

es dann auch unerheblich, ob man von der ursprünglichen Vegetation oder von einem Zwischenstadium der Vertorfung ausgeht und den weiteren Verlauf verfolgt. Dieser Verlauf muß immer auf geraden Linien vom Ausgangspunkt zum Nullpunkt stattfinden. Die Punkte liegen auch im wesentlichen zwischen der Linie für das Sphagnum medium und der Linie, die durch den Punkt c für Calluna vulgaris geht, für den bis jetzt der geringste Dextrosewert und der höchste Rückstand unter den Hochmoorplanten gefunden ist (vgl. Tabelle 4).

Man könnte nun denken, ein so gesetzmäßiger Verlauf gestatte auch Einblick in die Einzelheiten des Chemismus der Vertorfung. Man könnte glauben, in diesem geradlinigen Verlauf liege der Beweis, daß die Vertorfung in der Tat nur in einem Vergehen des Kohlehydratanteiles und in unverändertem Fortbestehen des sogenannten Ligninanteiles bestände. Man ist leicht verleitet, anzunehmen, daß etwa ein mit dem Vergehen der Cellulose verbundener Stoffzuwachs, etwa im Sinne einer Humusbildung aus Cellulose, ein verändertes Verhältnis von $\frac{d}{1-r}$ und dementsprechend einen anderen Verlauf der graphischen Darstellung bedingen müßte, in der Weise, daß der Rückstand stärker wächst als der Dextrosewert zurückgeht, daß also die Kurve, die mit den Werten d und $(1-r)$ die Vertorfung darstellt, nach oben von der geraden Linie abweichen müsse; und umgekehrt könnte man denken, daß ein Vergehen des Lignins den Rückstand relativ kleiner mache und damit die Kurve nach unten von der geraden Linie ablenke. Diese Schlüsse sind aber nicht zutreffend. Die gewählte Darstellung gibt über die im Rückstand sich vollziehenden Veränderungen keinen Aufschluß, denn sie beziehen sich ja auf das Säurelösliche und den Dextrosewert, den dies Säurelösliche zeigt. Weder durch den Zuwachs an Stoff, etwa durch Humusbildung, noch den Verbrauch durch Ligninumwandlung oder Abbau wird das Verhältnis $\frac{d}{1-r}$ verändert. Dies läßt sich leicht rechnerisch bestätigen.

Dies Ergebnis weist darauf hin, daß es notwendig ist, die Bestimmungen, die die Veränderungen im hydrolysierbaren Anteil der Pflanzenbestandteile nachweisen, durch solche zu ergänzen, die die Verände-

rungen im Rückstande in Abhängigkeit vom Vertorfungsgrade zahlenmäßig erfassen. Solche Untersuchungen sind im Gange. Wenn so die vorliegenden Bestimmungen nichts Ausreichendes für den Vertorfungschemismus aussagen, so bedeuten sie doch einen wesentlichen Fortschritt. Gerade die Tatsache, daß Veränderungen, und zwar Zuwachs oder Verbrauch im säureunlöslichen Rückstand keinen Einfluß auf den Wert $\frac{d}{1-r}$ bedingen, gibt eine wesentliche Stütze für die exakte Bestimmung der Vertorfungsgrade. Das Konstantbleiben des Ausdruckes $\frac{d}{1-r}$ liefert einen Hinweis auf die Vegetation, aus der ein Torf entstanden ist. Wir kommen zur Ansicht, daß, wenn wir D und R für die Ausgangsvegetation richtig treffen, die Ausdrücke I und II übereinstimmende Werte für den Vertorfungsgrad liefern müssen. Schlecht stimmende Werte weisen auf eine andere Ursprungsvegetation hin, so z. B. die Proben 2, 3 und 8 in Tabelle 1. Zur Richtigstellung kann d und r dienen.

Probe 3 zeigt für $\frac{d}{1-r} = 0,7$. Auf der Verbindungsstrecke zwischen Sphagnum medium und Calluna vulgaris läge eine Vegetation mit $D = 0,56$ und $R = 0,8$, wofür $\frac{D}{1-R} = 0,7$ zutreffend wäre. Mit diesen Werten berechnet, erhalten wir für den Vertorfungsgrad der Probe 3: $x_d = 68,0\%$ und $x_r = 68,2\%$, also sehr gute Übereinstimmung und auch besser in die Schichtfolge passend.

Probe 8 liefert für $\frac{d}{1-r} = 0,69$. Dem entspräche für die Ausgangsvegetation z. B. folgendes Wertepaar: $D = 0,552$ und $R = 0,2$. Mit diesen Werten berechnet sich der Vertorfungsgrad für Probe 8: $x_d = 88,4\%$ und $x_r = 88,8\%$. Auch hier ist bessere Übereinstimmung erzielt.

Aus dem Werte $\frac{d}{1-r}$ wird man also, auch wenn die Struktur der Pflanzen vergangen ist, Rückschlüsse auf die Vegetation, aus der der Torf entstanden ist, ziehen können, und sobald die Werte D und R für die in Frage kommenden Pflanzengemeinschaften noch besser festgelegt sind, d. h. wenn nicht nur ihr Verhältnis, sondern auch ihre absolute Größe bekannt ist, kann man die Vertorfungsgrade exakt berechnen.

[A. 34.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über eine neue Verbrennungsmethodik in der Mikro-Elementaranalyse.

Von Dr. A. FRIEDRICH,

Institut für medizinische Chemie der Universität in Wien.

(Eingeg. 16. April 1932.)

Die Verbrennung einer organischen Substanz zum Zwecke der Elementaranalyse ist ein Vorgang, für dessen Durchführung sich keine einheitliche Vorschrift geben läßt und die von der Geschicklichkeit und Erfahrung des Experimentators abhängt. Bekanntlich wird in der quantitativen Mikro-Elementaranalyse bei der Bestimmung des Kohlenstoffes, Wasserstoffes, Halogens und Schwefels im Sauerstoffstrom verbrannt, und zwar bei den letztgenannten Bestimmungen mit glühendem Platin als Kontaktsubstanz.

Bei der neugeschaffenen Mikro-Verbrennungsapparatur für die Kohlenwasserstoffbestimmung¹⁾ mußte auch

hier die bisherige Rohrfüllung (Kupferoxyd) durch den Platinkontakt ersetzt werden, weil stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Substanzen nur dann mit voller Gewähr richtig analysiert werden können, wenn vor einer Reihe von aufeinanderfolgenden Bestimmungen das Verbrennungsrohr mit Bleisuperoxyd frisch beschickt und im Rohr vorbehandelt werden kann; eine Bedingung, die mit einer fixen Rohrfüllung nicht vereinbar ist.

Seit Einführung dieser Apparatur hat eine Reihe von Praktikanten diese Methode erlernt und zum größten Teil, schon von der ersten Analyse angefangen, sehr gute Resultate erzielt. Als einziger Nachteil stellte sich heraus, daß bei schwer verbrennbaren Substanzen oder solchen, welche unzersetzt destillieren, die Zahl der Fehlanalysen durch zu rasche Verbrennung bei Anwendung von Platinkontakt relativ größer war als bei

¹⁾ A. Friedrich, Über die quantitative mikroanalyt. Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, Mikrochem. 10 [1931]; Vortrag auf der 44. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Wien 1931.

Verbrennung mit Kupferoxydfüllung. Analoge Erfahrungen liegen bei der quantitativen Halogen- und Schwefelbestimmung (Spiralenrohr Pregl) vor.

Diese Mängel in der Verbrennungstechnik liegen nicht, wie anzunehmen, so sehr in der ungleichen Mischung der Verbrennungsgase mit Sauerstoff, als vielmehr in dem Umstande, daß bei unversetzt destillierenden Stoffen der Platinkontakt bzw. das Kupferoxyd sowohl die thermische Zersetzung der Substanz als auch die völlige Oxydation der Spaltstücke zu Kohlensäure und Wasser in einem Zuge bewältigen muß. Sind die Substanzdämpfe nur vorübergehend etwas zu dicht, muß eine der beiden Verbrennungsphasen unvollkommen verlaufen und das Fehlresultat bedingen.

Von dieser Überlegung ausgehend, wurde versucht, die Verbrennungsmethodik so abzuändern, daß die thermische Zersetzung der Substanz und die Oxydation der Spaltstücke zu Kohlendioxyd und Wasser getrennt voneinander verlaufen, wobei die Kontaktsubstanz nur die letztere Funktion zu übernehmen hat.

Unter den technischen Möglichkeiten diese stufenweise Verbrennung durchzuführen, hat sich das Einfachste am besten bewährt. Es wurde versucht, zur Verbrennung der Substanz an Stelle der bisher verwendeten Platinenschiffchen ein kleines, einseitig geschlossenes Hartglasröhrchen zu verwenden. Die Substanz wurde in das Röhrchen eingewogen und mit demselben in das Verbrennungsrohr eingeführt, wobei die offene Seite des Röhrchens gegen den Platinkontakt gerichtet ist, wie aus Abb. 1 ersichtlich. Zur Verbrennung wurde mit der Flamme des Bunsenbrenners bei der Öffnung des Röhrchens zu heizen begonnen und der Brenner nach und nach gegen das geschlossene Ende hin verschoben, also gegen die Richtung des Sauerstoffstromes. Gleichgültig, ob eine Substanz in der Hitze sublimiert, destilliert oder sich zersetzt, sie kann vor der Flamme nicht fliehen, da das Röhrchen rückwärts verschlossen ist. Die Substanz muß nach und nach vergasen, und die abziehenden Dämpfe sind gezwungen, an der heißesten Stelle des Röhrchens vorbeizustreichen, wo eine weitere thermische Zersetzung stattfindet. Erst an der Mündung mischen sich die gasförmigen Zersetzungspprodukte mit dem Sauerstoffstrom und gehen mit demselben über den Platinkontakt.

Schon die ersten Versuche führten zu sehr guten Resultaten. Die Verbrennung verläuft in der Regel so, daß die Substanzen zunächst schmelzen und das Tröpfchen an die rückwärtige Wand des Röhrchens wandert. Rückt man mit dem Brenner einige Millimeter weiter, so beginnt sie sich zu zersetzen, was sich durch Ausbreitung des Tropfens, Gelb- bis Braunfärbung desselben zu erkennen gibt. Die Zersetzung schreitet weiter, bis schließlich ein Teil des Röhrchens einen schwarzen Belag aufweist, den man stückweise verbrennt. Sobald man mit dem Brenner beim verschlossenen Teil des Röhrchens angelangt ist und dasselbe blank wird, ist die Verbrennung beendet. Anschließend glüht man das Verbrennungsrohr, wenige Zentimeter nach der Mündung bis zum Platinkontakt in 8 bis 10 min durch.

Die Verbrennung im Substanzröhrchen dauert je nach dem Verhalten der Substanz 10 bis 20 min. Es ist selbstverständlich, daß man mit dem Brenner erst dann weiterrückt, wenn die vorangehende Reaktion vollkommen abgeklungen bzw. keine weitere Veränderung sichtbar ist. Im allgemeinen rückt man mit dem Brenner alle 2 min 2 bis 3 mm vor, nur wenn die Zersetzung der Substanz beginnt, bleibt man 4 bis 5 min an

Ort und Stelle. Der Bunsenbrenner hat einen schwach blauen Kegel (Abb. 1), dessen Spitze das Drahtnetzröhrchen erreicht.

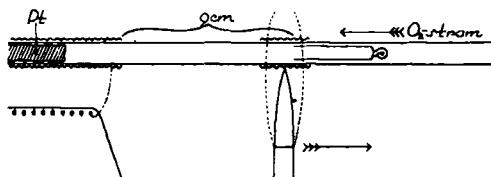


Abb. 1.

Diese Verbrennungsmethodik brachte zwei weitere Vorteile mit sich:

1. Das durchsichtige Glasröhrchen gestattet eine genaue Beobachtung der ganzen Substanz während der Verbrennung und somit auch eine leichte Leitung des Verbrennungsprozesses.

2. Ein Zurücksteigen der Substanz oder deren Zersetzungspprodukte gegen die Mündung des Verbrennungsrohres ist ausgeschlossen, da durch die teilweise Verlegung des Rohrquerschnittes der Sauerstoffstrom rasch über das Röhrchen streicht.

Um diese Verbrennungsmethodik zu erproben, haben mehrere Herren nach diesem Verfahren gearbeitet, darunter einige, welche überhaupt noch nie eine Verbrennungsanalyse durchgeführt hatten. Die erzielten Resultate waren durchaus sehr gut, wobei zu bemerken ist, daß auch über Platinkontakt schwer zu verbrennende Substanzen wie Perylen oder Veronal einwandfrei analysiert wurden. Ganz hervorragend waren die Ergebnisse bei der Mikro-Schwefelbestimmung. Bei dieser Bestimmung wurden bisher die Verbrennungen bis über 1 h ausgedehnt, und trotzdem gab es gelegentlich kleinere oder größere Fehlresultate durch mangelhafte Verbrennung. Nach dem neuen Verfahren betrug die maximale Verbrennungszeit 20 bis 25 min und hat bis heute nicht ein einziges Fehlresultat ergeben.

Nach diesen praktischen Ergebnissen stellt die Teilung des Verbrennungsprozesses und die dadurch gebogene Entlastung des Platinkontaktes einen Fortschritt in der Vereinfachung und Sicherheit des Verbrennungsprozesses dar.

Die Substanzröhrchen.

Die Röhrchen sind aus Supremaxglas hergestellt, 4 cm lang (ohne Hacken), haben eine Wandstärke von rund 0,6 mm und 7 mm äußeren Durchmesser. Wesentlich ist dabei, daß das geschlossene Ende so flach wie möglich gehalten ist. Um die Röhrchen bequem anfassen und legen zu können, ist über die



Abb. 2.

selben ein Aluminiumdraht gewickelt, wie aus Abb. 2 ersichtlich. Beim Arbeiten an der Waage werden sie immer mit der Pinzette beim Draht angefaßt. Die Firma Paul Haack in Wien, welche diese Röhrchen herstellt, fertigte hierzu kleine Einfülltrichter an, welche auf der Mündung aufsitzen und etwas kürzer sind als das Röhrchen; man kann damit die Substanz bequem auf den Boden einfüllen, ohne die Wände zu benutzen, was für die Verbrennung von Vorteil ist. Außer den offenen Röhrchen wurden auch solche hergestellt, welche an der Mündung einen Innenschliff besitzen und mit Glasstopfen verschließbar sind (für hygrokopische Substanzen). Das Schliffstück hat die wiederholten Erhitzungen ohne weiteres ausgehalten.

Zur Einführung des Röhrchens in das Verbrennungsrohr faßt man es am Draht, steckt den vorderen Teil in die Mündung des Verbrennungsrohrs, bis der Draht anstoßt, und schiebt mit einem Glassstab das Röhrchen aus der Drahtrolle in das Rohr; den Draht legt man in den Exsikkator zurück. Der Abstand der

Mündung des Substanzröhrlchens vom Rand des Langbrenners soll mindestens 9 cm betragen. In der Regel bleibt dieser Zwischenraum vollkommen rein, nur bei manchen schwer zersetzlichen Stoffen kommt es vor, daß sich ein dünner Belag ansetzt, den man nachträglich verbrennt, sobald die Hauptverbrennung vorüber ist. Bei Verbrennung stickstoff- und halogenhaltiger Stoffe kommt es oft zur Bildung von Ammonchlorid oder Ammonbromid, welches sich in diesen Zwischenraum kristallisiert absetzt.

Zur Reinigung der Röhrchen wischt man sie außen und innen gründlich mit Rehleder ab; im allgemeinen können dieselben nach einer Verbrennung, sobald sie abgekühlt sind, wieder in Verwendung treten, ohne Zwischenreinigung. Bei starken Verunreinigungen erhitzt man dieselben in einem Reagensglase mit Schwefelchromsäure am Wasserbade, oder man legt sie in ein altes oder gebrochenes Verbrennungsrohr, welches in eine Klemme gespannt ist, und glüht sie einmal durch.

[A. 32.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

29. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Bremen, 6. und 7. Mai 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Boemer, Münster.

In seiner Eröffnungsansprache wies der Vorsitzende darauf hin, daß es unter den heutigen schwierigen wirtschaftlichen Verhältnissen durchaus falsch wäre, die Lebensmittelüberwachung abzubauen. Es ist daher besonders zu begrüßen, daß dies auch durch die Behörden öffentlich anerkannt wird, wie dies z. B. in dem Runderlaß des Preußischen Ministeriums für Volkswohlfahrt vom 21. Dezember 1931 an die Regierungspräsidenten geschehen ist, in dem es heißt: „Alle Kontrolleinrichtungen auf dem Gebiete der öffentlichen Gesundheitspflege sind in vollem sachlichen und personellen Umfang aufrechtzuerhalten, insbesondere auch diejenigen, die sich auf Lebensmittelkontrolle (Nahrungsmittelpolizei, Veterinärpolizei, chemische und Medizinaluntersuchungsämter), auf Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Flußverunreinigung beziehen.“

Prof. Boemer begrüßte dann als Vertreter des Reichsministeriums des Innern und des Reichsgesundheitsamtes Geh. Reg.-Rat Dr. Kerp, für das Preußische Ministerium für Volkswohlfahrt Prof. Dr. Bamnes, für das Bayerische Staatsministerium des Innern Ministerialrat Dr. Schwindt, weiter die Vertreter des Sächsischen Staatsministeriums, der Württembergischen, Badischen und Braunschweigischen Ministerien sowie die Vertreter der Freien Hansestadt Bremen und der befreundeten Organisationen und Vereine, des Vereins deutscher Chemiker, des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker, des Bundes Deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler. Oberregierungsrat Dr. Merves überbrachte die Grüße des Vereins deutscher Chemiker.

In der geschäftlichen Sitzung wurde u. a. die Umbenennung des Vereins in „Verein Deutscher Lebensmittelchemiker“ beschlossen. Als Ort der nächstjährigen Tagung wurde Eisenach gewählt. —

Prof. Dr. Nottbohm, Hamburg: „Zur Beurteilung der Schmelzkäse.“

Die Frage der Beurteilung der Schmelzkäse gewinnt an Bedeutung, da 40% aller im Handel befindlichen Käse heute Schmelzkäse sind. Das Ausgangsmaterial hierfür ist nicht ganz erstklassiger Käse, der geweicht, gewaschen, entrindet, geschnitten und auf feinen Walzen gepreßt, sodann im Vakuumkessel mit den sogenannten Richlösungen (Alkali- und Erdalkalisalze der Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure, Salze der Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure) versetzt wird. In der Definition soll nach dem Vorschlag des Vortr. auf die Verwendung dieser Stoffe hingewiesen werden, während in den vom Bund der Deutschen Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler aufgestellten Begriffsbestimmungen sowie im Schweizer Lebensmittelbuch die Anwendung der Wärme erwähnt, der Hinweis auf die Verwendung der Chemikalien aber vermieden wird. Die weiteren Ausführungen des Vortr. erstreckten sich insbesondere auf den Fettgehalt der Schmelzkäse und dessen Kennzeichnung sowie auf den Wassergehalt.

In der Aussprache wird der von dem Vertreter des Verbandes der Schmelzkäserien geäußerte Wunsch, an Stelle des Wortes „Schmelzkäse“ die Bezeichnung „Käse ohne Rinde“ zuzulassen, abgelehnt. Hinsichtlich der Kennzeichnung des Fettgehaltes herrschten Meinungsverschiedenheiten. Während die Vertreter der Schmelzkäseindustrie wie auch ein Teil der Nahrungsmittelchemiker der Ansicht waren, daß ein aus vollfettem Rohkäse hergestellter Schmelzkäse die Bezeichnung „vollfett“ auch dann noch tragen könne, wenn der für vollfette Käse

erforderliche Mindestfettgehalt von 45% infolge des bei der Herstellung des Schmelzkäses erforderlichen Zusatzes der Salze eine geringe Herabminderung (auf etwa 43%) erfahren habe, vertrat ein anderer Teil, darunter insbesondere Geheimrat Kerp, den Standpunkt, daß ein als vollfett bezeichneter Schmelzkäse unbedingt den für vollfette Käse geforderten Mindestgehalt von 45% Fett in der Trockenmasse aufweisen müsse; die durch die Herstellung bedingte eventuelle Verringerung des Fettgehaltes könnte durch Zusatz von Butterfett ausgeglichen werden. Eine Begrenzung des Wassergehaltes wird allgemein als wünschenswert erachtet. Es wird eine Kommission gewählt, die unter Leitung von Prof. Nottbohm Leitsätze für die Beurteilung von Schmelzkäse ausarbeiten soll. —

Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt a. M.: „Leitsätze für die Beurteilung der Mineralwässer.“ (2. Lesung.)

Entsprechend den Beschlüssen der Heilquellenkommission für radioaktive Mineralwässer soll der Gehalt an Radiumemanation von 50 auf 800 Mache-Einheiten erhöht werden. An die künstlichen Mineralwässer sollte man die gleichen Forderungen stellen wie an die natürlichen. Ein Auffüllen des Wassers in Flaschen zum Zwecke des Versandes soll nicht zulässig sein für diejenigen Thermalwässer, die nur ihrer Temperatur nach zu den Mineralwässern gehören.

In der Aussprache konnte über die prinzipielle Frage, ob die radioaktiven Wässer überhaupt unter die Mineralwasser-Verordnung fallen sollen oder nur als Heilmittel anzusehen seien, die als solche von der Mineralwasserverordnung nicht erfaßt werden und unter die Heilmittelverordnung fallen, eine einheitliche Meinung nicht erzielt werden. Da sich auch schwerwiegende Meinungsverschiedenheiten bei der Erörterung der künstlichen Mineralwässer ergaben, insbesondere über die Kennzeichnung der nur mit Kohlensäure versetzten Wässer, und sogar die Definition der Mineralwässer angezweifelt wurde, wurde die ganze Frage von der Tagesordnung abgesetzt und erneut an die Kommission zurückverwiesen. —

Prof. Dr. Beythien, Dresden: „Leitsätze für die Beurteilung der Brauselimonaden.“ (2. Lesung.)

Die im Vorjahr in erster Lesung angenommenen Leitsätze wurden im wesentlichen aufrechterhalten. Inzwischen ist vom Reichsgesundheitsamt der Entwurf zu einer Verordnung über Brauselimonaden ausgearbeitet worden. Dem Wunsche der Brauselimonadenindustrie, die Verwendung von Stärkezucker und Stärkesirup für alle Brauselimonaden auszuschalten, wurde nicht stattgegeben. Die Verwendung von Stärkesirup und auch von Süßstoffen ist aber bei Obstbrauselimonaden unzulässig. Bei den Vorschriften für die Reinheit der zu verwendenden Salze und Säuren sollen einige Erleichterungen hinsichtlich der Anforderungen des Arzneibuchs zugestanden werden. Die Vorschrift für Weinsäure würde lauten: Weinsäure muß den Anforderungen des Arzneibuchs mit folgenden Abänderungen entsprechen: a) Die Prüfung auf Calcium und Schwefelsäure kommt in Wegfall. b) Für die Prüfung auf Blei und Kupfer ist eine Lösung von 5 g Weinsäure in 20 cm³ (statt in 10 cm³) Wasser zu nehmen. c) Der Verbrennungsrückstand darf bis zu 0,3% betragen. Die gleiche Vorschrift gilt für Citronensäure. Bei Milchsäure soll die Prüfung auf Chlor in folgender Weise durchgeführt werden: 1 cm³ Milchsäure wird mit 5 cm³ Wasser verdünnt. Die mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Lösung darf mit 1 cm³ 2%iger Silbernitratlösung sogleich nach Zugabe nur eine Trübung, nicht aber einen Niederschlag geben. —

Prof. Dr. Beythien, Dresden: „Über die Beurteilung der Süßmoste.“

Die alkoholfreien Obstsaftgetränke (Süßmoste) haben eine ständig zunehmende volkswirtschaftliche Bedeutung erlangt. Der Verband der Deutschen Süßmostkelterei hat für die Be-