

Beitrag zur Analyse der Mischsäuren für die Cellulose-Nitrat-Erzeugung.

Von E. BERL und W. VON BOLTENSTERN.

(Mitteilung aus dem chem.-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule, Darmstadt.)

Bei der Herstellung von Cellulosenitraten, besonders für die Zwecke der Fertigung von Kunstseide, Celluloid und rauchschwachen Pulvern kommt es außerordentlich darauf an, daß die als günstigste Arbeitsverhältnisse erkannten richtig eingehalten werden. Von besonderer Bedeutung ist in solchen Fällen die Festhaltung einer besonderen Mischsäurezusammensetzung, so daß unter sonst gleichbleibenden Bedingungen jene Abfallsäure resultiert, welche die Eigenschaften des Cellulosenitrats bestimmt. Es ist ja bekannt, daß nicht die Ausgangssäure, sondern die Endsäure die Zusammensetzung des Cellulosenitrates definiert, sofern es sich um einen Nitrierprozeß handelt, bei welchem zwischen Cellulosenitrat und Mischsäure der Gleichgewichtszustand eingetreten ist.

Meistenteils wurden bisher zur Festlegung der Zusammensetzung von Nitriersäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure und niedrige Stickstoffsäuren in der Mischsäure bestimmt. Angewendet wurden zur Bestimmung entweder nach Ermittlung der Gesamtsäure, die den wertvollen Bestandteil, d. i. die Salpetersäure direkt ermittelnde Nitrometermethode (vgl. Lunge und Berl, Ztschr. f. angew. Chem. 18, 1681 [1905], Chem.-Ztg. 31, 485 [1907]), oder die Methode von Schlösing-Grandeau, oder aber die Griesheimer Abrauchmethode, welche die Salpetersäure aus der Differenz der Gesamtsäure und der beim Abrauchen der Stickstoffsäuren zurückbleibenden Schwefelsäure ermittelt.

Die in der Technik zur Anwendung gelangenden Nitriersäuren zirkulieren ständig, d. h. die Abfallsäuren werden durch konzentrierte Verstärkungssäuren wiederum auf den ursprünglichen Zustand aufgefrischt und je nachdem, ob ein Säureüberschuß oder ein Säuredefizit vorhanden ist, der Überschuß eliminiert und für andere Zwecke verwendet, oder aber die fehlende Säure durch frische Säuren ergänzt. Durch die Verunreinigungen des zu nitrierenden Materials, dann aber auch durch die oxydative Einwirkung der Nitriersäure auf das Cellulosematerial, schließlich durch Mitreißen von nitriertem Cellulosematerial in die Abfallsäure verursacht, findet im Laufe der Zeit eine Anreicherung der Gebrauchssäure mit organischen Stoffen statt. Sofern nicht anormale Nitrierbedingungen gewählt werden (hohe Nitriertemperaturen, lange Nitrierzeiten, sehr wasserreiche Mischsäuren) reichern sich diese organischen Stoffe in den Nitriersäuren bis zu einem gewissen Gehalte an. Häufig pflegt dieser Gehalt an organischer Substanz im Winter geringere, im Sommer höhere Beträge anzunehmen, was wohl durch die schwächere oder stärkere Einwirkung der Nitriersäure auf das in die Säurebehälter mechanisch mitgerissene, feinverteilte nitrierte Material zu erklären sein dürfte.

Die organische Substanz, welche durch Permanganatverbrauch ermittelt werden kann, liegt, soweit man sehen kann, in verschiedener Form vor. Ein Teil der organischen Substanz ist relativ leicht durch Permanganat oxydierbar, während ein anderer Teil erst durch Kochen mit Permanganat vollständig in Kohlensäure und Wasser, oder in andere gegenüber Permanganat beständige Endprodukte übergeführt werden kann. Das Verhältnis der leichtoxydablen zur schweroxydablen organischen Materie schwankt, und zwar ist um so mehr leichtoxydable organische Substanz vorhanden, je stärker der Eingriff der Nitriersäure auf das Cellulosemolekül stattfinden konnte. Es ist nicht möglich, den Permanganatverbrauch, soweit er durch die Oxydation der organischen Substanz verursacht wird, mit Exaktheit auf eine definierte organische Substanz zu beziehen, wie es eigentlich wünschenswert wäre, um den Wassergehalt der Nitriersäure mit Zuverlässigkeit zu ermitteln. Man wird für milder genaue Analysen nicht fehl gehen, wenn man den Permanganatverbrauch auf abgebaute Cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_x bezieht, wobei hiermit sicherlich eine nicht ganz einwandfreie Berechnung statt hat. Will man, was für die Zwecke der Praxis im allgemeinen nicht erforderlich ist, noch genauer vorgehen, dann kann man unterscheiden zwischen leichtoxydabler und schweroxydabler Substanz, d. h. man ermittelt einmal den Permanganatverbrauch für die organische Substanz bei ungefähr 40° Titriertemperatur, ein zweites Mal den Verbrauch bei Siedetemperatur. Es entspricht als leichtoxydable organische Substanz der bei 40—45° ermittelte Permanganatverbrauch auf Oxalsäure bezogen (1 ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat = 0,0225 g (COOH)₂), während schweroxydable organische Substanz sich aus der Differenz des Gesamtverbrauches an Permanganat bei 100° und dem bei 40—45° ermittelten ergibt.

Bezieht man diese Werte auf ($C_6H_{10}O_5$)_x, so entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat 0,003376 (log = 0,52849—3) g ($C_6H_{10}O_5$)_x.

Durch die Anwendung der Arndschen Reduktionsmethode (vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 30, 169 [1917] und 33, 296 [1920]) läßt sich nunmehr die Analyse von Mischsäure wie folgt durchführen:

1. Bestimmung der Gesamtsäure und der Stickstoffsäuren.

Man titriert ca. 1,5—2,5 g (bei Anwendung von Normallauge), abgewogen in einer Säurepipette nach Berl (Chem.-Ztg. 34, 428 [1910]), mit Lauge und Methylorange, das man erst gegen Schluß der Titration zufügt, um den zerstörenden Einfluß der salpetrigen Säure auf den Indikator bei der Titration zu vermeiden; besser noch läßt man die Säure in einem gemessenen Überschuß von Normallauge einlaufen und titriert zurück. Vorteilhaft titriert man auch mit Fluoreszein als Indikator, wobei natürlich die Normallösungen mit dem gleichen Indikator eingestellt sein müssen. In der nunmehr neutralen Lösung werden die Gesamtstickstoffsäuren nach Arnd (vgl. oben) bestimmt; zur Titration des Ammoniaks verwendet man vorteilhaft Methylrot als Indikator.

2. Bestimmung der salpetrigen Säure und der organischen Substanz.

Da die für die Nitrierung von Cellulosen angewandten Nitriersäuren im allgemeinen nicht zu wasserreich sind, empfiehlt es sich, die Berechnung der niedrigen Stickstoffsäuren als Salpetersäureanhydrid (N_2O_3), das als Nitrosylschwefelsäure gebunden ist, vorzunehmen, obwohl bei wasserreicheren Gemischen ein mehr oder minder großer Anteil auch als Stickstoffperoxyd vorhanden ist.

a) Bestimmung der organischen Substanz und der salpetrigen Säure gemeinsam.

a) Gesamtoxydable organische Substanz und salpetrige Säure:

Die Mischsäure wird in verdünnte überschüssige Permanganatlösung einlaufen gelassen, kurze Zeit zum Sieden erhitzt, hierauf vollständig erkalten lassen und der Permanganatüberschuß zurücktitriert, zweckmäßigerweise nach Zusatz von Kaliumjodid nach Volhard. Der ermittelte Permanganatverbrauch (= c ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ für 1 g Mischsäure) ergibt die gesamtoxydable Substanz, d. h. gesamtorganische Substanz und salpetrige Säure.

β) Leichtoxydable organische Substanz und salpetrige Säure:

Die Mischsäure wird nach Lunge (Ber 10, 1075 [1877]) mit Permanganat bei 40—45° titriert (= c₁ ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ für 1 g Mischsäure).

b) Bestimmung der organischen Substanz allein.

Man versetzt das Säuregemisch nach erfolgter Verdünnung mit Wasser mit ausreichender Menge salmiakfreiem Ammonsulfat oder Harnstoff, erhitzt zum Sieden und erhält ungefähr 10 Minuten im Kochen. Wird nunmehr mit überschüssigem Permanganat kurze Zeit gekocht und der Überschuß, wie oben, zurücktitriert, so ergibt der Verbrauch an Permanganat die gesamte organische Substanz allein (= d ccm $KMnO_4$ für 1 g Mischsäure).

Aus den drei Bestimmungen (a α, a β und b) ergibt sich der Permanganatverbrauch für salpetrige Säure, leichtoxydable organische Substanz und schweroxydable organische Substanz für 1 g Mischsäure wie folgt:

Salpetrige Säure aus a α und b: zu c—d ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat.

Leichtoxydable organische Substanz aus a β, a α und b zu: d₁ = c₁ — (c—d) ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat.

Schweroxydable organische Substanz aus a und b zu: d₂ = c—c₁ ccm $\frac{n}{2}$ Permanganat.

Verschiedene Berechnungsmethoden für Mischsäureanalysen.

Sind für 1 g Mischsäure gefunden:

Gesamtsäure: a ccm $\frac{n}{2}$ Lauge (nach 1),

Gesamtstickstoffsäuren: b₁ ccm $\frac{n}{2}$ Säure nach Arnd (nach 1) oder b ccm NO (0° und 760 mm) mit Nitrometer oder nach Schlösing-Grandeau (s. nebenstehend),

Gesamtpermanganatverbrauch: c ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ (nach 2a α),

davon für leichtoxydable organische Substanz:

d₁ ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ (nach 2a, b),

davon für schweroxydable organische Substanz:

d₂ ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ (nach 2a, b),

für gesamtorganische Substanz:

d₁ + d₂ = d ccm $\frac{n}{2}$ $KMnO_4$ (nach 2b),

so berechnet man den Gehalt der einzelnen Komponenten nach folgenden Formeln:

Bei Berechnung auf	Prozente:				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	N ₂ O ₃	(COOH) ₂	C ₆ H ₁₀ O ₅
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ O	4,9045 (a — b ₁)	6,302 • b ₁	—	—	—
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , H ₂ O	4,9045 (a — b ₁)	6,302 (b ₁ — $\frac{c}{4}$)	0,9503 • c	—	—
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , C ₆ H ₁₀ O ₅ , H ₂ O	4,9045 (a — b ₁)	6,302 (b ₁ — $\frac{c-d}{4}$)	0,9503 • (c — d)	—	0,33767 • d
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₃ , C ₆ H ₁₀ O ₅ , (COOH) ₂ , H ₂ O	4,9045 (a — b ₁ — $\frac{d_1}{2}$)	6,302 (b ₁ — $\frac{c-d}{4}$)	0,9508 • (c — d)	2,2505 • d ₁	0,33767 • d ₂
Logarithmen der Faktoren	0,69060	0,79948	0,97784 — 1	0,35228	0,52849 — 1

Den Wassergehalt berechnet man aus der Differenz 100 weniger der Summe der übrigen Komponenten.

Hat man die Gesamtstickstoffsäuren mit dem Nitrometer oder nach Schlösing-Grandeau bestimmt, so wird behufs Benützung der Tabelle die Anzahl der gefundenen ccm Stickoxyd (b ccm) mit 0,04466 ($\log = 0,64989 - 2$) multipliziert und die gefundene Zahl als b_1 in Rechnung gestellt.

Versuche:

Zur Feststellung, ob sich Unterschiede in den Resultaten ergeben, wenn man die Mischsäure zur Bestimmung der N_2O_3 in der üblichen Weise in eine gemessene Menge verdünnter Permanganatlösung von 40° einlaufen läßt (Lunge, Ber. 10, 1075 [1877]), oder wenn man in einen gemessenen Überschuß von Permanganat zulaufen läßt, zum Sieden erhitzt und nach dem vollständigen Abkühlen und Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfat und Stärke zurücktitriert, wurde eine Mischsäure, die frei von organischer Substanz war, durch Mischen von 3 Vol. Teilen konz. Schwefelsäure mit 1 Vol. Teil konz. rauchender Salpetersäure hergestellt.

Es ergaben sich folgende Werte:

I. Titration bei 40° nach Lunge.

vorgelegt $KMnO_4$ n/10	Mischsäure*) cm ³	verbraucht g	1 g Mischsäure entspricht n/2 $KMnO_4$	Prozent N_2O_3
50,0	7,92	14,54	0,6875	6,535
50,0	7,70	14,14	0,7072	6,720
50,0	7,85	14,12	0,6936	6,591
50,0	7,54	13,85	0,7221	6,862
50,0	7,80	14,33	0,6981	6,634

Mittelwert: 6,70% N_2O_3 .

*) spez. Gew. 1,336.

II. Titration in der Siedehitze und Rücktitrieren des Permanganatüberschusses nach Volhard.

vorgelegt $KMnO_4$ n/10	Mischsäure angewandt cm ³	$Na_2S_2O_3$ verbraucht	$KMnO_4$ n/10 verbraucht	1 g Mischsäure verbraucht n/2 $KMnO_4$	Prozent N_2O_3
50,0	7,35	1,350	47,87	6,931	6,587
50,0	7,36	1,352	48,48	7,171	6,815
50,0	7,28	1,337	48,10	7,196	6,839
50,0	6,84	1,288	43,10	7,003	6,656

Mittelwert: 6,72% N_2O_3 .

Die Resultate stimmen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gut überein, woraus folgt, daß ein Kochen keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate bei der Bestimmung der salpetrigen Säure ausübt.

Weiterhin wurden Versuche darüber angestellt, ob sich durch Kochen mit chloridfreiem Ammonsulfat die salpetrige Säure restlos zerstören läßt.

Mischsäure angewandt cm ³	mit H_2O verdünnt cm ³	$(NH_4)_2SO_4$ zugegeben g	ge- kocht Min.	$KMnO_4$ n/10 zu- gegeben	$Na_2S_2O_3$ n/10 zurück- titriert	$KMnO_4$ n/10 verbr.
2,0	3,77	25	10'	10,0	9,985	0,015
2,0	3,77	50	15'	10,0	10,00	0,00

Die beiden Versuche zeigen, daß durch Kochen mit überschüssigem reinen Ammonsulfat sich die gesamte salpetrige Säure entfernen läßt.

Es folgen nunmehr die Resultate bei der Gesamtanalyse zweier Mischsäuren. Die Gesamtstickstoffsäuren wurden einmal nach Arnd, dann nach der Nitrometermethode bestimmt.

A. Mischsäure I.

1. Gesamtazidität:

Angewandte Mischsäure g	verbraucht NaOH n/2	1 g Mischsäure ent- spricht n/2 NaOH	a
0,7745	24,60	31,76	Mittelwert: 31,70 n/2 oder 15,85 n/1
1,1050	34,95	31,62	
1,3040	41,35	31,71	

2. Stickstoffsäuren:

a) Nach Arnd.

Angew. Mischs. g	vorgelegt n/2 H_2SO_4	zurück- titriert n/2 NaOH	verbr. n/2 H_2SO_4	1 g Mischsäure verbraucht n/2 H_2SO_4	b	Prozent HNO_3
1,1050	25,05	19,00	6,05	5,475	Mittelwert: 5,470 n/2 = 2,735 n/1	17,24
1,3040	34,98	27,85	7,13	5,465		

β) Mit dem Nitrometer.

Angew. Mischsäure g	Barom. m/m	Temp.	gefunden NO cm ³	redu- ziert NO	ccm NO auf 1 g — b	o/ o HNO_3	Prozent HNO_3 Mittelwert
1,5150	746	17°	100,02	92,42	61,00	17,17	17,19
1,9385	746	17°	128,60	118,83	61,30	17,21	

Man sieht aus den beiden Versuchsreihen, daß die Bestimmungen der Stickstoffsäuren nach Arnd mit denen nach der Nitrometermethode übereinstimmen.

3. Salpetrige Säure und organische Substanz.

Vorgelegt $KMnO_4$ n/10	an- gewandte Mischsäure cm ³	g	gekocht Minuten	zurücktitriert $Na_2S_2O_3$ n/10	verbraucht $KMnO_4$ n/10	c. auf 1 g Mischsäure verbraucht $KMnO_4$ n/2	d. für organ. Substanz (vgl. 3 a)	für N_2O_3	Mittelwert für N_2O_3
63,00	2,95	5,034	1'	6,65	56,35	2,239	1,040	1,199	1,222 cm ³ n/2 $KMnO_4$
62,90	2,95	5,034	1'	6,02	56,88	2,260	"	1,220	
50,00	2,63	4,489	10'	0,08	49,92	2,255	"	1,215	
50,00	2,45	4,181	10'	1,60	48,40	2,315	"	1,275	
50,00	2,57	4,375	10'	0,52	49,48	2,262	"	1,222	
50,00	2,33	3,9765	5'	3,40	46,60	2,343	"	1,303	
50,00	2,67	4,556	5'	0,83	49,17	2,158	"	1,118	

Mittelwert: c = 2,262 n/2 $KMnO_4$

b) Gesamtorganische Substanz.

An- gewandte Mischsäure*) cm ³	g	$(NH_4)_2SO_4$ g	gekocht Minuten	vorgelegt $KMnO_4$ n/10	gekocht Minuten	zurücktitriert $Na_2S_2O_3$ n/10	verbraucht $KMnO_4$ n/10	d. für 1 g Mischsäure verbraucht $KMnO_4$ n/2
5,00	8,5325	5	10'	44,90	10'	0,95	43,95	1,0302
4,00	6,8260	2	10'	39,90	10'	3,20	36,70	1,0752
3,76	6,4164	2	15'	35,10	1'	2,00	33,10	1,032
3,70	6,3150	5	10'	35,00	1'	2,07	32,93	1,043
3,70	6,3150	5	15'	35,00	5'	2,85	32,15	1,018

*) spez. Gew. 1,7065.

Mittelwert: d = 1,040
cm³ n/2 $KMnO_4$.

c) Salpetrige Säure und leicht oxydable organische Substanz.

Vorgelegt $KMnO_4$ n/10	angew. Mischsäure cm ³	g	Temp.	1 g Misch- säure ent- spricht $KMnO_4$ n/2	Mittelwert	für N_2O_3	f. leicht oxydabl. organ. Substanz	f. gesamt- organ. Substanz	f. schwer oxydabl. organ. Substanz
26,17	2,05	3,50	40°	1,495	1,489	1,222	d ₁ = 0,267	1,040	d ₂ = 0,773
50,57	4,00	6,825	40°	1,482					

4. Berechnung der einzelnen Komponenten in Prozenten:

Mischsäure I	Prozente:
Bei Berechnung auf:	H_2SO_4 HNO_3 N_2O_3 $(COOH)_2$ $C_6H_5O_3$ H_2O
1. H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O	64,32 17,24 — — — 18,44
2. H_2SO_4 , HNO_3 , N_2O_3 , H_2O	64,32 13,67 2,15 — — 19,86
3. H_2SO_4 , HNO_3 , N_2O_3 , $C_6H_5O_3$, H_2O	64,32 15,31 1,16 — — 0,35 18,86
4. H_2SO_4 , HNO_3 , N_2O_3 , $C_6H_5O_3$, $(COOH)_2$, H_2O	63,67 15,31 1,16 0,60 0,26 19,00

wobei: a = 15,85, b_1 = 2,735, c = 2,262, d_1 = 0,267, d_2 = 0,772, d = 1,040.

Man ersieht, daß man rechnerisch zu sehr verschiedenen Zusammensetzungen der Mischsäuren kommt, je nachdem man die Berechnung vornimmt. Die zuverlässigste ist die nach Nr. 4. Die Ursache der rechnerischen Differenzen ist einmal in der Berücksichtigung von salpetriger Säure und organischer Substanz gelegen, die (im Falle 1) als Salpetersäure berechnet sind, dann aber auch, weil die organische Substanz rechnerisch verschieden ins Resultat eingeht, je nachdem, ob sie auf Oxalsäure, welche bei der Bestimmung der Gesamtazidität mitbestimmt, berechnet wird, oder auf abgebaute Cellulose, die keinen Säurecharakter besitzt.

B. Mischsäure II.

1. Gesamtazidität:

Angew. Mischsäure g	verbraucht $n/2$ NaOH	1 g Mischsäure entspricht $n/2$ NaOH	a.
2,8280	94,5	33,42	Mittelwert: 33,42 $n/2$ = 16,71 $n/1$
4,0572	135,5	33,40	
3,7295	124,65	33,43	

2. Stickstoffsäuren:

a) Nach Arnd.

Angew. Mischsäure g	vorgel. $n/2$ H_2SO_4	verbraucht $n/2$ NaOH	verbraucht $n/2$ H_2SO_4	1 g Mischsäure verbraucht $n/2$ H_2SO_4	Mittelwert b	$o/0$ HNO_3
4,0572	50,0	19,60	30,40	7,493	3,75 $n/1$	23,63
3,7295	50,0	22,00	28,00	7,508		

β) Mit dem Nitrometer.

Angew. Mischsäure g	Barom. m/m	Temp.	gefunden NO cm ³	reduziert NO cm ³	ccm NO auf 1 g = b	$o/0$ HNO_3
1,3690	741	16°	125,15	115,27	84,26	23,71
1,2153	741	16°	112,82	101,55	83,56	23,52

3. Salpetrige Säure und organische Substanz:

a) Salpetrige Säure und gesamtorganische Substanz.

Vor- gelegt $KMnO_4$ $n/10$	angew. Misch- säure g	ge- kocht	verbr. $Na_2S_2O_3$ $n/10$	verbr. $KMnO_4$ $n/10$	c. 1 g MS. verbr. $KMnO_4$ $n/2$	d. f. organ. Sub- stanz	c-d. für N_2O_3	Mittel- wert für N_2O_3
49,98	3,1266	1'	13,92	36,06	2,254	0,739	1,515	1,538 $n/2$ $KMnO_4$
49,98	3,3980	2'	10,90	39,08	2,300	0,739	1,561	
Mittelwert c = 2,277 $n/2$ $KMnO_4$.								

b) Gesamtorganische Substanz.

Angew. Mischsäure g	$(NH_4)_2SO_4$ g	gek. Min.	vorg. $KMnO_4$ $n/10$	gek. Min.	zurück- titriert $Na_2S_2O_3$	verbr. $KMnO_4$ $n/10$	d f. 1 g MS. verbr. $n/2$ $KMnO_4$
4,5690	4	10'	24,94	1'	8,77	16,17	0,708
3,6131	2	10'	24,94	1'	10,90	14,04	0,777
5,9635	4	10'	24,94	1'	3,07	21,87	0,733
Mittelwert: d = 0,739 ccm $n/2$ $KMnO_4$.							

c) Salpetrige Säure und leicht oxydable organische Substanz.

Vor- gelegt $KMnO_4$ $n/10$	angew. Misch- säure g	Temp.	verbr. $Na_2S_2O_3$ $n/10$	verbr. $KMnO_4$ $n/10$	1 g MS. ve br. $KMnO_4$ $n/2$	f leicht- oxydabl. organ. Subst.	f. schwer oxydable organische Substanz
24,94	2,1290	40°	4,16	20,78	1,952	1,538	0,414
24,94	2,2143	17°	3,22	21,72	1,962	1,538	0,424
34,91	2,7550	40°	7,93	26,98	1,958	1,538	0,420
34,91	2,1832	17°	3,86	31,05	1,951	1,538	0,413
Mittelwert: 0,418 $n/2$ $KMnO_4$.							

4. Berechnung der einzelnen Komponenten in Prozenten.

Mischsäure II		Prozente:					
Bei Berechnung auf:		H_2SO_4	HNO_3	N_2O_3	$(COOH)_2$	$C_6H_{10}O_5$	H_2O
1. H_2SO_4, HNO_3, H_2O		63,56	23,63	—	—	—	12,81
2. $H_2SO_4, HNO_3, N_2O_3, H_2O$		63,56	20,05	2,16	—	—	14,23
3. $H_2SO_4, HNO_3, C_6H_{10}O_5, H_2O$		63,56	21,21	1,46	—	0,25	13,52
4. $H_2SO_4, HNO_3, N_2O_3, (COOH)_2, C_6H_{10}O_5, H_2O$		62,54	21,21	1,46	0,94	0,11	13,74

wobei: a = 16,71, b_1 = 3,75, c = 2,277, d_1 = 0,418, d_2 = 0,321, d = 0,739.

Darmstadt, Dezember 1920.

[A. 231.]

Über einige neuere Verfahren zum Nachweis einer Wässerung der Milch.

Von Oberstabsapotheker Utz, München.

Die verhältnismäßig vielen und starken Verfälschungen der Milch während des verflorenen Weltkrieges und auch noch nach Beendigung desselben haben Veranlassung gegeben, dem Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Von allen bisher empfohlenen Verfahren, diesen Nachweis zu führen, darf die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Milchserums als das einfachste und dabei doch sicherste bezeichnet werden. Selbstverständlich muß nicht nur bei der Herstellung des Serums selbst, sondern auch bei der Entnahme der für die Beurteilung unerlässlichen Stallproben mit der erforderlichen Sorgfalt verfahren werden. Von den verschiedenen Vorschriften zur Gewinnung des Milchserums für die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens hat das Chlorkalziumserum nach Ackermann in nahezu allen Untersuchungsstellen, in denen man sich überhaupt des genannten Verfahrens bedient, Eingang gefunden.

In den letzten Monaten ist nun eine Reihe neuer Verfahren bekannt geworden, die zur Ermittlung eines Wasserzusatzes zur Milch empfohlen wurden. Zweck dieser Ausführungen soll es sein, diese neueren Verfahren hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu besprechen.

So bestimmt H. Durand (J. Ind. Eng. Chem. 9, 44, 1917) unter der Voraussetzung, daß das Serum von Vollmilch eine konstante Menge Silber löst, die sich bei Zusatz von Wasser erhöht, durch Titration mit Rhodanlösung die Silbermenge, die im Serum vorhanden ist, wenn man 2 g fein gepulvertes Silbernitrat zu 100 ccm Milch hinzufügt.

Ich habe mit diesem Verfahren einige Versuche angestellt, aber, wie auch gar nicht anders zu erwarten war, höchst unünstige Ergebnisse damit erzielt. Zunächst muß erwähnt werden, daß das Verfahren für die Praxis viel zu umständlich ist und zu lange Zeit beansprucht. Dann kommt in Betracht, daß eine und dieselbe Milch unter verschiedenen Versuchsbedingungen — Schwankungen der Temperatur, häufigeres oder weniger häufiges Umschütteln u. dergl. — schon verschiedene Mengen Silber zu lösen imstande ist. Das gleiche trifft natürlich auch auf Milch zu, die mit Wasser versetzt ist. Geringer Wasserzusatz ist nach diesem Verfahren infolge der großen Schwankungen in den Werten überhaupt nicht nachzuweisen, und auch bei stärkerer Verfälschung der Milch durch den Zusatz von Wasser wird es schwer sein, ein einwandfreies Gutachten auf Grund der mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse abzugeben. Angefügt mag werden, daß auch der Chlorgehalt des zum Verfälschen der Milch verwendeten Wassers einen Einfluß auf die Befunde ausübt. Das Verfahren von H. Durand ist also nach meinen Untersuchungen für den Nachweis einer Wässerung der Milch für praktische Zwecke nicht brauchbar.

Ferner sind zwei Verfahren veröffentlicht worden, die beide den Zweck verfolgen, für den Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch die Menge des nach bestimmten Verfahren abgeschiedenen Serums zu messen und daraus auf die Reinheit oder Verfälschung einer Milch zu schließen. Nach Knappe (Chem.-Ztg. 38, 941 [1914]) werden 10 ccm Milch in einem Reagenzglas durch einen Tropfen Lablösung zum Gerinnen gebracht, indem das Glas etwa 2 Min. in Wasser von 35–40° eingetaucht wird. Beim Beginn des Gerinnens wird mit einem Platindraht gerührt, um das Zusammenballen des Kaseins zu einer kompakten Masse zu verhindern. Das Ganze wird in einen sehr feinmaschigen Drahtnetzylinder gegossen, der sich im oberen Teile eines unten verjüngten Glasrohres befindet. Der verjüngte Teil ist in 10 ccm geteilt; in ihn fließt das Serum ab, wobei der im Drahtnetz zurückbleibende Quark mit einem entsprechend dicken Glasstab zusammengedrückt wird, um alles Serum auszutreiben. Wenn die Flüssigkeit mehr als 8 ccm beträgt, liegt Wässerung der Milch vor.

Ähnlich verfährt W. Gerö (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 32, 572 [1916]). 100 ccm Milch werden in einem weithalsigen Stöpselglas der Gerinnung überlassen. Man wartet erforderlichenfalls unter Einstellen in warmes Wasser oder in den Brutschrank, bis sich der geronnene Teil von der Flaschenwand absondert, was durch Schiefhalten der Flasche und Drehen befördert werden kann, gießt dann die abgeschiedene Flüssigkeit auf ein Filter von 9,5 cm Durchmesser, hält den Trichter gut bedeckt, gibt nach achtstündigem Filtrieren die Molke in ein Meßglas und bestimmt so die Menge bei 17°. Die normale Molkenmenge beträgt 59–65 (selten 68) ccm; eine größere Menge zeigt Wasserzusatz an.

Für die Brauchbarkeit dieser beiden Verfahren gilt das gleiche, was ich oben über das Verfahren von Durand gesagt habe. Sie sind also beide für die Praxis unbrauchbar.

In Nachstehendem werden nun zwei Verfahren behandelt, die sich auf die Ermittlung des Lichtbrechungsvermögens des Milchserums gründen. Bei der Methode nach Ackermann wird bekanntlich das Milchserum in der Weise gewonnen, daß 30 ccm Milch mit Chlorkalziumlösung von bestimmter Stärke versetzt werden; die Mischung wird dann eine Viertelstunde im kochenden Wasserbade erhitzt und das Serum nachher einfach vom ausgeschiedenen Kasein abgesehen. Bei dem Kohlen- und Gasmangel im letzten Winter war das Erhitzen der Milch während einer Viertelstunde eine Arbeit, die bei größeren Reihen von Milchuntersuchungen einen immerhin nicht unbedeutenden Gasaufwand erforderte. Es ist daher nur zu begrüßen,