

Über die direkte Bestimmung des Chlorions in der Milch mit Hilfe der visuellen Leitfähigkeitstitration.

Von H. SCHORSTEIN, G. JANDER und O. PFUNDT.

Anorganische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratoriums Göttingen.

(Eingeg. 29. Januar 1929.)

Bei der Beurteilung einer Milch ist die Menge des in ihr enthaltenen Chlors insofern von Bedeutung, als man aus einem abnormen Chlorgehalt auf Krankheiten des Rindes schließen kann, das die Milch lieferte. Zum Zwecke der Chlorbestimmung werden verschiedene Verfahren angewandt. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird die Milch zusammen mit Soda verascht und das Chlor als Silberchlorid zur Wägung gebracht. Die Nachteile dieser Methode liegen darin, daß sie viel Zeit erfordert und auch Chlorverluste nicht ausschließt. Bei den titrimetrischen Bestimmungen fällt man mit überschüssigem Silbernitrat und titriert mit Rhodanammon zurück. Die Titration hat den Vorteil, daß sie erheblich weniger Zeit in Anspruch nimmt als die gewichtsanalytische Bestimmung. Es lassen sich aber auch hier gewisse Fehlerquellen nicht wegleugnen, z. B. der Umsatz zwischen Silberchlorid und Rhodanammon, der erheblich ist, wenn der Niederschlag etwa noch suspendiert ist, und selbst dann nicht ganz zu vermeiden ist, wenn das Silberchlorid ausgeflockt ist. Auch ist der Endpunkt nicht immer mit der wünschenswerten Schärfe zu erkennen.

Um diesen Nachteilen aus dem Wege zu gehen, hat man versucht, den Chlorgehalt der Milch direkt mit Hilfe von physikalisch-chemischen Titrationsmethoden zu bestimmen. So hat in der letzten Zeit Sundberg eine potentiometrische Chlorbestimmung in der Milch ausgearbeitet¹⁾. Da es nach einigen früher angestellten Versuchen²⁾ möglich schien, das Chlor in der Milch direkt konduktometrisch zu titrieren, haben wir versucht, die hierfür erforderlichen Bedingungen festzulegen.

Bei den Versuchen wurde frische Milch unter Anwendung einer Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitration titriert³⁾.

Zum Vergleich bedienten wir uns der folgenden Titrationsmethode⁴⁾. 10 ccm Milch werden mit 3 ccm Silbernitratlösung (Normalfaktor 0,1812) versetzt und dazu 10 ccm konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die Lösung wird in der Siedehitze so lange mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die dabei eintretende Färbung noch eben verschwindet. Man erreicht so, daß der größte Teil der organischen Substanz zerstört wird. Dann wird filtriert und in dem klaren Filtrat der Überschuß von Silbernitrat mit Rhodanammon zurücktitriert. Eine Blindprobe, bei der statt Milch eine Kochsalzlösung bekannten Gehaltes genommen und das Kaliumpermanganat mittels Oxalsäure zerstört wurde, ergab, daß bei dieser Art der Bestimmung keine Chlorverluste eintreten.

Unsere Versuche wurden in einem Leitfähigkeitsgefäß vorgenommen, das jedesmal mit 10 ccm Milch und 50 ccm Wasser beschickt wurde. (Die Widerstands-

kapazität des Gefäßes betrug 0,26.) Die ersten Titrationen, bei denen der Zusatz von Salpetersäure (etwa 0,143-normal) nicht dosiert war, ergaben stark schwankende Werte; darunter auch solche, die den Vergleichstitrationen (1,80; 1,80; 1,81 ccm) entsprachen. Es lag nun nahe, systematisch den Salpetersäurezusatz zu variieren. Aus einer in dieser Richtung angestellten Versuchsreihe ergab sich eindeutig eine Abhängigkeit des Reagensverbrauches von der Säurekonzentration. Auffallend war aber, daß sich ein bestimmtes Gebiet erkennen ließ, in dem das Ergebnis mit der Vergleichstitration übereinstimmte.

Es lag deshalb nahe, diesen Bereich etwas genauer festzulegen. Die Versuchsbedingungen blieben die gleichen, die Salpetersäure wurde 0,1-normal genommen. Für die betreffende Milchprobe ergab die Vergleichstitration einen Silbernitratverbrauch von 1,78 ccm. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Gang der Ergebnisse bei wachsendem Säurezusatz.

Reihenversuch I. (Graphische Darstellung: Abb. 1.)								
HNO ₃ -Zusatz	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	1,6
AgNO ₃ -Verbrauch	1,84	1,84	1,81	1,78	1,78	1,78	1,72	1,69

Dieser Reihenversuch bestätigt, daß es einen Bereich des Salpetersäurezusatzes gibt, in dem der Silbernitratverbrauch konstant ist und mit dem durch die Vergleichstitration gefundenen übereinstimmt. Dasselbe ergab ein weiterer Reihenversuch. (Versuchsbedingungen wie vorher, nur andere Milch. Die Vergleichstitrationen ergaben einen AgNO₃-Verbrauch von 1,79 ccm.)

Reihenversuch II.								
HNO ₃ -Zusatz	0	0,3	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4
AgNO ₃ -Verbrauch	1,83	1,83	1,82	1,80	1,79	1,79	1,79	1,72

Einem Verbrauch von 1,79 ccm Reagenslösung entsprechen 0,115% Chlor. Die richtigen Werte wurden also in dem gleichen Bereich des Salpetersäurezusatzes wie vorher gefunden. Ein weiterer Reihenversuch bestätigte nochmals die Ergebnisse. Daraus ist zu schließen, daß man in frischer Milch den Chlorgehalt direkt konduktometrisch titrieren kann, wenn man 10 ccm unter Zusatz von 50 ccm Wasser und 1 ccm 0,1-normaler Salpetersäure titriert.

Da man des öfteren vorgeschlagen hat, die Bestimmung des Chlors in der Milch nach Zusatz von Essigsäure vorzunehmen, stellten wir auch hierfür einen entsprechenden Reihenversuch an. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, die Milch dieselbe wie bei Versuch II. (Silbernitratverbrauch 1,79 ccm.) Die Essigsäure wurde $\frac{1}{2}$ -normal genommen.

Reihenversuch III. (Graphische Darstellung: Abb. 1.)								
CH ₃ COOH-Zusatz	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	ccm
AgNO ₃ -Verbrauch	1,83	1,77	1,74	1,71	1,70	1,69	1,69	ccm
CH ₃ COOH-Zusatz	1,2	1,5	2,0	3,0	4,0	ccm		
AgNO ₃ -Verbrauch	1,74	1,73	1,71	1,87	1,88	ccm		

Die Werte sind anfangs zu niedrig, dann aber steigen sie über die richtigen hinaus. — Graphisch dargestellt erhält man für die Abhängigkeit des Reagensverbrauches vom Säurezusatz die Kurven der Abb. 1.

¹⁾ Sundberg, Ztschr. Unters. Lebensmittel 56, 32 [1928].

²⁾ Dissertation O. Pfundt, Göttingen, 1925. Ferner Jander u. Pfundt: „Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen“ (Bd. 26 der Sammlung „Die Chemische Analyse“; Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1929).

³⁾ Die Apparatur ist von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, vollständig oder in einzelnen Teilen zu beziehen.

⁴⁾ Diese Methode ist bei der Bestimmung von Chlor in Butter und Käse gebräuchlich.

Die Unterschiede zwischen den Kurven bei Zusatz von Salpetersäure und Essigsäure, die sich mit der gleichen Milch ergaben, sind deutlich. Vielleicht liegt der Grund für den zu hohen Reagensverbrauch bei un-

rechnen kann, wurde sie auf potentiometrischem Wege bestimmt⁵⁾. Die Milch wurde dazu mit Chinhydron versetzt, eine blanke Platinelektrode eingetaucht und die Spannung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode ge-

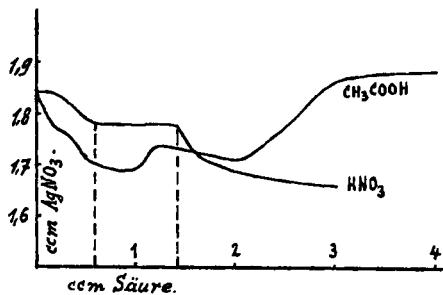


Abb. 1.

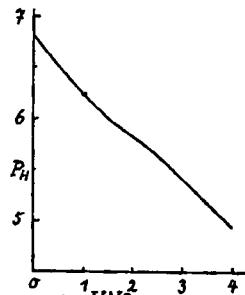


Abb. 2.

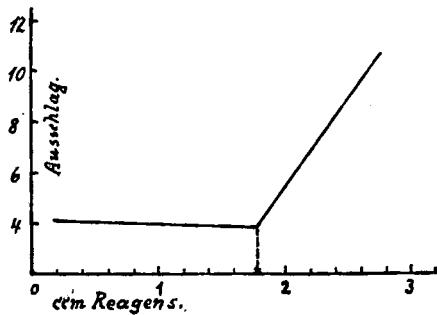


Abb. 3.

genügendem Salpetersäurezusatz darin, daß die Wasserstoffionenkonzentration nicht groß genug ist, um das Ausfallen von Silberphosphat zu verhindern. Daß das Ergebnis bei größerem Gehalt an Salpetersäure zu niedrig wird, ist vielleicht durch das Mitreißen von Chlor bei der fortschreitenden Koagulation der Milch zu erklären. Bei der Essigsäure liegt der Fall dadurch anders, daß deren koagulierende Wirkung schon bei geringem Zusatz eintritt, also sofort Chlorid eingeschlossen werden kann. Der Grund für den zu hohen Reagensverbrauch bei wachsender Essigsäurekonzentration ist vielleicht darin zu suchen, daß das ausfallende Silberchlorid Silberacetat mitreißt.

Da man bei gepufferten Lösungen, zu denen auch die Milch gehört, die Wasserstoffionenkonzentration nicht einfach aus der Menge der zugesetzten Säure er-

messen. Das Ergebnis ist aus der graphischen Darstellung (Abb. 2) zu entnehmen. Es geht daraus hervor, daß die Wasserstoffionenkonzentration bei unseren Titrationen etwa $10^{-6.25}$ betragen hat.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine direkte konduktometrische Chlorbestimmung in der Milch unter den angegebenen Bedingungen möglich ist. Hervorzuheben ist die einfache Handhabung der Apparatur, ferner die kurze Dauer der Titration, die sich nur auf zwei bis drei Minuten beläßt. Außerdem ist die Genauigkeit nicht geringer als bei den bisher üblichen Methoden. Eine der Titrationskurven ist in Abb. 3 wiedergegeben.

[A. 15.]

⁵⁾ Vgl. z. B. E. Mislowitzer, „Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten“ (Springer 1928).

Zur Frage der Bestimmung des Zersetzunggrades des Torfes. (Die quantitative Bestimmung der Cellulose.)

Von Dr. WASSILI I. KOMAREWSKY.

Laboratorium des wissenschaftlichen Torfforschungsinstituts „Instorf“, Moskau.

(Eingeg. 23. Januar 1929)

Bei der Untersuchung des Torfes kommt der Bestimmung seines Zersetzung- oder Verhorfungsgrades eine große theoretische und praktische Bedeutung zu. Bis jetzt herrscht jedoch bezüglich der Frage, was eigentlich unter diesem Begriff zu verstehen ist, keine genügende Klarheit¹⁾. Gegenwärtig gewinnt die Theorie von Fr. Fischer und H. Schrader²⁾ immer mehr Anhänger. Die genannten Forscher weisen nach, daß während der Torf- und Kohlenbildung die Cellulose abgestorbener Pflanzen von Bakterien zerstört, das Lignin jedoch in Huminsubstanzen verwandelt wird. Ohne genauer auf diese Fragen einzugehen, muß bemerkt werden, daß mit dem Alter des Torfes die Menge der unveränderten Cellulose zweifellos abnimmt und daß die quantitative Ermittlung ihres Gehaltes im Torfe ein außerordentlich wichtiges Kriterium bei Bestimmung seines Zersetzunggrades abgibt. Die Cellulose ist der einzige Stoff in der Pflanzenmembran, der in unveränderter Art im Torfe erhalten geblieben ist. Die unbedeutende Menge Lignin, Hemicellulose, wie auch der Eiweiß-, Gerb- und Farbstoffe (in Summa nicht mehr als 5—6%) kann nicht berücksichtigt werden. In Anbetracht dessen ist es meiner Ansicht nach am wichtigsten, als Maß für den Zersetzunggrad des

Torfes die Menge der in ihm enthaltenen unveränderten Cellulose anzunehmen. Außerdem ist für rein praktische Zwecke eine Bestimmung der nichtzersetzten Cellulose außerordentlich wichtig, da sich viele technologische Eigenschaften des Torfs in direkter Abhängigkeit von der Menge der unveränderten Faser (Cellulose) befinden.

In der vor kurzem veröffentlichten Arbeit von K. Hess und W. Komarewsky³⁾ ist über die Ausscheidung von Cellulose aus Torf und über die Untersuchung ihrer Eigenschaften Mitteilung gemacht worden (Drehung der Polarisationsebene von Lösungen im Schweizer-Reagens, Drehwerte des Acetats in Chloroform u. a.). Es zeigte sich, daß die nach unserem Verfahren ausgeschiedene Torfcellulose ihren Eigenschaften nach mit der Pflanzencellulose vollkommen identisch ist. In vorliegender Untersuchung ist eine genaue quantitative Methode ausgearbeitet worden. Es muß bemerkt werden, daß nur eine solche, auf durchaus genaue physikalisch-chemische Messungen (Drehung der Polarisationsebene) begründete Methode uns berechtigt, die ausgeschiedene Cellulose als individuelles, chemisch reines Präparat zu betrachten und hieraus alle weiteren

¹⁾ C. Blacher, Brennstoff-Chem. 6, 46 [1925].

²⁾ F. Fischer u. H. Schrader, Entstehung u. chemische Struktur der Kohle. Essen 1922.

³⁾ K. Hess u. W. Komarewsky, Ztschr. angew. Chem. 41, 541 [1928].