

Zeitschrift für angewandte Chemie

und
Zentralblatt für technische Chemie

XXI. Jahrgang.

Heft 10.

6. März 1908.

Über die Reinigung des Wasserstoffgases von seinem Arsengehalt.

Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor.
für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

Von HANS RECKLEBEN und GEORG LOCKEMANN.

Dritte Abhandlung über Arsenwasserstoff¹⁾.

(Eingeg. d. 11.1. 1908)

Der Wasserstoff findet im Laboratorium und in der Technik so vielfache Anwendung, daß weiteste Kreise ein Interesse daran haben, dieses Gas ohne allzugroße Kosten in möglichst reinem Zustande zu gewinnen. Im Großbetriebe, z. B. für die Zwecke der Luftschiffahrt oder des autogenen Schweißverfahrens, kann dies durch Elektrolyse, neuerdings auch nach dem Hydroolithverfahren²⁾ oder nach der Methode von Frank³⁾ (aus Wassergas) erreicht werden. Für den Kleinbetrieb und für das Laboratorium würde die Zersetzung wässriger Lösungen (Säuren oder Alkalien) durch Metalle ein bequemerer Weg der Darstellung sein; aber bei Verwendung der gewöhnlichen Chemikalien wird man das so gewonnene Gas in den meisten Fällen von den beigemengten Verunreinigungen befreien müssen.

Die störendste und fast regelmäßige vorkommende Verunreinigung ist der Arsenwasserstoff, und besonders das in der Technik aus rohen Materialien dargestellte Gas hat mit seinem bisweilen recht beträchtlichen Arsengehalt schon manches Opfer an Gesundheit und Leben gefordert⁴⁾. Neuerdings hat sich denn auch die Aufmerksamkeit der technischen Vereinigungen⁵⁾ und der Behörden⁶⁾ diesem Umstande in erhöhtem Maße zugewendet.

Auch in den Fällen, wo man reinere Materialien verwendet, kann der geringe Arsenwasserstoffgehalt noch störend wirken, so z. B. bei den verschiedensten Methoden des Glühens im Wasserstoffstrom. Denn tatsächlich ist es unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht möglich, absolut arsene-freien Wasserstoff in größeren Mengen aus Metall

und Säure zu entwickeln, da auch die von den besten Fabriken gelieferten Chemikalien immer noch spurenweise Arsen enthalten.

Daher ist man schon lange bemüht, brauchbare Reinigungsmittel für den Wasserstoff zu finden, und für diesen Zweck sind die verschiedensten Methoden vorgeschlagen. Wir haben uns gelegentlich unserer Arbeiten über Arsenwasserstoff⁷⁾ auch mit dieser Frage beschäftigt. Während wir bei unseren sonstigen Untersuchungen das Gas durch Schütteln mit den betreffenden Lösungen in Reaktion brachten, stellten wir nun besondere Versuche an, um die Absorptionswirkung beim einfachen Durchleiten zu prüfen. Wir benutzten dazu solche Reagenzien, welche teils von anderer Seite bereits vorgeschlagen waren, teils nach unseren Erfahrungen bei schneller Absorptionswirkung Aussicht auf Erfolg versprachen, nämlich: Hypochlorit, Brom, Jod, Salpetersäure, Bichromat, Permanganat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Kupferoxyd.

Das Versuchsgas wurde entweder durch Vermischen von reinem Wasserstoff mit einem Wasserstoff-Arsenwasserstoffgemisch, oder durch Entwicklung aus rohem Zink und roher Salzsäure gewonnen und hatte einen Gehalt von 0,2—1% H₃As. Das „rohe“ Gas enthält außerdem gewisse Mengen von Kohlenwasserstoffen, was wir folgendermaßen noch besonders konstatierten: Das Gas wurde in einem geeigneten Glaszyylinder im Sauerstoffstrom unter Abschluß der äußeren Luft verbrannt, der überschüssige Sauerstoff mit den Oxydationsprodukten durch Baumwolle von der entstandenen arsenigen Säure befreit und schließlich in Barytwasser geleitet. Dabei entstand ein starker Niederschlag, während das reine Gasgemisch nur ganz geringe Spuren erkennen ließ. In einem anderen Falle wurde die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in der Weise konstatiert, daß das Gas zuerst durch ein Gemenge von Kalilauge und Barytwasser, darauf durch eine konzentrierte, mit Schwefelsäure versetzte Kaliumpermanganatlösung und schließlich wieder durch Barytwasser geleitet wurde. Auch in diesem Falle entstand in der letzten Waschflasche ein reichlicher Niederschlag, in der ersten dagegen nur eine schwache Trübung.

Die Geschwindigkeit des Gasstromes bestimmten wir bei den Absorptionsversuchen entweder unter Benutzung eines graduierten Flaschengasometers oder, bei größeren Gasmengen und bei direkter Entwicklung aus dem Kippischen Apparat, mit Hilfe einer zwischen geschalteten Gasuhr. Als Geschwindigkeit bezeichnen wir die Anzahl Liter Gas, welche in einer Stunde durch das Waschgefäß hin-

¹⁾ Siehe diese Z. 18, 491 (1905) und 19, 275 (1906).

²⁾ Diese Z. 19, 1233 (1906).

³⁾ Diese Z. 20, 1684 (1907).

⁴⁾ Siehe z. B. Trost, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin 18, 269 (1873); Waechter, ibid. 28, 251 (1878); C. Düttling, Inauguraldissert., Freiburg i. Br. 1888. Versammel. d. Bezirksvereins Breslau, diese Z. 14, 766 (1901); Vanino, ibid. 15, 856 (1902).

⁵⁾ Preisausschreiben der Berufsgenossenschaft d. chem. Industrie vom 15./9. 1905; Chem. Ind. 28, 512 (1905).

⁶⁾ Unfallverhütungsvorschriften des Reichsversicherungsamtes gegen Vergiftungen durch Arsenwasserstoff, Reichsanzeiger vom 10./3. 1906.

⁷⁾ Diese Z. 19, 275 (1906). Weitere zusammenfassende Abhandlungen, Z. anal. Chem. 46, 671 (1907); 47, 105 n. 126 (1908).

durchgehen würden. Für die gewöhnlichen Laboratoriumszwecke dürfte eine Geschwindigkeit von 2 bis 3 l die geeignete sein. Zur Prüfung der Absorptionskraft haben wir natürlich bisweilen das Gas noch beträchtlich schneller durchströmen lassen.

Das austretende Gas wurde durch Einleiten in ammoniakalische Silberlösung oder (meistens) nach Trocknen mit krystallisiertem Calciumchlorid durch Erhitzen im Glührohr eines M a r s h scheh Apparates auf Reinheit geprüft. Bei zu großer Durchströmungsgeschwindigkeit wurde das Gas erst in einem Gasometer aufgefangen und dann in der beschriebenen Weise behandelt.

Die Versuche ergaben folgendes:

H y p o c h l o r i t⁸⁾. Beim Durchleiten durch eine mit Eau de Javelle (2,8% aktiv. Cl) 8 cm hoch beschickte Waschflasche gaben die Gasgemische in verschiedenen Geschwindigkeiten (1 bis 3 l) binnen kurzer Zeit deutliche Arsenspiegel. Wurde dagegen die Hypochloritlösung auf eine große Oberfläche ausgebreitet, so wirkte sie bedeutend besser. Wir ließen die Lösung in einem Absorptionsturm von 5 cm Durchmesser und 20 cm Höhe über Bimssteinstücke langsam herabtropfen und das Gas von unten entgegenströmen; dann wurde das 1%-ige Gas bei einer Geschwindigkeit von 2 l vollständig gereinigt, so daß selbst nach Durchgang von 7 l keine Spur Arsen nachzuweisen war. Bei 3 l-Geschwindigkeit erschien jedoch bereits nach 10 Minuten ein deutlicher Arsenspiegel.

Chlorkalk, in feuchtem Zustande im gleichen Turm mit Bimsstein gemischt, wirkt ziemlich unvollkommen; er läßt schon bei 2 l in der Stunde etwas Arsen durchgehen. Wird er dauernd mit Wasser berieselten, so ist die Absorption merklich besser; aber bei 3 l-Geschwindigkeit trat nach Durchgang von 5 l des 1/4%-igen Gases schon Spiegelbildung auf.

B r o m ist ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff. Man verfährt am besten in der Weise, daß man freies Brom mit Wasser überschichtet und das Gasrohr bis in das Brom eintauchen läßt. Das Wasser sättigt sich dann immer wieder mit Brom, und auf diese Weise wird alles Arsen aus dem Gase zurückgehalten. Bei Geschwindigkeiten von 2, 3 und 6 l konnte keine Spur Arsen mehr nachgewiesen werden. Ein gewisser Übelstand besteht in der großen Flüchtigkeit des Broms. Es muß daher noch ein Rohr mit Natronkalk oder dgl. in den Gasstrom eingeschaltet werden. Andererseits leistet aber das Brom ausgezeichnete und fast unersetzliche Dienste, besonders wenn es sich um die quantitative Bestimmung ganz geringer Arsenmengen in sehr großen Gasvolumen handelt⁹⁾. Auf diese Weise konnte z. B. der Arsengehalt des Leuchtgases bestimmt werden: in 150 l des Leipziger

⁸⁾ Auf Hypochlorit als wohlfeiles Absorptionsmittel für Arsenwasserstoff hatten wir in unserer früheren Abhandlung (diese Z. **19**, 282 [1906]) bereits hingewiesen. Chlorkalk ist dann außerdem von O. W e n t z k i (Chem. Industr. **29**, 405 [1906]) als technisches Reinigungsmittel für Wasserstoff empfohlen.

⁹⁾ Die von A. Hébert und F. Heim (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**, 573 [1907]) empfohlene Methode, verschiedene andere Gase durch Absorption mit Kupferchloridlösung von geringen

Leuchtgases fanden sich 0,038 mg Arsen, d. h. in 1 cbm ungefähr 0,25 mg H₃As.

Jod ist von O. J a c o b s e n¹⁰⁾ und von B r u n n¹¹⁾ zur Reinigung des Schwefelwasserstoffgases und von H a b e r m a n n¹²⁾ zur Reinigung des Wasserstoffs von Arsenwasserstoff vorgeschlagen worden. Es reagiert schon in der Kälte gemäß der Gleichung: H₃As + 3J₂ = 3HJ + J₃As. Tatsächlich bewährte sich das Jod als vorzügliches Absorptionsmittel.

Ein Glasrohr von ungefähr 1 cm Durchmesser und 20 em Länge wurde mit 10 g Jod (zwischen Glaswolle locker verteilt) gefüllt und in den durch krystallisiertes Calciumchlorid getrockneten Gasstrom eingeschaltet. An der Eintrittsstelle läßt sich deutlich beobachten, wie sich das Jod mit einer gelben Kruste von Arsenjodür überzieht. Das austretende Gas wurde vor der Prüfung auf Arsen zur Fortnahme des Jodwasserstoffs und der Spuren mitgerissenen Jods durch Kaliumjodidlösung geleitet. Bei Geschwindigkeiten bis zu 5 l ging das 1%-ige Gas hindurch, ohne daß sich Arsen nachweisen ließ; erst bei 6 l-Geschwindigkeit zeigten sich die ersten Spuren Arsen, und zwar nach 5 Minuten.

S a l p e t e r s ä u r e. Die von D o n o v a n¹³⁾ empfohlene r a u c h e n d e S a l p e t e r s ä u r e wirkt sehr gut. Sogar bei einer Geschwindigkeit von 7 l wurde anfangs alles Arsen absorbiert, und erst nach einer halben Stunde ließen sich Spuren nachweisen. Bei geringerer Geschwindigkeit (2 l) wurden weder von dem 0,2- noch von dem 1%-igen Gase innerhalb zweier Stunden auch nur Spuren durchgelassen. Zur Absorption der mitgerissenen Säuredämpfe mußte Natronlauge eingeschaltet werden. Außerdem machte sich noch der Übelstand bemerkbar, daß sich die Mündung des Gaseinleitungsrohres durch Abscheidung von metallischem Arsen leicht verstopfte, so daß der Versuch mehrmals unterbrochen werden mußte.

B i c h r o m a t. Eine Waschflasche, 10 cm hoch mit der von V a r e n n e und H e b r è¹⁴⁾ empfohlenen Bichromatlösung (100 g K₂Cr₂O₇ + 50 g konz. H₂SO₄ in 1 l Wasser) beschickt, ließ bei einer Geschwindigkeit von 7 l von dem „rohen“ Gase (ca. 0,2%) so beträchtliche Mengen von Arsen unabsoibiert, daß Silbernitrat fast sofort gebräunt wurde. Auch bei einer Geschwindigkeit von 2 l war nach einer Viertelstunde bereits Arsen nachzuweisen. Ein 1%-iges Gas wurde, selbst wenn in einer Stunde nur 1 l die Flüssigkeit passierte, von dieser so wenig angegriffen, daß schon im ersten Augenblitke eine völlige Schwärzung der Silberlösung eintrat.

K a l i u m p e r m a n g a n a t ist wiederholt von verschiedenen Seiten¹⁵⁾ als vorzügliches Reini-

Mengen Arsenwasserstoff zu trennen, dürfte nicht ohne Arsenverlust ausführbar sein, da nach unseren Versuchen (Z. für analyt. Ch. **46**, 705 [1907]) Kupferchlorür auf Arsenwasserstoff einwirkt.

¹⁰⁾ Berl. Berichte **20**, 1999 (1887).

¹¹⁾ ibid. **21**, 2546 (1888).

¹²⁾ Chem.-Ztg. **13**, 314 (1889).

¹³⁾ Ann. Chim. [2] **2**, 375 (1816).

¹⁴⁾ Bill. Soc. chim. Paris (2) **28**, 523 (1877).

¹⁵⁾ Schob big, J. prakt. Chem. **14**, 289 (1876); Parsons, Chem. News **35**, 235 (1877); Jones, ibid. **37**, 36 (1878); Tivoli, Gaz. chim. ital. **19**, 630 (1889).

gungsmittel für Wasserstoffgas bezeichnet worden. Wie uns unsere Versuche zeigten, ist die Wirkung dieses Salzes in verdünnter ($1/10$ -n.) Lösung nicht sehr stark. Bei Verwendung gesättigter Lösungen, am besten mit überschüssigem festen Salz am Boden, verläuft aber die Absorption sehr schnell und zuverlässig. Das 1%ige Gas wurde bei Geschwindigkeiten von 2, 3, 6, ja selbst von 10 l vollständig von Arsen befreit. Dabei wird ein gewisser Teil des Wasserstoffs mit absorbiert.

Quecksilberchlorid. Obgleich wir beim Schütteln des Gases mit verd. oder konz. Quecksilberchloridlösung nicht alles Arsen absorbieren konnten, so glaubten wir doch, die Versuche von Dupasquier¹⁶⁾ wiederholen zu sollen. Wir benutzten hierzu eine gesättigte Lösung und fanden, daß tatsächlich sowohl bei langsamem wie auch bei schnellerem Gasstrom aus der 0,2%igen Gasmischung alles Arsen zurückgehalten wurde. Das 1%ige Gas ließ bei einer Geschwindigkeit von 2 l erst nach etwa 2 Stunden einen Arsenspiegel erkennen, der dann aber sofort sehr intensiv war. Die Farbe des Quecksilberniederschlages war in dieser Zeit von Weiß über Gelb in Orange grau übergegangen. Es scheint also, daß Sublimatlösung so lange gut absorbiert, als der entstehende Niederschlag weiß bis gelb gefärbt ist. Bei unseren früheren Schüttelversuchen war der Niederschlag bereits braun geworden, obwohl in der Lösung noch unzersetztes Quecksilberchlorid nachgewiesen werden konnte.

Silbernitrat ist in 5 bis 10%igen Lösungen sehr wirksam. Bei Geschwindigkeit von 2, 3 und 6 l des 1%igen Gases war kein Arsen mehr nachzuweisen. Saure und neutrale Silberlösungen werden in geringem Maße auch durch reinen Wasserstoff reduziert, ammoniakalische nicht. Das Silbernitrat läßt sich zum größten Teile wiedergewinnen, indem man die Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne eindampft und den Verdampfungsrückstand mit Wasser auszieht. Das ungelöst bleibende arsensaure Silber wird abfiltriert und kann gelegentlich mit anderen Silberresten aufgearbeitet werden.

Kupferoxyd wurde neben Kupferoxydul und Kupfer von A. Lioneer¹⁷⁾ empfohlen, um unreines Wasserstoffgas von den fremden Beimengungen, außer den Kohlenwasserstoffen, zu befreien. Das Kupferoxyd wird am besten durch Fällung von heißer Kupfersulfatlösung mit Kalilauge, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen bei 100° hergestellt und in fein zerriebenem Zustand verwendet.

Ein mit diesem Kupferoxyd locker gefülltes Rohr von den gleichen Dimensionen wie beim Jod zeigte sich noch wirksamer als dieses. Die Reaktion macht sich an der Eintrittsstelle des Gases durch Erwärmung des Oxyds bemerkbar. Da diese Erwärmung nicht sehr weit im Rohre fortschreitet, so ist wohl eine momentane Wirkung anzunehmen und, bei genügender Länge des Rohres, auch für eine lange Versuchsdauer völlige Absorption gesichert. Es zeigte sich denn auch, daß aus dem

1%igen Gase bis zu einer Geschwindigkeit von 8 l alles Arsen absorbiert wurde, selbst noch nach 1½ Stunden; erst bei 12 l in der Stunde gingen geringe Spuren Arsen durch. Ein Gas mit 8% H₃As konnte bis zu 8 l Geschwindigkeit hindurchgeleitet werden, bis sich die ersten Spuren Arsen, dann allerdings nach kurzer Zeit, bemerkbar machten. Ob man das Gas trocken oder feucht verwendet, ist ohne Belang.

Das Kupferoxyd absorbiert auch den Schwefelwasserstoff sehr gut. Wasserstoffgas mit einem Gehalt von 1% H₂S wurde noch bei 10 l-Geschwindigkeit vollständig gereinigt. Die zum Vergleich mit Kaliumpermanganat angestellten Versuche ergaben, daß eine 8 cm hohe Schicht gesättigter Lösung dieses Salzes den Schwefelwasserstoff aus einem 1%igen Gase bis zu einer Geschwindigkeit von 4 l völlig absorbierte, eine angesäuerte Lösung bis zu 5 l.

Wird das Kupferoxyd im Wasserstoffstrom reduziert, so sinkt die Wirksamkeit, und zwar für Arsenwasserstoff stärker (wirksam bis 6 l-Geschwindigkeit) als für Schwefelwasserstoff (wirksam bis 8 l-Geschwindigkeit).

Die Versuche wurden größtenteils von den Herren Paucke und A. Gütlich ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank abstatthen möchten.

Praktische Ergebnisse.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich für die Praxis der Wasserstoffreinigung folgendes:

Im Laboratorium wird von den flüssigen Absorptionsmitteln eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung am vorteilhaftesten zu verwenden sein. Auch Silbernitrat in 5 bis 10%iger Lösung käme hier in Betracht, da es den Vorzug hat, daß man an der Menge des Niederschlages ungefähr den Arsengehalt des Gases beurteilen kann. Eine Silberlösung ist ferner vorzüglich geeignet, um das gewaschene Gas zum Schluß noch einmal auf Reinheit zu prüfen. Quecksilberchloridlösung ist mit der Vorsicht zu verwenden, daß sie nur so lange zuverlässig absorbiert, als der entstehende Niederschlag noch weißlichgelb aussieht; wird er orangefarben, so ist die Wirkung geringer. Als festes Absorptionsmittel ist an erster Stelle Kupferoxyd zu empfehlen, welches außer dem Arsenwasserstoff gleichzeitig viele andere Verunreinigungen mit fortnimmt. Auch Jod ist brauchbar, wenn noch eine Flüssigkeit zur Fortnahme des entstehenden Jodwasserstoffes und der geringen Joddämpfe hintergeschaltet wird.

Für die Gewinnung eines technisch brauchbaren Wasserstoffgases würde da, wo Permanganat und Kupferoxyd zu teuer sind, Hypochlorit, als Eau de Javelle oder Chlorkalk, wohl ausschließlich in Frage kommen. Die Hypochloritlösung muß aber, über eine große Oberfläche (Bimsstein) herabtropfend, möglichst verteilt, bzw. der Chlorkalk andauernd mit Wasser berieselten werden, damit sich immer wieder eine wirksame Oberfläche bildet.

Bichromat ist überhaupt unbrauchbar. Rauhende Salpetersäure und Brom absorbieren zwar gut, kommen aber wegen unlieb-

¹⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **14**, 513 (1842).

¹⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **89**, 440 (1880); Referat Z. anal. Chem. **19**, 344 (1880).

samer Nebenerscheinungen für die Reinigung von Wasserstoff weniger in Betracht.

B r o m wird jedoch, wie oben bereits ange deutet, mit größtem Vorteil in solchen Fällen angewendet, wo es sich darum handelt, Spuren von Arsenwasserstoff aus großen Gasmengen zu isolieren und quantitativ zu bestimmen.

N a c h s c h r i f t v o n G. L o c k e m a n n .

Diese Gelegenheit möchte ich benutzen, um auf einige Bemerkungen von A. C. Ch a p m a n und H. D. L a w am Schlusse ihrer Abhandlung: „Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik“¹⁸⁾, mit ein paar Worten einzugehen. Diese Herren erheben „Einspruch gegen die Annahme, daß man einen solch hohen Grad von Genauigkeit und Sicherheit des Arbeitens erreichen könne“, wie er zum Nachweis von 0,0001 mg Arsen erforderlich wäre. Sie zitieren dabei ausdrücklich die Arbeiten von mir¹⁹⁾ und von B i s h o p²⁰⁾ und fügen den wohl gemeinten Rat bei, „mehr Mühe auf die Erzielung größerer Sicherheit im Nachweis kleiner Mengen Arsenik von etwa 1/500 mg“ zu wenden, als „gelegentlich den 20. Teil dieser Menge nachzuweisen“.

Meine von den genannten Autoren zitierte Arbeit hatte nun gar keinen anderen Zweck, als größere Sicherheit im Arsennachweis zu erzielen und bei den vielen widersprüchsvollen Angaben der fast unermeßlichen Literatur über dieses Thema die ganze M a r s h - L i e b i g sche Methode durch Aufdeckung der Fehlerquellen auf sichere Basis zu stellen. Das war selbstverständlich nur möglich, indem man die wirkliche Leistungsfähigkeit der Methode nach Ausschluß aller störenden Bedingungen bis an die äußerste Grenze verfolgte. Daß sich nummehr bei genauer Beobachtung der erforderlichen Kautelen noch 0,0001 mg (oder 0,1 mmg) Arsen nicht „gelegentlich“, sondern mit Sicherheit nachweisen läßt, ist nicht nur von mir, sowie von meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. M. P a u c k e , immer wieder konstatiert, sondern auch von M. B i s h o p²⁰⁾ bestätigt worden.

Natürlich ist es eine ganz andere Frage, wie weit man praktisch die Genauigkeit des Arsennachweises treiben soll, und es wird von der Art der betreffenden Untersuchung abhängen, ob man sich (bei Verwendung unvollkommen gereinigter Reagenzien) etwa mit 1/500 mg As als Grenze begnügen soll. In den meisten toxikologischen Fällen z. B. wird kaum eine größere Genauigkeit erforderlich sein. Wie ich in meiner oben zitierten Arbeit aber ausdrücklich bemerkt habe²¹⁾, waren es p h y s i o l o g i c h e Probleme, welche mich zu einer ein gehenden Untersuchung der Arsennachweismethode veranlaßten, ähnlich wie sie von A. G a u t i e r und G. B e r t r a n d in einer großen Zahl von Arbeiten behandelt sind. Bei solchen Fragen fängt aber das Untersuchungsgebiet ungefähr da an, wo es für toxikologische Fälle aufhört.

¹⁸⁾ Diese Z. 20, 67 (1907).

¹⁹⁾ Diese Z. 18, 416 (1905).

²⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 28, 178 (1906).

²¹⁾ Diese Z. 18, 419 (1905); Anmerk.

Beitrag zum Mineralstoffgehalt des Honigs, zugleich Erwiderung auf den Artikel von Korpsstabsapotheke U tz über denselben Gegenstand.

Von Dr. F. S C H W A R Z ,
Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt
Hannover.

(Eingeg. d. 7.1.1907.)

In Heft 51 Jahrgang 1907 dieser Zeitschrift berichtet Herr Korpsstabsapotheke U tz aus Würzburg über den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen. Er hat den Mineralstoff- bzw. Aschengehalt von 131 inländischen und von 18 ausländischen Honigproben bestimmt und will bei den 131 inländischen Proben in 56 Fällen = 43,1% einen Aschengehalt unter 0,1% gefunden haben.

U tz sieht hierin den Beweis, daß nicht nur die Minimalgrenze von 0,1% der Vereinbarungen nicht mehr aufrecht gehalten werden kann, sondern, daß es überhaupt nicht gut angeht, einen niedrigsten Gehalt des Honigs an Mineralstoffen festzusetzen, da eine große Anzahl der im Handel vorkommenden Honige (nahezu 50%) diesen Wert nicht erreicht. Wenn diese Beobachtungen richtig wären, so hätte die Bestimmung des Mineralstoffgehaltes bei der Honigbeurteilung hinfür keinen praktischen Wert mehr. Trotzdem schlägt der Verf. vor, durch umfangreiche Untersuchungen von Honigproben aus den verschiedensten Gegenden, ähnlich wie das bislang bei der Weinstatistik und Fruchtsaftstatistik durchgeführt sei, den Einfluß zu studieren, welchen die Bodenverhältnisse und die verschiedene Tracht auf den Gehalt des Honigs an Mineralstoffen ausüben. U tz scheint demnach selbst angenommen zu haben, daß seine Beweisführung nicht allgemeine Anerkennung finden würde, im anderen Falle wäre ja sein Vorschlag vollkommen überflüssig gewesen.

Die obige Schlußfolgerung widerspricht in der allgemeinen Form sowohl den Angaben in der Literatur, wie meiner persönlichen Erfahrung, so daß sie nicht unwidersprochen bleiben darf.

Die veröffentlichten Aschenanalysen kann ich nicht als Beitrag zur Ermittlung des Mineralstoffgehaltes der Naturhonige ansehen. Noch viel weniger sind sie geeignet, als einwandfreies Beweismaterial zur Widerlegung der in den Vereinbarungen aufgestellten Grenzzahlen zu dienen.

Diese Grenzzahlen für den Mineralstoffgehalt des Honigs 0,1%—0,8% beziehen sich selbstverständlich nur auf Naturhonige. Daß Kunsthonig, ferner Mischungen von Naturhonig mit Invertzucker, sowie Honig, der durch Zuckerfütterung gewonnen ist, häufig unter 0,1% Mineralstoffgehalt zeigen, und daß derartige Produkte ebenso häufig ohne Kennzeichnung ihrer Zusammensetzung in den Handel gebracht werden, ist hinreichend bekannt.

Man kann daher die in den Vereinbarungen auf Grund langer Erfahrungen aufgestellten Normen nicht anders widerlegen, als durch einwandfreies Untersuchungsmaterial, d. h. durch Untersuchung von Honigproben, deren Naturreinheit unzweifelhaft feststeht. Alle Proben, die dieser Bedingung nicht genügen, die irgend einen Zweifel an ihrer