

Bezeichnung des Honigs.	Refraktion bei 20°	Trocken- substanz %	Trocken- substanz aus dem spez. Gewicht nach K. Wiedisch	Spez. Gewicht bei 15°			
					Trocken- substanz		Gewicht nach K. Wiedisch
					%	Spez. Gewicht bei 15°	
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-ansthandung 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 Versehidenheit 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 emp-fhlen, da sie einfach und rasch auszuführen ist, und sich aus den erhaltenen Resultaten auch das spez. Gew. des (ursprünglichen) Honigs leicht be-rechnen 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. 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 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 überging. In wenigen Minuten war dies mit 2 je zu 150 ccm gefüllten Meßröhren 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

gröblich 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 Wasserzahlen 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 in ccm	Wasser gefunden in %	Hygroskopisches Wasser im Toluolschrank %
1.	Baumwollpapier . .	40	2,6	2,4	6,6
2.	„ . .	40	2,6	2,5	6,7
3.	Verbandwatte . . .	52,2	3,5	3,9	6,7
4.	„ . . .	43,1	2,3	2,3	5,3
5.	„ . . .	48,2	2,7	2,9	5,7
6.	Filterpapier	67	4,6	4,8	6,9
7.	Künstl. Roßhaar . . (Kupferoxydammoniak)	28,7	2,5	2,8	8,8

Mercerisationstabelle.

Nr.	Material	Konzentration der Lauge % NaOH	Zeit der Einwirkung Std.	An- gewendete Menge	Aus- beute lufttrocken
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.	Filtrierpapier . .	26	4	—	—

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 Bevan⁵⁾, 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 Hydratierung der Cellulose quantitativ bestimmen. Teilweise Hydrolyse der Cellulose gibt sich, wie seit langem bekannt, durch raschere Verzuckerung zu erkennen. So läßt sich Hydrocellulose rascher verzucken 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 Baumwolle 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 Hoffmann⁷⁾ am Sulfitzellstoff durchgeführt worden, auf typische Hydratcellulose hat man die Methode anscheinend noch nicht angewendet. Hoffmann hat 6 Stunden hydrolysiert, mit Fehling gekocht, das Kupfer im Allihschen 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 Fehlingsche 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 Viewegschen⁸⁾ Bestimmung des Mercerisationsgrades oder vor den jüngst veröffentlichten Färbeverfahren von Hübner⁹⁾ und von Nech¹⁰⁾ den Vorzug verdient.

Referate.

I. 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 eingehet, 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⁾ Vieweg, Berl. Berichte **40**, 3876—3883 (1907).

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

¹⁰⁾ Nech, 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).