einheitlichen Methode der Wasserbestimmung ausgesprochen hat.²⁾ Diesem Verlangen Rechnung tragend, haben die belgischen Chemiker³⁾ folgende Resolution gefasst: »Die Austrocknung des Zuckers erfolgt unter gewöhnlichem Druck im Wassertrockenkasten bis zur Gewichtskonstanz. Statt dessen darf auch ein doppelwandiges Luftbad verwendet werden, das auf einer Temperatur zu erhalten ist, die der des Wassertrockenkastens entspricht.« Ein hierzu eingebrachter Zusatzantrag von J. de Puydt⁴⁾ fand gleichfalls Zustimmung; derselbe besagt, dass man sich, da praktisch eine absolute Gewichtskonstanz nicht zu erreichen sei, mit der nach 2—3 Stunden erreichten begnügen wolle. Die »im Dienste der österreichisch-ungarischen Zuckerindustrie stehenden öffentlichen Chemiker«⁵⁾ beschlossen gleichfalls nur eine be-

1) Wie Herr Professor Herzfeld zum Zweck der Veröffentlichung an dieser Stelle uns freundlichst mittheilt, hat er es seither als einfacher, bequemer und in jeder Beziehung vortheilhafter befunden, die Trockenschränke mit destillirtem Wasser unter Druck zu heizen. Der Wasserraum ist zu diesem Zwecke durch ein Ventil geschlossen, das bei 110° abzublasen anfängt. Nachdem der Brenner einmal eingestellt ist, verdunstet nur äusserst wenig Wasser; ein Nachfüllen des verdunsteten kann jeder Zeit während des Betriebes aus einem in geeigneter Weise angebrachten Reservoir vorgenommen werden.

2) Zum Beispiel F. Sachs. Bull. de l'assoc. belge des chim. 4, 104 und Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 42, 609. — E. O. von Lippmann. Chemiker-Zeitung 16, Repert. 366.

3) Bull. de l'assoc. belge des chim. 4, 214.

4) Ebendasselbst.

5) Chemiker-Zeitung 20, 535

stimmte Zeit lang zu trocknen, und zwar im allgemeinen 10 bis 15 *g* Rohrzucker 2 Stunden, Zucker von nahezu 4 % Wasser jedoch 4 Stunden lang. Die beteiligten deutschen Handelschemiker und industriellen Kreise dagegen haben folgenden Beschluss als verbindlich anerkannt: »Die Wasserbestimmung soll nur bei einer Temperatur von 105–110 ° C. ausgeführt, und sollen dazu nur Trockenschränke verwendet werden, welche durch ihre Construction die Garantie dafür bieten, dass in ihnen wirklich die von dem Thermometer angezeigte Temperatur herrscht.«¹⁾

Für die Wasserbestimmung in Füllmassen und Syrupen gelten dieselben allgemeinen Regeln wie für diejenige im Rohrzucker; man mischt in diesem Falle jedoch von Alters her die auszutrocknende Masse meist mit ihrem mehrfachen Gewicht Sand. H. Pellet²⁾ verwendet auf 2 *g* Substanz etwa 1,5 *g* ausgewaschene und geglühte reine Kieselsäure oder etwa 10 *g* geglühten Sand und erreicht im Wassertrockenkasten nach 6 Stunden Gewichtsconstanz.³⁾ — A. Josse⁴⁾ verdünnt 2 *g* der Substanz mit 6–8 *cc* Wasser und überträgt die erhaltene klare Lösung in geeigneter Weise, ähnlich wie beim Adams'schen Verfahren der Milchfettbestimmung⁵⁾, auf eine Papierspirale, die aus einem Streifen Filtrirpapier von 3 *m* Länge und 1–2 *cm* Breite hergestellt ist. Die getränkte Spirale wird 1 bis 2 Stunden bei 100–110 ° getrocknet. — Fr. Herles⁶⁾ behält den Sandzusatz bei, fügt aber ausserdem chemisch reinen Methylalkohol hinzu, wodurch eine vollständigere Austreibung des Wassers erreicht werden soll. Er mischt 4–5 *g* Substanz in einem flachen Schälchen mit 25–30 *g* Sand und 10 *cc* Methylalkohol nach kurzem Anwärmen gut durch und trocknet 1 Stunde bei 80–90 °. Dann steigert man die Temperatur allmählich auf 105 ° und erhält hierbei 2–3 Stunden, worauf man die erste, und

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **42**, 856.

2) Bull. de l'assoc. belge des chim. **3**, 101.

3) Das kann ich für Füllmassen I. Productes bestätigen; bei Nachproduct-Füllmassen oder Melassen brauchte ich jedoch meist 24 Stunden. L. G.

4) Bull. de l'assoc. des chim. de sucrerie de France **10**, 656; durch Bull. de l'assoc. belge des chim. **7**, 127.

5) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 85.

6) Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie und Landwirthschaft **21**, 764; durch Dingler's polytechn. Journ. **291**, 301.

nach einer weiteren halben bis ganzen Stunde die zweite Wägung vornehmen soll.

Die Bestimmung der Saccharose in Rohzuckerproducten erfolgt ausschliesslich durch Polarisation der Lösung nach vorausgegangener Klärung. Letztere hat nicht nur den Zweck der Aufhellung, sondern gleichzeitig den der möglichsten Ausfällung der optisch activen Nichtzuckerstoffe. P. Degener ¹⁾ hat hierfür die Anwendung eines Zusatzes von 3 Raumtheilen Alkohol ²⁾ empfohlen; die Polarisation wird dann aber in wesentlich verdünnterer Lösung vorgenommen, was sich in Folge der schwereren Löslichkeit des Zuckers in alkoholischen Flüssigkeiten nicht vermeiden lässt. Nach R. Sickel ³⁾ müssen bei diesem Verfahren alkalisch reagirende Lösungen mit etwas Essigsäure angesäuert werden, da sonst unlösliche Zucker-Alkali-Verbindungen ausfallen. Eine Reihe vergleichender Zuckerbestimmungen mit und ohne Anwendung des Alkohols führte J. Grzesinski ⁴⁾ aus. Ueber die Anwendung der Knochenkohle zum Klären der Zuckerlösung hat G. Martina ⁵⁾ Versuche angestellt, deren Hauptergebniss in directem Widerspruche zu den Resultaten von E. Bauer ⁶⁾ steht. Nach ihm kann nämlich für jede Knochenkohle ein constantes Absorptionsvermögen angenommen werden, welches sich dann völlig unabhängig vom Zuckergehalt der zu klärenden Flüssigkeit geltend macht.

Das in der Praxis einzig und allein angewendete Klärmittel ist, ausgenommen bei der Inversionsmethode, noch immer der Bleiessig. Doch setzt man ausser ihm meist noch ein zweites Reagens hinzu, um die Lösung klar filtrirbar zu machen. Hierzu bedient man sich an Stelle von Thonerdebrei oder Alaun theilweise noch immer des Tannins, vor dessen Anwendung jedoch unter Anderen A. Stift und E. Petzival ⁷⁾ warnen, weil es

¹⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **36**, 553.

²⁾ Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers wird durch die Gegenwart des Alkohols nicht geändert, wie namentlich R. Sickel zeigte.

³⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **36**, 551.

⁴⁾ *Prezgland techniczny* **24**, 80; durch Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **37**, 1027.

⁵⁾ *Le stazione sperimentali agrarie italiane* November 1891; durch Bull. de l'assoc. belge des chim. **5**, 339.

⁶⁾ Vergl. diese Zeitschrift **31**, 711.

⁷⁾ Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie und Landwirthschaft **24**, 480. Von den Verfassern eingesandt.

häufig sehr schwer ist, sich ein optisch unwirksames Präparat zu verschaffen. Ihre Bemühungen, eine Methode zur einfachen und sicheren Reinigung des optisch activen Tannins aufzufinden, blieben erfolglos. Sie selbst gaben bei der Klärung neben Bleiessig einen Zusatz von Alaun; doch theilen sie eine neue Reihe von Versuchen mit, in denen das von Herles ¹⁾ bei der Inversionsmethode angewendete basische Bleinitrat sich als Klärmittel auch bei der Ausführung der gewöhnlichen Polarisirung gut bewährt hat.

J. D. Moor ²⁾ untersuchte die Grösse des Fehlers, der durch die Nichtberücksichtigung des Volumen des Bleiessigniederschlages bei der Polarisation bedingt wird. Er fand, dass derselbe bei Colonial-Füllmassen und -Nachproducten etwa 1 % der vorhandenen Zuckermenge beträgt. Eine Correctur dieser Fehlerquelle, die übrigens auch andererseits schon wiederholt bestimmt wurde, ist nicht üblich. — Andere Fehlerquellen bei der Polarisation, insbesondere die durch die Beschaffenheit der Beobachtungsröhren und der zu ihrem Verschluss dienenden Deckgläschen veranlassten, behandeln Josef und Jan Fric ³⁾. Nach ihnen muss die Länge der Röhre auf 0,1 mm genau sein; ein mangelnder Parallelismus der Endflächen derselben kommt praktisch nicht in Betracht, wohl aber schliesst eine keilförmige Gestalt der Deckgläschen eine wichtige Fehlerquelle ein. ⁴⁾ Die maximale Abweichung bei Benutzung zweier Gläser der schlechtesten Sorte, die im Handel vorkommt, beträgt $\pm 0,4^{\circ}$ Ventzke. Die schädliche Wirkung eines Druckes auf die Deckgläser soll nach den Verfassern meist überschätzt werden, indem nach ihren Beobachtungen selbst bei grösstmöglicher Pressung erst eine Polarisation von $0,05$ bis $0,1^{\circ}$ Ventzke auftritt. ⁵⁾

Nach Beobachtungen von B. Drenckmann ⁶⁾ und von J. Baumann ⁷⁾ ist die meist aus Elfenbein bestehende Scala der Polari-

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **30**, 88; **31**, 710; **33**, 234; ferner dieses Heft, S. 720.

²⁾ Louisiana Planter **20**, 409; durch Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **44**, technischer Theil S. 771.

³⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **41**, 217.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 351.

⁵⁾ Das dürfte wohl nicht für alle Glassorten gelten! W. F. u. L. G.

⁶⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **41**, 508.

⁷⁾ Ebendaselbst **41**, 511.

sationsinstrumente nach Soleil-Ventzke's System wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieses Materials durchaus nicht unveränderlich. Es werden deshalb seitdem Apparate in den Handel gebracht, deren Scalen aus Nickelin — einer neusilberähnlichen Legirung — bestehen; dieselben sollen sich gut bewähren.

H. Landolt ¹⁾ empfiehlt als Lichtquelle für Polarisationsapparate das Zirkonlicht, das man sich unter Benutzung comprimirtten Sauerstoffs leicht herstellen kann. Leitet man das Lichtbündel, wie es aus der Lampe kommt, durch einen planparallelen Trog mit Alaunlösung hindurch, so erhält man kaltes Licht, das sowohl auf die Ausdehnung der Scala, wie auf den optischen Theil des Apparates nicht mehr nachtheilig wirkt.

Zur Umrechnung von Saccharimetergraden auf Kreisgrade kann bekanntlich nicht der theoretisch aus der Rotationsconstante des Rohrzuckers abgeleitete Werth dienen, es muss vielmehr der betreffende Factor für jede Substanz experimentell ermittelt werden wegen der Dispersionsdifferenz zwischen den Quarzkeilen des Saccharimeters einerseits und der Polarisationsflüssigkeit andererseits. Derartige Messungen haben bisher nur Landolt und Rathgen ²⁾ durch Polarisation derselben Lösung in verschiedenen Instrumenten vorgenommen. Es ist nicht möglich zu beurtheilen, welchen Einfluss hierbei die unvermeidlichen Constructionsfehler der einzelnen Apparate auf die Resultate ausgeübt haben. E. Rimbach ³⁾ hat deshalb einschlägige Versuche mit einem Instrument angestellt, das die Einrichtung eines Saccharimeters mit der eines Polaristrobometers vereinigte, indem es neben einer einfachen Quarzkeilcompensation mit Ventzke'scher Zuckerscala auch einen Lippich'schen Polarisator besass. Je nachdem man den Kreis oder die Quarzkeilcompensation auf den betreffenden Nullpunkt einstellte und festklemmte, konnte man den Apparat als Polaristrobometer oder als Saccharimeter verwenden, und es ist ersichtlich, dass der Einfluss etwaiger Constructionsfehler der optischen Theile des Apparates bei dieser Anordnung fast ganz in Wegfall kommt. Als Lichtquelle für die Kreistheilung benutzte der Verfasser Natriumlicht, für die Saccharimetertheilung gewöhnliche Gas- und Petroleumbrenner, die übrigens stets gleiches Resultat lie-

¹⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs **41**, 512.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **28**, 206.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 2282.

ferten, und Auer'sches Gasglühlicht, letzteres mit und ohne Hinzufügung eines mit gesättigter Kaliumbichromatlösung gefüllten Absorptionstrokes von 1,5 cm Lumen. Die Temperatur der Röhren wurde bis auf 0,1 ° C. constant erhalten. Die Saccharimeterablesungen mit gewöhnlichem Gaslicht und durch Chromatvorlage gereinigtem Auer-Licht weichen kaum von einander ab; unterlässt man jedoch die Reinigung mit Kaliumbichromat, so ergeben sich in Folge Beimengung anderer Strahlengattungen Differenzen. Wir theilen aus des Verfassers Beobachtungen folgende Werthe mit:

	Con- centration <i>c</i> (g in 100 cc)	1° Ventzke = Kreisgrade bei Natriumlicht
Rohrzucker in Wasser . .	5	0,3423
	10	0,3438
	15	0,3451
	20	0,3443
	25	0,3442
	Durchschnitt	0,34394
Glukose in Wasser . . .	10	0,3474
	15	0,3437
	25	0,3421
Santonin in Chloroform .	2,6	0,3458
Camphor in Alkohol . .	30	0,3446

Pellet's continuirliches Polarisationsrohr¹⁾ ist auch von O. Casteels²⁾ warm empfohlen worden.

J. Seyffart³⁾ hat Zusammenstellungen über die Fehlergrösse der Bestimmung von Polarisation, Sulfatasche und Wasser in Erstproducten gegeben. Danach bleibt die Abweichung der Polarisation meist unter 0,2 % Zucker und übersteigt nur selten 0,3 %. Die Sulfatasche gibt

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 233.

²⁾ Bull. de l'assoc. belge des chim. **6**, 263.

³⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **43**, 899 und Tafel 17.

meist Uebereinstimmung auf 0,02 bis 0,04 %, der Unterschied übersteigt kaum 0,06 %. Die Wasserbestimmung zeigt in vielen Fällen absolute Uebereinstimmung, bei Zuckern der Rendementsklasse 92 kommen Differenzen von mehr als 0,1 % kaum vor, bei solchen von 88er Rendement findet man zuweilen noch Differenzen von 0,2 %, höhere ebenfalls nur sehr selten. Aehnliche Mittheilungen machte E. O. von Lippmann¹⁾, auch er bestätigte vor Allem die gute Uebereinstimmung der Wasserbestimmungen.

In bestimmten Fällen führt man in den Fabriken und Handelslaboratorien die Zuckerbestimmung nicht durch directe Polarisation, sondern nach der Inversionsmethode aus. Namentlich untersucht man Melassen sehr häufig nach dem Clerget'schen Verfahren²⁾, während man die Ergebnisse der Analyse solcher Producte, die eines Gehaltes an Raffinose verdächtig sind, nach der Raffinoseformel³⁾ zu berechnen pflegt. Auf eine Fehlerquelle bei der Clerget'schen Methode, die sich bei der Untersuchung sehr invertzuckerreicher Proben zeigen kann, haben E. Jungfleisch und L. Grimbert⁴⁾ hingewiesen. Da bekanntlich das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers durch die Gegenwart von Säuren nicht unerheblich beeinflusst wird, so muss sich der Einfluss des vorhandenen Invertzuckers bei der directen Polarisation mit einem etwas anderen Betrage geltend machen als bei der Inversionspolarisation. Der hierdurch bedingte Fehler beträgt bei einem Gemenge gleicher Theile Rohrzucker und Invertzucker 1,80 % vom Gewicht des ersteren, bei 1 Theil Rohrzucker auf 3 Theile Invertzucker 5,60 %; in beiden Fällen findet man die Summe beider Zuckerarten um 2,95 % der ganzen Menge zu niedrig. Als ein Mittel, diese Fehlerquelle zu beseitigen, stellt sich theoretisch der Ersatz der Mineralsäuren durch schwache organische Säuren dar; es gelang jedoch den Verfassern nicht, mit deren Hülfe eine vollständige Inversion zu bewirken.

Die Constante 132,66, beziehungsweise $142,66 - \frac{t^5}{2}$, der Clerget-Formel gilt nur bei Anwendung des halben saccharimetrischen Normal-

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs **43**, 638.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 82.

3) Vergl. diese Zeitschrift **33**, 256.

4) Comptes rendus **109**, 867.

5) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 84.

gewichtetes Zucker; für andere Concentrationen als diese kann man nach A. Herzfeld ¹⁾ die Formel

$$Z = \frac{P - J}{141,84 + \frac{i}{20} - \frac{t}{2}} \times 100$$

benutzen. Hierin bedeuten Z den gesuchten Rohrzuckergehalt, P und J die auf das ganze Normalgewicht umgerechnete Rechts-, beziehungsweise Links-Drehung, i die am Ventzke-Polarimeter abgelesenen Grade der invertirten Lösung und t die Temperatur. Die mit Hülfe dieser Formel ermittelten Werthe stimmen sehr nahe mit denen einer früher ²⁾ mitgetheilten Tabelle überein, weichen jedoch von den von Wohl ³⁾ ermittelten ab, welche nach dem Verfasser mit Beobachtungsfehlern behaftet sind.

Die Clerget'sche Methode in ihrer allgemeinsten Form bearbeitete R. Hammerschmidt ⁴⁾, indem er mit Hülfe der Gesetze der chemischen Kinetik festzustellen suchte, in welcher Abhängigkeit die bei einer vollständigen Inversion in Betracht kommenden vier Factoren:

1. Gehalt der Lösung an Zucker,
2. Gehalt der Lösung an Säure,
3. Temperatur der Inversionsflüssigkeit,
4. Zeitdauer der Reaction

von einander stehen, derart, dass aus drei dieser Factoren der vierte berechnet werden kann. Wir verzichten darauf, die Resultate dieser Untersuchungen an dieser Stelle in der strengen theoretischen Form wiederzugeben, in die sie vom Verfasser eingekleidet werden, da dieses ohne Anwendung der Hilfsmittel der höheren Analysis unmöglich wäre; wir theilen jedoch die für die analytische Praxis wichtigsten Ergebnisse im Auszuge mit. Die folgende Tabelle gibt zunächst die Zeitdauer in Minuten an, welche bei verschiedenen Temperaturen zur vollständigen Inversion von Lösungen erforderlich ist, die in 100 cc je 13,024 g Zucker und die angegebenen Mengen concentrirter Salzsäure enthalten.

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 40, 205.

2) Vergl. diese Zeitschrift 32, A. V. u. E. 16.

3) Vergl. diese Zeitschrift 30, 85.

4) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 40, 465.

Temperatur o C.	Zeitdauer in Minuten			
	5 cc Säure	10 cc Säure	15 cc Säure	20 cc Säure
0	62740	27480	13250	7046
10	13540	5663	2730	1486
20	2853	1250	602,4	327,8
30	697,2	310,6	149,4	81,4
40	179,8	78,7	38,0	20,7
50	50,5	22,1	10,6	5,8
60	15,3	5,3	3,2	1,8
70	5,1	2,2	1,1	0,6
80	1,8	0,78	0,30	0,21
90	0,69	0,30	0,14	0,08
100	0,29	0,10	0,06	0,03

Die nächste Tabelle gibt die Mittelwerthe der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Polarisationen der invertirten Lösungen.

100 cc Lösung enthalten		Zeitdauer der Inversion in Minuten	Inversionstemperatur in Graden Celsius	Polarisation bei 20° C. Grade Ventzke
g Zucker	cc Säure			
13,024	5	40	50	— 16,50
26,048	5	35	50	— 34,00
13,024	10	10	50	— 16,92
13,024	10	15	50	— 17,07
13,024	10	24 Stunden	20	— 17,03
13,024	10	20	50	— 17,05
19,536	10	15	50	— 25,96
19,536	10	20	50	— 25,92
26,048	10	24 Stunden	20	— 35,05
26,048	10	15	50	— 35,03
26,048	10	20	50	— 35,03
13,024	15	24 Stunden	20	— 17,55
26,048	15	24 Stunden	20	— 35,65
13,024	15	10	50	— 17,60
26,048	15	10	50	— 35,95
13,024	20	60	30—35	— 18,02
26,048	20	60	30	— 36,81

Der nach der Herzfeld-Dammüller'schen Vorschrift ¹⁾ durch 5 cc concentrirte Salzsäure bei 67—70° invertirte Zucker zeigt für das halbe Normalgewicht die Ablenkung — 16,33° Ventzke, die um 0,17 niedriger ist als die vom Verfasser bei 50° erhaltene. Es ist dies dadurch zu erklären, dass bei der höheren Temperatur bereits eine Zersetzung stattfindet, denn die Zeitdauer der Inversion ist ausreichend, wie die erste der wiedergegebenen Tabellen bestätigt. Es erscheint daher empfehlenswerth, die Ausführung der Inversion bei niedrigerer Temperatur als 70° vorzunehmen und die Zeitdauer nach der mitgetheilten Tabelle zu bemessen. Für die Constante der Linksdrehung ergeben sich bei Anwendung verschiedener Mengen Salzsäure folgende Werthe bei 20° C. Beobachtungstemperatur.

Säuremenge in 100 cc	5 cc	10 cc	15 cc	20 cc
Ganzes Normalgewicht	— 34,00	— 35,04	— 35,95	— 36,80
Halbes Normalgewicht	— 33,00	— 34,12	— 35,15	— 36,03

Unter denselben Bedingungen, unter denen eine vollständige Inversion der Saccharose erhalten wird, scheint auch die erste hydrolytische Spaltung der Raffinose beendet zu sein.

Derselbe Verfasser ²⁾ hat Betrachtungen darüber angestellt, welchen Einfluss der Mineralstoffgehalt der Melasse auf das Resultat der Zuckerbestimmung nach Clerget ausübt. Er findet, dass dieser Einfluss völlig vernachlässigt werden kann, weil er sich in der Regel ziemlich genau compensiren wird mit einem anderen Fehler, der dadurch entsteht, dass man bei der üblichen Abwägung eines halben Normalgewichtes Melasse für die Analyse eine Lösung erhält, die nur etwa $\frac{1}{4}$ Normalgewicht Zucker in 100 cc enthält ³⁾, also eine falsche Concentration besitzt.

Die Klärung der invertirten Zuckerlösungen behufs Polarisation darf bekanntlich nicht mit Bleiessig erfolgen ⁴⁾; eben so wenig kann man

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 28, A. V. u. E. 8; 29, 621; 30, 84; 32, A. V. u. E. 9.

²⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 41, 165.

³⁾ Der mittlere Zuckergehalt der Melasse beträgt 48—50%.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift 22, 584.

die Flüssigkeiten vor der Inversion mit Bleiessig klären, weil sonst das überschüssige Klärmittel einen Theil der zugesetzten Salzsäure binden würde und das dafür in Freiheit gesetzte Aequivalent Essigsäure zur vollständigen Inversion nicht ausreichend wäre. Man benutzt deshalb meist mit Säure gewaschene Knochenkohle. An Stelle derselben verwendet Fr. Herles ¹⁾ basisches Bleinitrat, das in der Lösung selbst gefällt wird, und zwar vor dem Zusatz der Salzsäure, beziehungsweise vor der Inversion. In einer weiteren Mittheilung hat derselbe Verfasser ²⁾ sein Verfahren auf's Neue empfohlen und die Ausführung desselben näher erläutert. Man braucht hierbei eine Auflösung von 1 kg Bleinitrat in 1,8 bis 2 l Wasser; ferner Normal-Natronlauge. Man bestimmt das specifische Gewicht der Bleilösung und findet dann, wenn man von dem fünffachen Betrage desselben die Zahl 5,7 abzieht, mit hinreichender Genauigkeit die Anzahl Cubikcentimeter Normalnatronlauge, welche zur Fällung von 1 cc Bleilösung nöthig ist. Zur Klärung von 26,048 g der verschiedenen zuckerhaltigen Rohmaterialien und Producte empfiehlt der Verfasser folgende Mengen Bleilösung:

Für Rübensaft	1,5—2 cc
« Rübenbrei	4 «
« Brei von ausgelaugten Schnitzeln	3 «
« Diffusionssaft	1—1,5 «
« Dünnsaft	1 «
« Dicksaft	1,5—2 «
« Füllmasse I. Product	3,5—4 «
« Rohzucker I. Product	1,5—2 «
« Nachproduct -	2,5—3 «
« Nachproduct-Füllmasse	10—15 «
« Melasse	12—15 «
« Osmosewasser	1,5—2 «
« eingedicktes Osmosewasser	15—18 «

Nach Zusatz des Bleinitrats wird die in der obigen Weise ermittelte entsprechende Menge Natronlauge hinzugefügt, worauf man zur Marke auffüllt und tüchtig umschüttelt. Ein tropfenweiser Zusatz der

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **30**, 88; **31**, 710 und **33**, 234.

²⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **40**, 985.

Lauge, wie ihn Herzfeld ¹⁾ empfiehlt, ist nach dem Verfasser nicht nothwendig.

Bei der Untersuchung von Rohzuckerproducten, Füllmassen und Melassen nach der Inversionsmethode ist wiederholt beobachtet worden, dass nicht immer, wenn die Berechnung der Resultate nach der Raffinoseformel einen Gehalt an Raffinose ergab, diese Zuckerart auch wirklich zugegen war. Derartige Beobachtungen machten beispielsweise A. Aulard ²⁾ und Em. Deltour ³⁾, vor Allem aber zeigte A. Herzfeld ⁴⁾, dass sich bei Eintritt der sogenannten Schaumgährung von Nachproduct-Füllmassen Substanzen bilden, die im gedachten Sinne auf die Berechnung der Analysenresultate einwirken. Man erkennt gegebenenfalls an einem negativen Befunde der Schleimsäuremethode ⁵⁾, sowie durch einen Vergleich des Ergebnisses der gewichtsanalytischen Gesamtzuckerbestimmung ⁶⁾ mit der polarimetrischen Zuckerbestimmung, dass es sich hier nicht um wirkliche Raffinose handelt. Bei letzterem Vergleich hat man zu berücksichtigen, dass Raffinose in invertirtem Zustande nur ungefähr $\frac{2}{3}$ des Reductionsvermögens invertirten Rohrzuckers besitzt. ⁷⁾ Die betreffenden Substanzen, die wahrscheinlich Producte der Einwirkung von zur völligen Zerstörung unzureichenden Kalkmengen auf Invertzucker sind, reduciren Fehling'sche Lösung, nicht aber Soldaini'sche und können auch hierdurch erkannt werden. Sie sind jedenfalls identisch mit den früher als »Bodenbender'sche Substanz« ⁸⁾ bezeichneten reducirenden Körpern. Auch gewisse optisch active, unvergärbare Bestandtheile der Melasse, deren anfängliche Linksdrehung bei der Inversion vermindert wird oder sogar in Rechtsdrehung übergeht, beeinflussen nach Herzfeld ⁹⁾ die Richtigkeit des Resultates bei den In-

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **30**, 88.

²⁾ Bull. de l'assoc. belge de chim. **6**, 32.

³⁾ Ebendasselbst **7**, 179.

⁴⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches **40**, 263 und **42**, 162.

⁵⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 257.

⁶⁾ Vergl. diese Zeitschrift **32**, A. V. u. E. 9.

⁷⁾ Vergl. diese Zeitschrift **33**, 260.

⁸⁾ Vergl. diese Zeitschrift **26**, 253.

⁹⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches **42**, 166.

versionsmethoden. — Derartige Verhältnisse lassen es doppelt bedauerlich erscheinen, dass noch immer kein praktisch brauchbares Verfahren zum qualitativen Nachweis der Raffinose aufgefunden werden konnte. Wenn man früher gemeint hat, die spitze Krystallform eines Rohzuckers sei ein Characteristicum für Raffinosegehalt, so hat sich das in dieser Allgemeinheit durchaus nicht als richtig erwiesen. Eben so wenig ist es gerechtfertigt, jede Probe, die einer Melasse-Entzuckerungs-Anstalt entstammt, als raffinoseverdächtig anzusehen, zumal die Raffinose als primärer Bestandtheil der Rübe ziemlich sicher nachgewiesen ist und dem zu Folge auch in Producten auftritt, die von reiner Rübenarbeit herkommen.¹⁾

Die Existenz der soeben erwähnten reducirenden Körper im Rohzucker, die nur auf Fehling'sche Lösung, nicht aber auf Soldaini'sche einwirken²⁾, hat dazu geführt, letzteres Reagens, das bisher wesentlich nur zu qualitativen Prüfungen diente³⁾, auch zu quantitativen Bestimmungen anzuwenden, um Invertzucker neben jenen reducirenden Körpern bestimmen zu können. Die ersten Versuche in dieser Richtung theilte E. Preuss⁴⁾ mit; er benutzte eine Lösung, die nach der zweiten Methode von Scheller⁵⁾ bereitet war, und liess zu 150 cc des siedenden Reagens die invertzuckerhaltige Flüssigkeit⁶⁾ aus einer Pipette hinzulaufen, worauf noch weitere 10 Minuten gekocht wurde. Die diesen Arbeitsbedingungen entsprechende empirische Tabelle geben wir hier im Auszug wieder.

1) Vergl. hierzu E. O. von Lippmann, Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs **36**, 131; **38**, 1232; **39**, 647 und **41**, 520. — A. Herzfeld, ebendasselbst **39**, 651. — A. Aulard, Bull. de l'assoc. belge des chim. **5**, 81.

2) Vergl. auch diese Zeitschrift **29**, 610.

3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 72.

4) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **40**, 18.

5) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 75.

6) Ueber die Grösse des Volumens, welches die zur Analyse angewendete invertzuckerhaltige Flüssigkeit einnehmen soll, werden keine bestimmten Angaben gemacht.

<i>mg</i> Invertzucker	<i>mg</i> Kupfer	<i>mg</i> Invertzucker	<i>mg</i> Kupfer
5	18,8	45	142,4
10	34,9	50	157,0
15	50,9	55	171,3
20	66,6	60	185,5
25	82,2	65	200,4
30	97,6	70	213,1
35	112,7	75	226,6
40	127,8	80	240,0

Die Filtration des Kupferoxyduls darf nicht zu langsam geschehen, auch ist eine Verdünnung mit Wasser zu vermeiden, damit sich nicht nachträglich noch Kupferoxydhydrat oder Kupferoxydul ausscheidet.

A. Herzfeld¹⁾ benutzt eine etwas kupferärmere Soldaini'sche Lösung als Preuss und begnügt sich mit einer Kochdauer von 5 Minuten. Das Reagens wird bereitet indem man 297 g Kaliumbicarbonat in $\frac{3}{4}$ l Wasser löst, dazu 100 cc einer Kupfersulfatlösung setzt, welche im Liter 67,56 g Kupfervitriol enthält, die Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Kohlensäure entweicht, und nach dem Erkalten zum Liter auffüllt. Bei der Vorbereitung der Probe zur Analyse wird eine Klärung mit Bleiessig, sowie ein darauffolgendes Entbleien mit Natriumcarbonat nicht umgangen werden können; ersteres weil Rohzucker ungeklärt mit dem Reagens zuweilen einen gelben Niederschlag gibt²⁾ und letzteres, weil das Lösungsvermögen der Soldaini'schen Lösung für Bleisulfat nur gering ist. Desgleichen dürfen Kalksalze nicht oder doch nur in sehr geringer Menge zugegen sein, weil sonst beim Kochen der Lösung kohlenaurer Kalk ausfällt³⁾, der bekanntlich von Fehling'scher Lösung in ziemlich beträchtlichem Maasse gelöst wird. Im Uebrigen werden 50 cc Lösung, die 10 g Analysensubstanz enthalten, in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 100 cc Soldaini'scher Lösung versetzt, möglichst rasch auf einem Drahtnetz, auf das eine in der Mitte gelochte Asbestpappe gelegt ist⁴⁾, zum Kochen erhitzt und nun 5 Minuten in

1) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 40, 179.

2) Vergl. diese Zeitschrift 26, 248.

3) Vergl. diese Zeitschrift 31, 715.

4) Vergl. diese Zeitschrift 26, 255.

mässigem Sieden erhalten. Darauf setzt man zu der Flüssigkeit 100 cc kaltes destillirtes Wasser, filtrirt ab, reducirt das Kupferoxydul zu metallischem Kupfer und wägt. Das Resultat der Analyse berechnet man mittelst folgender Tabelle, die sogleich den Procentgehalt an Invertzucker angibt.

Procente Invert- zucker	mg Kupfer	Procente Invert- zucker	mg Kupfer	Procente Invert- zucker	mg Kupfer
0,05	17,3	0,25	73,7	0,45	122,3
0,06	20,3	0,26	76,4	0,46	124,6
0,07	23,3	0,27	79,0	0,47	126,8
0,08	26,3	0,28	81,6	0,48	129,0
0,09	29,2	0,29	84,1	0,49	131,2
0,10	32,2	0,30	86,7	0,50	133,3
0,11	35,1	0,31	89,2	0,51	135,5
0,12	38,0	0,32	91,7	0,52	137,6
0,13	40,8	0,33	94,1	0,53	139,7
0,14	43,7	0,34	96,6	0,54	141,7
0,15	46,5	0,35	99,1	0,55	143,8
0,16	49,3	0,36	101,5	0,56	145,8
0,17	52,1	0,37	103,9	0,57	147,8
0,18	54,9	0,38	106,3	0,58	149,8
0,19	57,7	0,39	108,7	0,59	151,8
0,20	60,4	0,40	111,0	0,60	153,7
0,21	63,1	0,41	113,3	0,61	155,7
0,22	65,8	0,42	115,6	0,62	157,6
0,23	68,5	0,43	117,8	0,63	159,5
0,24	71,1	0,44	120,1	0,64	161,4

Eine weitere Ausdehnung der Tabelle auf mehr als 0,64 % Invertzucker hätte sich nur durch Vermehrung der anzuwendenden Menge Reagens erreichen lassen. Beim Verdünnen der Flüssigkeit nach beendigtem Kochen darf die vorgeschriebene Wassermenge von 100 cc nicht überschritten werden, da sonst leicht nachträgliche Ausscheidungen von Kupferverbindungen erfolgen. Reine Saccharose gibt unter den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen eine 2—3 mg Kupfer entsprechende Abscheidung. Der Verfasser empfiehlt die Soldaini'sche Lösung nur zur Untersuchung fester Zucker; ihre Tauglichkeit zur Invertzucker-Bestimmung in Melassen etc. sei noch zu prüfen.

Nach Leplay¹⁾ entfernt man durch das Klären mit Bleiessig und Natriumsulfat oder durch Knochenkohle auch einen grossen Theil der Zersetzungsproducte des Invertzuckers, die gleichfalls reduciren und lässt nur diesen selbst zurück. Wo es zu Zwecken der Betriebscontrole wichtig erscheint die Menge dieser Zersetzungsproducte kennen zu lernen, empfiehlt es sich daher, solche Klärungen zu unterlassen.

H. Winter²⁾ glaubt zur qualitativen Trennung von Dextrose und Lävulose das Verhalten der Bleisaccharate dieser Zuckerarten benutzen zu können. Aus der Bleiverbindung von Dextrose, die man durch Fällung mit ammoniakalischem Bleiessig³⁾ erhält, wird nämlich durch Kohlensäure der Zucker zurückgebildet, nicht aber aus der in gleicher Weise erhaltenen Bleiverbindung der Lävulose, die andererseits durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff gespalten werden kann. Der Verfasser hat nach diesem Verfahren, sowie nach Herzfeld's Alkohol-Aether-Methode⁴⁾ den Nachweis erbracht, dass der im normalen reifen Zuckerrohr vorkommende reducirende Zucker nicht Invertzucker ist, sondern Dextrose.

P. Mehne⁵⁾ zeigte auf optischem Wege, dass auch der reducirende Zucker des Colonialzuckers kein Invertzucker ist, vielmehr sich als ein Gemenge von solchem, wie er in geringen Mengen bei der Fabrikation entsteht, mit der primären Dextrose des Rohres erweist.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. M. Nencki und J. Zaleski⁶⁾ haben den seinerzeit von Wurster⁷⁾ angegebenen Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks im

¹⁾ Journal des fabricants de sucre **30**, 13; durch Chemiker-Zeitung **13**, Rep. 103.

²⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs **38**, 782.

³⁾ Bleiessig wird unmittelbar vor dem Gebrauch mit Ammoniak versetzt, bis die entstehende Trübung eben noch verschwindet.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **26**, 248.

⁵⁾ Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs **38**, 755.

⁶⁾ Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmacol. **36**, 385.

⁷⁾ Diese Zeitschrift **27**, 406.