

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

Von Korpsstabsapotheker Utz, München.

(Eingeg. d. 7./2. 1907.)

Für die Beurteilung des Honigs ist auch das spezifische Gewicht der wässrigen 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-Möslingerschen 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 Trockensubstanz 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 Honigmenge als 1 g erweist sich ein tariierter Zusatz von staubfreiem, ausgeglühtem Quarzsand, sowie ein mitgewogenes Glasstäbchen als recht zweckdienlich. Zur Vermeidung von Feuchtigkeitsanziehung hat die Wägung des Trockenrückstandes möglichst 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 wässrigen Honiglösung (20 g Honig zu 100 ccm Wasser) in bekannter Weise mittels eines genauen und geeichten Pyknometers bestimmt; der erhaltene Wert wird mit D_1 bezeichnet. Hieraus läßt sich leicht D_2 , 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 gewichtsanalytischen 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 Wassergehaltes 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. Gew. 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 anzuführen, aus der Dichte 1,054 D_1 = 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 1,36 908 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. Prins 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 Tolman 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 anbelangt, 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 Wägegläschen, 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 Wägegläschchens 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° |
|---|-----------------------|---------------------------|--|--------------------------|
| 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- lander | 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 |
| Sandbälter | 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 | 1,4900 | 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 |
| Röser, 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 % | Trockensubstanz aus dem spez. Gewicht nach K. Wadisch % | Spez. Gewicht bei 16° |
|---|-----------------------|---------------------------|---|--------------------------|
| | | | | |
| 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 Trockensubstanz = 82,1% und einem Wassergehalte gleich 17,9%. Die niedrigste Refraktion besaß ein Honig mit $n_D = 1,4788$, 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 Beanstandung ist eine gewichtsanalytische Bestimmung 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%, entsprechend 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, angenommen 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 Vorprüfung 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° |
|---------------------------|-------------|----------------------------|
| 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. 26./5. 1908.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich einen Apparat zur Bestimmung des Trockengehaltes von Cellulosematerialien beschrieben. Mit siedendem Petroleum wurde das hygroskopische Wasser aus dem Zellstoff heraus in die gekühlte Meßröhre übergetrieben. Diese Schnellmethode sollte nun auch für die Bestimmung 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 Kohlenwasserstoffen (Toluol) auf Temperaturen über 100° erhitzt. Jene Versuche an mercerisierter Baumwolle waren mit dünnem 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 abgespaltene Wasser mit ca. 150 ccm Toluol in die mit Chlorcalcium beschickte, gewogene Vorlage überdestilliert. Nach 24stündigem 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).