

nimmt der Ammoniak-Stickstoff-Gehalt vorübergehend wieder zu, bis nach 80 Tagen aller Stickstoff der Jauche in Ammoniak-Stickstoff übergegangen ist. Beim Ansatz VII setzt die Gärung später ein; sie beginnt nach 30 Tagen und schreitet dann annähernd so rasch voran wie die beim Ansatz VIII. Zu diesem Zeitpunkt ist der p_H -Wert beim Ansatz VII annähernd = 8. Beim Ansatz VI ist die Gärung erst nach 43 Tagen in vollem Gange, der p_H -Wert ist wieder ungefähr = 8. Beim Ansatz V ist die Ammoniakbildung nach 80 Tagen noch kaum vorangeschritten, der Gehalt an Ammoniak-Stickstoff beträgt erst 18% des Gesamtstickstoff-

Ammoniakbildung. Beim Ansatz VIII ist schon nach 30 Tagen aller Harnstoff verschwunden. Von da an kann sich Ammoniak nur noch durch Zersetzung von Eiweißstoffen bilden. Die Zersetzung des Harnstoffs bei den Ansätzen VII und VI setzt erst später ein, und zwar sobald der p_H -Wert annähernd gleich 8 ist. Bei den Ansätzen V, IV und III hat sich der Gehalt an Harnstoff-Stickstoff während der Versuchsdauer nicht geändert.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß, wenn die Jauche einen p_H -Wert unter 5,0 bzw. 4,5 hat, die Tätigkeit der Bakterien praktisch gehemmt ist, und daß die Konser-

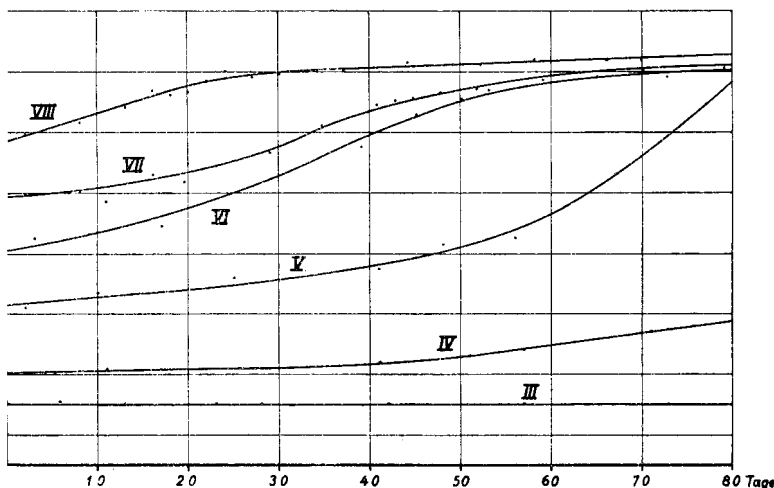


Abb. 1.

gehaltenes. Der p_H -Wert ist nach 80 Tagen = 8,5, die Gärung muß daher jetzt voll einsetzen. Bei den Ansätzen IV und III hat sich während der ganzen Versuchsdauer kein Ammoniak gebildet. Das Wachstum der zersetzenden Bakterien ist bei diesen Säuregraden stark gehemmt. Ansatz IV zeigte Pilzwucherungen, die bei Ansatz V kaum und bei Ansatz III überhaupt nicht zu bemerken waren. In den Ansätzen VI, VII und VIII entwickelten sich keine Pilze.

Die Kurven für die Abnahme des Gehaltes an Harnstoff-Stickstoff gehen alle von dem Wert 3,7 auf der Ordinate aus. Die Abnahme des Gehalts an Harnstoff-Stickstoff bei den einzelnen Ansätzen entspricht der

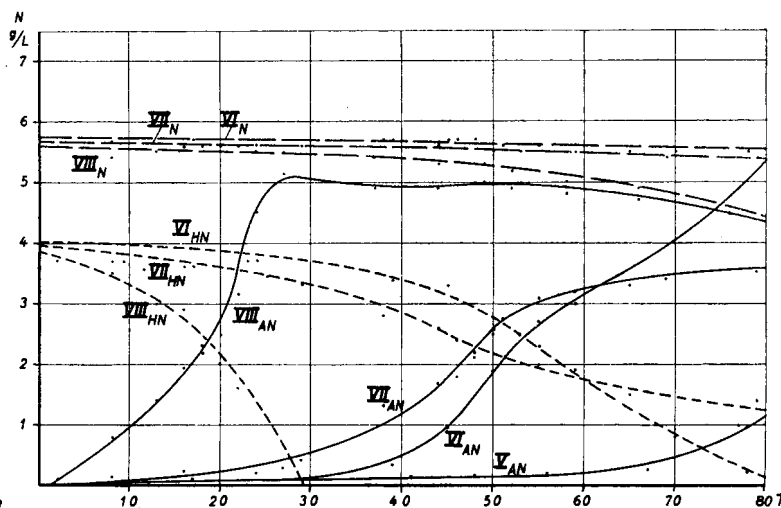


Abb. 2.

vierung der Jauche, d. h. die Erhaltung des Stickstoffs in der Hauptsache als Harnstoff-Stickstoff, fast vollkommen ist. Naturgemäß bleibt auch organische Substanz, die bei Gärung zu Kohlensäure abgebaut wird, praktisch erhalten. Stellt man den Säuregrad der Jauche auf den p_H -Wert 5,0 ein, so wird für 100 l Jauche ungefähr 1 kg 98%ige Schwefelsäure gebraucht, wobei 560 g Stickstoff (rund $\frac{1}{2}$ kg) gebunden bleiben; d. h. bei einem Schwefelsäurepreis von 10,— RM. für 100 kg kostet die Konservierung von 1 kg Stickstoff 0,20 RM.

Den praktischen Wert des Verfahrens wird der landwirtschaftliche Betrieb zu entscheiden haben. [A. 29.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung von Trockensubstanzgehalten, insbesondere von Lösungen von schwierig zu trocknenden Stoffen.

Von Dr. PAUL SCHUFFTAN.

(Eingeg. 17. Februar 1936.)

Mitteilung aus dem Laboratorium der Ges. f. Linde's Eismaschinen A. G., Höllriegelskreuth bei München.

Die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes von Flüssigkeiten wie Milch, Fruchtsäften usw. begegnet gewissen Schwierigkeiten, da die Rückstände dieser Stoffe hygroskopisch und leicht zersetzlich sind.

Die letzten Wasserreste lassen sich mit den bisher üblichen Methoden nur schwer und langsam entfernen¹⁾, auch ist bei hygroskopischen Rückständen die anschließende Wägung, falls nicht besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, mit ziemlichen Fehlern behaftet. Aus diesen Gründen beschränkt man sich in der Regel auf die Anwendung indirekter Methoden¹⁾, bei denen aus der Dichte oder dem Brechungsindex der gegebenenfalls verdünnten Lösungen aus Tabellen, die für Lösungen ähnlicher Zu-

sammensetzung gelten, der dazugehörige Trockensubstanzgehalt, allerdings nur annähernd, gefunden werden kann.

Die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Kältekonzentrierung von Lösungen unter Abscheidung des Wassers in Form von Eis erforderte sehr zahlreiche Trockensubstanz-(TS-) Bestimmungen und gab den Anlaß zur Entwicklung einer direkten, schnellen und genauen Methode zur TS-Bestimmung, die sich auch für die betriebsmäßige Kontrolle eignet.

Wenn man nicht unter hohem Vakuum arbeitet, wird die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Trocknung durch den Vorgang der Diffusion des Wasserdampfes aus dem zu trocknenden Gut in die darüber befindliche Gasphase bestimmt. Eine gute Verteilung des Trockengutes sowie ein möglichst großes Diffusionsgefälle sind

¹⁾ Beythien, Lab.-Buch f. Nahr.-Chemiker, Dresden u. Leipzig 1931, S. 73, 233, 248, 261, 294, 305.

also die Voraussetzungen für einen glatten Verlauf der Trocknung.

Bei der vorliegenden Methode wird die zu trocknende Substanzmenge als Lösung, Emulsion oder Suspension durch Filtrierpapier aufgesogen, wodurch eine einwandfreie Verteilung gewährleistet ist.

Schwieriger ist es, ein genügendes Diffusionsgefälle zu erreichen. Während in den üblichen Trockenöfen die Abführung des gebildeten Wasserdampfes im allgemeinen nicht willkürlich beeinflusst werden kann und den Konvektionsströmungen im Ofen überlassen bleibt, wird hier für den Abtransport des Wasserdampfes ein Trägergas verwendet²⁾, um zwangsläufig die gesamte Oberfläche der zu trocknenden Substanz bespülen zu können. Dieses durchströmt Trockenröhrchen³⁾, die das zur Verteilung des Trockengutes dienende Filtrierpapier in Form eines Zylinders enthalten. Durch diese Anordnung wird unter Vermeidung schädlicher Räume eine sofortige Abführung des sich bildenden Wasserdampfes unter stetiger Erneuerung des Trägergases erreicht.

Eine vollständige Entwässerung des Trockengutes ist grundsätzlich nur möglich, wenn der Wasserdampfdruck im Trägergas niedriger ist als über dem Trockenrückstand bei der Trockentemperatur. Daher muß zur Trocknung hygroskopischer Stoffe, zu denen in erster Linie auch Cellulose und Pektinstoffe gehören, ein trockenes Trägergas verwendet werden. Feuchte Zimmerluft, die in den meisten Trockenöfen als Trägergas dient, ist also ungeeignet⁴⁾. Im vorliegenden Falle wurde Stahlflaschenstickstoff verwendet, der bereits recht trocken ist; für die Trocknung hygroskopischer Stoffe hat sich jedoch eine nachfolgende Feintrocknung des Trägergases als notwendig erwiesen, wofür sich Silicagel bewährt hat. Längere Schlauchleitungen sind zu vermeiden, da durch die Schläuche Wasserdampf aus der Zimmerluft in das Trägergas diffundiert.

Nachträgliche Aufnahme von Wasserdampf aus der Atmosphäre durch den Trockenrückstand wird durch die Verwendung von verschließbaren Trockenröhrchen, in denen Einwägung und Rückwägung stattfindet, ausgeschlossen.

Um bei empfindlichen Stoffen eine chemische Veränderung während der Trocknung zu vermeiden, muß die Trockentemperatur so tief wie möglich gehalten werden; ferner dürfen keine örtlichen Überhitzungen der Substanz auftreten und schließlich ist bei oxydationsempfindlichen Stoffen Ausschluß von Sauerstoff erforderlich.

Beschreibung des Ofens⁵⁾.

Um den Außenmantel eines unten verschlossenen Zylinders aus verzinnem Eisenblech (Abb. 1) läuft die Heizwicklung 1 sowie das Vorwärmrohr 2 für das Trägergas. In den oberen Teil des Zylinders ist eine horizontale Zwischenwand mit konischen Hülsen zur Aufnahme der Trockenröhrchen eingesetzt. Außen ist der Zylinder von einer Wärmeschutzmasse 4 und einem Blechmantel umgeben. Oben ist ein gut abdichtbarer Deckel mit Gasaustrittsstutzen 3 sowie Thermometerstutzen 8 aufgelegt. Das gläserne Trockenröhrchen 5 wird in die Hülse der Zwischenplatte mit einer Dichtung aus Seidenpapier gasdicht eingesetzt. Es ist mit einem nicht gezeichneten Schliffstopfen verschließbar und enthält die Filterhülse 6. Werden weniger Trockenröhrchen eingesetzt als Hülsen in der Zwischenplatte vorhanden sind, so werden die freien Hülsen mit Korkstopfen 7 gasdicht verschlossen. Der Deckel kann mit Hilfe einer Gummidichtung gasdicht gegen den Trockenraum

abgedichtet werden, so daß der Ofen auch unter starkem Unterdruck arbeiten kann. — Abb. 2 und 3 zeigen Photographien eines ausgeführten Versuchsofens. Die Stromauf-

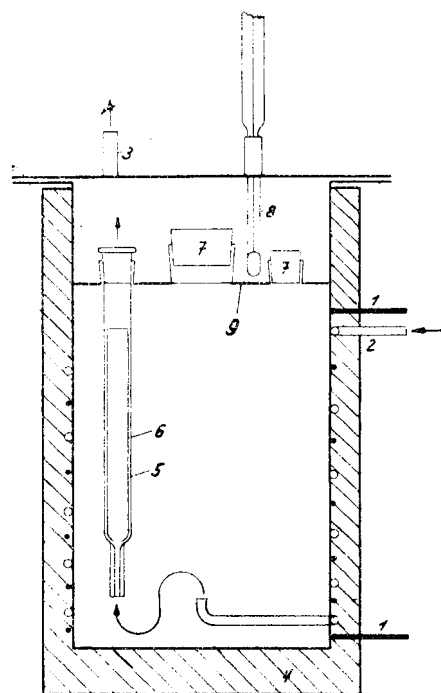


Abb. 1. Trockenofen.

1 Heizwicklung, 2 Gaseintritt, 3 Gasaustritt, 4 Isolation, 5 Trockenröhrchen, 6 Filterhülse, 7 Verschlussstopfen, 8 Thermometer.

nahme des Ofens beträgt bei einer Trocknungstemperatur von 80° in den Röhrchen etwa 50 W.

Die Trockenröhrchen werden nach der Trocknung noch im Ofen durch den Schliffstopfen oben verschlossen, während der Gaseintritt, der als Capillare ausgebildet ist, offen bleiben



Abb. 2.

²⁾ Auerbach u. Borries, Z. Unters. Nahrungsmittel **47**, 177 [1924]. S. H. Meihuizen, Chem. Weekbl. **25**, 494 [1928].

³⁾ Oppé, Chem. Fabrik **1**, 241 [1928].

⁴⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie von Böhmer, Juckenack u. Tillmans. II. Berlin 1935. S. 540.

⁵⁾ Der Ofen mit Trockenröhrchen (beides zum Gebrauchsmuster angemeldet) sowie Filterhülsen können von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, München, Lindwurmstraße 71/73, bezogen werden.

kann, denn selbst bei Abkühlung der Röhrchen in feuchter Zimmerluft kann bei der Kontraktion des Gasinhaltes in die Röhrchen nur so wenig Wasserdampf eintreten, daß dessen Gewicht weit unterhalb der Wägegenauigkeit bleibt. Andererseits ist eine Diffusion von Wasserdampf in die Röhrchen durch die Capillare so verlangsamt, daß sie praktisch keine Rolle spielt; ein Exsiccator ist also nicht erforderlich.

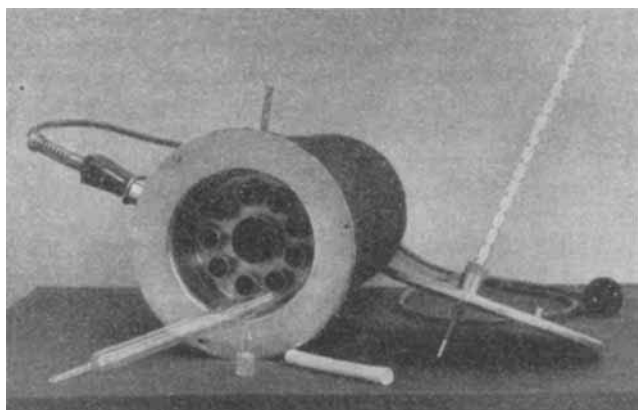


Abb. 3.

Ausführung einer Trockensubstanzbestimmung.

Auch für die Trocknung empfindlicher Stoffe kann die elektrische Heizung so eingestellt werden, daß das Thermometer eine Temperatur von etwa 60° anzeigt. (Die Temperatur im Innern des Röhrchens beträgt dann etwa 80°.) Die Trägergasmenge (Stickstoff) soll mindestens etwa 20 l/h pro Röhrchen betragen; sie wird zweckmäßig mit Hilfe eines Strömungsmessers eingestellt; die Strömungswiderstände der Capillaren der Trockenröhrchen müssen etwa gleich sein, damit sich das Trägergas gleichmäßig auf die verschiedenen Röhrchen verteilt.

Zunächst wird in einem Trockenröhrchen eine beiderseitig offene Hülse aus Filtrierpapier 30 min getrocknet und nach Aufsetzen des Schliffstopfens und Abkühlung gewogen. Sodann wird von der zu untersuchenden Lösung etwa 1 cm³ mit Hilfe einer Pipette gleichmäßig auf der Filterhülse verteilt, worauf wieder gewogen wird. Nuncmehr wird das Trockenröhrchen 2—3 h getrocknet und zurückgewogen. Nach dieser Zeit ist in der Regel die Trocknung vollständig und vollkommene Gewichtskonstanz erreicht.

Bei dickflüssigen Stoffen mit hohem Trockensubstanzgehalt ist das Aufsaugvermögen des Filtrierpapiers nicht ausreichend, so daß die Gefahr einer unvollständigen Trocknung besteht; in diesen Fällen ist die Lösung bis auf einen TS-Gehalt von etwa 15 Gew.-% zu verdünnen.

Beispiel: TS-Gehalt eines Apfelsaftkonzentrates.

Konzentratmenge in Wägegias eingewogen	13,006 g
dazu dest. Wasser	35,388 g
	48,394 g
Trockenröhrchen + getrocknete Filterhülse	26,5040 g
do. + Einwaage an verdünntem Konzentrat	27,7729 g
also Einwaage an verdünntem Konzentrat	1,2689 g
entsprechend $\frac{1,2689 \cdot 13,006}{48,394} = 0,3410$ g Ausgangssubstanz	
Gewicht nach einer Trockendauer von 1 h	26,7070 g
Gewicht nach einer Trockendauer von 2 h	26,7014 g
Gewicht nach einer Trockendauer von 3 h	26,7013 g
Trockenrohr + Filterhülse leer	26,5040 g
also Trockensubstanzgehalt	0,1973 g
oder in Gew.-%: $\frac{0,1973 \cdot 100}{0,3410} = 57,86$ Gew.-%.	

Praktische Ergebnisse.

In besonderen Versuchen wurde der Einfluß der Trockendauer sowie der Menge und der Trockenheit des Trägergases auf die Vollständigkeit der Trocknung untersucht, dabei wurden besonders schwierig zu trocknende Stoffe wie kristallwasserhaltige Salze, stark hygroskopische Stoffe und leicht zersetzliche Substanzen ausgewählt und auch deren chemische Veränderung während des Trocknungsvorganges untersucht.

Die Trockentemperatur betrug 80°, gemessen in den Röhrchen. Als Trägergasmenge haben sich etwa 20 l pro Stunde und Röhrchen als erforderlich erwiesen. Reines

Wasser ist nach 1 h vollständig verdampft, auch aus einer Rohrzuckerlösung läßt sich in dieser Zeit das Wasser vollkommen entfernen. Aus Natriumsulfatlösungen läßt sich in 2 h das wasserfreie Salz gewinnen, ebenso bei Ammoniumsulfatlösungen, doch sind hier die Ergebnisse zu niedrig; offenbar tritt eine geringe Ammoniakabgabe während der Trocknung ein, worauf eine durch freie Säure verursachte Braunfärbung der Filterhülse nach der Trocknung zu deuten scheint. Aus einer Kupfersulfatlösung wurde wasserfreies CuSO₄ nach 3 h Trockendauer erhalten, die vollständige Entwässerung einer Zinkchloridlösung ist in 2½ h möglich.

Bei Chlorcalcium- und Glycerinlösungen spielt bereits der Trocknungsgrad des Trägergases eine erhebliche Rolle. Während sich in diesen Fällen mit ungetrocknetem Stahlflaschenstickstoff eine vollständige Trocknung nicht erzielen läßt, ist sie bei einer nachträglichen Feintrocknung mit Silicagel ohne weiteres möglich. So läßt sich eine Glycerinlösung innerhalb 3 h vollständig entwässern, während die Entwässerung von Chlorcalciumlösungen (Wasserdampfdruck des CaCl₂, H₂O bei 80° etwa 4 mm Hg) etwa 7 h erfordert, Ergebnisse, die um so bemerkenswerter sind, als es sich ja bei beiden Stoffen um ausgesprochene Trocknungsmittel handelt. Bei wäßrigen Citronensäurelösungen werden etwas zu niedrige Werte gefunden; hier scheint eine Wasserabspaltung unter Bildung von Aconitsäure stattzufinden. Hingegen ergab die Trocknung eines Citronensäure-Zuckergemisches der Zusammensetzung, wie sie etwa im Orangensaft vorliegt, den aus der Einwaage berechneten Wert; hier scheint die Gegenwart des Zuckers schützend auf die Citronensäure einzuwirken. In der wäßrigen Lösung des Trockenrückstandes ließ sich Invertzucker mit *Fehling*-scher Lösung nicht nachweisen, was im Widerspruch zu den bisherigen Angaben steht⁷⁾.

Die Ergebnisse von Doppelversuchen von TS-Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei in der Spalte 3 die zu erwartenden Sollwerte angegeben sind, wie sie sich aus der chemischen Analyse bzw. bei Rohrzuckerlösungen aus der Einwaage ergeben.

An festen Stoffen wurden Wasserbestimmungen von Korkschat und Putzwolle durchgeführt. Im ersteren Falle war nach weniger als 3 h Gewichtskonstanz erreicht, während Putzwolle erst nach etwa 20 h Trockendauer einigermaßen gewichtskonstant wurde.

Gelöster Stoff	Trocknungs-dauer h	Gew.-% Trocknung	Trockensubstanz durch chem. Analyse
Na ₂ SO ₄	2	7,02 7,01	7,06 7,16
CuSO ₄	2	3,50 3,54	3,52 3,56
ZnCl ₂	3	5,70 5,66	5,63 5,66
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	5,84 5,80	5,95 5,95
Citronensäure	3	2,20	2,38
Rohrzucker + etwa 2 % Citronensäure	3	33,1 33,1	32,8 aus Einwaage
CaCl ₂	7	7,86 7,86	
Glycerin	3	4,50 4,52	4,55 aus Dichtebest. d. Ausgangslsg.
Rohrzucker	1	49,3 49,4	
			49,4 aus Dichtebest. d. Ausgangslsg. u. aus Einwaage

Anwendung der neuen Methode und Folgerungen.

Die neue Methode wurde in erster Linie zur TS-Bestimmung in **Nahrungsmitteln** wie Milch, Fruchtsäften, Bier, Wein usw. und ihren durch Kälte gewonnenen Konzen-

⁷⁾ Röttgers, Lehrbuch d. Nahr.-Chemie, 5. Aufl., I., S. 842.

traten angewandt. Dabei konnte die Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration dieser Stoffe genau festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigen zum Teil bemerkenswerte Unterschiede gegenüber den Zahlen, wie sie aus der üblichen indirekten Methode erhalten werden. Bei diesen wird die Dichte (oder der Brechungsindex) der zu untersuchenden Lösung ermittelt und darauf aus amtlichen Tabellen, denen die Dichte-Konzentrationsabhängigkeit von Rohrzuckerlösungen zugrunde liegt, der dazugehörige TS-Gehalt abgelesen. Während die bisher angenommene Rohrzuckerkurve durchaus als richtig bestätigt und beobachtet wurde, daß die Traubensaftkurve praktisch mit ihr zusammenfällt, einerlei, ob es sich um roten oder weißen Traubensaft handelt, ergeben sich bei Apfel- und noch mehr bei Orangensaft ziemlich erhebliche Abweichungen; und zwar wird nach der neuen Methode stets ein geringerer TS-Gehalt ermittelt. Das ist nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die indirekte Methode, die ja ausdrücklich als Näherungsmethode bezeichnet wird⁸⁾, nur bei Lösungen von Rohrzucker richtige Ergebnisse liefern kann, während die Trockensubstanz von Fruchtsäften zu

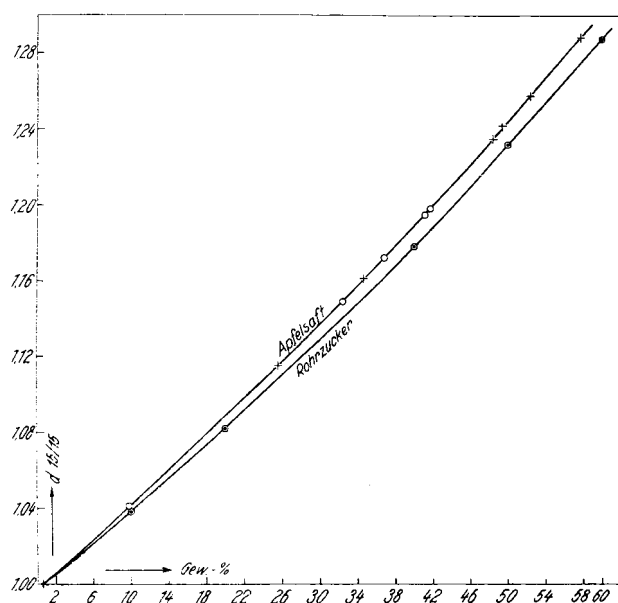


Abb. 4. Abhängigkeit der Dichte von Rohrzucker und Apfelsaft von der Konzentration.

einem erheblichen Teil Fruchtsäuren, Pektine, Aschenbestandteile usw. enthält.

Diesem Umstande trägt auch das Verfahren von Farnsteiner⁷⁾ Rechnung, der für die Nichtzuckerbestandteile Dichtekorrekturen einführt, die allerdings ebenfalls nur eine weitere Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bringen, also keine exakte Bestimmung des TS-Gehaltes ermöglichen können.

Wie sich gezeigt hat, beeinflusst die Herkunft von Fruchtsäften die Dichtekurven so wenig, daß sie allgemeine Gültigkeit beanspruchen können. In Abb. 4 ist als Beispiel die neu ermittelte Apfelsaftkurve neben der Rohrzuckerkurve aufgetragen. Während die Abweichungen im Gebiet der Rohsäfte noch gering sind, ergibt sich bei einem TS-Gehalt von 60 Gew.-% schon eine Abweichung von 2,3%. Bei Multiplikation der Rohrzuckerwerte mit dem Faktor 0,955 läßt sich die Rohrzuckerkurve ganz gut mit der Apfelsaftkurve zur Deckung bringen. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Orangensaftkurve; dort beträgt der Korrekturfaktor sogar 0,93. Die gleichen Faktoren sind bei der refraktometrischen Bestimmung einzuführen, denn auch diese benutzt ja als Grundlage die Rohrzucker-

kurve. Bei Benutzung dieser Faktoren ist also auch mit den indirekten Methoden eine recht genaue Ermittlung des TS-Gehaltes möglich, wenn auch letzten Endes nur eine direkte Methode ganz exakte Ergebnisse zu liefern vermag, insbesondere muß die direkte Methode stets angewandt werden, wenn sich die normale Zusammensetzung der Ausgangssäfte durch Nachbehandlungsverfahren ändern kann.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Bier und Wein, doch kann hier die Zusammensetzung der TS in viel weiteren Grenzen schwanken als bei Fruchtsäften. Der Extraktgehalt dieser Stoffe kann mit der beschriebenen Methode direkt in dem Ausgangsmaterial bestimmt werden, ohne daß wie bei der indirekten Methode eine vorherige Abdestillation des Alkohols erforderlich ist. Das gleiche gilt für Stoffe mit einem Gehalt an flüchtigen Säuren, wie Wein- oder Spritessig. Auch bei Rohmilch oder eingedickter Milch läßt sich mit der neuen Methode leicht der TS-Gehalt direkt bestimmen.

Das Trockenverfahren läßt sich auch für die gravimetrische Analyse **anorganischer Stoffe** mit Vorteil verwenden. Normalerweise müssen dabei die zu bestimmenden Stoffe durch Fällungsreaktionen in Verbindungen übergeführt werden, die filtrierbar sind, bei der Veraschung des Filters chemisch nicht verändert werden und nach dem Glühen Endprodukte definierter Zusammensetzung liefern.

Die Vorgänge der Filtration, Auswaschung und Veraschung sind oft mit nicht unerheblichen Fehlern behaftet. Mit Hilfe der neuen Methode wird es in vielen Fällen möglich sein, diese Operationen ganz oder wenigstens teilweise zu vermeiden. So wurde bereits auf S. 263 gezeigt, daß sich die Salzgehalte von vier recht schwierig zu trocknenden Lösungen anorganischer Salze mit recht hoher Genauigkeit direkt bestimmen lassen.

Läßt sich die Isolierung des zu bestimmenden Stoffes durch Fällungsreaktionen nicht umgehen, so wird man oft die Veraschung durch eine einwandfreie Trocknung ersetzen können. So wurde z. B. der Schwefelsäuregehalt einer Normal-schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Dazu wurde die verdünnte siedende Säure mit einem geringen Überschuß an Bariumchlorid versetzt und die entstandene Suspension von Bariumsulfat durch einen Glasrichter in eine vorher trocken gewogene Schottische Filterhülle Nr. 603 gebracht, wie sie für Extraktionszwecke verwendet wird. In solchen Hüllen ließ sich das Bariumsulfat gut abfiltrieren. Nach Trocknung der Hüllen ergab sich die Bariumsulfatmenge bei zwei unabhängigen Bestimmungen zu 198,1 bzw. 199,6 mg, während nach der Titration der Säure eine Bariumsulfatmenge von 199,55 mg zu erwarten war. Die Differenz beträgt also im Mittel nur knapp 0,4%, wobei zu berücksichtigen ist, daß auch die Titration nicht absolut genau sein wird.

In ähnlicher Weise werden sich sicherlich auch andere Fällungen behandeln lassen, wie z. B. Chlorsilber, Ammonium-Magnesium-Phosphat, Calciumoxalat usw., wobei zu berücksichtigen ist, daß sich diese Niederschläge sogar noch leichter filtrieren lassen. Bei dem Trockenverfahren lassen sich diese Verbindungen unmittelbar zur Wägung bringen, während gerade bei den angeführten Beispielen das Glühverfahren erhebliche Fehlermöglichkeiten in sich birgt. Man kann wohl annehmen, daß sich auf diesem Gebiet die neue Methode zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten erschließen wird.

Die experimentellen Arbeiten wurden im wesentlichen von Fräulein Ruth Hintermeyer ausgeführt, die Kontrolle der Beleganalysen mit Hilfe anderer Methoden durch Herrn Dr. K. Bratzler. Beiden danke ich auch an dieser Stelle bestens für ihre Mitarbeit.

Zusammenfassung.

Es wird ein Laboratoriumsverfahren beschrieben, das eine sichere, rasche und bequeme Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes, insbesondere von Lösungen hygroskopischer oder leicht zersetzlicher Stoffe, gestattet. Die zu trocknende Substanz wird, wenn sie in Lösung vorliegt

⁸⁾ A. Mehlitz, Süßmost, Braunschweig 1934, S. 168.

in einer Filtrierpapierhülle aufgesogen und in einem verschließbaren Trockenröhrchen, das gleichzeitig als Wägeglast dient, durch Durchleiten von trockenem Stickstoff gleichmäßiger Temperatur getrocknet. Mit dem beschriebenen Apparat lassen sich gleichzeitig 9 Bestimmungen durchführen, wobei die Dauer einer Bestimmung etwa 2–3 h beträgt.

An Hand von Beleganalysen wurde gezeigt, daß sich nicht nur hygroskopische Stoffe, sondern auch ausgesprochene Trockenmittel praktisch vollkommen trocknen lassen, ferner auch leicht zersetzliche Salze wie Ammonsulfat, die sonst nicht in dieser Form zur Wägung gebracht werden können.

Die Anwendung der Methode auf die Untersuchung von Nahrungsmitteln wie Fruchtsäften, Milch, Bier, Wein

usw. hat ergeben, daß die bisher üblichen indirekten Methoden zur Trockensubstanzbestimmung, besonders bei stärkeren Konzentrationen, meist ziemlich ungenaue Ergebnisse liefern, da die indirekten Methoden, z. B. bei Fruchtsäften, auf der Dichtekonzentrationsabhängigkeit von Rohrzuckerlösungen beruhen, während in Wirklichkeit der Trockenrückstand ja noch erhebliche Mengen anderer Stoffe enthält.

Die beschriebene Methode kommt auch für die allgemeine gravimetrische Analyse in Frage, wobei die Möglichkeit besteht, Salze in der Form zur Wägung zu bringen, in der sie ursprünglich vorliegen oder in der sie durch Fällungsreaktionen erhalten werden. Dadurch werden die Fehlermöglichkeiten der oft umständlichen Überführung in glühbeständige Verbindungen oder der Veraschung vermieden.
[A. 22.]

Über den Kjeldahl-Aufschluß mittels Selen.

Von Prof. Dr. K. TÄUFEL, Dr. H. THALER und K. STARKE.

(Eingeg. 20. März 1936.)

Aus dem Universitätsinstitut und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Vor einiger Zeit wurde in einer ersten Mitteilung von uns in dieser Zeitschrift¹⁾ über Versuche berichtet, die das Ziel verfolgten, den Kjeldahl-Aufschluß mittels Selen zur gleichzeitigen Ermittlung von Stickstoff und Phosphor in Untersuchungsmaterialien heranzuziehen. Dabei wurden analytisch recht befriedigende Ergebnisse erzielt, die die Brauchbarkeit des Verfahrens insbesondere für die oft erforderlichen Serienanalysen in der lebensmittel- sowie agrikulturchemischen Praxis erwiesen.

Wie uns erst nach unserer Veröffentlichung bekannt wurde, hat E. Takala²⁾ gelegentlich systematischer Versuche zur Mineralisierung des Stickstoffs mit Selen in Abhängigkeit von der Menge des letzteren sowie der Dauer der Erhitzung beachtliche Verluste an Ammoniak festgestellt; diese beliefen sich bei Ammoniumchlorid und Sojaschrot

auf 20% und mehr der Einwaage. Diese Beobachtungen waren uns Veranlassung, innerhalb der analytisch in Betracht kommenden Grenzen hinsichtlich Erhitzungszeit und Selenmenge eine Nachprüfung vorzunehmen.

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der Weise, daß die Untersuchungssubstanz im Kjeldahl-Kolben mit 25 cm³ konz. Schwefelsäure zur Zerstörung erhitzt wurde; es wurden Erhitzungszeit und Selenmenge variiert. Das Abdestillieren des Ammoniaks erfolgte in der Apparatur nach Parnas-Wagner. Die Ergebnisse sind in den folgenden 4 Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 3. Einfluß steigender Selenmengen bei Anwesenheit von Kaliumsulfat.

Untersuchungs- substanz	Zusatz	Erhitzungs- zeit h	Gefundener Stickstoff- gehalt %
Ammoniumchlorid (N ₂ = 1,207 %)	0,1 g Selen	3	1,213
	0,1 g Selen + 18 g K ₂ SO ₄	3	1,202
	1,0 g Selen + 18,0 g K ₂ SO ₄	3	1,084
	2,0 g Selen + 18,0 g K ₂ SO ₄	3	0,661
	0,1 g Selen	3	1,26
Mehl (N ₂ = 1,26 %)	0,1 g Selen + 18 g K ₂ SO ₄	3	1,24
	1,0 g Selen + 18,0 g K ₂ SO ₄	3	1,19
	2,0 g Selen + 18,0 g K ₂ SO ₄	3	0,91
	0,1 g Selen	3	18,32
	0,1 g Selen + 18 g K ₂ SO ₄	3	18,01
Glykokoll (N ₂ = 18,30 %)	1,0 g Selen + 18,0 g K ₂ SO ₄	3	12,78
	2,0 g Selen + 18,0 g K ₂ SO ₄	3	9,72

Tabelle 4. Einfluß von Kupfersulfat.

Untersuchungs- substanz	Zusatz	Erhitzungs- zeit h	Gefundener Stickstoff- gehalt %
Ammoniumchlorid (N ₂ = 1,207 %)	0,1 g Selen + 0,5 g CuSO ₄	2	1,218
Glykokoll (N ₂ = 18,30 %)	0,1 g Selen + 0,5 g CuSO ₄	3	18,42

Tabelle 1. Einfluß der Erhitzungszeit.

Ammoniumchlorid Stickstoffgehalt = 1,207 %			Glykokoll Stickstoffgehalt = 18,30 %		
Ange- wandte Selen- menge g	Er- hitzungs- zeit h	Gefun- dener Stickstoff- gehalt %	Ange- wandte Selen- menge g	Er- hitzungs- zeit h	Gefun- dener Stickstoff- gehalt %
0,1	2	1,216	0,1	2	18,32
0,1	10	1,219	0,1	8	18,34
0,1	20	1,218	0,1	16	18,49

Tabelle 2. Einfluß der Selenmenge.

Untersuchungs- substanz	Angewandte Selenmenge g	Erhitzungs- zeit h	Gefundener Stickstoff- gehalt %
Ammoniumchlorid (N ₂ = 1,207 %)	0,1	2	1,211
	1,0	2	1,213
	2,0	2	1,212
Glykokoll (N ₂ = 18,30 %)	0,1	3	18,18
	1,0	3	18,30
	2,0	3	18,28
Mehl (N ₂ = 1,26 %)	0,1	8	1,26
	1,0	8	1,26
	2,0	8	1,25

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 191 [1935].

²⁾ Mitt. d. Staatl. Agrikulturchemischen Laboratoriums, Helsinki 1934, S. 42–46.