

Über die Verwendung des Refraktometers zur Bestimmung der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichts des Honigs.

Von Korpsstabsapotheke Utz, München.

(Eingeg. d. 7.2. 1907.)

Für die Beurteilung des Honigs ist auch das spezifische Gewicht der wässerigen Honiglösung 1 : 2 heranzuziehen, das nicht unter 1,11 betragen soll, entsprechend 25% Wasser im Honig. Der Wassergehalt wird nach den Vereinbarungen entweder in der Weise bestimmt, daß man das spez. Gew. einer etwa 10%igen unfiltrierten Honiglösung bei + 15° bestimmt und hieraus den Gehalt an Trockensubstanz nach den Halenke-Möslin gerischen Tabellen oder besser nach der von K. Windisch berechneten Extrakt- und Zuckertafel feststellt — oder indem man 5 g Honig mit 25 g ausgeglühtem Quarzsand in einer flachen Glasschale mit 10 ccm Wasser vermischt und im Vakuum bei 100° eintrocknet.

H. Stadlinger (Pharm. Ztg. 1905, 537) gibt für die Bestimmung der Trocken substanz folgendes Verfahren an: 50 ccm einer 2%igen Honiglösung = 1 g Honig werden entweder in einer „Weinextrakt“-Platinschale oder in einem flachen Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel zunächst auf dem Wasserbade zur dickflüssigen Konsistenz verdampft und dann unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis auf 100° mehrere Stunden (etwa 8) ausgetrocknet. Bei Verwendung einer größeren Honigmengen als 1 g erweist sich ein tarierter Zusatz von staubfreiem, ausgeglühtem Quarzsand, sowie ein mitgewogenes Glasstäbchen als recht zweckdienlich. Zur Vermeidung von Feuchtigkeitsanziehung hat die Wägung des Trockenrückstandes möglicht rasch zu erfolgen.

Wie Stadlinger weiter gefunden hat, kann man die verhältnismäßig umständliche Bestimmung der Trockensubstanz auf die angegebene Weise vollständig umgehen, wenn man das spez. Gew. einer wässerigen Honiglösung (20 g Honig zu 100 ccm Wasser) in bekannter Weise mittels eines genauen und geeichten Pyknometers bestimmt; der erhaltenen Wert wird mit D₁ bezeichnet. Hieraus läßt sich leicht D₂, das spez. Gew. der vom Deutschen Arzneibuch und den Vereinbarungen geforderten Honiglösung aus 1 Gew. T. Honig und 2 Gew.-T. Wasser berechnen, wenn man zunächst mit Hilfe der bereits erwähnten Zuckertafel von Windisch die Trockensubstanz des Honigs ermittelt, dann die Prozentzahl der Trockensubstanz aus 100 g Honig durch 3 dividiert und für den erhaltenen Quotienten in der Rubrik „Gewichtsprozente Zucker“ der gleichen Tafel den korrespondierenden Dichtewert abliest.

Die auf diese Weise gefundenen Werte decken sich nach den Angaben von Stadlinger sehr gut mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Zahlen für die Trockensubstanz, so daß man in den meisten Fällen die rechnerische Methode bevorzugen wird, wenn es sich nicht etwa um eine Beanstandung auf Grund eines zu hohen Wasser gehaltes handelt.

Was die Bestimmung der Dichte des ursprünglichen Honigs anlangt, so bietet sie nach Stadlinger meist wenig Anhaltspunkte für dessen Beurteilung. Nach Hager (Kommentar zum Arzneibuch) bewegt sich das spez. G. e. w. des Honigs zwischen 1,410—1,440 und beträgt im Mittel 1,425; auch E. Schmidt (Pharm. Chem.) gibt die gleichen Werte an.

Besitzt der Honig die erforderliche Dünflüssigkeit, so kann man die Dichte nach Stadlinger am sichersten und genauesten mittels der pyknometrischen Methode ermitteln; dagegen können alle rechnerisch aus der Dichte von Honiglösungen abgeleiteten Werte nur dann Anspruch auf Richtigkeit erheben, wenn bei der Berechnung das Gesetz der Kontraktion entsprechende Berücksichtigung erfahren hat. So würde sich, um ein Beispiel anzu führen, aus der Dichte 1,054 D₁ = der 20%igen Honiglösung nach der Formel D = $\frac{20}{120 - 100} \cdot D_1$ ohne Berücksichtigung der Kontraktion das spec. Gew. D des ursprünglichen Honigs zu 1,36908 berechnen, während eine wiederholte pyknometrische Bestimmung nur die Zahl D = 1,3455 ergab.

Vor kurzer Zeit sind nun drei Arbeiten erschienen, die sich mit der quantitativen Bestimmung des Zuckers mittels des Refraktometers beschäftigen. So haben L. M. Tolman und W. B. Smith (Amer. Chem. Soc. 28, 1476 [1906]; d. Chem.-Ztg. Rep. 1907, 13) gefunden, daß das Refraktometer ein brauchbares Instrument darstellt zur Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in einer Lösung unter denselben Bedingungen, unter denen man die Bestimmung des spez. Gew. vornimmt; demgemäß liefert es auch die gleichen Ergebnisse. Außerdem besitzt es vor der Bestimmung des spez. Gew. viele Vorzüge, so die leichtere Ausführbarkeit innerhalb kürzerer Zeit.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangte auch Hugh Main (The International Sugar Journal 1907, Oktober, 481—487). Nach seinen Angaben kann für alle Zuckerlösungen der refraktometrisch bestimmte Zuckergehalt als identisch mit dem Gehalt an Trockensubstanz angesehen werden.

Auch H. C. Prinsen Geerligs und W. van West (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1907, Afl. Nr. 8) empfahl das Refraktometer zu dem gleichen Zwecke und berechnete eine ausführliche Tabelle; er zeigte ferner, daß die Resultate auf 0,1° Brix genau sind und sich bei Säften, Sirupen und Melassen aller Art (ohne Anwendung von Klär- und Entfärbungsmitteln) genauer an die zugleich durch Austrocknen bestimmten wahren Werte für die Trockensubstanz anschließen, als die korrigierten Werte der Brixspindeln.

Auch E. O. v. Lippmann (Die Deutsche Zuckerindustrie 1903, 23) bezeichnet die mittels des genannten Verfahrens erhaltenen Resultate als sehr ermutigend; er schreibt: „Wie man sieht, stimmt die refraktometrisch gemessene Trockensubstanz, abgesehen von ganz wenigen und vermutlich noch durch Mangel an Übung beeinflußten Fällen, in sehr guter und für die Bedürfnisse der Praxis jedenfalls völlig genügender Annäherung mit der wahren überein.“

Da nun der normale Honig im wesentlichen

aus einer konzentrierten wässerigen Lösung von Invertzucker besteht, so glaubte ich, das Refraktometer auch zur Untersuchung des Honigs mit Erfolg heranziehen zu können, um so mehr, als die Bestimmung der Trockensubstanz, wie oben gezeigt wurde, umständlich ist, und die Berechnung des spez. Gew. des ursprünglichen Honigs aus dem spez. Gew. einer wässerigen Lösung meist ungenaue Resultate liefert.

Zunächst wurden also vergleichende Bestimmungen der Refraktion einer Reihe von Honigproben und des spez. Gew. der gleichen Proben ausgeführt. Aus dem spez. Gew. wurde die Trockensubstanz (bzw. der Zuckergehalt) aus der wiederholt angeführten Tabelle von Windisch ermittelt; der gleiche Wert wurde aus der Refraktion des Honigs aus der erweiterten Tabelle von Tolmann und Smith entnommen. Hierbei ergab sich, daß die beiden Verfahren gut übereinstimmende Resultate lieferten; nur in einzelnen Fällen wurde mittels der Bestimmung der Refraktion ein höherer Wert für die Trockensubstanz erhalten, als durch die Berechnung aus dem gefundenen spez. Gew. Diese Differenz ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von stärker brechenden Körpern in den betreffenden Honigproben zurückzuführen. Auf die Brauchbarkeit des Refraktometers zu dem gedachten Zwecke übt diese Tatsache aber keinen nachteiligen Einfluß aus, da ich für die Honigprüfung das Refraktometer zunächst als Vorprüfung empfehlen möchte. Ergibt sich auf Grund dieser Vorprüfung der Verdacht auf einen zu großen Gehalt an Wasser, so muß natürlich immer wieder die gewichtsanalytische Bestimmung angewendet werden.

Hat man aus der beobachteten Refraktion den Gehalt des Honigs an Trockensubstanz berechnet, so kann man unter Benutzung der Tabelle von Windisch aus dem gefundenen Gehalte an Trockensubstanz auch das spez. Gew. des ursprünglichen Honigs ablesen.

Was die Bestimmung der Refraktion selbst anlangt, so ist sie sehr einfach und unter Benutzung der angefügten Tabelle bei einer Temperatur von 20° auszuführen. Besonders zu beachten ist folgendes. Ist der zu untersuchende Honig noch nicht kandierte, so bringt man einfach einige Tropfen zwischen die Prismen des Abbeschen Refraktometers. Ist der Honig jedoch bereits kandierte, so muß er erwärmt werden. Dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, daß die Zufuhr von Wärme auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt wird, damit nicht Wasser verdunstet und so eine zu hohe Refraktion abgelesen wird. Ich habe in solchen Fällen den zu untersuchenden Honig immer in einem Wägeläschchen, das mit einem Glasstopfen fest verschlossen war, zur Verflüssigung gebracht und den so verflüssigten Honig zur Bestimmung der Refraktion verwendet, nachdem die Temperatur desselben durch Einstellen des Wägeläschchens in ein Wasserbad auf 20° gebracht worden war.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Reihe von untersuchten Honigproben nebst Angabe der Refraktion und des daraus berechneten Gehaltes an Trockensubstanz, ferner die Angabe des spez. Gew. des betreffenden Honigs und den daraus sich

ergebenden Gehalt an Trockensubstanz nach der Tabelle von K. Windisch.

Bezeichnung des Honigs	Refraktion bei 20°	Trocken- substanz %	Trockensubstanz aus dem spez. Gewicht nach K. Windisch		Spez. Gewicht bei 15°
			Trocken- substanz %	Spez. Gewicht bei 15°	
A. Mittermeier	1,4914	80,4	80,64	1,420	
G. Kainz	1,4948	81,7	81,68	1,427	
Kratzer	1,4870	78,7	78,83	1,408	
Mandl	1,4834	77,3	79,74	1,414	
Lohr 3	1,4900	79,9	77,63	1,400	
Lohr 5	1,4904	80,0	80,04	1,416	
Unterliezheim, hell .	1,4850	77,9	77,93	1,402	
Unterliezheim, dunkel	1,4872	78,8	78,63	1,406	
Heidehonig, Lohr . .	1,4814	76,5	76,10	1,390	
Osterthal, Wallen- hausen	1,4896	79,7	79,14	1,410	
Illerthal	1,4954	82,0	82,13	1,430	
Biberthal, Oberhaus .	1,4924	80,8	80,64	1,420	
Rotthal, Bubenhaus .	1,4847	77,8	77,63	1,400	
Rotthal, Weißenhorn	1,4956	82,0	81,83	1,428	
Koniferenhonig, Ems- landen	1,4942	81,5	81,08	1,423	
Heskamp I	1,4920	80,7	80,64	1,420	
Lindenhonig, Veits- höchheim	1,4911	80,3	80,34	1,418	
Lohr, gemischte Blüten	1,4902	80,0	78,98	1,409	
Ostermeier, Bürg . .	1,4859	78,3	78,23	1,404	
Sandbälder	1,4946	81,6	81,53	1,426	
Franz, Straubing . .	1,4930	81,0	81,23	1,424	
Gumbert, Straubing .	1,4930	81,0	80,94	1,422	
Dünzinger, Straubing	1,4920	80,6	80,64	1,420	
Nr. 1, alt	1,4875	78,9	78,63	1,406	
Floßmann	1,4916	80,5	80,49	1,419	
Meixelsberger I . . .	1,4908	80,2	80,04	1,416	
Meixelsberger II . .	1,4932	81,1	79,05	1,413	
Kriegl	1,4894	79,7	79,89	1,415	
Mittermeier	1,4909	80,2	80,19	1,417	
Untereisenheim . . .	1,4830	77,1	76,85	1,395	
Nees, Gaibach . . .	1,4788	75,5	75,02	1,383	
Tannenhonig, Wöris- hofen	1,4946	81,6	81,38	1,425	
Bienenhonig, Wöris- hofen	1,4958	82,1	82,13	1,430	
Rösler, Reupelsdorf .	1,4804	76,1	76,10	1,390	
Elsaß I	1,4930	81,0	81,08	1,423	
" II	1,4910	80,3	80,19	1,417	
" III	1,4948	81,7	81,83	1,428	
" IV	1,4896	79,7	79,74	1,414	
" V	1,4890	79,5	79,44	1,412	
" VI	1,4880	79,1	78,98	1,409	
" VII	1,4954	82,0	82,13	1,430	
Jäcklein, Volkach .	1,4902	80,0	80,04	1,416	
Heinrich, Volkach .	1,4912	80,3	80,19	1,417	
Büchs, Astheim . . .	1,4885	79,3	78,98	1,409	
Heskamp, P.	1,4854	78,1	77,93	1,402	
Heskamp, V.	1,4924	80,8	80,79	1,421	
Jecha III	1,4884	79,3	79,29	1,411	
Jecha II	1,4882	79,2	79,29	1,411	
Kreupel, Mainburg .	1,4894	79,7	79,74	1,414	
Eichler, Gibitzenhof .	1,4865	78,5	77,78	1,401	
Pfitzner, Haynau D.	1,4915	80,5	80,34	1,418	
desgl. F.	1,4915	80,5	80,64	1,420	
Pilgram, Dinkelsbühl	1,4888	79,5	79,59	1,413	

Bezeichnung des Honigs.	Refraktion bei 20°	Trocken- substanz %	Trocken- substanz	Spez. Gewicht bei 15°
			Trocken- substanz aus dem spez. Gewicht nach K. Wiedisch	
			%	
Hoffmann, Memming.	1,4896	79,7	79,14	1,410
Kloster, Geiselhöring	1,4866	78,6	78,78	1,407
Heimberger I . . .	1,4865	78,5	78,48	1,405
Heimberger II . . .	1,4886	79,4	79,44	1,412
Schillinger, Laber- weinting	1,4892	79,6	78,83	1,408

Der höchste beobachtete Brechungsindex war 1,4958, entsprechend einem Gehalte an Trocken- substanz = 82,1% und einem Wassergehalte gleich 17,9%. Die niedrigste Refraktion besaß ein Honig mit $nD = 1,4788$, entsprechend Trockensubstanz = 75,5% und einem Wassergehalte = 24,5%. Die höchste zulässige Grenze für den Wassergehalt von 25% wurde in keinem einzigen Falle überschritten.

Zeigt ein Honig bei der Untersuchung mittels des Refraktometers bei einer Temperatur von 20° eine Refraktion von unter 1,4775, so ist der nach den Vereinbarungen zulässige Maximalgehalt von 25% Wasser überschritten; vor der definitiven Be- anstandung ist eine gewichtsanalytische Bestim- mung der Trockensubstanz vorzunehmen.

Zum Schlusse habe ich noch eine Tabelle für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassers aus der Refraktion angefügt, und zwar für einen Gehalt an Saccharose von 50—85%, ent- sprechend einem Wassergehalt von 50—15%. Da nach den Ermittlungen von Tolman und Smith die verschiedenen Zuckerarten in gleich stark konzentrierten Lösungen keine wesentliche Verschiedenheit in der Refraktion zeigen, ausge- nommen Dextrin, das bei gleicher Konzentration einen höheren Brechungsindex besitzt, so eignet sich die Tabelle auch zu anderen Zwecken, als zur Bestimmung der Trockensubstanz, und des Wassergehaltes von Honig, wie z. B. zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Sirupen des Arzneibuches, wie von allen anderen Zuckerlösungen.

Auf Grund meiner ausführlichen Versuche kann ich die refraktometrische Methode als Vor- prüfung für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehaltes von Honig bestens empfehlen, da sie einfach und rasch auszuführen ist, und sich aus den erhaltenen Resultaten auch das spez. Gew. des (ursprünglichen) Honigs leicht berechnen lässt.

Trocken- substanz	Wasser	Brechungs-
		index 20°
50	50	1,4200
51	49	1,4221
52	48	1,4242
53	47	1,4263
54	46	1,4284
55	45	1,4306
56	44	1,4328
57	43	1,4351
58	42	1,4373
59	41	1,4396
60	40	1,4419
61	39	1,4442
62	38	1,4465

Trocken- substanz %	Wasser %	Brechungs- index 20°
		1,4488
63	37	1,4488
64	36	1,4511
65	35	1,4534
66	34	1,4557
67	33	1,4581
68	32	1,4605
69	31	1,4629
70	30	1,4653
71	29	1,4677
72	28	1,4701
73	27	1,4726
74	26	1,4751
75	25	1,4776
76	24	1,4801
77	23	1,4826
78	22	1,4851
79	21	1,4876
80	20	1,4903
81	19	1,4929
82	18	1,4955
83	17	1,4981
84	16	1,5007
85	15	1,5034
86	14	1,5061
87	13	1,5088
88	12	1,5115
89	11	1,5142
90	10	1,5176

Zur Hydratwasserbestimmung in Cellulosematerialien.

Von CARL G. SCHWALBE-Darmstadt.

(Eingeg. d. 28./5. 1908.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich einen Apparat zur Be- stimmung des Trockengehaltes von Cellulose- materialien beschrieben. Mit siedendem Petroleum wurde das hygroskopische Wasser aus dem Zellstoff heraus in die gekühlte Meßröhre übergetrieben. Diese Schnellmethode sollte nun auch für die Be- stimmung desjenigen Wassers ausgearbeitet werden, das, wie ich früher²⁾ gezeigt zu haben glaubte, aus typischen Hydratcellulosen wie z. B. mercerisierter Cellulose entweicht, wenn man sie mit Kohlenwasser- stoffen (Toluol) auf Temperaturen über 100° erhitzt. Jene Versuche an mercerisierter Baumwolle waren mit dünnen mercerisierten Baumwollpapier von ca. 0,3 qcm Blattgröße (meist waren diese Blättchen sogar noch zerzupft) durchgeführt worden. Man hatte ca. 3 g des Materials mit 300—500 ccm Toluol 1—2 Stunden im Sieden erhalten, dann das abge- spaltene Wasser mit ca. 150 ccm Toluol in die mit Chlorcalcium beschickte, gewogene Vorlage über- destilliert. Nach 24ständigem Stehen wurde das Toluol durch leichtsiedenden Petroläther verdrängt, auch dieser abgehebert und bis zu konstantem Gewicht, wozu bei der Form der Vorlage mindestens 48 Stunden erforderlich waren, getrocknet. Diese

1) Diese Z. 21, 400 (1908).

2) Diese Z. 20, 2166 (1907).