

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).

sehr mühsame und langwierige Methode sollte also durch die Schnelldestillation im Metallapparat und Messung statt Wägung des übergetriebenen Wassers ersetzt werden. 40 g des in grobe quadratische (ca. 5 cm Kantenlänge) zerrissenen mercerisierten Baumwollpapiers wurden mit 2 l Toluol in der Retorte zum Sieden erhitzt und destilliert bis die Flüssigkeit klar übergang. In wenigen Minuten war dies mit 2 je zu 150 ccm gefüllten Meßröhrchen erreicht. Die Menge des abgeschiedenen Wassers betrug jedoch nur etwa soviel wie dem hygroskopischen Wasser entsprach. Bei weiteren erneuten Destillationen konnten immer wieder in der Meßröhre ihrer Menge nach nicht ablesbare Spuren von Wasser übergetrieben werden. Es schien als ob die Abspaltung weiterer Wassermengen außer dem hygroskopischen sich denn doch nicht im Zeitraum weniger Minuten bewerkstelligen ließ, daß vielmehr längeres Sieden erforderlich sein werde, um aus dem

größlich zerkleinerten Material noch Wasser herauszuziehen. Zum Erhitzen unter Rückfluß eignet sich die völlig gefüllte Retorte wenig; wollte man unter gleichen Verhältnissen wie früher arbeiten, hätten zudem ca. 1,5 l Toluol abdestilliert werden müssen, ev. war also auch die Löslichkeit von Wasser in Toluol zu berücksichtigen. Da es sich früher gezeigt hatte, daß man hygroskopisches Wasser mit Benzoltoluolgemischen von ca. 100° F. nicht, wohl aber mit Petroleum völlig austreiben kann, wurde nun versucht, auch hier an Stelle von Toluol Petroleum zu verwenden. Waren in der Tat die Wassernzahlen fast durchweg höher, so erreichten sie doch bei weitem nicht die früher gefundenen Werte, ein Anzeichen dafür, daß zur Abspaltung allen Wasser die Siedezeit von wenigen Minuten entweder noch viel zu kurz oder die Methode nicht einwandfrei. Die folgende Tabelle zeigt die mit Toluol und Petroleum gefundenen Werte.

Nr.	Material mercerisiert usw.	Angewendete Menge	Hygroskopisches Wasser Soll Gefunden in ccm		Wasser gefunden in %	Hygroskopisches Wasser im Toluolschrank %	
1.	Baumwollpapier . .	40	2,6	2,4	6,0	Toluol	6,6
2.	„ . .	40	2,6	2,5	6,3		6,7
3.	Verbandwatte	52,2	3,5	3,9	7,4		6,7
4.	„	43,1	2,3	2,3	5,3	Petro- leum	5,3
5.	„	48,2	2,7	2,9	6		5,7
6.	Filterpapier	67	4,6	4,8	7,1		6,9
7.	Künstl. Roßhaar . . (Kupferoxydammoniak)	28,7	2,5	2,8	9,7		8,8

Mercerisationstabelle.

Nr.	Material	Konzentration der Lauge % NaOH	Zeit der Einwirkung Std.	Angewendete Menge lufttrocken	Ausbeute
1.	Baumwollpapier	22	2	—	—
2.	„	22	144	50	50
3.	Verbandwatte .	16	24	50	54
4.	„	40	24	50	43
5.	„	26	4	50	51
6.	Filterpapier . .	26	4	—	—

Die Hydratwasserwerte liegen den für hygroskopisches Wasser gefundenen teilweise so nahe, daß man ev. die Differenzen auf ungenaue Probenahme oder auf ungenaue Wasserbestimmungen im Toluolschrank zurückführen könnte. Eine Durchschnittsprobe von stark verfilzter, mercerisierter Verbandwatte zu entnehmen ist nicht gerade einfach. Vor allem aber ist die Trockenbestimmung eine langwierige Arbeit. Fast immer folgt der Abnahme des Gewichtes der Probe eine Zunahme, darauf wieder Abnahme, bis schließlich eine Zahl erreicht wird, die auch schon bei kürzerem Trocknen erreichbar ist. Z. B.

Gewicht der Proben	Nach 1 Stunde	Nach 2 Stunden	Nach 3 Stunden	Nach 4 Stunden	Nach 5 Stunden	Nach 6 Stunden	Nach 7 Stunden
47,0612	46,9121	46,9087	46,9135	46,9087			
30,9525	30,7907	30,7615	30,7535	30,7565	30,7572	30,7564	30,7545

Nach den im Metallapparat³⁾ gemachten Erfahrungen wurde selbstverständlich eine Nachprüfung der eingangs beschriebenen Chlorcalciummethode erforderlich. Es konnten die seinerzeit

³⁾ Bei gewöhnlichem nicht hydratisierten Cellulosematerial sind Schwankungen im Wassergehalt nicht beobachtet worden. Ich empfehle den Apparat nach wie vor für schnelle und genaue Wasserbestimmung.

von Herrn Neubauer in 4 gut stimmenden Analysen gefundenen hohen Werte für mercerisiertes Baumwollpapier nicht wieder erhalten werden, sondern es wurden Werte, die nahezu denen für hygroskopisches Wasser entsprechen, gefunden. Nun ist die Methode mit 2 Fehlern behaftet. Das von wasserhaltigem Toluol durchtränkte Chlorcalcium gibt nach 24stündigem Stehen das Wasser unter Krusten- und Körnerbildung ab.

Diese Krusten oder Körner scheinen unter Umständen Toluol einzuschließen, das, da es von Petroläther nicht verdrängt werden kann, beim Trocknen bei 80—90° in den Krusten erhalten bleibt und als Wasser gewogen wird. Ein weiterer Fehler kann darin liegen, daß, falls man von dem äußerst hygroskopischen Material bei trockener Witterung eine Wasserbestimmung im Trockenschrank gemacht hat und einige Stunden später, nach eingetretenem Wetterumschlag (heftigem Regen), das Einfüllen in den Destillationsapparat vornimmt, bei dieser Prozedur Wasser angezogen wird. Welche Ursache nun auch die schwankenden Werte haben mögen, jedenfalls muß die Toluolmethode zur Hydratwasserbestimmung als unbrauchbar bezeichnet werden. Es wird aber auch zweifelhaft, ob man in den Hydratcellulosen überhaupt über 100° abspaltbares Wasser annehmen darf; Zweifel, wie sie z. B. auch von Grandmougin⁴⁾ zum Ausdruck gebracht worden sind. Freilich haben Cross und Bevan, wie bereits früher erwähnt wurde, bei hydratisierter, amorpher Cellulose beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 120° erhöhte Wasserabgabe festgestellt, auch Nr. 5 der obigen Tabelle spricht dafür.

Versagt aber auch die Methode der Wasserabspaltung, so läßt sich doch, wie ich gefunden habe, auf rein chemischem Wege etwaige Hydratisierung der Cellulose quantitativ bestimmen. Teilweise Hydrolyse der Cellulose gibt sich, wie seit langem bekannt, durch raschere Verzuckerung zu erkennen. So läßt sich Hydrocellulose rascher verzuckern als Cellulose selbst. Die von Cross und Bevan⁵⁾ aus Viscose regenerierte Cellulose erwies sich als leicht hydrolysierbar. Ich selbst habe angegeben⁶⁾, daß man aus mercerisierter Cellulose und aus Pergament Hydrocellulosen von weit höherer Kupferzahl (ca. 8,8) erhält, als sie Hydrocellulose aus gewöhnlicher Baumwollse hergestellt (5,6) aufweist. Durch gleichlange Hydrolyse einer normalen und einer Hydratcellulose sollte letztere größere Mengen Zucker ergeben. Ähnliche Hydrolysen

sind vor einiger Zeit von Hofmann⁷⁾ am Sulfitzellstoff durchgeführt worden, auf typische Hydratcellulose hat man die Methode anscheinend noch nicht angewendet. Hofmann hat 6 Stunden hydrolysiert, mit Fehling gekocht, das Kupfer im Allihnschen Röhrchen bestimmt. Durch folgende Modifikation läßt sich wesentlich schneller zum Ziel kommen: Etwa 3 g der zu untersuchenden mercerisierten Cellulose werden mit 250 ccm 5%iger Schwefelsäure im Rührkolben eine Viertelstunde im Sieden erhalten; durch Zufließenlassen der erforderlichen Menge Ätznatron in 25 ccm Wasser wird der Kolbeninhalt neutralisiert, es werden 100 ccm Fehling'sche Lösung zugegeben und eine Viertelstunde gekocht. Das Kupfer wird, wie früher angegeben, elektrolytisch bestimmt.

In gleicher Weise wurde eine nicht mercerisierte Cellulose hydrolysiert. Die Kupferzahl der nicht mercerisierten Cellulose betrug 3,3, die der mercerisierten 6,9. Die Methode scheint aber auch zur Bestimmung feinerer Hydratationsgrade geeignet zu sein, wie die Untersuchung von 5 in verschiedenem Grade mercerisierten Verbandwatten beweist.

Nr.	Material	Kupferzahl	
		vor	nach der Hydrolyse
1.	Verbandwatte	1,1	3,3
2.	do. mit 8%iges NaOH mercerisiert	1,0	3,2
3.	„ „ 16 „ „ „	1,3	5,0
4.	„ „ 24 „ „ „	1,2	6,0
5.	„ „ 40 „ „ „	1,9	6,5

Es scheint also diese neue Schnellmethode der Hydrolyse die Erkennung verschiedener Hydratzustände zu gestatten. Weitere Untersuchungen, werden lehren, ob das beschriebene Verfahren vor der Viegwieschen⁸⁾ Bestimmung des Mercerisationsgrades oder vor den jüngst veröffentlichten Färbeverfahren von Hübner⁹⁾ und von Knecht¹⁰⁾ den Vorzug verdient.

Referate.

1. 3. Pharmazeutische Chemie.

C. Kippenberger. Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden 1806 bis 1906. (Sonderabdr. aus Pharm. Ztg. 1908, Nr. 19.)

Verf. pflichtet den Lindeschen Ausführungen im Ar. d. Pharmacie 1908, 78, auf deren Einzelheiten er genau eingeht, nicht bei. Unter erneuter Gegenüberstellung eigener Originalangaben mit den in Betracht kommenden Lindeschen gelangt Verf. zu dem Schluß, daß die Lindesche Arbeit: „Die maßanalytische Bestimmung der

Alkaloide“, aus dem Jahre 1899¹⁾ nichts Neues gebracht hat und lediglich eine unsachliche Abschrift aus seinen Originalarbeiten vorstellt. Auch auf den Wert seiner Alkaloidbestimmungsmethode durch Fällung mit Quecksilberchlorid geht Verf. näher ein, mißt dieser Methode nach wie vor nur theoretisches Interesse bei, tritt aber der Ansicht streng entgegen, daß sie deshalb mangelhaft und unbrauchbar sei. Fr.

⁷⁾ Dissertation Göttingen 1907.

⁸⁾ Viegwies, Berl. Berichte **40**, 3876—3883 (1907).

⁹⁾ Hübner, J. Soc. Chem. Ind. **27**, 105—112 (1908).

¹⁰⁾ Knecht, J. Soc. Dy. Col. **24**, 68—71 (1908).

¹⁾ Ar. d. Pharmacie 1899, 177, 178, 184 u. 185.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1908, 241.

⁵⁾ Cross und Bevan, Cellulose, London 1900.

⁶⁾ Diese Z. **20**, 2172 (1907).